



T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**İLETKEN POLİMERLER KULLANILARAK ÜRETİLEN GAZ SENSÖRLERİNİN
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARUK ÇELİK

DANIŞMAN

DOÇ. DR. SİNAN TEMEL

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI

DR. ÖĞR. ÜYESİ ENES NAYMAN

BİLECİK, 2026

10835809

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**İLETKEN POLİMERLER KULLANILARAK ÜRETİLEN GAZ SENSÖRLERİNİN
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARUK ÇELİK

DANIŞMAN
DOÇ. DR. SİNAN TEMEL

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ENES NAYMAN

BİLECİK, 2026
10835809

BEYAN

“İLETKEN POLİMERLER KULLANILARAK ÜRETİLEN GAZ SENSÖRLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazım aşamasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehberine uygun olarak tez/dönem projemi hazırladığımı, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel etik kurallarına uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, çalışmamın herhangi bir kısmının başka bir tez/dönem projesi olarak sunulmadığını, aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

FARUK ÇELİK

.../.../2026

İmza:

	YAPAY ZEKÂ KULLANIMINA İLİŞKİN ÖĞRENCİ BEYAN FORMU	BŞEÜ-KAYSİS Belge	DFR-516
		İlk Yayın Tarihi/Sayısı	30.04.2026/168
		Revizyon Tarihi	00
		Revizyon No.su	00
		Toplam Sayfa	1

Bölüm I. Yapay Zekâ Kullanım Durumu

- ☒ Bu tezin/projenin yazım süreçlerinde yapay zekâ tabanlı araçlardan **faaydalandım**.
- ☐ Bu tezin/projenin yazım süreçlerinde yapay zekâ tabanlı herhangi bir araçtan **faaydalanmadım**.

Bölüm II. Yapay Zekâ Kullanım Detayları

Bu çalışmada yapay zekâ araçları çalışmaya doğrudan akademik içerik veya bilimsel veri üretmek amacıyla kullanılmamıştır. Çalışma sürecinde yapay zekâ teknolojilerinden şu şekilde yararlanılmıştır:

Dil ve Çeviri Desteği: Literatür taraması aşamasında yabancı dildeki kaynakların hızlı analiz edilmesi ve tezin İngilizce özet (**Abstract**) kısmının dil bilgisi, imla ve akademik üslup kontrollerinin yapılması amacıyla **DeepL** çeviri aracından faydalanılmıştır.

Tezinizde/projenizde kullandığınız yapay zekâ araçlarını ve sürümünü listelleyiniz:

DeepL

Yapay zekâ araçlarını tezin/projemin aşağıdaki aşamalarında ilgili amaçlar için kullandım.

- ☐ Cümle oluşturma
- ☐ Literatür tarama
- ☒ Çeviri
- ☐ Düzenleme/dil kontrolü
- ☐ Veri işleme ve analizi
- ☐ Veri görselleştirme
- ☐ Görüntü üretme
- ☐ Kaynakça düzenleme

Bu çalışmada yapay zekâ kullanımı **Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehber**'e ve akademik dürüstlük ilkelerine uygun şekilde gerçekleştirilmiş olup yapay zekâ araçlarından alınan destek, etik kurallar ve kaynak gösterme esaslarına uygun biçimde belirtilmiştir. Yapay zekâ kullanımı, çalışmanın özgünlüğüne, bilimsel etik kurallarına ve ilgili mevzuata aykırı olmayacak biçimde gerçekleştirilmiştir. Usulsüz yapay zekâ kullanımı (örneğin: kaynak göstermeksizin metin üretimi, otomatik içerik üretiminin özgün eser gibi sunulması, yanıltıcı kaynak gösterimi vb.) tarafımdan kesinlikle yapılmamıştır. Yapay zekâ araçlarının sağladığı bilgilerin doğruluğunu kontrol ettiğimi, yanlış veya eksik bilgi bulunması halinde tüm sorumluluğun tarafıma ait olduğunu; ayrıca çalışmamla ilgili bu beyana aykırı bir durumun herhangi bir zamanda tespit edilmesi durumunda ortaya çıkabilecek akademik ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi beyan ederim.

FARUK ÇELİK

.../.../2026

İmza

ÖNSÖZ

Bu çalışma, İletken Polimerler Kullanılarak Üretilen Gaz Sensörlerinin Özelliklerinin İncelenmesi başlığı altında, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü bünyesinde Yüksek Lisans çalışması olarak hazırlanmıştır.

Yüksek Lisans Eğitimim ve tez çalışmam boyunca, araştırmanın planlanmasından tamamlanmasına kadar geçen tüm süreçte, akademik vizyonu, entelektüel birikimi, sabrı ve yapıcı eleştirileriyle beni yönlendiren, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, iyi niyet ve yardımlarını her zaman hissettiğim kıymetli danışman hocam Doç. Dr. SİNAN TEMEL'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamın gelişim sürecinde değerli katkılarını ve deneysel süreçteki yönlendirmelerini esirgemeyen ikinci tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi ENES NAYMAN hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans Eğitimim ve tez çalışmamın başından sonuna kadar engin bilgi birikimi, akademik tecrübesi ve vizyonu ile bana her daim yol gösteren ve yardımlarını eksik etmeyen, özellikle sentez aşamasında ve deneysel süreçlerin analizlerinde akademik tecrübelerini esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Fatma Özge GÖKMEN'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Son olarak, hayatımı birleştirdiğim günden bugüne kadar sevgi, anlayış ve desteğini bu uzun ve meşakkatli eğitim sürecinde de eksik etmeyen sevgili eşime, varlıklarıyla babalarına umut olan, sevgilerini her daim hissettiğim oğlum ve kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Evlerde, endüstride ve çevresel koşullar altında açığa çıkan zehirli gazların tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda gaz sensörleri, son zamanlarda günlük hayatımızdaki en önemli teknolojik gelişmeler arasında yer almaktadır. Gaz sensörlerinin uygulama alanları arasında insan sağlığını koruma, çevre kirliliğini azaltma ve hava kalitesinin izlenmesi amacıyla toksik ve patlayıcı gazların algılanması yer almaktadır. Günümüzde gaz tespitinde kullanılan çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bunlar arasında çalışma prensibine göre; katalitik gaz sensörleri, akustik gaz sensörleri, optik gaz sensörleri ve yarıiletken metal oksit gaz sensörleri sayılabilir. Metal oksit gaz sensörleri düşük maliyet, kolay üretim, kompakt boyut ve basit ölçüm elektroniği gibi avantajlarından dolayı gaz ölçüm sistemlerinde öne çıkmaktadır. Ancak bu avantajlarının yanında çalışma sıcaklıklarının yüksek olması, mekanik dayanımlarının düşük olması gibi bazı dezavantajları da vardır. Yüksek sıcaklıkta çalışan metal oksit gaz sensörleri ile iletken polimer gaz sensörleri karşılaştırıldığında, iletken polimer esaslı gaz sensörleri birçok gelişmiş özelliği vardır. İletken polimer esaslı gaz sensörleri oda sıcaklığında yüksek duyarlılığa ve kısa yanıt süresine sahiptir ve seçici algılama malzemeleri olarak kullanılırlar. Üretilmeleri oldukça basit ve mekanik sağlamlığa sahip sensörlerdir. İletken polimer esaslı gaz sensörü kullanımları bu sebeplerle önem arz etmektedir. Tez çalışması kapsamında, literatürde gaz sensörü uygulamalarında yaygın olarak kullanılan metal oksit malzemelere alternatif olarak iletken polimerler kullanılarak üretilen gaz sensörleri incelenmiştir. Bu tez çalışmasında iletken polimerlerden polyaniline(PANI), poly(3,4-ethylenedioxythiophene(PEDOT) ve PANI/PEDOT (ikili) yapıları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu malzemeler ile üretilen gaz sensörü örneklerinin yapısal, yüzeysel ve sensör özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tez kapsamında PEDOT nanoparçacıkları oksidatif – emülsiyon polimerizasyon tekniği ile yaklaşık 75 nm boyutunda üretilmiştir. Organik faz kloroform ve EDOT; sulu faz PSS-ko-MA ve deiyonize sudan oluşmuştur. Parçacıkların polidispersite indeksi $< 0,5$ 'tür. Elde edilen PEDOT Np'leri PVA içerisinde hazırlanan PANI çözeltisine farklı oranlarda (%PEDOT:PANI; %50:50; %30:70 ve %70:30) karıştırılmıştır. Karışım filmler %100 PEDOT ve PANI filmler ile karşılaştırılmıştır. Yapısal ve morfolojik uyum açısından en iyi özellik %50:50 PEDOT:PANI karışımından elde edilmiştir. Tez kapsamında üretilen her örneğin gaz algılama performansı incelenmiştir. Beklendiği gibi saf PEDOT filmleri en hızlı tepki ve geri kazanım kinetiğini sunmuştur. Amonyak gazına yanıt olarak en yüksek voltaj yüzde değişimi %41 ile 50:50 PEDOT:PANI kompozit film ile elde edilmiştir. Tezden elde edilen sonuçlar kompozit

PEDOT: PANI filmlerinin gaz sensörü olarak ileri teknolojilerde kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Gaz Sensörleri, İletken Polimerler , PANI, PEDOT

ABSTRACT

Detecting toxic gases released in homes, in industrial settings, and under environmental conditions is of great importance. In this context, gas sensors have recently become one of the most significant technological advancements in our daily lives. Applications of gas sensors include the detection of toxic and explosive gases for the purposes of protecting human health, reducing environmental pollution, and monitoring air quality. Today, there are various techniques used for gas detection. Based on their operating principles, these include catalytic gas sensors, acoustic gas sensors, optical gas sensors, and semiconductor metal oxide gas sensors. Metal oxide gas sensors stand out in gas measurement systems due to their advantages, such as low cost, ease of production, compact size, and simple measurement electronics. However, in addition to these advantages, they also have some disadvantages, such as high operating temperatures and low mechanical strength. When comparing metal oxide gas sensors that operate at high temperatures with conductive polymer gas sensors, conductive polymer-based gas sensors offer many advanced features. Conductive polymer-based gas sensors exhibit high sensitivity and fast response times at room temperature and are used as selective sensing materials. These sensors are relatively simple to manufacture and are mechanically robust. For these reasons, the use of conductive polymer-based gas sensors is significant. As part of this thesis, gas sensors to be produced using conductive polymers—as an alternative to the metal oxide materials commonly used in gas sensor applications in the literature—were investigated. In this thesis, studies were conducted on the conductive polymers polyaniline (PANI), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), and PANI/PEDOT (binary) structures. The structural, surface, and sensor properties of gas sensor samples produced using these materials were examined comparatively. As part of this thesis, PEDOT nanoparticles were synthesized using the oxidative emulsion polymerization technique, resulting in particles approximately 75 nm in size. The organic phase consists of chloroform and EDOT; the aqueous phase consists of PSS-co-MA and deionized water. The polydispersity index of the particles is < 0.5 . The obtained PEDOT nanoparticles were mixed into a PANI solution prepared in PVA at different ratios (%PEDOT:PANI; 50:50, 30:70, and 70:30). The blended films were compared with 100% PEDOT and 100% PANI films. The best properties in terms of structural and morphological compatibility were obtained from the 50:50 PEDOT:PANI blend. The gas detection performance of each sample produced as part of this thesis was examined. As expected, pure PEDOT films exhibited the fastest response and recovery kinetics. The highest percentage change in voltage in response to ammonia gas, at 41%, was achieved with the 50:50

PEDOT:PANI composite film. The results obtained in this thesis demonstrate that PEDOT:PANI composite films are suitable for use as gas sensors in advanced technologies.

Keywords: Gas Sensors, Conductive Polymers, PANI, PEDOT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL/KAVRAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. İletken Polimerler	5
2.1.1. Polianilin	7
2.1.2. Poli(3,4-etilendioksitiofen)	8
2.1.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	9
2.1.3.1. Kimyasal Yöntem.....	10
2.1.3.2. Elektrokimyasal Yöntem.....	10
2.1.4. İletken Polimerlerin Fiziksel Özellikleri.....	11
2.1.4.1. Elektriksel İletkenlik Özellikleri	11
2.1.4.2. Manyetik Özellikler	11
2.1.4.3. Optik Özellikler.....	12
2.1.4.4. Mekanik Özellikler	12
2.1.4.5. Islanabilirlik	13
2.2. Sensörler	13
2.2.1. Gaz Sensörleri	13
2.2.2. Gaz Sensörlerinin Sınıflandırılması ve Çalışma Prensipleri	15

2.2.2.1. Katalitik Gaz Sensörleri	15
2.2.2.2. Optik Gaz Sensörleri	15
2.2.2.3. Akustik Gaz Sensörleri.....	15
2.2.2.4. Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörleri.....	16
2.2.2.5. İletken Polimer Tabanlı Gaz Sensörleri	16
2.3. Yarıiletkenler	16
2.3.1. Yarı İletkenlerin Tanımı ve Elektriksel Karakteristikleri.....	17
2.3.2. Yarıiletkenlerin Bant Yapısı ve Taşıyıcı Oluşumu	18
2.3.3. Yarıiletkenlerin Sınıflandırılması	19
2.3.3.1. Katkısız (İntrinsik) Yarıiletkenler.....	19
2.3.3.2. Katkılı Yarıiletkenler.....	19
2.4. İletken Polimerlerde Katkılama.....	21
2.5. Literatür Özeti	22
3. MATERYAL/METOT.....	26
3.1. Kimyasallar ve Malzemeler	26
3.2. PEDOT Sentezi.....	26
3.3. PEDOT/PANI Optimizasyonu	28
3.4. Karakterizasyon Yöntemleri	28
3.4.1. Zeta Potansiyeli(Zeta Potential)	28
3.4.2. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)	29
3.4.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	30
3.4.4. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)	32
3.5. Gaz Sensör Ölçüm Yöntemleri.....	32
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	35
4.1. FTIR Analizi	38
4.2. SEM Analizi	44

4.3. EDX Analizi	47
4.4. Gaz Sensörü Ölçümleri	48
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	52
KAYNAKÇA	54

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Polimerler ve türleri.....	3
Şekil 2.1. Kimyasal bileşimleri ve yapılarına göre bazı organik iletken polimerler.....	6
Şekil 2.2. Yaygın kullanılan iletken polimerler.....	6
Şekil 2.3. PANI'nin üç farklı formu.....	8
Şekil 2.4. Elektrokimyasal hücre-üç elektrot sistemi.....	11
Şekil 2.5. İletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler için enerji bant diyagramı.....	18
Şekil 2.6. Bir yarıiletkenin üç temel bağ yapısı.....	20
Şekil 2.7. Bazı maddelerin iletkenlik ölçeği.....	22
Şekil 3.1. FTIR spektroskopisi şematik diyagramı.....	30
Şekil 3.2. SEM cihazı şematik diyagramı.....	31
Şekil 3.3. Kemirezistif gaz sensörlerinin çalışma prensibi şematik gösterimi.....	34
Şekil 4.1. Adım adım sentez aşamaları.....	35
Şekil 4.2. Organik fazın karıştırma işleminden önceki ve sonraki fiziksel görünüşleri.....	36
Şekil 4.3. PEDOT NP'lerine ait partikül boyut dağılımı.....	36
Fig. 4.4. PVA filmine ait FTIR spektrumu.....	38
Şekil 4.5. PEDOT nanoparçacıklarına ait FTIR spektrumu.....	39
Şekil 4.6. PANI'ye ait FTIR spektrumu.....	40
Şekil 4.7. PEDOT-PVA filmine ait FTIR spektrumu.....	41
Şekil 4.8. PANI-PVA filmine ait FTIR spektrumu.....	42
Şekil 4.9. Farklı oranlarda sentezlenmiş PEDOT-PANI-PVA filmlerin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 4.10. PEDOT-PVA filmine ait SEM görüntüsü (5000x).....	44
Şekil 4.11. PANI-PVA filmine ait SEM görüntüsü (1000x).....	45
Şekil 4.12. Aynı büyültmelere sahip, farklı oranlarda PEDOT:PANI-PVA filmlerine ait SEM görüntüsü.....	45

Şekil 4.13. %70:30 PEDOT:PANI-PVA filmine ait SEM görüntüsü(5000x ve 10000x).....	46
Şekil 4.14. (a) PEDOT-PVA filmine ait yüzey görüntüsü ve (b) EDX spektrumu.....	47
Şekil 4.15. CO gazına karşı numunelerin ölçümleri.....	48
Şekil 4.16. NH ₃ gazına karşı numunelerin ölçümleri.....	50
Şekil 4.17. NO ₂ gazına karşı numunelerin ölçümleri.....	51

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. İletken polimerlerin (PANi, PPy, PTh, PEDOT, PPS, PPV) karşılaştırılması.....	24
Tablo 4.1. Farklı oranlarda PEDOT:PANI karışımları ile elde edilen filmlerin elementel dağılım tablosu.....	48
Tablo 4.2. Örneklerin T90 ve Geri Kazanım Süreleri.....	49

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

cm: Santimetre

cm^{-1} : $\frac{1}{cm}$ (FTIR'da dalga sayısı)

°C: Santigrat derece

eV: Elektronvolt

g: Gram

K: Kelvin

kDa: KiloDalton (12 kDa $\approx$ 12.000 g/mol)

M: Mega

mm: Milimetre

μm : Mikrometre

mV: Milivolt

mol: Mol

nm: Nanometre

V: Volt

Ω : Ohm

λ : Dalga boyu

APS: Amonyum persülfat

CTAB: Setiltrimetilamonyum bromür

DBSA: Dodesilbenzensülfonik asit

DLS: Dinamik Işık Saçılımı

DMSO: Dimetil sülfoksit

EDOT: 3,4-Etilendioksitiyofen

EDX: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

FESEM: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

MWCO: Moleküler Ağırlık Kesim Değeri

Mw: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

PA: Poliasetilen

PALS: Faz Analizli Işıık Saçılımı
PANI: Polianilin
PDI: Polidispersite İndeksi
PEDOT: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PF: Polifuran
PPP: Poli(para-fenilen)
PPV: Poli(p-fenilenvinilen)
PPy: Polipirol
PSS: Poli(stiren sülfonat)
PSS-co-MA: Poli(4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit) sodyum tuzu
PTH: Politiyofen
PVA: Poli(vinil alkol)
SDS: Sodyum dodesil sülfat
SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XPS: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD: X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Polimerler, milyonlarca yıl önce organik yapıların oluşumundan itibaren her yerde bulunur. Bugün, DNA, RNA ve proteinlerin gerçekliği ve güvenilirliği tartışılmazdır. Yine birçok lifli yapı ve bitki karbonhidrat polimerlerinden oluşur ve biz beslenmek için bu protein bazlı polimerleri kullanırız. Organik dünya üzerinde, makromoleküller olarak bilinen ve doğal olarak oluşan çok çeşitli polimerler bulunur. (Burford, 2019). Birden fazla molekülün bir araya gelmesiyle oluşan monomerlerin, tekrarlı zincir halinde dizilmesiyle oluşan yapılara polimer denilmektedir. Polimer sözcüğü Yunanca çok anlamına gelen “poli” ve kısım ya da parça anlamına gelen “meros” sözcüklerinden türetilmiş bir terimdir. Birden çok molekülden polimer yapı oluşumuna ise polimerizasyon denmektedir. Polimerleri çeşitli özelliklerine göre Tablo1.deki gibi sınıflandırmak mümkündür. Kaynağına göre polimerler doğal polimerler ve sentetik polimerler olarak incelenirler. Doğada yaygın olarak bulunan polimer türlerine doğal polimer denmektedir. Bu polimerler genellikle katkı ve yoğunlaşma polimerizasyon tepkimeleri ile oluşurlar. Proteinler ve nükleik asitler de dahil olmak üzere birçok doğal polimer vücudumuzda bulunur. Genellikle yoğunlaşma polimerizasyonu ile oluşan doğal polimerlerde yan ürün olarak su oluşur. Canlıların yaşamsal süreçlerinin belirleyicisi niteliğindeki DNA ve RNA doğal polimerlere örnektir. Selüloz, kitin, pektin gibi yapılarda doğal polimer sınıflandırmasında yer almaktadır. (Dang ve Leong, 2006; Lehr vd., 1992). Sentetik polimerler ise, insan yapımı süreçler sonucunda elde edilen polimerlerdir. C-C bağlarından oluşan polistiren, polietilen ve poliakrilatlardır en yaygın sentetik polimerlerdir (Tian vd., 2012). Literatürde elde edilişlerine göre polimer sınıflandırmasında yarı sentetik polimer türlerinden de bahsedilir. Örnek olarak ise selüloit, rayon ve yarı sentetik kauçuklar verilebilmektedir. Ayrıca yapılarına, kimyasal içeriklerine, elde edilme yöntemlerine, moleküler bağ yapılarına, işlenme şekillerine, fiziksel durumlarına göre polimer malzemeleri sınıflandırmak da mümkündür. Kimyasal bileşimlerine göre polimerler, organik ve inorganik olarak sınıflandırılmaktadır. Adından da anlaşılacağı gibi inorganik, organik olmayan anlamına gelir. Başka bir ifadeyle hidrokarbon olmayan demektir. Polimer çok sayıda mer, monomer veya tekrarlayan birim anlamına gelmektedir. Organik polimerler ise hidrokarbon zincirlerdir. İnorganik bir polimer için en açık ifade, omurgasında inorganik tekrarlayan birimlere sahip bir polimer olmasıdır (Archer, 2001). Polimerler monomer yapılarına göre sınıflandırıldığında; homopolimerler, kopolimerler göze çarpmaktadır. Aynı tür monomer grubunun zincir halinde birleşmesi ile homopolimerler(polietilen ve polipropilen), iki veya daha fazla farklı monomer türünün zincir halinde sırayla birleşmesi ile alternatif kopolimerler(stiren-bütadien-stiren),

farklı monomerlerin rasgele sıralanması ile rastgele kopolimerler(akrilonitril-stiren), iki veya daha fazla farklı monomerin ardışık olarak ayrı bloklar halinde birleşerek blok kopolimerler(polistiren-bütadien), bir ana zincir üzerine farklı bir monomerin uygulandığı ve bu monomerin yan zincirlerle ana zincire bağlandığı aşı polimerleri(polistiren-graft-polietilen) oluşur (Jones vd., 2016). Sentez yöntemlerine göre ise kondenzasyon polimerleri ve zincir (katılma) polimerleri olarak sınıflandırılır. Sentezi esnasında monomerlerin birleşmesi sonucu su gibi çeşitli yan ürünler meydana getiren polimerlere kondenzasyon polimerleri(naylon, polyester, poliüretan, polikarbonat) denir. Sentezlenirken monomerler birleşerek polimer zincirlerini oluşturuyor ve genellikle yan ürün oluşmuyorsa zincir (katılma) polimerleri (polietilen, polipropilen ve polivinil klorür) olarak adlandırılır (Alshehrei, 2017; Wang vd., 2019). Bağ yapılarına bakıldığında ise; doğrusal polimerler, dallanmış polimer ve çapraz bağlı polimerler karşımıza çıkar. Doğrusal polimerlerin sentezinde hem zincir hem de kademeli polimerleşme süreçleri kullanılmaktadır. Bu sürece çok işlevli monomerlerin eklenmesiyle doğrusal zincirlerin sentezinden dallanmış ve çapraz bağlı polimerlere geçiş sağlanmıştır (Weerasinghe vd., 2023). Polimerler, ısı altında gösterdiği fiziksel ve kimyasal değişimlere yani işleme davranışlarına göre de sınıflandırılırlar. Termoplastikler, termosetler ve elastomerler buna örnek bir sınıflandırmadır. Polimerlerin fiziksel ve mekanik doğası; kristal, yarı kristal veya amorf morfolojilerin tayin ettiği ısı iletkenlik, genleşme katsayısı ve ısıya karşı dayanıklılık gibi özelliklerin yanı sıra; erime/sertleşme noktası, yanma oranı, çözünürlük, viskozite ve yüzey gerilimi gibi parametrelerin zincir yapısı ve uçuculuk değerleriyle olan karmaşık etkileşimi sonucunda şekillenmektedir. Moleküler zincir yapılarının sağladığı esneklik sayesinde yüksek elastisite sergileyen polimerler; çeşitli ısı özellikleri ile faz değiştiren, aynı zamanda molekül ağırlığı ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişken çekme dayanımı ve viskoelastik davranışlar sergileyen çok yönlü malzemelerdir (Mark, 2004). Yarım asır öncesine kadar elektrikten korunma amacıyla günlük hayatın pek çok alanında insanların yardımcısı olan polimerler, iletken polimerler ortaya çıkmadan önce elektrik yalıtkanı olarak kabul edilirdi. 1970'lerin ortasında ilk konjuge polimerin keşfi ve iletken polimerlerin geliştirilmesi, olağanüstü elektriksel özellikleri nedeniyle bilim insanlarına yeni ve farklı ufuklar açtı. Bu keşif 2000 Nobel Kimya Ödülü'nü de beraberinde getirmiştir. İletken polimerler, inorganik yarı iletkenler ve metallerle benzer olağanüstü elektriksel ve optik özelliklere sahip organik malzemelerin önemli bir parçası oldular (Ding vd., 2024; Yang vd., 2007). İletken polimerler, konjuge karbon zinciri içeren elektriksel iletkenliğe sahip polimer türleridir. Elektriksel iletkenlikleri metallerle kıyaslanabilir niteliktedir. İletkenlikleri yük

taşıyıcıları olan boşluklara, tek ve çift bağlardan oluşarak birbirini takip eden karbon zincirlerine dayanır (Namsheer ve Chandra, 2021; Li vd., 2010).

POLİMERLER	KAYNAĞINA GÖRE	DOĞAL POLİMERLER	Selüloz,Nişasta,Protein vb.
		YARI SENTETİK POLİMERLER	Selüloz asetat,nitroselüloz
		SENTETİK POLİMERLER	PE,PP,PVC,Naylon
	YAPISINA(ZİNCİR YAPISI) GÖRE	LİNEER POLİMERLER	PE,PVC
		DALLANMIŞ POLİMERLER	Düşük yoğunluklu PE
		ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLER	Bakalit,epoksi
	OLUŞUM MEKANİZMASINA GÖRE	KATILMA (ADDİSYON) POLİMERLERİ	Polietilen,polistiren
		YOĞUNLAŞMA (KONDENZASYON) POLİMERLERİ	Naylon,polyester
	FİZİKSEL DAVRANIŞINA GÖRE	TERMOPLASTİKLER	PE,PP,PVC
		TERMOSETLER	Bakalit,epoksi
		ELASTOMERLER	Kauçuk,silikon
	ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE GÖRE	YALITKAN POLİMERLER	PE,PVC
		YARI İLETKEN POLİMERLER	
		İLETKEN POLİMERLER	Poliasetilen,polianili vb.
	KİMYASAL YAPISINA GÖRE	KONJUGE POLİMERLER	Poliasetilen,polianili vb.
		KONJUGE OLMAYAN POLİMERLER	PE,PP
	KULLANIM ALANINA GÖRE	PLASTİKLER	
		LİFLER	
		KAUÇUKLAR	
		BİYOPOLİMERLER	
		FONKSİYONEL POLİMERLER	

Şekil 1.1. Polimerler ve türleri

Yarı iletkenlik ve iletkenlik kavramları kapsamında inorganik polimerler ile iletken polimerler arasındaki ilişki incelendiğinde, geleneksel inorganik ve organik polimerler genellikle çok iyi birer yalıtıcıdır. Ancak, iletken polimerlerin keşfedilmesi ile, bu malzemeler inorganik yarı iletkenlere ve metallere alternatif birer elektronik malzeme olarak değerlendirilmektedirler.

Gaz sensörleri, gaz fazındaki kimyasal türlerin varlığını ve konsantrasyonunu belirlemek amacıyla kullanılan bir kimyasal sensör türüdür. Çalışma prensibine bakıldığında gaz sensörlerindeki genel mantık, hedef gaz ile duyarlı malzeme arasındaki etkileşim sonucu oluşan elektriksel değişimlerin algılanmasıdır (Korotcenkov, 2007). Son yıllarda, yüksek duyarlılık, hızlı tepki süresi ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle iletken polimerler, gaz sensörlerinde kullanılan malzemeler arasında önemli bir yer edinmiştir. Özellikle polianilin (PANI) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi iletken polimerler, gaz molekülleri ile etkileşimleri sonucunda elektriksel özelliklerinde meydana gelen belirgin değişimler sayesinde sensör performansını artırmaktadır (Namsheer ve Rout, 2021; Das ve Prusty, 2012).

Bu tez çalışması kapsamında PANI, PANI/PEDOT numunelerin CO, NH₃, NO₂ gaz sensörü özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL/KAVRAMSAL TEMELLER

2.1. İletken polimerler

Sentetik metaller olarak da bilinen iletken polimerler, geleneksel polimerlerin mekanik özellikleri ve işlenebilirliğinin yanı sıra, geleneksel polimerlerde bulunmayan benzersiz elektriksel, elektronik, manyetik ve optik özelliklere de sahiptirler (Skotheim vd., 1986). Ayrıca iletken polimerlerde göze çarpan bir diğer durumda, yüksek esneklik özelliği ve elektriksel iletkenlikle birlikte uygun sentez maliyetlidir. Bu kapsamda karbon içerikli bu tip nanomalzemeler mekanik dayanıklılık, yüksek elektriksel iletkenlik ve geniş yüzey alanı sağlar (Ezema vd., 2022)

1970'lerde poliasetilenin (PA) icadı ve katkılama yoluyla iletkenliğinin artırılması, elektrik iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi malzeme bilimi açısından yeni ufuklar açmıştır. Bu erken dönem çalışmalar konjuge organik polimer alanına yapılan katkılar nedeniyle 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür.

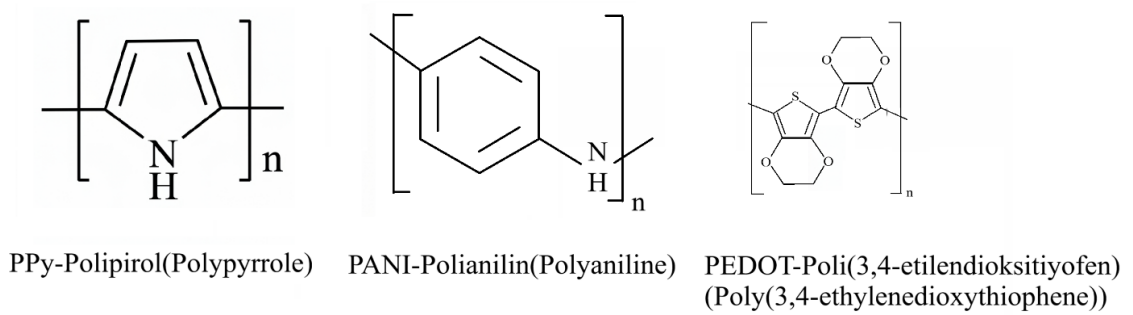
Yarı iletken polimer olan poliasetilen filmlerin, kontrollü miktarlarda klor, brom veya iyot gibi halojenler ve arsenik pentaflorür (AsF_5) ile katkılanması durumunda elektriksel iletkenlikte önemli bir artış gösterdiğini tespit edilmiştir. Konsantrasyon bağımlılığı, uzak kızılötesi geçiş verileriyle birleştirildiğinde, katkı maddesi konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak metal-yalıtkan geçişinin meydana geldiğini görülmüştür (Shirakawa vd., 1977).

İletken polimerler oda sıcaklığında çalıştıkları, monomerler veya katkı maddeleri değiştirilerek kolayca ayarlanabildikleri, üretimi kolaylığı sağlayarak ve uygun maliyetleri ve küçültülmüş cihazlara entegre edilebildikleri için, gaz algılama uygulamalarında da kullanım açısından büyük bir potansiyele sahiptir (Singh vd., 2022). Otomotiv sektöründen medikal sistemlere, sensör uygulamalarından tekstil, robotik, elektronik vb. birçok teknolojik alanda iletken polimerler kullanılmaktadır. Şekil 2.1.'de kimyasal bileşimleri ve yapılarına göre bazı organik iletken polimerler verilmiştir.

İletken Polimerler	Aromatik Halkalar İçerenler		Polianilin (PANI)
		Azot İçerenler	Polipirol (PPy)
			Poly (p-fenilen sülfür) (PPS)
		Sülfür(Kükürt) İçerenler	Politiyofen (PTh)
			Poly(3,4- etilendioksitiyofen) (PEDOT)
	Çift Bağ İçerenler	Poliasetilen (PAC)	
	Aromatik Halka ve Çift Bağ İçerenler	Poly(p-fenilen vinilen) (PPV)	

Şekil 2.1. Kimyasal bileşimleri ve yapılarına göre bazı organik iletken polimerler.

Poliasetilen'in keşfi ile başlayan iletken polimerlerin önlenemez yükselişi, birçok iletken polimer malzemenin keşfi ile devam etmiştir. Tipik iletken polimerler arasında poliasetilen (PA), polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTH), poli(para-fenilen)(PPP), poli(fenilenvinilen) (PPV) ve polifuran (PF) bulunur. Şekil 2.2.'de yaygın kullanılan iletken polimerlerden polipirol ve özellikle çalışmamızda kullandığımız polianilin ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen'in (PEDOT) kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 2.2. Yaygın kullanılan iletken polimerler

2.1.1. Polianilin

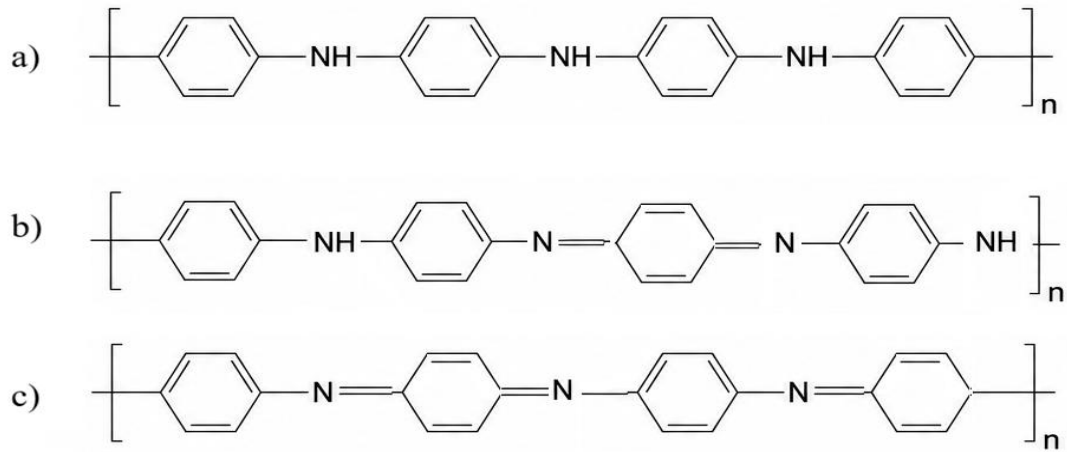
İletken polimerler konusundaki tartışmalarda ilk kez poliasetilen den söz edilsede, polianilin keşfedilen ilk konjuge organik polimer olarak karşımıza çıkmaktadır. İletkenliği keşfedilmeden önce, çeşitli renkli bileşikler ve boyalar kapsamında incelenmiştir (Letheby, 1862). 1980’lerde polianilinin iletkenliği ortaya çıkarılmıştır. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak anilinin sulu çözeltisinden PANI sentezlemiştir. Bu maddenin katkılama sonucu oksitlenmiş halinin elektriksel iletkenlik özelliği gösterdiği görülmüştür (Macdiarmid, 1985). İlk yapısal sentez ve tanımlamaları 19.yy’da yapılan PANI için 20.yy ortalarından itibaren iletkenlik ve modern uygulamalara yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Anilinin sülfürik asit ortamında elektrokimyasal oksidasyonunu ilk olarak 1862 yılında rapor edilmiştir. Bu polianilin türü “aniline black” (anilin siyahı) olarak anılmaktadır (Awuzie C., 2017).

Polimer gruplar içerisinde PANI; hafif olması, yüksek elektriksel iletkenliği, işlenebilirliği, ayarlanabilir iletken ve optiksel özelliği, esnek ve yüksek termal kararlılığı gibi özellikleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Ayrıca PANI’nin diğer iletken polimerlerden farklı yanı, polimerik malzemeye elektron ekleyebilen veya elektron çıkarabilen bir doping maddesi ile doping edilmesine gerek olmamasıdır (Chiang ve Macdiarmid, 1986).

PANI’yi diğer iletken polimerlerden ayıran en büyük özellik, sadece elektriksel olarak değil, aynı zamanda çevresindeki asitlik/bazlık (pH) seviyesine göre de kimlik gösterebilmesidir. Bu durum PANI’nin akıllı malzeme olarak anılmasının temel nedenidir. Diğer bir ifadeyle PANI, hem protonasyon (pH değişimi) hem de redoks (potansiyel değişimi) mekanizmalarıyla iletkenliği kontrol edilebilen benzersiz bir yapıya sahiptir (Huang vd., 1986).

PANI pH duyarlılığı açısından incelendiğinde, ortamdaki hidrojen iyonlarına (H^+) karşı aşırı duyarlıdır. Bu süreç doping (katkılama) olarak adlandırılır ancak diğer iletkenlerin aksine burada elektron alışverişi yerine proton alışverişi gerçekleşir. Düşük pH’ta yani asidik ortamda polimer zincirindeki azot atomları proton (H^+) yakalar. Bu durum, elektronların zincir üzerinde serbestçe hareket etmesine olanak tanır ve malzemeyi yalıtkan bir bazdan, iletken bir tuza dönüştürür. Bu yarı oksitlenmiş forma emeraldin denir. Yüksek pH’ta yani bazik bir ortamda ise polimer proton kaybeder (deprotonasyon) ve tekrar yalıtkan hale döner. Bu yalıtkan yapıya emeraldinin bazik formu denir. Bu süreç, malzemenin kimyasal yapısını bozmadan elektriksel özelliklerini önemli bir şekilde değiştirir (Stejskal ve Gilbert, 2002).

PANI potansiyel değişimine bağlı olarak da incelenir. Redoks tepkimeleri olarak adlandırılan bu süreçte dışarıdan bir gerilim uygulanarak veya kimyasal bir yükseltgenle etkileşime girerek yapısındaki elektron sayısı değişir ve malzeme farklı yükseltgenme basamaklarına geçer. Uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak PANI; tam indirgenmiş *leucoemeraldine*, yarı yükseltgenmiş *emeraldine* ve tam yükseltgenmiş *pernigraniline* formları arasında dönüşüm gösterir (Chiang ve MacDiarmid, 1986). PANI'nin farklı formları şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. PANI'nin üç farklı formu: (a) lököemeraldin, (b) emeraldin baz, (c) pernigranilin.

PANI'nin çift yönlü kontrol mekanizması, farklı oksidasyon seviyeleri arasında geçiş yapmasına olanak tanır. Zengin redoks davranışları nedeniyle PANI; sensörler, metal koruma ve emici kaplamalar, şarj edilebilir piller ve elektrokromik cihazlar başta olmak üzere çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu çalışmada PANI ticari olarak tedarik edilerek kullanılmıştır.

2.1.2. Poli(3,4-etilendioksitiofen)

PEDOT, esnek bir organik yarıiletken ve iyonomerdir. EDOT (3,4-etilendioksitiofen) birimlerinin pozitif yüklü kısa zincirleri ve negatif yüklü uzun zincirleri olan farklı uzunluklarda elektrostatik olarak bağlı iki tip polimerden oluşur (Mehandzhiyski ve Zozoulenko, 2019). Politiyofen türevlerinden biri olan poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT), iyi bilinen bir iletken polimerdir. PEDOT, tiyofen halkasının 3 ve 4 pozisyonlarında etilendioksi (-O-CH₂-CH₂-O-) köprüsü içeren türevinin polimeridir. Yüksek iletkenlik, çevresel stabilite ve optik şeffaflık gibi özelliklerinden dolayı en önemli iletken polimerler türlerinden biridir (Groenendaal vd., 2000).

PEDOT suyla etkileşimi en aza indirmek istemesi dolayısıyla hidrofobiktir ve pH değişikliklerine duyarlı değildir (Faznio vd., 2017). Buna rağmen elektriksel sinyali iletimini

iyileştirmek için pH sensörlerinin tasarımında pedot'un kullanıldığı görülmüştür (MİR vd., 2014). Hatta organik elektrokimyasal transistörlere dayalı PEDOT: pH boyaları pH algılama için kullanılmıştır (Mariani vd., 2018). İyi termoelektrik özelliklere sahip olan PEDOT aynı zamanda yüksek iletkenliğe de sahiptir. Oksitlenmiş halde kararlıdır ve görünür ve kızılötesi bölgelerde elektrokimyasal özellikler gösterir (Brooke vd., 2017; Groenendaal vd., 2000). PEDOT, pratik uygulamalarda kullanılan iletken polimerlerden biridir ve genellikle poli(stiren sülfonat) (PSS) ile katkılanmış olarak kullanılır (Sun vd., 2015).

Ayrıca PEDOT'un yüksek termal ve kimyasal stabilite sergilemesinin yanında yüksek elektriksel iletkenlik özelliği de göstermektedir (Czardybon ve Lapkowski, 2001). Düşük oksidasyon potansiyelinin yanında orta enerji bandı ve daha iyi stabilitesi PEDOT'u diğer politiofen türevlerinden daha avantajlı kılmaktadır (Groenendaal vd., 2000; Groenendaal, vd., 2003). Tekrarlanan oksidasyon ve indirgeme nedeniyle, PEDOT'un omurgasındaki redoks bölgeleri stabil olamamakta ve karbonlu elektrotlarla karşılaştırıldığında döngü ömrü kısalmaktadır (Jurewicz vd., 2001). Bu yüzden, karbon bazlı elektrotların kapasitansı ve iletkenliği, iletken polimerlerle birleştirilerek artırılabilir. Ayrıca, karbon ve iletken polimerlerin kompozitlerinin spesifik kapasitansı artırdığı düşünülmektedir (An vd., 2002; Lota vd., 2004). İletken polimerlerin ince filmlerinin daha iyi redoks özellikleri elde ettiği gözlemlenmiştir (Ko vd., 2004).

PEDOT; sensörler, süperkapasitörler ve güneş pilleri gibi cihazlarda başarıyla kullanılmıştır ve bu tür cihazların tıbbi uygulamalardan enerji depolama uygulamalarına kadar geniş bir kullanım alanı mevcuttur (Lv vd., 2019). PEDOT tabanlı sensörler amonyak (Ismail vd., 2020) ve metanol gazlarının tespiti için kullanılmaktadır (Najafi ve Ghaemi, 2024).

PEDOT kullanılarak üretilen gaz sensörlerinde ise literatürde çok büyük oranda PEDOT malzemesi ticari olarak satın alınarak işlem yapılmıştır. Bu çalışmada ise PEDOT, EDOT başlangıç malzemesi kullanılarak laboratuvarında sentezlenecektir.

2.1.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

CP'ler sentezlenirken kullanılan monomerin konjuge yapısını korumak temel amaç olarak görülür. Bu yüzden polimer sentezlenirken, monomer seçimi ve kullanılacak polimerizasyon yöntemi çok önemlidir. İletken polimerlerin sentezinde temel prensip; anilin, pirol, tiyofen gibi elektron bakımından zengin monomerlerin çözelti ortamında bir oksitleyici yardımıyla polimerleşmesi sürecine dayanır. Bu tür monomerler, doğrusal polimerizasyona uğradıkları için yaygın olarak kullanılmaktadır.

İletken polimerler sıklıkla elektrokimyasal veya kimyasal yöntemlerle sentezlenmektedir. Literatürde bu yöntemlerin yanı sıra, fotokimyasal, emülsiyon, plazma ve katalitik polimerizasyon teknikleri de kullanılmaktadır. Polimerlerin sentez süreci, monomerlerin yükseltgenmesi ile başlar ve zincirleme şeklinde devam eden bir yükseltgenme polimerizasyonu olarak ifade edilebilir.

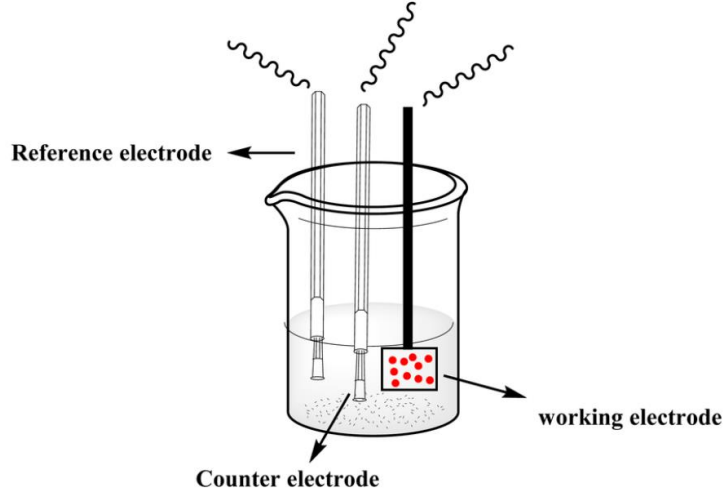
2.1.3.1. Kimyasal Yöntem

Kimyasal polimerizasyon, CP sentezinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem; anilin, pirol vb. monomerlerin demir3klorür($FeCl_3$) gibi güçlü bir oksitleyici varlığında asidik ortamda polimerleşmesi sistemine dayanır. Bu yöntemde monomerlerin indirgenmesi veya oksitlenmesi bunun ardından ilgili monomerlerin polimerizasyonu yoluyla gerçekleşir. İstenen kalite ve ağırlıktaki polimeri elde etmek için, düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin, polimerize olacak ortamda yeterince reaktif ve çözünür olması gerekir. Ayrıca, belirli bir oksidan seçimi, seçilen monomer üzerinde uygun konumda katyon radikallerini seçici olarak üretmeye olanak tanır. Bu yöntemin avantajı, seri üretim maliyetinin kabul edilebilir olmasıdır. Bu yöntemin, oksidasyon aşamasını kontrol edememe ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da vardır (Stejskal ve Gilbert, 2002 ; Kumar vd., 2015).

2.1.3.2. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal yöntem, monomer bulunan elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyel yardımıyla elektrot yüzeyinde film oluşumu mekanizmasına dayanır (Sadki vd., 2000). Polimerleşme hücresinde uygun bir çözücüde bulunan monomer, destek elektrolitler yardımıyla elektroliz işlemi tabi tutulur. Şekil 2.4.'de elektrokimyasal polimerleşme hücresi verilmiştir. Bu işlem sonucunda elektrot yüzeyinde film tabakası olarak ya da çözeltide polimer oluşumu gözlemlenir. Monomerin indirgenme veya yükseltgenme aşamaları sonucunda oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyür. Bu işlem iletken polimer zinciri oluşturmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerleşmeye göre daha çok tercih edilir. Bunun en önemli nedeni daha saf ve temiz ürün elde edilmesi olarak gösterilir. Ayrıca, sabit potansiyel ve sabit akımda yapılan elektrolizin kontrolü ile başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi bu yöntemin tercih nedenleri arasındadır (Batır, 2009). Bu yöntem, sensörlerde ve cihazlarda kullanım için istenen özelliklere sahip CP kaplamaları ve ince filmler üretmek için film kalınlığını ve morfolojisini kontrol etmek için uygundur (Fomo vd., 2019; Beygisangchin vd., 2021).

Bu çalışmada PANI ticari olarak temin edilerek kullanılmıştır. PEDOT ise kimyasal oksidatif polimerizasyon yönteminin bir türevi sayılabilecek oksidatif emülsiyon yöntemi ile sentezlenmiştir.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal hücre-üç elektrot sistemi.

2.1.4. İletken Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

CP'ler mekanik, manyetik, iletkenlik, elektronik, ıslanabilirlik, optik ve soğurma gibi özellikler sergiler.

2.1.4.1. Elektriksel İletkenlik Özellikleri

Polimerlerin iletkenliği; katkılama yüzdesine, polimer zincirlerinin düzenine, konjugasyon uzunluğuna ve örneklerin saflığına bağlıdır. Elektriksel iletken polimerler, moleküler yapıdadır ve düzen eksikliği gösterebilir. Polimerlerin moleküler yapısı, tekil makromoleküller etrafında elektronik hareket oluşturur. Yüksek iletkenlik oluşturan süreçler, polimerler ile inorganik yarı iletkenler için farklılık gösterir. Elektriksel iletkenliği etkileyen faktörler arasında; yük taşıyıcılarının yoğunluğu, hareketlilikleri, yön, katkılama (doping) malzemelerinin varlığı, sıcaklık gösterilebilir (Kumar vd., 2015).

2.1.4.2. Manyetik Özellikler

CP'ler üstün manyetik özellikleri ve teknolojik uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Literatürde iletken PANI/nikel oksitin manyetik ve taşıma özelliklerini incelendiği görülmektedir (Nandapure vd., 2013). PANI/nikel oksit nanokompozitlerinin iletkenliğinin azalırken, PANI içindeki nikel oksit ağırlık oranının artmasıyla mıknatıslanmanın arttığı da araştırılmıştır (Yan vd., 2001). Başka bir deneysel çalışmada, ultrasonik ısınlama yöntemiyle kimyasal olarak sentezlenen PANI=Fe₃O₄ kompozit nanotüplerinin manyetik

özelliklerini değerlendirmiştir. Yapılan çalışmada PANI=Fe₃O₄ kompozit nanotüplerin mükemmel iletkenliğe ve süperparamanyetik bir davranışa sahip olduğunu gösterilmiştir (Lu vd., 2006). Ayrıca, ultrasonik ışınlama yöntemiyle sentezlenen kompozit nanotüplerin süperparamanyetik bir davranış sergilediği görülmüştür (Long vd., 2005).

2.1.4.3. Optik Özellikler

Optik özellikleri açısından CP'ler, nanofotonik cihazlarda yaygın olarak kullanıldığından son dönemde büyük ilgi görmekte ve incelenmektedir (Das ve Prusty, 2012). CP'ler tek boyutlu yarı iletkenler, fotodedektörler ve fotokimyasal sensörler gibi çeşitli aygıtların üretimi için tartışılmaz bir potansiyel oluşturmaktadır (Law vd., 2002; Babanezhad vd., 2020). Literatürde CdS=PANI kompozit nanokabloların optik özelliklerini değerlendirmek amacıyla deneysel çalışmalara yapılmıştır. Fotoluminesans spektrumunun CdS nanotelciklerine benzer özellikler gösterdiğini, ancak PANI katmanından CdS nanotelciklerine foto-üretilmiş taşıyıcıların aktarılması nedeniyle sinyal yoğunluklarında artış olduğunu tespit etmişlerdir (Xi vd., 2005). Ayrıca optik kontrast, anahtarlama süresi ve bant aralığı gibi bazı önemli fonksiyonel parametreleri belirleyen çalışmalar yürütülmüştür (Turac vd., 2010).

2.1.4.4. Mekanik Özellikler

CP'lerin mekanik özelliklerini dünya genelinde pek çok araştırmacının dikkatini çekmektedir. (Tan ve Lim, 2006). CP'lerin mekanik özelliklerini belirleyen özellikler büyük ölçüde monomer düzenine ve kristallik derecesine bağlıdır. Kristalin polimerler, amorf yarı kristalin polimerlerle karşılaştırıldığında daha üstün mekanik özellikler göstermektedir. Makromoleküllerin moleküler hareketindeki değişim, CP'lerin makroskopik boyutta mekanik özellikleri belirleyen bir faktör olarak karşımıza çıkar. Makromoleküllerin moleküler hareketliliği, basınç ve sıcaklık gibi makroskobik parametrelere bağlı olan önemli bir faktördür (Namsheer ve Rout, 2021; Nguyen vd., 2020; Maziz vd., 2021; Chodak vd., 2001). Literatürde, iletken polimer kompozitler (CPC) için nanokompozitlerin mekanik özellikleri incelemiştir (Sulong vd., 2013). Ayrıca fonksiyonelleştirilmiş CPC'lerin mekanik özellikleri dolgu maddesi konsantrasyonu açısından incelenmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş CPC'lerin, çekme ve eğilme testlerine dayanarak üretilmiş CPC'den daha iyi dayanım ve uzama gösterdiği gösterilmiştir. Literatürde ayrıca fonksiyonelleştirilmiş CPC'nin, ayrıca üretilmiş CPC'den daha yüksek sertlik gösterdiği görülmüştür (Machado vd., 1989).

2.1.4.5. Islanabilirlik

Katı bir yüzeyin önemli bir özelliği ıslanabilirliktir. Bu özellik, kendi kendini temizleyen yüzeyler, mikroakışkanlar ve membran tabanlı ayırma gibi bazı endüstriyel süreçlerin verimliliği üzerinde büyük önem taşır (Nakhjiri vd., 2018; Xiu vd., 2008). Yüzey ıslanabilirliği, malzeme performansında da büyük rol oynar. Yüzey ıslanabilirliğinin kontrolü; otomotiv sektörü, mutfak malzemelerinde kaplama, havacılık endüstrisi için kendini temizleyen pencereler, optik aletler ve cep telefonları için parmak izi karşıtı veya yansıma önleyici özellikler, su geçirmez tekstiller, ayırma membranları, hücre ve antibakteriyel yapışma gibi çeşitli uygulamalar için önemlidir (Xu vd., 2013).

2.2. Sensörler

Sensörler; fiziksel, kimyasal ve biyolojik bir değişimi algılayarak bunu anlamlandıran ve ölçülebilir bir sinyale dönüştüren cihazlardır. Çevrede meydana gelen değişiklikleri algılayan bu cihazlar, akım, gerilim veya direnç değişimi olarak bir elektriksel çıktı üretirler. (Fraden, 2010). Bir sensör iki temel bileşenden oluşur: algılama elemanı (hassas materyal) ve bu elemandan gelen sinyali işlenebilir hale getiren dönüştürücü birim(transdüser) (Wilson ve Gifford, 2005). Sensörler çalışma prensiplerine göre elektrokimyasal, mekanik, optik ve termal sensörler olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma yapılırken algılanan büyüklük ve sinyal dönüşüm mekanizması dikkate alınır (Janata, 2009). Kimyasal sensörler, gaz veya sıvı ortamlardaki kimyasal türleri algılamak için geliştirilmiş olup, endüstriyel güvenlik, çevresel izleme, sağlık uygulamaları gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Stetter ve Li, 2008).

2.2.1. Gaz Sensörleri

Gaz sensörleri, gaz fazındaki kimyasal türlerin varlığını ve konsantrasyonunu belirlemek amacıyla kullanılan bir kimyasal sensör türüdür. Çalışma prensibine bakıldığında gaz sensörlerindeki genel mantık, hedef gaz ile duyarlı malzeme arasındaki etkileşim sonucu oluşan elektriksel değişimlerin algılanmasıdır. Bu değişimler çoğunlukla iletkenlik, direnç veya potansiyel fark şeklinde ölçülür (Korotcenkov, 2007). Son yıllarda, yüksek duyarlılık, hızlı tepki süresi ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle iletken polimerler, gaz sensörlerinde kullanılan malzemeler arasında önemli bir yer edinmiştir. Özellikle PANI ve PEDOT gibi iletken polimerler, gaz molekülleri ile etkileşimleri sonucunda elektriksel özelliklerinde meydana gelen belirgin değişimler sayesinde sensör performansını artırmaktadır (Namsheer ve Rout, 2021; Das ve Prusty, 2012).

İletken polimerlerin, bazı organik buharlarla etkileşime girdiklerinde iletkenliklerinde azalma gözlemlendiği, ortamın tekrar hava ile temas etmesi durumunda ise iletkenliklerinin başlangıç değerlerine geri döndüğü rapor edilmiştir. Ayrıca, yükseltgen ve indirgen özellik gösteren gazların polimer filmlerin iletkenliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu geri dönüşümlü ve duyarlı davranış, iletken polimerlerin gaz sensörü uygulamalarında kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Ateş, 2009).

1980’li yıllardan bu yana PTH, PANI ve türevleri gaz sensörü uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksit tabanlı gaz sensörleri ile karşılaştırıldığında, iletken polimer bazlı sensörlerin oda sıcaklığında çalışabilmesi, kısa tepki süresi ve yüksek hassasiyet gibi önemli avantajlara sahip olduğu görülmektedir (Bai ve Shi, 2007). Bu özellikler, iletken polimer temelli gaz sensörlerinin farklı uygulama alanlarında dikkat çekmesini sağlamıştır.

Saf iletken polimerlerin iletkenliği genellikle düşük olduğundan, gaz sensörü uygulamalarında doğrudan kullanımları sınırlı olabilmektedir. Ancak, polimerlerin redoks reaksiyonları veya protonasyon yoluyla katkılanması (doping) sonucu iletkenliklerinin önemli ölçüde artırılabilirdiği gösterilmiştir (Srivastava vd., 2006). Doping seviyesi, polimer ile hedef gaz arasındaki etkileşim sonucu değişebilmekte ve bu durum, gazların tespitinde ölçülebilir elektriksel sinyallerin oluşmasını sağlamaktadır (Bai ve Shi, 2007). Bu bağlamda iletken polimerler, elektriksel özelliklerindeki değişimleri doğrudan yansıtan etkili transdüserler olarak değerlendirilmektedir (Liu vd., 2012).

PANI özellikle amonyak (NH_3) gazının tespitinde yaygın olarak kullanılan bir iletken polimerdir. Bu süreçte temel mekanizma, amonyanın PANI ile etkileşerek polimerin yükseltgenlik durumunu değiştirmesi ve buna bağlı olarak elektriksel iletkenliğin değişmesidir (Saji, 2023; Upadhye vd., 2022). Benzer şekilde, katkılı iletken polimerlerde adsorbe edilen gazın türü, polimerin katkılama seviyesini değiştirerek yük transferine neden olmaktadır. Örneğin, NO_2 gibi oksitleyici gazlar p-tipi iletken polimerlerde delik konsantrasyonunu artırarak direncin azalmasına yol açarken, NH_3 gibi indirgen gazlar delik konsantrasyonunu azaltarak direncin artmasına neden olmaktadır (Liu vd., 2022). Bu elektriksel değişimlerin izlenmesi sayesinde gaz sensörleri, ortamda bulunan gazların varlığını ve konsantrasyonunu etkili bir şekilde belirleyebilmektedir. Bu elektriksel değişimlerin izlenmesi sayesinde gaz sensörleri, ortamda bulunan gazların varlığını ve konsantrasyonunu güvenilir bir şekilde belirleyebilmektedir.

2.2.2. Gaz Sensörlerinin Sınıflandırılması ve Çalışma Prensipleri

Gaz sensörleri, hedef gaz ile etkileşim mekanizmalarına göre sınıflandırılmaktadır. Literatürde en yaygın kabul gören sınıflandırma; katalitik, elektrokimyasal, optik, akustik ve yarıiletken metal oksit gaz sensörleri şeklindedir. Bu sensör tipleri, gaz moleküllerinin algılanmasında farklı fiziksel ve kimyasal süreçleri içermektedir. Günümüzde ayrıca alternatif olarak iletken polimerlerde gaz sensörlerinde kullanılmaktadır.

2.2.2.1. Katalitik Gaz Sensörleri

Katalitik gaz sensörleri, yanıcı gazların katalitik olarak aktif bir yüzey üzerinde oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu açığa çıkan ısıнын ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Hedef gaz molekülleri bu sensörlerdeki pelistör (algılayıcı) yüzeyine ulaştığında oksidasyon gerçekleşir ve bunun sonucunda sensör sıcaklığı artar. Aktif ve referans (inaktif) pelistör elemanları arasındaki sıcaklık farkı, elektriksel direnç değişimine dönüşür. Elde edilen direnç değişimi, belirli bir konsantrasyon aralığında gaz miktarı ile yaklaşık olarak orantılıdır (Hübert vd., 2011).

2.2.2.2. Optik Gaz Sensörleri

Gazların belirli dalga boylarındaki elektromanyetik ışıınımı soğurma özelliklerine dayanan optik gaz sensörleri, spektroskopik yöntemleri kullanmaktadır. Bu sensörlerde genellikle kızılötesi ışık, hedef gaz tarafından absorbe edilir ve optik filtreler yardımıyla ölçüm yapılır. Absorbe edilen ışıınım miktarı, gazın konsantrasyonu ile ilişkilendirilerek analiz gerçekleştirilir. Böylece gazın varlığı ve konsantrasyonu infrared dedektörler aracılığıyla belirlenir. Bu sistemler, yüksek seçicilik ve uzun süreli kararlılık avantajı sunmaktadır (Liu vd., 2012).

2.2.2.3. Akustik Gaz Sensörleri

Akustik gaz sensörleri, piezoelektrik ve ters piezoelektrik etkilerden yararlanarak elektriksel sinyaller ile akustik dalgalar arasında dönüşüm gerçekleştirmektedir. Bu sensörlerde gaz molekülleri sensör yüzeyi ile etkileşimi girerek, akustik dalgaların frekansında veya genliğinde değişimler meydana gelir. Frekans ve genlikte meydana gelen değişimin analizi ile gaz konsantrasyonu arasındaki ilişki belirlenir. Akustik gaz sensörleri, yüksek hassasiyet, hızlı tepki süresi, düşük maliyet ve gerçek zamanlı analiz gibi avantajları nedeniyle gaz algılama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Laenge, 2019).

2.2.2.4. Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörleri

Metal oksit yarıiletken gaz sensörleri, düşük maliyetli olmaları, kolay üretilibilmeleri ve kompakt yapıları sayesinde en yaygın kullanılan gaz sensörleri arasında yer almaktadır (Tomchenko vd., 2003; Kanan vd., 2009). Bu sensörlerin çalışma prensibi, gaz moleküllerinin yarıiletken yüzey ile etkileşimi sonucunda yük taşıyıcı yoğunluğunun değişmesine dayanmaktadır. Bu etkileşim, sensörün elektriksel direncinde ölçülebilir değişimlere yol açarak gazın tespit edilmesini sağlar.

Yarı iletken gaz sensörleri; yüksek hassasiyet, hızlı tepki süresi ve elektronik sistemlerle kolay entegre edilebilmeleri gibi avantajları nedeniyle özellikle çevresel izleme ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılırlar. Bununla birlikte, genellikle yüksek çalışma sıcaklığı gerektirmeleri önemli bir dezavantaj olarak değerlendirilmektedir. Gaz tespiti için birçok farklı yöntem geliştirilmiş olsada, literatürde en yaygın kullanılan sensör tipleri arasında yarıiletken metal oksit gaz sensörleri dikkat çekmektedir (Wetchakun vd., 2011).

2.2.2.5. İletken Polimer Tabanlı Gaz Sensörleri

Günümüzde metal oksit yarıiletken gaz sensörlerine alternatif olarak iletken polimerler de gaz sensör uygulamalarında kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında gaz sensörü üretiminde iletken polimer olarak PANI ve PEDOT kullanılacaktır. İletken polimerlerin en önemli avantajları, oda sıcaklığında çalışabilmeleri ve metallere kıyasla daha kolay işlenebilir olmalarıdır. Bunun yanında bu malzemeler elektriksel iletkenliklerinin yanı sıra optik, kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar, sensör teknolojileri, fotovoltaiik hücreler, diyotlar ve transistörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2.3. Yarı İletkenler

Yarıiletken malzemeler, günümüz teknolojik cihazlarının temel yapı taşı oluşturmaktadır. Bu malzemelerin modern elektronikteki en önemli rolü, elektriksel iletkenliklerinin kontrol edilebilir olmasıdır. Temel olarak elektronik cihazlarda akım akışını yönetmek ve denetlemek amacıyla tasarlanan yarıiletkenler, optoelektronik ve genel elektronik uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gelişen teknoloji ve bilgi birikimi bu malzemelerin düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir hale gelmesini sağlamıştır (Kırmızıgül, 2008).

Yarıiletken fiziğinin temelleri 19. yüzyılın sonlarında atılmıştır. 1880'li yıllarda kristal yapılar üzerine yapılan çalışmalarda, piezoelektrik etki ile basınç altındaki kristallerde gerilim meydana geldiği gözlemlenmiştir (Curie ve Curie, 1880). 20. yüzyılın başlarında ise selenyumun metal bir iletkenle temas ettiği noktada akımı tek yöne ilettiği keşfedilmiştir. Bu keşifleri, 1930'da germanyum tabanlı ilk diyotun geliştirilmesi ve 1948'de modern elektronüğın kalbi sayılan ilk transistörün icadı takip eder (Sarı, 2008).

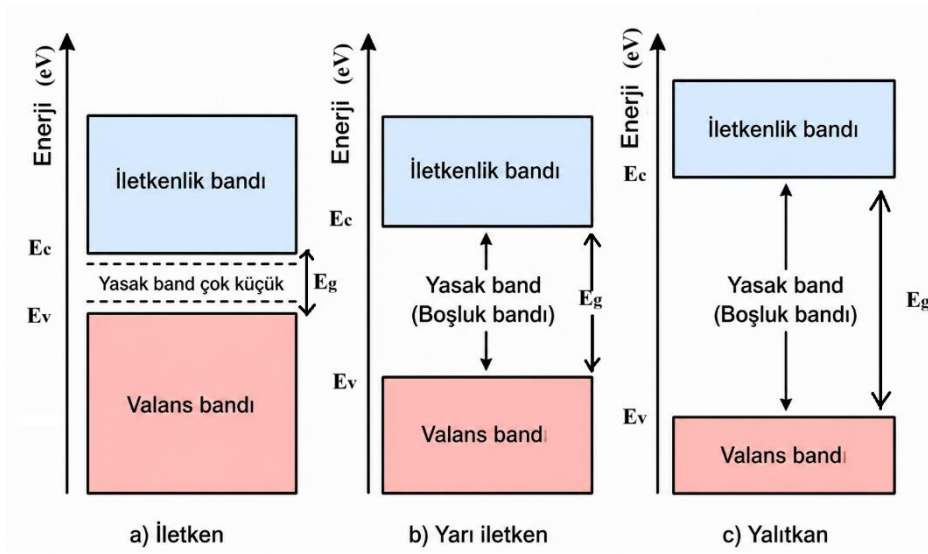
Yarıiletkenler doğada saf element (Silisyum veya Germanyum) olarak bulunabildikleri gibi, laboratuvar ortamında farklı atomların birleştirilmesiyle bileşik malzeme (Galyum Arsenit, Galyum Fosfit) olarak da üretilebilirler. Katıhal fiziğinin temel inceleme konularından biri olan bu malzemeler, atomik dizilimlerine göre kristal veya amorf yapıda bulunabilirler. Kristal yapılyı yarıiletkenlerde atomlar, kübik kafes sistemi içerisinde belirli ve periyodik bir geometrik düzende sıralanmaktadır (Steiner, 2004; Atalay, 1994).

2.3.1. Yarı İletkenlerin Tanımı ve Elektriksel Karakteristikleri

Doğadaki elementler, elektriksel iletkenliklerine göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olarak üç gruba ayrılır. Bu sınıflandırmada kullanılan temel ölçüt, malzemelerin özdirençleridir. İletkenlerin özdirençleri genellikle 10^{-4} – 10^{-6} $\Omega \cdot \text{cm}$ aralığında olurken, yalıtkanların özdirençleri 10^{14} – 10^{22} $\Omega \cdot \text{cm}$ ve üzeri yüksek değerlere sahiptir. Yarıiletkenler ise 10^{-2} – 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$ aralığında değişen orta seviyede özdirenç gösterirler. Günümüzde en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun 4. Grubunda bulunan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. Yarıiletken malzemeler III-V grup ve II, VI grup bileşiklerinden ve bunların üçlü- dörtlü ve beşli gruplarından oluşur (Rockett, 2007). Bir malzemenin yarı iletken olarak tanımlanması için sadece özdirenç değerleri yeterli değildir; aynı zamanda yasak enerji aralığının (E_g) genellikle 2 eV civarında veya altında olması gerekmektedir. Bu özellik, onların belirli koşullarda hem iletken hem de yalıtkan gibi davranabilmesini mümkün kılmaktadır. (Demir, 2005). Yarı iletkenlerin elektrik iletkenlikleri sıcaklıkla değişmektedir. Sıcaklık arttıkça termal uyarılma ile daha fazla elektron–delik çifti oluşmakta ve iletkenlik artmaktadır. Sıcaklık mutlak sıfıra yaklaştığında ise yarıiletkenler yalıtkan gibi davranmaktadır. Oda sıcaklığında ($T=300$ K) elektriksel iletkenlikleri, iletkenlere göre daha zayıf, yalıtkanlara göre ise daha iyi olan maddelerdir. (Dikici, 2012). Yarıiletkenlerin fiziksel özellikleri ise enerji bant yapıları ile açıklanmaktadır.

2.3.2. Yarıiletkenlerin Bant Yapısı ve Taşıyıcı Oluşumu

Katıları oluşturan atomların elektronları belirli enerji düzeylerine sahiptir. Bu enerji düzeyleri katıların bant yapılarını oluşturur. Elektronların kararlı durumda bulunduğu enerji bandına valans bandı, uyarıldıklarında bulunabilecekleri enerji bandına ise iletim bandı adı verilir. Mutlak sıfır sıcaklığında valans bandı elektronlarla tamamen dolu, iletim bandı ise boş durumdadır. Valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı arasında kalan bölgeye (enerji değerine) burada serbest yük bulunamadığından dolayı yasak bant aralığı (E_g) denir. Şekil 2.5’de iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler için enerji bant diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.5. İletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler için enerji bant diyagramı.

Burada E_c iletim bandının minimum enerjisini, E_v valans bandının maksimum enerjisini, E_g ise yasak enerji aralığını göstermektedir.

$$E_g = E_c - E_v \text{ değerindedir.} \quad (F.1)$$

İletkenlerde yasak enerji aralığı çok küçük olduğundan, valans bandı ile iletimlik bandı içi içe geçmiş durumdadır. Sisteme enerji verildiğinde valans bandındaki elektronlar serbestçe hareket ederek iletim bandındaki boş durumlara kolayca geçebilir. Bu özellikleri ile elektriği çok iyi iletirler.

Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı çok büyüktür ($E_g \geq 4 \text{ eV}$). Valans bandı elektronlarla dolu iletim bandı ise boştur. Sisteme enerji verilse bile yasak enerji aralığı çok büyük olduğundan valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçemez. Bu yüzden yalıtkanlar elektriği iletmez.

Yarıiletkenlerde ise yasak enerji aralığı 4 eV değerinin altındadır ($E_g \leq 4$ eV). $T=0$ K’de yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır. Sıcaklık $T=0$ K’den itibaren yükseltirirse, en az yasak enerji aralığına karşılık gelen kadar enerji kazanan elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler ve elektriği iletmeye başlarlar.

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik, elektron ve delik (hole) adı verilen iki farklı yük taşıyıcısı tarafından sağlanmaktadır. Değerlik bandından iletkenlik bandına geçen her elektron, geride bir boşluk (delik) bırakır. Elektriksel iletkenlik bu elektron–delik çiftlerinin yoğunluğuna bağlıdır.

2.3.3. Yarı İletkenlerin Sınıflandırılması

Yarıiletkenler katkısız (saf) yarıiletkenler ve katkılı (saf olamayan) yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar.

2.3.3.1. Katkısız (İntrinsik) Yarıiletkenler

Saf yarıiletken malzemeler, herhangi bir yabancı atom içermeyen ideal kristal yapılardır. Bu tür yarıiletkenler mutlak sıcaklıkta (0 K) serbest yük taşıyıcısı bulundurmadağı için yalıtkan özellik gösterirler. Ancak termal uyarılma etkisiyle değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına geçerek serbest yük taşıyıcıları oluşturur. Bu süreçte iletim bandına geçen her elektron, değerlik bandında bir boşluk oluşturur. Bu boşluklar hol olarak adlandırılır. Böylece elektron–hol çiftleri meydana gelir. İntrinsik yarıiletkenlerde oluşan elektron ve hol sayıları birbirine eşittir ($n = p$). Elektriksel iletkenlik bu iki taşıyıcı tarafından birlikte sağlanır. İletkenlik bandındaki elektronlar negatif yük taşıyıcıları olarak hareket eder. Değerlik bandındaki boşluklar ise pozitif yük taşıyıcıları (hol) olarak iletim sağlar. Bu nedenle saf yarıiletkenlerde akım, hem elektronlar hem de holler tarafından taşınmaktadır. Bu durum **Hall Etkisi** olarak adlandırılır. Bu tür yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik tamamen sıcaklığa bağlı olup, taşıyıcı yoğunluğu malzemenin saf elektronik yapısı tarafından belirlenmektedir (Callister, 2007).

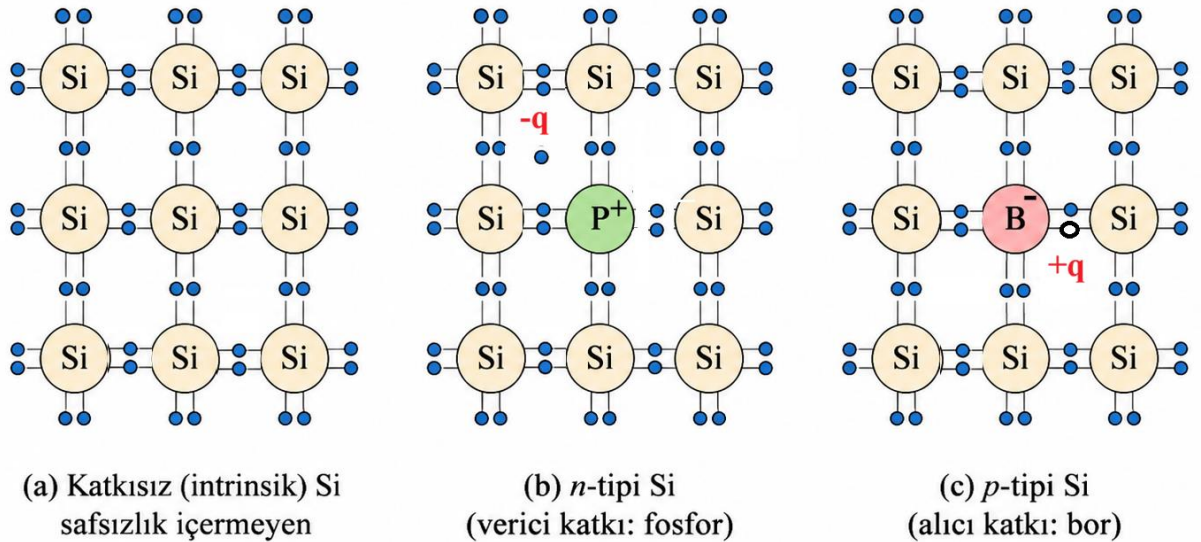
2.3.3.2. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, elektriksel iletkenliği belirli koşullarda değiştirilebilen malzemelerdir. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri, içerdikleri katkı(safsızlık) atomlarının türüne ve yoğunluğuna bağlı olarak değişir. Katkılama (doping) işlemi, yarıiletken kristal yapısına kontrollü miktarda yabancı atomların eklenmesiyle gerçekleşir. Böylece malzemenin iletkenliği önemli ölçüde artırılabilir. Modern elektronik cihazların çalışma prensipleri büyük

ölçüde bu katkılama sürecine dayanır. Bir yarı iletkenin en önemli özelliklerinden biri de, öz direncini değiştirmek için farklı tür ve yoğunluklarda safsızlıklarla katkılanabilmesidir. Bu safsızlıklar iyonlaştığında ve taşıyıcılar bittiğinde, yarı iletken içinde bir elektrik alanına ve bazen bir potansiyel bariyerine yol açan bir yük yoğunluğu geride bırakırlar. Bu tür özellikler bir metalde veya bir yalıtkanda görülmez.

Katkılı yarıiletkenler, taşıyıcı yük türüne göre sınıflandırılır. Elektron yoğunluğu fazlaysa n-tipi, delik (hole) yoğunluğu fazlaysa p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Bu sınıflandırma, yarıiletkenin elektriksel iletim mekanizmasını ve elektronik uygulamalardaki davranışını belirler (Sze ve Ng, 2007).

Katkısız (intrinsik) silikon, çok saftır ve ihmal edilebilir derecede safsızlık içerir. Her bir silikon atomu, dört komşu atomla dört değerlik elektronunu paylaşarak dört kovalent bağ oluşturur. Beş değerlik elektronuna sahip yer değiştirmiş bir fosfor atomunun bir silikon atomunun yerini aldığı ve iletim bandındaki kafese negatif yüklü bir elektron verdiğinde n-tipi silikon oluşur. Fosfor atomuna verici (donör) denir. Üç değerlik elektronuna sahip bir bor atomu bir silikon atomunun yerini aldığı anda, değerlik bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Bor etrafında dört kovalent bağ oluşturmak için ek bir elektron kabul edilir. Buna p-tip silikon denir. Burada bor atomu bir alıcıdır. Şekil 2.6.'da bir yarı iletkenin üç temel bağ gösterimini verilmiştir.



Şekil 2.6. Bir yarıiletkenin üç temel bağ yapısı: (a) Saf (katkısız)Si, (b) n-tipi Si (verici katkı: fosfor), (c) p-tipi Si (alıcı katkı: bor).

Periyodik tablonun IVA grubunda yer alan germanyum, silisyum gibi elementlerin VA grubundaki elementler den biri (As, Bi, N, P, SB) ile doplandığında komşu atomlarla kovalent

bağ oluşur. Açıkta kalan ve bağa katılamayan bir elektron zayıf bir şekilde atoma bağlı kalır. Bu atomlar yasak enerji aralığında iletkenlik bandının altında bir enerji düzeyi oluştururlar. Bu elektronlar çok küçük bir şiddette enerji ile uyarıldıklarında iletkenlik bandına geçerler. Yani iletim bandında serbest elektronlar meydana gelirken valans bandında serbest holler oluşmaz. Bu nedenle iletim bandındaki elektron miktarı valans bandındaki boşluk miktarından daha çoktur ($n \gg p$). n-tip yarıiletken olarak anılan bu yarıiletkenlerde iletimi çoğunlukla elektronlar, daha az miktarda da holler gerçekleştirmektedir (Kara, 2020).

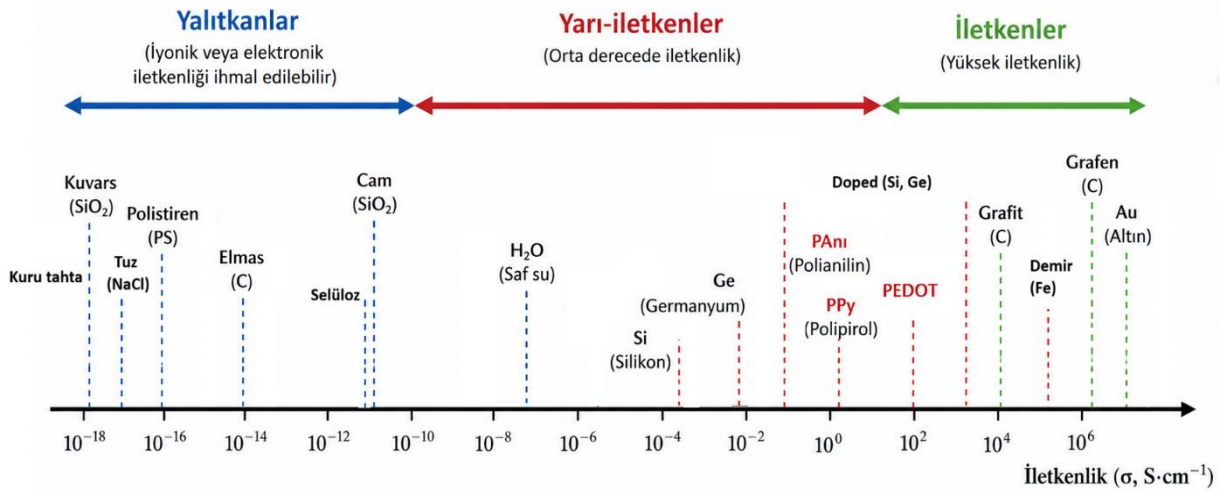
Periyodik tablonun IV- A grubu elementlerinden Silisyum (Si) veya Germanyum (Ge) elementine III- A grubu elementlerinden (Ga, B, In, Al) biri katılanırsa komşu atomlarla kovalent bağ gerçekleşir. Örneğin 4 değerlikli silisyum (Si) atomuna, 3 değerlikli bir element olan bor (B) atomu katıldığında, bor atomları silisyum kristal kafesine girerler ve silisyum atomlarından bir elektron eksik kalır. Bu şekilde "delik" (hole) adı verilen pozitif yük taşıyıcıları oluşur. Boş olan bu bağa bitişik silisyum atomundan bir elektron yerleşir. Onlara akseptör (alıcı) denir. Burada, elektron ve holler yer değiştirdiklerinden dolayı bir holün hareketi olarak düşünülür. Sonuçta negatif yüke sahip bor iyonu ve serbest holler oluşur (Caferov, 1998).

Bu tür katkılama sonucu valans bandında serbest boşluklar meydana gelirken iletim bandında serbest elektron oluşmaz. Valans bandındaki hol miktarı ise iletim bandındaki elektron miktarından çok olur ($p \gg n$). Bu tür yarı iletkenlere p tipi yarıiletkenler denmesinin nedeni pozitif yüklü parçacıkların elektriksel iletkenlikten öncelikle sorumlu olmasıdır. Bu tür yarıiletkenlerde iletim görevinden çoğunlukla holler sorumlu iken az miktarda da olsa elektronlar sorumlu olurlar.

2.4. İletken Polimerlerde Katkılama

Katkılama kavramı iletken polimerleri diğer polimer türlerinden ayırır. İletken polimerlerin, katkılı formu olan iletken form ve katkısız formu olan iletken olmayan form olmak üzere iki farklı formu vardır. İletken organik polimerlerin hepsi nötr formlarında yalıtkan veya yarı iletkendir (Skotheim vd., 1986). Katkılama işlemi ile polimeri nötr halden yüklü veya iletken forma dönüştürmek mümkündür. Bu işlem ile 10 kata kadar daha yüksek iletkenlik elde edilebilir. Katkılama işlemi ve tersi polimer omurgasının kimyasal yapısını bozmayan geri dönüşümlü bir süreçtir. İletken polimerler, elektrokimyasal veya kimyasal yöntemlerle katkılanabilmektedir. Elektrokimyasal dopingleme işleminde harici bir indirgeyici (n-doping) veya oksitleyici (p-doping) madde kullanılır.

Polimerler, dopant adı verilen harici bir oksitleyici tarafından oksitlendiğinde, zincirde yerel geometrik bozulma ve bant aralığında yeni enerji seviyeleri oluşur. Omurga boyunca oluşan bu yük taşıyıcılarına polaron denir. Dopingleme işleminden sonra, yük taşıyıcı omurga zinciri boyunca yer değiştirebilir. Bu şekilde iletken bir polimer elde edilir. Radikal katyon, termal aktivasyon enerjisiyle veya yüksek dopant konsantrasyonu ile alıcı anyon arasındaki Coulomb bağlanma enerjisini aşarsa, polaron omurga boyunca hareket eder veya yer değiştirir. Bu durumda elektriksel iletkenliğe katkıda sağlar (Frommer ve Chance, 1990). Şekil 2.7.'de çeşitli malzemelerle birlikte bazı iletken polimerlerin elektriksel iletkenlikleri verilmiştir.



Şekil 2.7. Bazı maddelerin iletkenlik ölçeği.

2.5. Literatür Özeti

Literatürde gaz sensörü uygulamalarında yaygın olarak kullanılan yarı iletken metal oksit malzemelere alternatif olarak iletken polimerler bu çalışma kapsamında kullanılacaktır. Bunun yanında bu malzemeler ile üretilen gaz sensörü örneklerinin yapısal, yüzeysel ve sensör özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenecektir.

Bu tez çalışması kapsamında gaz sensörü üretiminde iletken polimer malzeme olarak PANI ve PEDOT kullanılacaktır. İletken polimerlerin en büyük yararı metallere göre oldukça kolay işleme müsait olmalarıdır. İletken polimerler elektrik iletkenliklerinin yanı sıra optik, kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri sayesinde biyomedikal uygulamalar, sensörler, fotovoltaiik hücreler, diyotlar ve transistörlerde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bu malzemelerin; hızlı sentezlenmesi, düşük maliyeti, kolay hazırlama süreci, farklı asit ve boyarmadde gibi malzemelere kolay katkılanabilmesi gibi avantajları vardır (Das ve Prusty, 2012).

PANI, genellikle gaz sensörlerinde algılama malzemesi olarak kullanılan iletken bir polimerdir. İletken polimerler arasında en çok kullanılan malzemelerden bir tanesidir. Amonyak gibi bazı gazlara karşı yüksek hassasiyet gösterir ve farklı ortamlarda gösterdiği kararlılık onu ön plana çıkarmaktadır. Katkılı ve katkısız PANI bazlı çalışmalar incelendiğinde amonyak (NH₃), CO_x, hidrojen, asetik asit buharı, hidrojen sülfid ve hidrojen peroksit gazlarının tespitinde kullanıldığı görülmektedir (Gözükızıl vd., 2024). Altlık malzemesi olarak cam, pamuk kumaş, selüloz kâğıt, platin tel, paslanmaz çelik, silikon, polietilen tereftalat altlıklar üzerine üretildiği (Mousli vd., 2020), biriktirme yöntemleri olarak da daldırarak kaplama, döndürerek kaplama, elektrokimyasal biriktirme yöntemlerinin kullanıldığı tespit edilmiştir (Kamarozaman vd., 2022).

PEDOT, elektroaktif polimerlerden biridir ve ışık yayan diyotlar, gaz sensörleri, antistatik, pasif bileşenler, ekran cihazları ve elektromanyetik koruma gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek iletkenliği, çevre dostu olması, mükemmel termal kararlılığı ve yüksek şeffaflığı nedeniyle son dönemde sıklıkla tercih edilmektedirler (Shi vd., 2016; Marutaphan vd., 2017; Qiu vd., 2010; Kateb vd., 2016; Fan vd., 2016). Ancak PEDOT erimeyen ve çözünmeyen bir polimerdir. Genellikle kolay işleme için sulu dispersiyon oluşturmak üzere poli(stiren sülfonik asit) (PSS) ile katkılanır (Kirchmeyer ve Reuter, 2005).

PEDOT:PSS'nin iletkenliği ayrıca dimetil sülfoksit (DMSO), etilen glikol (EG) ve p-toluenesülfonik asit (TsOH) ile yapılan ikincil katkılama ile önemli ölçüde artırılabilir (Pasha vd., 2016; Lin vd., 2015; Shi vd., 2015). Ayrıca, PEDOT:PSS'nin iletkenliği, formik asit (FA), propanolve sülfürik asit gibi katkı maddesi içermeyen kimyasallarla işlenerek daha da artırılabilir.

Literatür incelendiğinde, PANI kullanılarak üretilen gaz sensörleri için birçok farklı altlık malzemesi denenmiş olmasına rağmen daha düşük maliyetli cam altlıkla üretilen örneklerin sayısı azdır. Bu çalışmada cam altlıklar üzerine PANI kaplanarak gaz sensörü özellikleri çeşitli gazlar için incelenecektir. PEDOT kullanılarak üretilen gaz sensörlerinde ise literatürde çok büyük oranda PEDOT malzemesi ticari olarak satın alınarak işlem yapılmıştır. Bu çalışmada ise PEDOT,EDOT başlangıç malzemesi kullanılarak laboratuvarında sentezlenecektir.

Ayrıca Tablo 2.1.'de iletken polimerlerin; sentez türü, doping maddesi, iletkenlikleri, avantaj ve dezavantajları ile kullanım alanları bakımından karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 2.1. İletken polimerlerin (PANI, PPy, PTh, PEDOT, PPS, PPV) karşılaştırılması

Polimer	Sentez Türü	İletkenlik (S/cm)	Doping Maddesi	Avantaj	Dezavantaj	Kullanım Alanı
PANI	Elektropolimerizasyon Arayüzey polimerizasyonu Kimyasal oksidasyon	$10^{-4} - 10^2$	HCl, H ₂ SO ₄ , CSA	Kolay hazırlama, Esneklik, Geniş özgül kapasitans aralığı, doping/dedoping kolaylığı ve yüksek doping seviyesi, Mükemmel elektriksel iletkenlik	Düşük kararlılık, monomer toksisite, Özgül kapasitans sentez koşullarına büyük ölçüde bağlı, zayıf döngüsel kararlılık, sadece proton tipi elektrolitler için geçerli	Biyosensör uygulamaları, petrol endüstrisi, ilaç dağıtımı ve kardiyovasküler uygulamalar
PPy	Oksidatif polimerizasyon, Elektrokimyasal ve Ultrason aracılı polimerizasyon	$1.8 \times 10^{-5} - 1.9 \times 10^3$	FeCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃ Fe ₂ (SO ₄) ₃ SDS, p-TSA	Esneklik, üretim kolaylığı, birim hacim başına nispeten yüksek özgül kapasitans, yüksek döngüsel kararlılık, nötr elektrolitlere uygulanabilir, mükemmel redoks özellikleri	Zayıf çözünürlük, kırılma/katkılaşma/katkılaşma zorluğu, birim gram başına nispeten düşük özgül kapasitans, yalnızca katot malzemeleri için	İlaç dağıtımı, Biyo aktüatörler, Antioksidan uygulamalar, Biyosensör uygulamalar

Tablo 2.1. Devamı

PTH	Oksidatif sentez, organometalik birleştirme reaksiyonu, elektropolimerizasyon, şablon destekli sentez ve hidrotermal ve solvotermal teknikler	$10^{-10} - 10^3$	FeCl_3 , iyot, trifloroasetik asit, propiyonik asit, sulfonik asit	Esneklik, sentez kolaylığı, elverişli döngüsel kararlılık, çevresel kararlılık, iyi optik özellik	Zayıf iletkenlik ve düşük özgül kapasitans	Gıda endüstrisi, Lityum-kükürt piller, Biyosensör uygulamalar, Antistatik kaplama, Polimer LED'ler,
PEDOT	Oksidatif polimerizasyon, Elektrokimyasal yöntem, Geçiş metal aracılığı	$0.8 \times 10^2 - 8.8 \times 10^3$	PSS, Cl- Tosilat, (FeCl_3)	Yüksek sıcaklık stabilitesi, İyi şeffaflık, Uygun iletkenlik,	Organik çözücülerde düşük çözünürlük	Lityum iyon piller, Biyomedikal, İlaç dağıtımı
PPS	Çözelti, Arayüzey, Katı Hal ve Elektrokimyasal Polimerizasyon	$10^{-20} - 1$	tetrasiyanoetilen AsF_5	Yüksek termal kararlılık, kimyasal direnç, yüksek mekanik mukavemet ve rijitlik	Kırılabilirlik, Zor İşleme, Termal Bozunma Yan Ürünleri	Elektronik ve Elektrik Yalıtımı, Yüksek Performanslı Kompozitler
PPV	elektropolimerizasyon, benzoin kondensasyonu, halka açma metatez polimerizasyonu, polimerizasyonu	$10^{-13} - 10^4$	H_2SO_4 , FeCl_3 , AsF_5	Yüksek optik özellik, yüksek iletkenlik, iyi işlenebilirlik	Fotobozulma, düşük elektron hareketliliği, termal kararlılık Sınırlamalar	Optoelektronik alanlar, güneş pilleri, pH sensörleri

3. MATERYAL/METOT

3.1. Kimyasallar ve Malzemeler

3,4-etilendioksitiyofen (EDOT, $\geq 97\%$), demir(III) klorür (FeCl_3 , $\geq 99\%$), poli(4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit) sodyum tuzu (PSS-ko-MA) ve dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiştir. Polianilin (PANI, iletken toz, ortalama parçacık boyutu $< 3 \mu\text{m}$) de Sigma-Aldrich'ten temin edilirken, poli(vinil alkol) (PVA, $M_w \approx 89.000\text{--}98.000 \text{ g/mol}$, $99\%+$ hidrolize) Merck (Almanya) tarafından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar, herhangi bir ek saflaştırma işlemine tabi tutulmadan alındığı haliyle kullanılmıştır. Çözücü olarak yalnızca deiyonize su (DI su) ($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) kullanılmıştır.

3.2. PEDOT Sentezi

PEDOT gaz sensörü örnekleri iki aşamalı olarak sentezlenecektir. İlki monomerin saflaştırılması ve ikinci aşama polimerizasyondur. Polimerizasyon tekniği olarak iki-yüzey aktifli oksidatif-emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılacaktır. Sulu faz ve organik faz ayrı ayrı hazırlanır. Sulu fazı hazırlamak için yüzey aktif madde poli (4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit) sodyum tuzu (PSS-co-MA) kullanılır. Organik fazın hazırlanması için EDOT ile dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) kullanılır. Organik faz sulu faza damla damla eklenirken bir emülsiyon oluşturmak üzere karıştırılır. Bu emülsiyon, demir (III) klorür ilavesiyle başlatılan oksidatif polimerizasyondan sonra poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) NP'lerini oluşturur. NP'lerin hazırlanması için emülsiyon polimerizasyonu, kolayca ölçeklenebilir, nispeten hızlı ve tekdüze bir koloidal morfolojisi olan NP'leri veren etkili bir yöntemdir. Polimer boyutu optimize edilmiştir.

Oksidatif Emülsiyon Polimerizasyon Yöntemi

İki yüzey aktifli oksidatif polimerizasyon yöntemi, emülsiyon polimerizasyonu ile oksidatif polimerizasyon yöntemlerinin birlikte kullanıldığı gelişmiş bir sentez yaklaşımı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemde hidrofobik veya kısmen hidrofobik monomerler, su ortamında iki farklı yüzey aktif madde kullanılarak emülsifiye edilmektedir. Sonra oksitleyici ajan varlığında polimerizasyon süreci başlamaktadır. Sistemde kullanılan çift yüzey aktif madde yapısı, hem emülsiyon stabilitesini artırmakta hem de polimer morfolojisinin kontrol edilmesini sağlamaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu, hidrofobik monomerlerin su içerisinde yağ/su emülsiyonu şeklinde dağıtıldığı heterojen bir serbest radikal polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde yüzey aktif maddeler, monomer damlacıklarının kararlı halde kalmasını sağlayarak çökelmeyi

önlemek amacıyla kullanılırlar. Polimerizasyon sonunda sürekli sulu faz içerisinde dağılmış polimer parçacıklarından oluşan “lateks” yapısı meydana gelmektedir (Chern, 2006). Özellikle stiren, bütadien, akrilat esterleri, metakrilatlar ve vinil asetat gibi monomerler emülsiyon polimerizasyonunda yaygın şekilde kullanılmaktadır.

İki yüzey aktifli yöntemlerde genellikle anyonik ve katyonik karakterli iki farklı yüzey aktif madde birlikte kullanılır. En yaygın örneklerden biri sodyum dodesil sülfat (SDS) ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) birleşimidir. Bu yüzey aktif maddeler reaksiyon ortamında misel yapıları oluştururlar. Böylece monomer moleküller belirli bölgelerde kümelenmiş olurlar. Böylece oksidatif polimerizasyon sırasında oluşan radikal katyonların düzenli biçimde birleşmesi mümkün hale gelir ve kontrollü nanoyapılar elde edilir (Huang ve Kaner, 2004). Oksidatif polimerizasyon mekanizmasında ise monomerler, oksitleyici ajan yardımıyla yükseltgenerek radikal katyonlara dönüşmektedir. Bu aktif türler birleşerek oligomerleri ve iletken polimer zincirlerini oluşturmaktadır. Bu amaçla oksitleyici olarak genellikle amonyum persülfat (APS) ve demir(III) klorür ($FeCl_3$) kullanılmaktadır (Stejskal ve Gilbert, 2002). Emülsiyon ortamındaki kümelenmiş misel yapıları, polimer zincirlerinin yönlendirilmesini sağlayarak nanolif, nanotüp veya küresel morfolojili polimer yapıların oluşumuna katkıda sağlarlar. Emülsiyon polimerizasyonunun en önemli özelliklerinden biri, serbest radikallerin farklı polimer parçacıkları içerisinde bulunmasıdır. Bu durum radikal-radikal sonlanma olasılığını düşürüp, daha hızlı bir şekilde daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlenmesine olanak tanır. Sistemin düşük viskoziteye sahip olması, yüksek katı madde oranlarında bile etkin karıştırma ve sıcaklık kontrolü sağlar (Lovell ve Schork, 2020).

PANI, PPy ve PEDOT gibi iletken polimerlerin nanoyapılı formlarının sentezinde sıklıkla kullanılan, iki yüzey aktifli oksidatif polimerizasyon yöntemi iletken polimer sentezinde büyük önem taşımaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip nanoyapılar, gaz sensörlerinde gaz molekülleriyle daha fazla temas sağlayarak sensör duyarlılığını artırmaktadır. Bunun yanında düzenli morfoloji; elektriksel iletkenlik, termal kararlılık ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesine de katkı sunmaktadır (Bora vd., 2012).

Bu yöntemin başlıca avantajları arında; kontrollü parçacık boyutu, yüksek yüzey alanı, düşük sıcaklıkta sentez imkânı, yüksek kolloidal stabilite, yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi nanolif ve nanotüp morfolojisi oluşturma, çevreci su bazlı sistem kullanımı sayılmaktadır.

Ayrıca yüzey aktif madde oranı, pH, sıcaklık, oksitleyici/monomer oranı ve reaksiyon süresi

gibi parametreler polimer özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Özellikle fazla yüzey aktif madde kullanımı polimer içerisinde safsızlık oluşumuna neden olabilirken, yetersiz yüzey aktif madde miktarı ise kararsız emülsiyon oluşumuna yol açabilmektedir (Yamak, 2012).

3.3. PEDOT/PANI Optimizasyonu

İletken polimerlerde optimizasyon; malzemenin elektriksel iletkenliği, gaz algılama performansı, mekanik dayanıklılığı ve kararlılık gibi özelliklerini en üst seviyeye çıkarmak amacıyla yapılır. PEDOT ve PANI kompozitlerinde optimizasyon süreci; kullanılan sentez yöntemi, malzemelerin bileşen oranı, dopant türü, polimerizasyon süresi ve sıcaklık gibi değişkenlerin kontrol edilmesine dayanmaktadır.

PANI kolay sentezlenmesi, uygun maliyeti ve gaz moleküllerine karşı yüksek duyarlılığa sahip olması açısından öne çıkarken, PEDOT yüksek elektriksel iletkenliği, çevresel kararlılığı ve düzgün film oluşturmaya nedeniyle tercih edilmektedir. Bu iki polimerin belirli oranlarda bir araya getirilmesiyle elde edilen kompozitler, tek başına kullanılan polimerlere göre daha yüksek gaz sensör performansı gösterebilmektedir (Skotheim ve Reynolds, 2007).

PEDOT/PANI kompozitlerde ideal bileşim, hedeflenen uygulamaya bağlı olarak değişmektedir. Gaz sensörü uygulamalarında genel olarak yüksek yüzey alanı, uygun gözenek yapısı ve etkin yük taşıma mekanizması istenmektedir. Bu nedenle kompozitin morfolojik ve elektriksel özellikleri detaylı olarak incelenerek en uygun sentez koşulları incelenmektedir (Bhadra vd., 2009).

3.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen iletken polimerlerin yapısal, kimyasal, morfolojik ve yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi için çeşitli karakterizasyon tekniklerine baş vurulur. Bu yöntemler, malzemenin gaz sensörü performansını etkileyen temel özelliklerin anlaşılmasında yararlı olmaktadır. PEDOT/PANI kompozitlerinin karakterizasyonunda sıklıkla zeta potansiyeli, FTIR, SEM ve EDX analizleri kullanılmaktadır.

3.4.1. Zeta Potansiyeli (Zeta Potential)

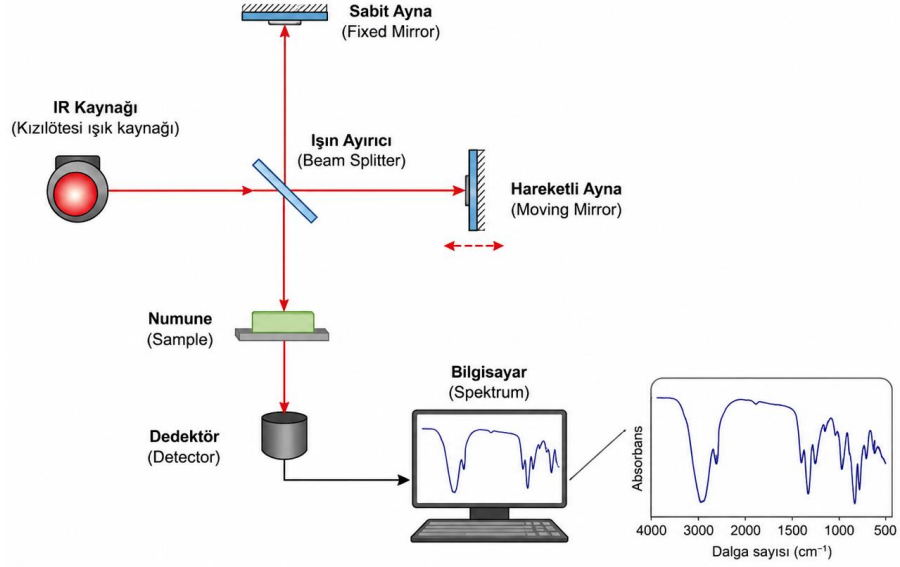
Zeta potansiyeli, dispersiyon ortamındaki parçacıkların yüzeye yakın kesme düzlemindeki elektriksel potansiyeli ifade etmektedir (Stefaniak, 2017). Bu kriter, dispersiyon içerisindeki yüklü parçacıkların arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimlerin büyüklüğü hakkında bilgi vermektedir (Chirayil vd., 2017). İletken polimerlerde zeta potansiyeli, parçacıkların yüzey yük yoğunluğunu ve dispersiyon kararlılığını ifade etmek için kullanılır.

Yüksek mutlak zeta potansiyeli değerleri, parçacıklar arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına bağlı olarak daha kararlı bir dispersiyon yapısına işaret eder. Düşük değerler ise parçacıkların topaklanma(aglomerasyon) eğiliminin arttığını göstermektedir (Ateş vd., 2018). Bu nedenle zeta potansiyeli, elektrostatik kararlılığın belirlenmesinde temel parametrelerden biri olarak görülmektedir (Titus vd., 2019). Ortamın pH seviyesi ve iyonik gücü, katkılama(doping) seviyesi, polimer zincirlerinin protonlanma derecesi gibi faktörler; PEDOT, PANI ve bunların kompozitlerinde görülen zeta potansiyelini etkilemektedir. Özellikle PANI'nin protonlanması ve PEDOT'un karşı iyon etkileşimi, yüzey yükünün değişmesine neden olmakta ve zeta potansiyeli değerlerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle zeta potansiyeli ölçümleri, iletken polimerlerin dispersiyon kararlılığının, yüzey özelliklerinin ve sensör uygulamalarındaki performanslarının değerlendirilmesinde büyük önem taşımaktadır (Chirayil vd., 2017; Ateş vd., 2018).

3.4.2. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) yönteminde, malzemelerin moleküler yapıları belirlenirken, fonksiyonel grupların tanımlanması ve kimyasal bağların karakterizasyonu yapılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bu analiz yönteminin temel prensibi, moleküllerin belirli dalga boylarındaki kızılötesi ışını absorbe etmesi ve bunun sonucunda meydana gelen titreşim hareketlerinin ölçülmesine dayanmaktadır. Her kimyasal bağ kendine özgü titreşim frekanslarına sahip olduğundan, elde edilen spektrumlar numunenin kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları güvenilir şekilde belirlenebilmektedir (Coates, 2000; Trchová ve Stejskal, 2011).

İletken polimerlerin karakterizasyonunda FTIR analizi sıklıkla kullanılır. Bu yöntem sayesinde polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiği doğrulanırken, monomerden polimere dönüşüm sırasında meydana gelen kimyasal bağ değişimleri izlenebilmektedir. Ayrıca katkılama (doping) işleminin polimer zinciri üzerindeki etkileri değerlendirilebilmektedir. Özellikle PEDOT, PANI ve PEDOT/PANI kompozitlerinde C=C, C-N, C-S ve C-O-C bağlarına ait karakteristik absorpsiyon bantlarının incelenmesi, polimer zincir yapısının doğrulanması ve sentez sonrası meydana gelen yapısal değişimlerin değerlendirilmesinde önemli bilgiler sunmaktadır (Trchová ve Stejskal, 2011; Ateş vd., 2018). FTIR spektroskopisi şematik diyagramı Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. FTIR spektroskopisi şematik diyagramı.

3.4.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

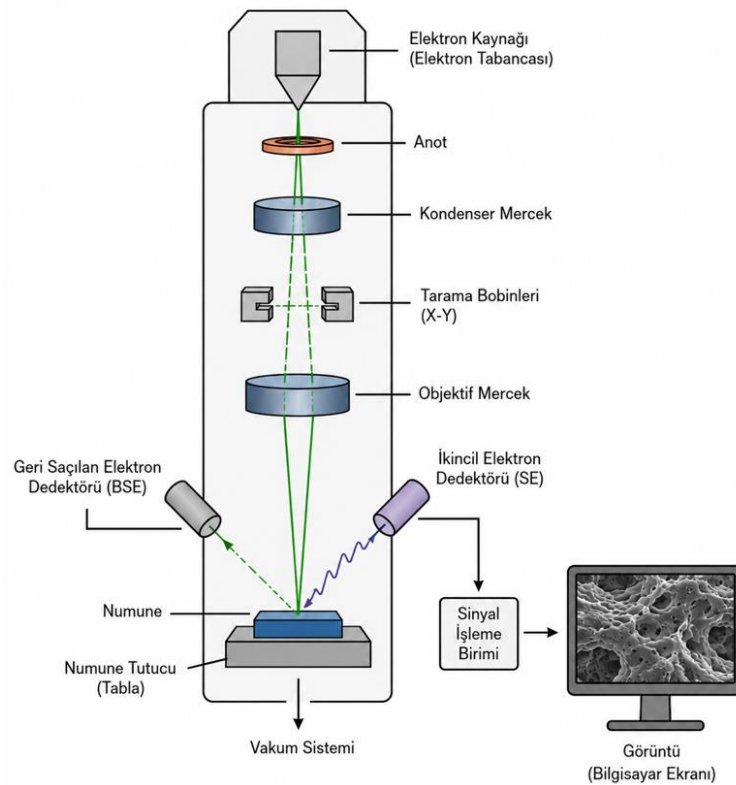
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzey morfolojisini, mikroyapısını ve topografik özelliklerini yüksek çözünürlükte incelemek için kullanılan elektron mikroskobu tekniklerinden biridir. Optik mikroskoplardan farklı olarak görüntü oluşturmak için görünür ışık yerine yüksek enerjili elektron demeti kullanılır. Elektronların dalga boyunun görünür ışığa göre çok daha kısa olması, SEM'in nanometre boyutunda ölçüm yapmasını sağlamaktadır (Goldstein vd., 2018).

SEM analizinde elektron tabancasından yayılan elektronlar, elektromanyetik mercekler yardımıyla numune yüzeyine odaklanırlar. Elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucunda ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar ve karakteristik X-ışınları gibi sinyaller oluşur. Bu sinyaller dedektörler tarafından algılanarak bilgisayar ortamında analiz edilir. Bu sayede numunenin yüzey morfolojisini gösteren yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmektedir (Reimer, 1998).

Bu yöntem geniş alan derinliğine sahip olması gibi önemli bir avantaja sahiptir. Böylece numune yüzeyinin üç boyutlu görünümüne yakın bir şekilde değerlendirilebilmesi, parçacıkların şekli, büyüklüğü, dağılımı, gözeneklilik durumu, yüzey homojenliği gibi morfolojik özellikler ayrıntılı olarak incelenebilmektedir. Bu sebeple SEM yöntemi; nanomalzemeler, seramikler, polimerler, biyomalzemeler ve kompozit sistemlerin karakterizasyonunda yaygın olarak tercih edilmektedir (Goldstein vd., 2018).

SEM analizleri çoğu zaman Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ile birlikte gerçekleştirilmektedir (Newbury ve Ritchie, 2013). Ayrıca geleneksel SEM sistemlerine kıyasla Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), alan emisyonlu elektron kaynağı sayesinde daha küçük çaplı ve daha kararlı bir elektron demeti oluşturabilmektedir. Bunun sonucunda daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmekte ve özellikle nanometre boyutundaki yapıların yüzey ayrıntıları daha hassas biçimde incelenebilmektedir. Bu nedenle FESEM, nanopartiküller ve nanokompozit malzemelerin karakterizasyonunda sıklıkla tercih edilmektedir (Goldstein vd., 2018).

İletken polimerlerin karakterizasyonunda SEM önemli bir analiz yöntemidir. Özellikle PEDOT, PANI ve PEDOT/PANI kompozitlerinde sentez sonrasında oluşan yüzey morfolojisinin değerlendirilmesi, polimer zincirlerinin düzenlenme biçiminin incelenmesi, parçacık dağılımının belirlenmesi ve kompozit yapının homojenliğinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. (Goldstein vd., 2018; Newbury ve Ritchie, 2013). Şekil 3.2.'de SEM cihazının genel yapısı verilmiştir.



Şekil 3.2. SEM cihazı şematik diyagramı.

3.4.4. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), malzemelerin elementel bileşimini belirlemek amacıyla kullanılan ve çoğunlukla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile birlikte çalışan önemli bir mikroanaliz yöntemidir. Numune yüzeyine düşürülen elektron demetinin atomu uyarması sonucu oluşan karakteristik X-ışınları dedektörler tarafından algılanır. Algılanan bu X-ışınlarının enerji değerleri analiz edilerek numunede bulunan elementler belirlenir. EDX tekniği kullanılarak, malzemelerin kimyasal bileşiminin hızlı ve güvenilir şekilde ortaya konulmasına sağlanır (Newbury ve Ritchie, 2013).

EDX analizinde elde edilen spektrumda yatay eksen X-ışını enerjisini (keV), dikey eksen ise dedektöre ulaşan foton sayısını göstermektedir. Ayrıca spektrumda oluşan her pik değeri belirli bir elementi temsil etmektedir. Piklerin şiddeti ise ilgili elementin numunedeki göreceli miktarı hakkında bilgi vermektedir. Bununla birlikte EDX yöntemi yalnızca elementlerin varlığını değil, uygun kalibrasyon ve düzeltme yöntemleri kullanıldığında yarı kantitatif veya kantitatif element analizlerinin gerçekleştirilmesine de imkân sağlamaktadır. EDX tekniğinin en önemli avantajlarından biri, numunenin morfolojik yapısını gösteren SEM görüntüleri ile element analizinin aynı sistem üzerinde gerçekleştirilebilmesidir. Bu sayede yalnızca elementlerin varlığı değil, aynı zamanda yüzey üzerindeki dağılımları da haritalandırılabilir (Newbury ve Ritchie, 2013).

İletken polimerler ve nanokompozitler açısından değerlendirildiğinde ise malzemelerin karakterizasyonunda EDX analizi önemli bilgiler sağlamaktadır. Özellikle nanokompozitlerde karbon, oksijen, azot ve kükürt gibi temel elementlerin varlığı incelenebilmektedir. Ayrıca katkılama işleminde kullanılan elementlerin yapıya başarıyla dâhil olup olmadığı da izlenebilmektedir (Scimeca vd., 2018).

3.5. Gaz Sensör Ölçüm Yöntemleri

Gaz sensörlerinin performansının değerlendirilmesi için ortamdaki gaz varlığı karşısında sensörün elektriksel davranışının incelenmesi gerekmektedir. İletken polimer tabanlı gaz sensörlerinde en yaygın kullanılan yöntem kemirezistif (chemiresistive) yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemde sensör direncinde meydana gelen değişim ölçülmektedir. Sensör aktif yüzeyi, gaz molekülleri ile etkileşime girdiğinde elektriksel iletkenliği değişmekte ve bu değişim direnç veya iletkenlik cinsinden kaydedilmektedir. Ölçüm sistemi genellikle gaz akış ünitesi, sensör odası, güç kaynağı, veri toplama sistemi ve direnç ölçüm cihazından oluşmaktadır (Bai ve Shi, 2007). Gaz sensör ölçümlerinde önce sensör belirli sıcaklık ve bağıl

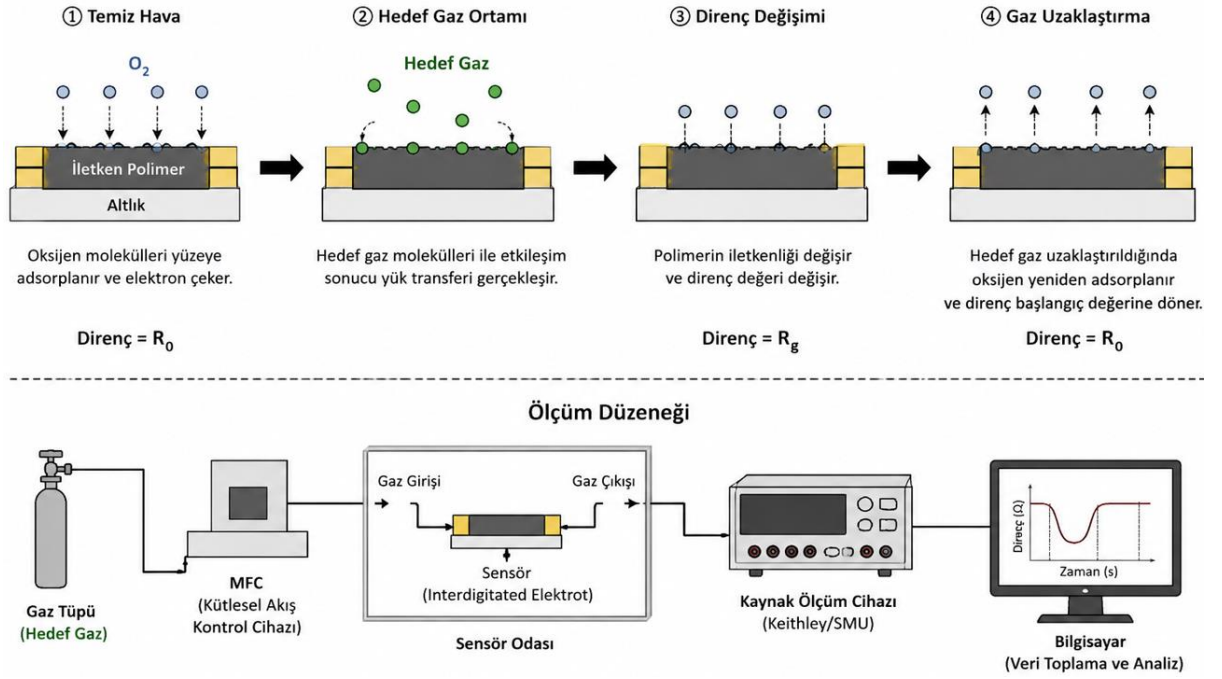
nem koşullarında kararlı hâle getirilir. Daha sonra belirli konsantrasyondaki hedef gaz sensör odasına kontrollü debi ile gönderilir ve sensörün elektriksel cevabı kaydedilir. Gaz akışı kesildikten sonra sensör, ortama hava gönderilerek sensörün başlangıç değerine dönmesi sağlanır. Böylece sensörün gaza verdiği cevap ile gaz ortamından uzaklaştırıldıktan sonraki davranışı ayrıntılı olarak değerlendirilebilmektedir (Jian vd., 2020).

Kemirezistif gaz sensörleri incelenirken çeşitli parametreler kullanılır. Bunlara örnek olarak sensör cevabı, duyarlılık (sensitivity), seçicilik, tekrar edilebilirlik, kararlılık ve algılama limiti verilebilir. Sensörün cevabı, ortamda gaz olmadığında ölçülen direnç (R_0) ile gaz ortamındaki direnç (R_g) kullanılarak hesaplanır. p-tipi iletken polimerlerde indirgen gazların etkisiyle direnç artışı, yükseltgen gazların etkisiyle ise direnç azalması gözlenebilmektedir. Bu davranış polimer zincirindeki yük taşıyıcı yoğunluğunun gaz molekülleri ile gerçekleşen yük transferi sonucunda değişmesinden kaynaklanmaktadır (Bai ve Shi, 2007). Gaz algılama tekniklerinde asıl gözlenen, gaz moleküllerinin sensör yüzeyine tutunması, yüzeyde gerçekleşen yük transferi ve buna bağlı olarak yük taşıyıcı hareketliliğinin değişmesi olmaktadır. Özellikle iletken polimerlerde gaz molekülleri ile polimer zincirleri arasında meydana gelen elektron alışverişi, sensörün elektriksel direncini doğrudan etkiler. Ayrıca sensörün farklı gaz türlerine karşı farklı cevaplar vermesi seçiciliğini, aynı koşullarda benzer sonuçlar üretmesi ise tekrarlanabilirliğini göstermektedir (Jian vd., 2020).

PEDOT, PANI ve bu iki polimerlerden oluşan kompozit yapılarla üretilen gaz sensörleri, oda sıcaklığına yakın koşullarda çalışabilmeleri, düşük güç tüketimleri ve birçok uçucu organik bileşik ile toksik gazlara karşı yüksek duyarlılık göstermeleri nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Bu sensörlerde ölçüm sırasında amonyak (NH_3), azot dioksit (NO_2), hidrojen sülfür (H_2S), etanol ve asetonan kaynaklanan direnç değişimleri izlenerek sensör performansı değerlendirilmektedir. Ayrıca farklı katkılama yöntemleri ve kompozit yapılar kullanılarak sensör özellikleri iyileştirilmektedir. Bu nedenle iletken polimer esaslı hibrit yapılar, çevresel izleme, sağlık uygulamaları ve endüstriyel gaz algılama sistemleri için gelecek vadeden sensörler arasında gösterilmektedir (Bai ve Shi, 2007; Jian vd., 2020).

Genel olarak iletken polimer tabanlı gaz sensörleri; oda sıcaklığında çalışabilmeleri, düşük enerji tüketimleri, kolay üretilibilmeleri ve esnek altlıklar üzerine uygulanabilmeleri nedeniyle çevresel izleme, gıda güvenliği, sağlık teknolojileri ve endüstriyel proses kontrolü gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Nanokompozit yapıların geliştirilmesi ve yeni katkılama yöntemlerinin uygulanmasıyla bu sensörlerin seçicilik ve algılama limitlerinin daha da

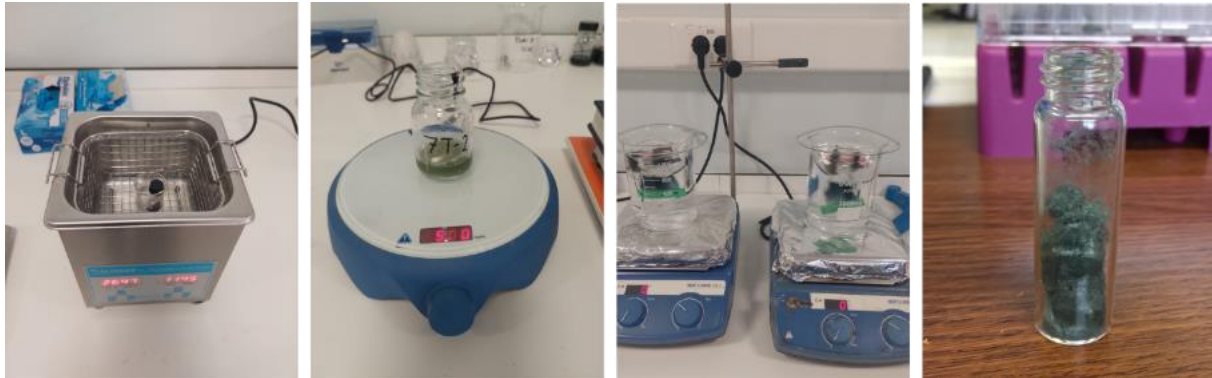
iyileştirilebileceği öngörülmektedir (Dong vd., 2025). Şekil 3.3.'de Kemirezistif gaz sensörlerinin çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.3. Kemirezistif gaz sensörlerinin çalışma prensibi.

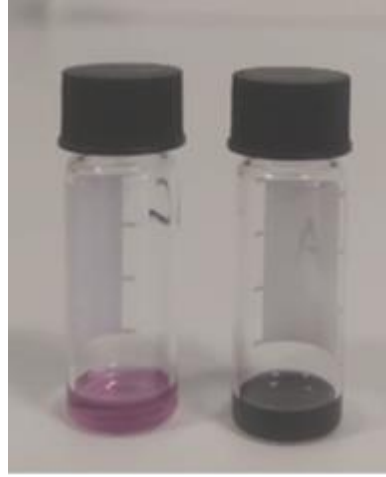
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

PEDOT nanopartikülleri (NP'ler), iki yüzey aktif madde (sürfaktan) içeren oksidatif emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlendi. Sentez süreci Şekil 4.1.'de şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre soldan sağa ilk olarak organik faz, EDOT ve DBSA'nın kloroform içinde çözünmesi ve karışımın ultrasonik karıştırıcı ile homojenleştirilmesi yoluyla gerçekleştirildi. Sulu faz ise, PSS-ko-MA'nın deiyonize su içinde çözünmesi ile elde edildi ve manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında hazırlandı. Kararlı bir emülsiyon oluşturmak için, manyetik karıştırma altında organik faz sulu faza oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Ardından, başlatıcı olarak bir FeCl_3 çözeltisi yavaşça ilave edildi ve oksidatif polimerizasyon oda sıcaklığında 12 saat boyunca gerçekleştirildi. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra, ürün bir selüloz membran (MWCO: 12–14 kDa) kullanılarak 24 saat boyunca deiyonize su ile diyalize edildi. Bu işlem, kalıntı monomer, oksidan ve düşük moleküler ağırlıklı safsızlıkları gidermek amacıyla gerçekleştirildi. Diyalize edilmiş PEDOT NP süspansiyonunun konsantrasyonunu belirlemek için alıkoyulan numuneler liyofilize edildi.



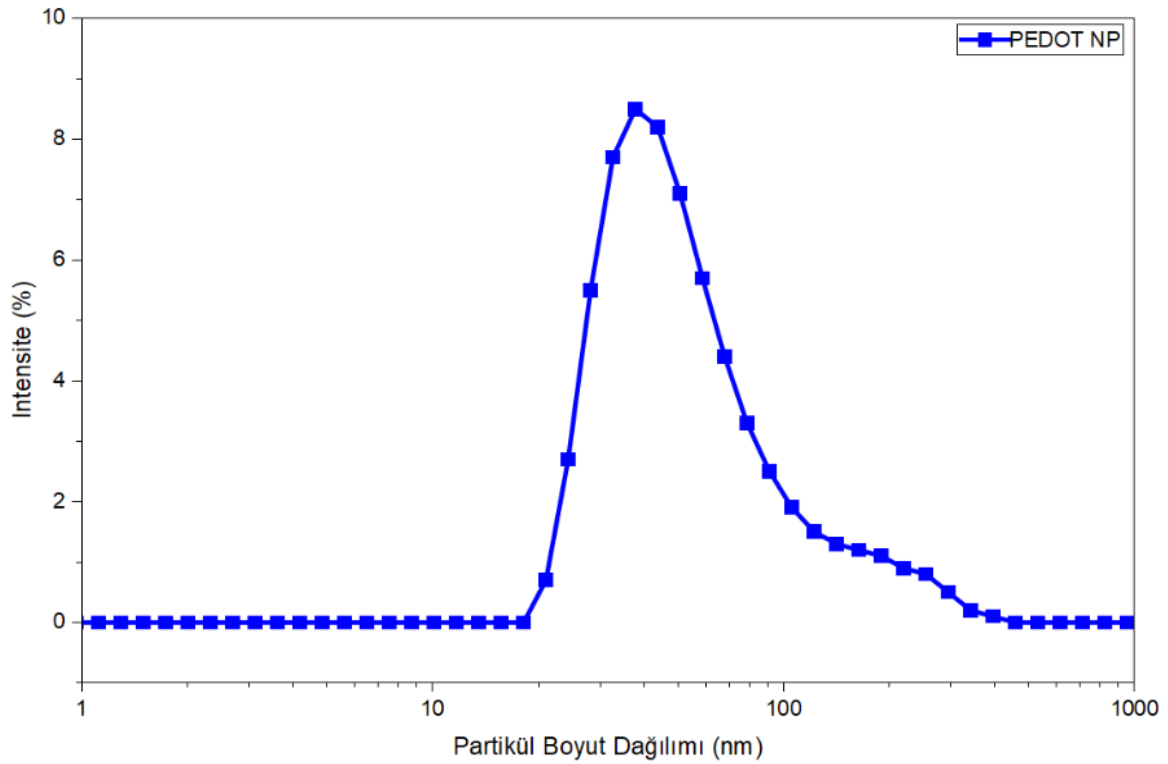
Şekil 4.1. Adım adım sentez aşamaları (soldan sağa; ultrasonik karıştırma; manyetik karıştırma; diyaliz işlemi; liyofilizasyon).

Nanomalzemelerin en belirgin fiziksel özellikleri renk değişimleri ile gözlemlenebilir olmasıdır. Koyu renk oluşumu PEDOT NP'leri için istenen ve beklenen bir durumdur. Şekil 4.2.'de bu değişim net bir şekilde görülmekte olup, bu renk değişimi PEDOT oluşumunun görsel bir göstergesi olarak yorumlandı.



Şekil 4.2. Organik fazın karıştırma işleminden önceki (pembe renk) ve sonraki (siyah renk) fiziksel görünüşleri.

PEDOT nanopartiküllerinin ortalama hidrodinamik çapı ve polidispersite indeksi (PDI), Dinamik Işık Saçılımı (DLS) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.3.'te hazırlanan NP'lerin ortalama boyutu ~ 75 nm ve polidispersite indeksi (PDI) 0,315 sonucu elde edilerek verilmiştir. PDI, süspansiyondaki partiküllerin boyut heterojenliğini ifade eder ve standart sapmanın karesinin NP'lerin ortalama boyutuna bölünmesiyle hesaplanır (Gökmen vd., 2020). Daha polidispers bir süspansiyon genellikle $PDI > 0,5$ değerine sahipken, monodispers bir süspansiyonun PDI değeri 0'a yakındır.



Şekil 4.3. PEDOT NP'lerine ait partikül boyut dağılımı. (PDI: 0,315 ve ~ 75 nm partikül boyut).

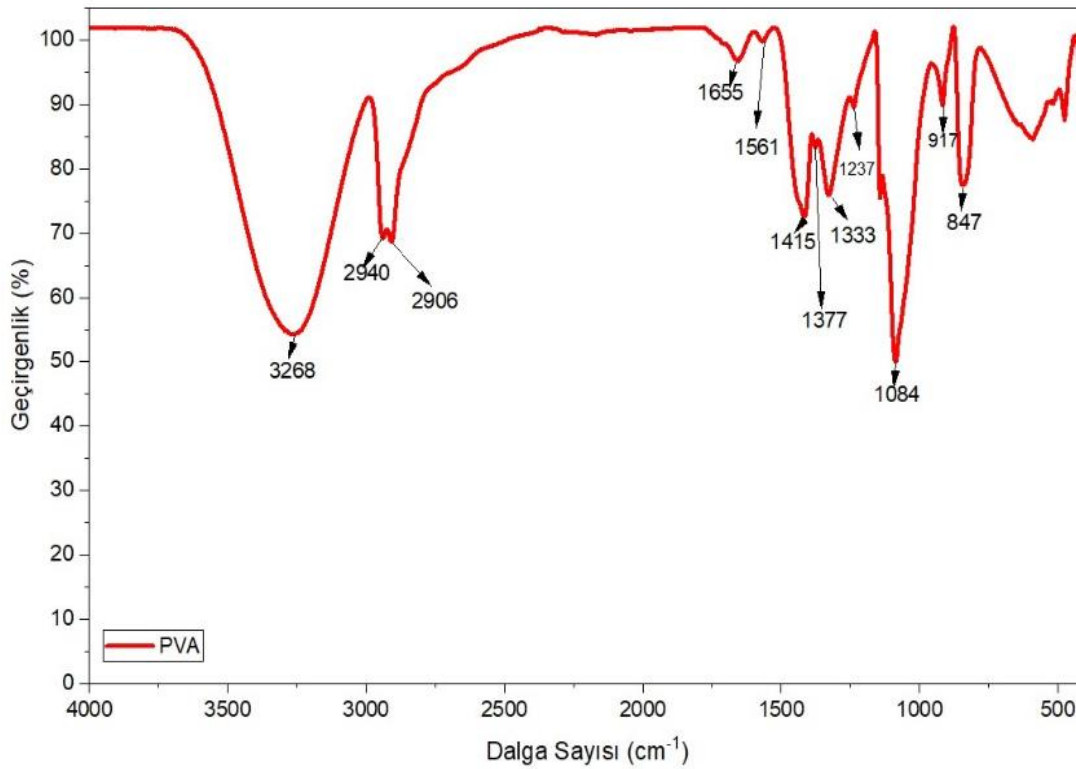
Zeta potansiyel analizi, önceki çalışmalarda, NP'lerin anyonik yüzey aktif maddelerle hazırlanan NP'lerde beklendiği gibi $-38,8 \pm 19,8$ mV yüküne sahip olduğu bilinmektedir (Gökmen vd., 2020). NP'lerin negatif yükü, NP'lerin kolloidal stabilitesini sağlar. Kolloidal stabiliteyi değerlendirmek amacıyla zeta potansiyeli de Dinamik Işık Saçılımı (DLS) tekniği kullanılarak ölçülmüştür.

Tez çalışmasında kullanılan PANI ticari olarak temin edilmiştir. PEDOT ile karışım oranları %PEDOT:PANI ; 50:50; 30:70; ve 70:30 olacak şekilde ayarlanmıştır. Örnekler film kabiliyeti %10'luk PVA ile sağlanmıştır. 10 mL deiyonize su içinde 136 mg PANI 5 dk süresince ultrasonik banyoda karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışıma 27 µL 0.05M H₂SO₄ çözeltisi damlatılmıştır. Karışım 80 °C'de 1 saat manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır. %50:50 PEDOT:PANI karışımı için 10 mL PEDOT + 1 mL PANI çözeltisi; %30:70 PEDOT:PANI için 10 mL PEDOT + 2.6 mL PANI çözeltisi; %70:30 PEDOT:PANI için 10 mL PEDOT + 0.5 mL PANI çözeltisi kullanılmıştır. Her bir karışıma 30 mL DMSO ilave edilmiştir. Böylece, PEDOT sentezi esnasında ortamda bulunan PSS, DMSO ile ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Elde edilen son ürün, etanol: DI su karışımı ile yıkanmış ve oda koşullarında kurutulmuştur.

PEDOT, PANI ve tüm kompozit filmlerin kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları, 400–4000 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 32 tarama birikimi ile bir ATR-FTIR spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Kompozit filmlerin yüzey morfolojisi, 1000X ve 5000X büyütme oranlarında bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gözlemlenmiştir; element bileşimi ise eşzamanlı olarak gerçekleştirilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. PEDOT NP'ler de SEM görüntülerinde gözlemlendiği gibi küresel morfoloji sergilemiştir. SEM karakterizasyonu, dinamik ışık saçılımı ile elde edilen NP boyut dağılımını da doğrulamaktadır. FTIR spektrumu, PEDOT'un varlığını ve NP'lerin, DBSA'nın ve PSS-co-MA'nın hazırlanmasında kullanılan anyonik yüzey aktif maddelerin önemli katkısını, beklendiği gibi doğrulamaktadır.

4.1. FTIR Analizi

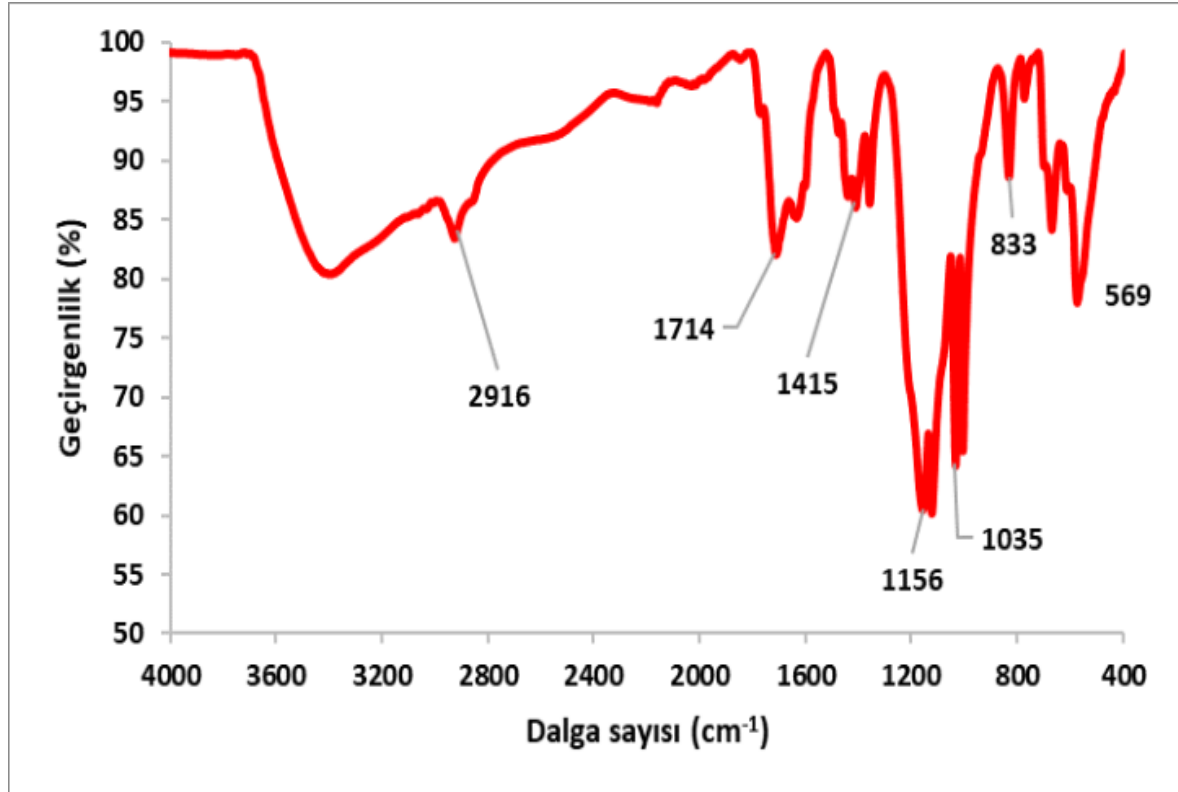
PVA filmine ait FTIR spektrumu Şekil 4.4.'de gösterilmektedir. PEDOT ve PANI filmleri üretilirken matris olarak %10'luk PVA çözeltisi kullanılmıştır. PVA'nın hidroksil grupları (O-H) 3268 cm^{-1} bölgesinde geniş bantlı olarak görülmüştür (Ragab vd., 2026). 2940 cm^{-1} ve 2906 cm^{-1} 'deki bantlar, alkil gruplarının varlığını göstermiştir. 1415 cm^{-1} ve 1333 cm^{-1} bölgelerinde güçlü C-H bükülme pikleri görülmüştür. 1084 cm^{-1} 'deki en yoğun keskin pik, –OH gerilmesine aittir ve PVA omurgasındaki asetil grubunu göstermektedir (Mansur vd., 2008).



Şekil 4.4. PVA filmine ait FTIR spektrumu.

FTIR, NP'lerin kimyasal bileşimini incelemek için kullanıldı. Şekil 4.5.'de PEDOT nanoparçacıklarına ait FTIR spektrumu verilmiştir. 3398 cm^{-1} 'de merkezlenen geniş bir OH pik, PSS-co-MA'nın O–H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. PSS-co-MA'nın ana zincirinden, DBSA'nın dodecil grubundan ve PEDOT'un etilendioksi yan zincirinden kaynaklanan alifatik C–H gerilmesi, 2927 cm^{-1} civarında gözlemlenebilir. Maleik asit C–O emilimi 1710 cm^{-1} 'de belirgindir. PEDOT ve PSS'nin (Sakunpongpitiporn vd., 2019) yanı sıra DBSA'nın (Lambert vd., 1987) tiyofen halkarındaki aromatik C–C gerilme, 1634 ile 1441 cm^{-1} arasında gözlemlenebilir. PEDOT'un tiyofen halkasındaki C–C gerilmesi (Sakunpongpitiporn vd., 2019) 1359 cm^{-1} 'de gözlemlenebilir; maleat tuzunun COO– grubu 1310 – 1440

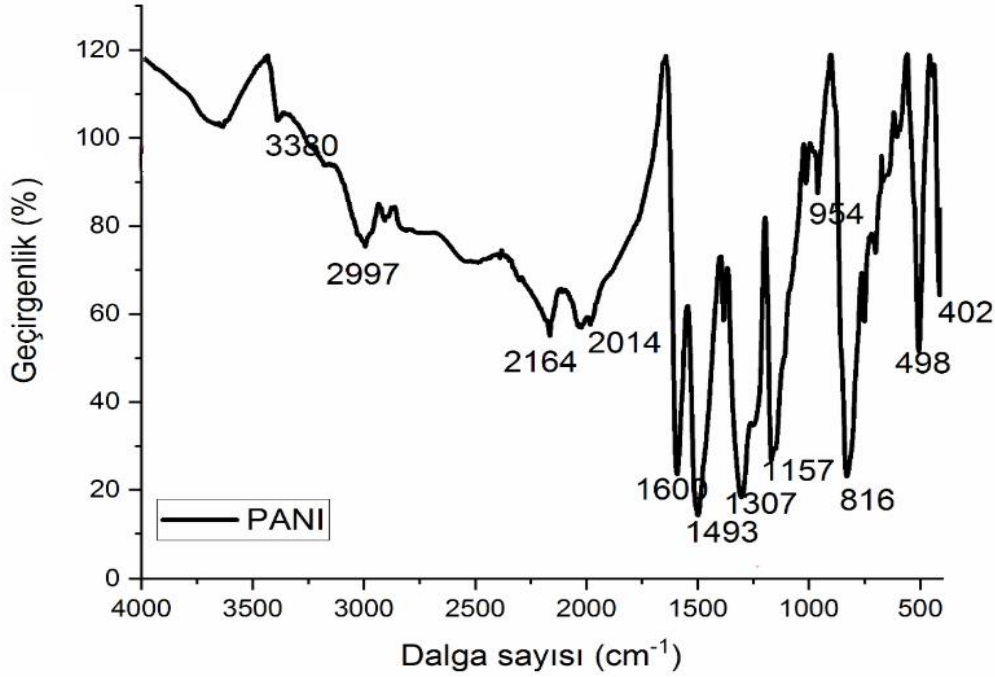
cm^{-1} aralığında emilim gösterir (Lambert vd., 1987) ve muhtemelen diğer birkaç önemli tepe noktasıyla çakışır. PSS (Alemu vd., 2012) ve DBSA'daki S–O'nun simetrik ve antisimetrik gerilme emilimleri ile (Sakunpongpitiporn vd., 2019) eter C–O ve R–C–O gerilme emilimleri 1209 ile 1006 cm^{-1} arasında görülebilir. Son olarak, PEDOT'taki (Sakunpongpitiporn vd., 2019) C–S gerilme pikleri 933, 833 ve 671 cm^{-1} 'de belirgindir ve aromatik halka deformasyonundan kaynaklanan emilim 576 cm^{-1} 'de belirgindir (Huff vd., 2020; Sakunpongpitiporn vd., 2019)



Şekil 4.5. PEDOT nanoparçacıklarına ait FTIR spektrumu.

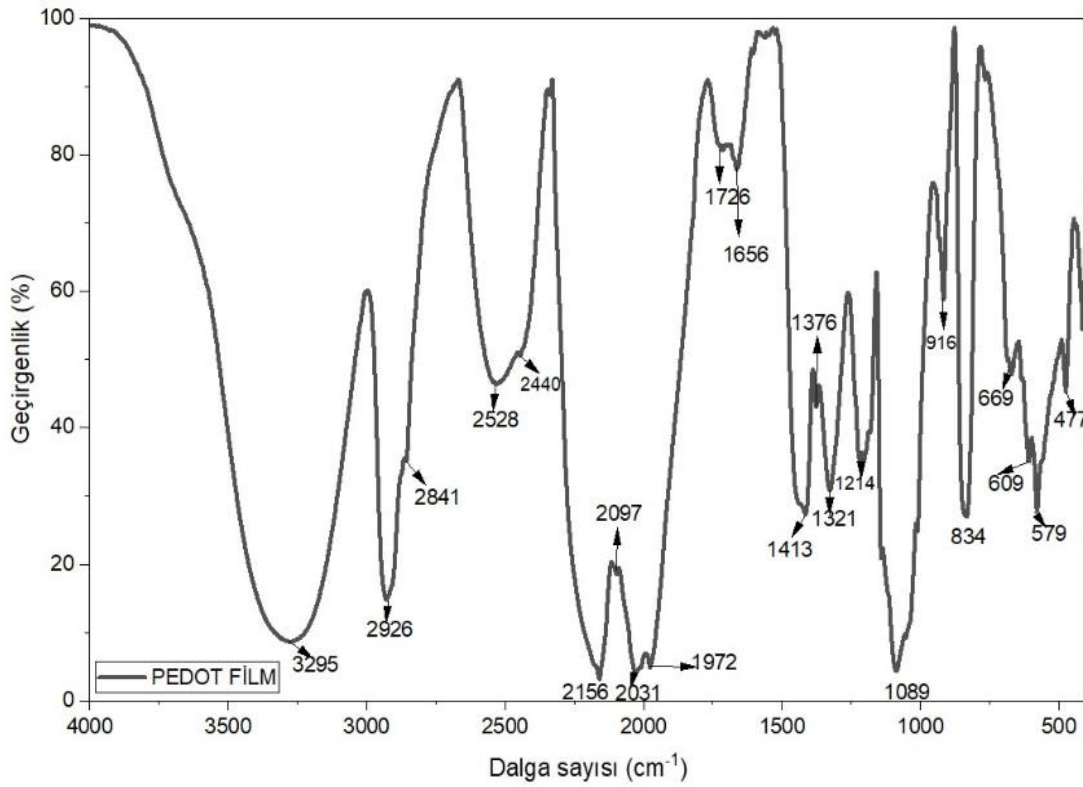
Kompozit filmlerdeki PANI'nin saf halindeki FTIR spektrumu Şekil 4.6.'da verilmiştir. Tüm kompozit numuneler, PANI'nin özelliklerini yansıtan 740–1650 cm^{-1} aralığında güçlü absorpsiyon bantları sergilemiştir. 1, 4 disüstitüe benzen halkasının C–H düzlem dışı bükülme titreşiminin karakteristik tepe noktası 816 cm^{-1} 'de görülmektedir (Trchova ve Stejskal, 2011). PANI'nin FTIR spektrumuna ait, 954 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetli absorpsiyon yoğunluk bandı, benzen halkasının düzlem içi C–H bükülme titreşimine atfedilir. 1157 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin tepe noktası, C–N gerilmesinden kaynaklanan C–C gerilmesine atfedilir. 1307 cm^{-1} 'deki keskin tepe noktası ise alkil zincirindeki burulma C–N titreşimlerine atfedilebilir. 1600 cm^{-1} 'deki yoğun ve keskin tepe noktası, aromatik halkadaki C=C gerilmesine bağlıdır (Singh vd., 2022). 2000–2200 cm^{-1} aralığında alkinlere özgü C≡C titreşimleri gözlemlenmiştir (Anwar

vd., 2022). 3380 ve 3662 cm^{-1} 'deki pikler, benzen halkaları içinde uzanan C-H ve N-H bağlarının valans titreşimleriyle ilgilidir (Trchová ve Stejskal, 2011).



Şekil 4.6. PANI'ye ait FTIR spektrumu.

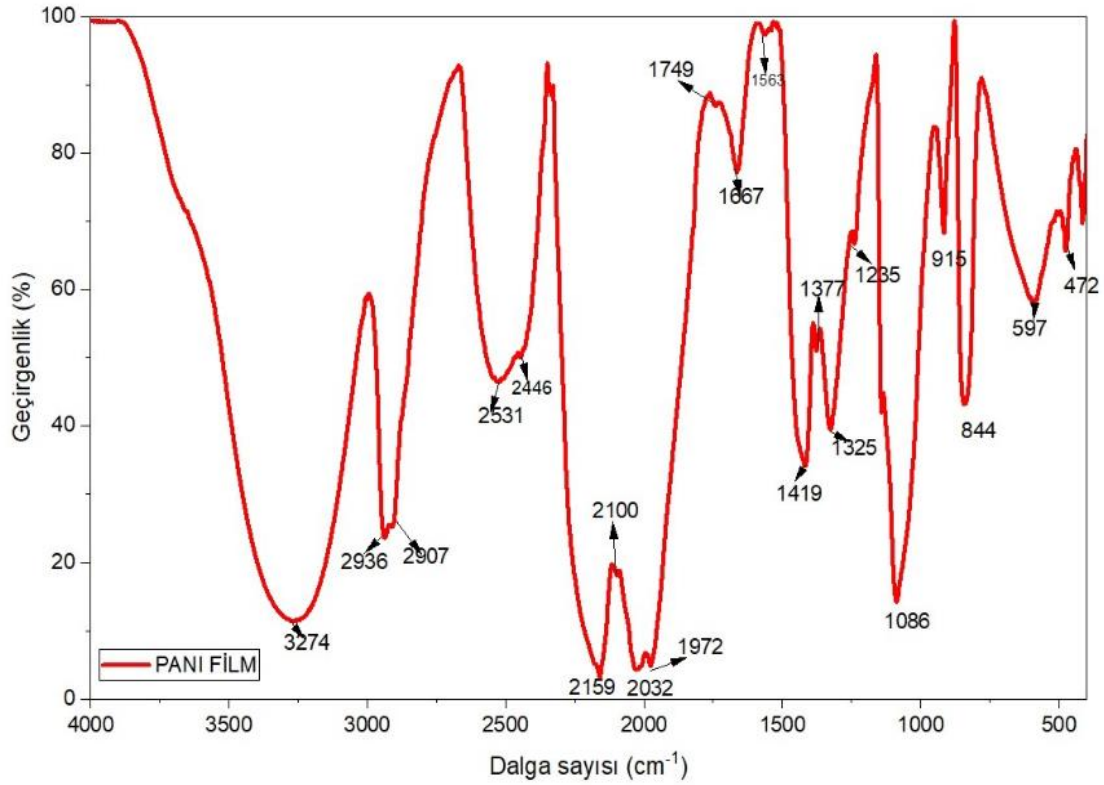
PEDOT-PVA filmine ait FTIR spektrumunu Şekil 4.7.'de verilmektedir. PEDOT Nanoparçacık çözeltisi, PVA tozlarından film elde edilirken çözücü olarak kullanılmıştır. Spektrumda hem PVA ya ait hem de PEDOT Nanoparçacıklarına özgü yapısal bantlar görülmektedir. PEDOT katkılı PVA film spektrumunda görülen, PVA, sırasıyla C-C gerilme, -CO- gerilme, -CH salınım, C=O gerilme ve -OH gerilme hareketlerine atfedilen 834 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} ve 3295 cm^{-1} frekanslarında emilim bantları sergilemiştir (Saadiah vd., 2019; Awada ve Daneault., 2015; Mansur vd., 2008). 1089 ila 1376 cm^{-1} aralığında karbon iskeletinin titreşim hareketinin ortaya çıkmasıyla belirlenen PVA'nın temel özellikleri kompozit filmde açık görülmektedir.



Şekil 4.7. PEDOT-PVA filmine ait FTIR spektrumu.

PVA/PANI polimer matrisi içindeki fonksiyonel grupların, matrise dahil edilen PEDOT nanoçacıklar ile nasıl etkileşime girdiğini incelemek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 4.8. Saf haldeki PANI-PVA polimer matrisine ait FTIR spektrumunu vermektedir. PANI-PVA film numunesinde, 3274 cm^{-1} 'de geniş ve yoğun bir absorpsiyon bandı görülmektedir; bu, hidroksil grubunun varlığını doğrulayan OH gerilme titreşimine atfedilmektedir (Ragab vd., 2026; Mallah vd., 2020). Ayrıca, 3400 ile 3500 cm^{-1} arasındaki geniş ve yoğun bant, PVA'nın O-H grubu ile PANI'nin N-H grubunun gerilmesinden kaynaklanmaktadır ve bu da PVA ile PANI arasında olası bir moleküller arası etkileşimi göstermektedir (Bindya vd., 2026). 2936 cm^{-1} 'deki absorpsiyon, CH_3 gruplarının asimetrik gerilmesine karşılık gelir (Smolin vd., 2017). Ayrıca, saf PVA/PANI, $-\text{COO}$ fonksiyonel grubunun gerilmesiyle ilişkili olarak 1667 cm^{-1} 'de bir tepe noktası sergiler. 1429 cm^{-1} 'deki bant, CH_2 makaslama titreşimleriyle bağlantılıyken, 1325 cm^{-1} 'deki sinyal, eter grubunun gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Karakteristik C-O gerilme titreşimi 1100 cm^{-1} civarında görülür (Ahmad vd., 2025), ve 1086 cm^{-1} 'de tespit edilen tepe noktası, asimetrik C-C gerilme modlarından kaynaklanmaktadır (Smolin vd., 2017). 844 cm^{-1} 'deki bir diğer dikkat çekici tepe noktası, CH_2 gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Bu, PVA/PANI'nin yan zincirindeki CH_2 birimlerinin nanopartiküller ile koordinasyon

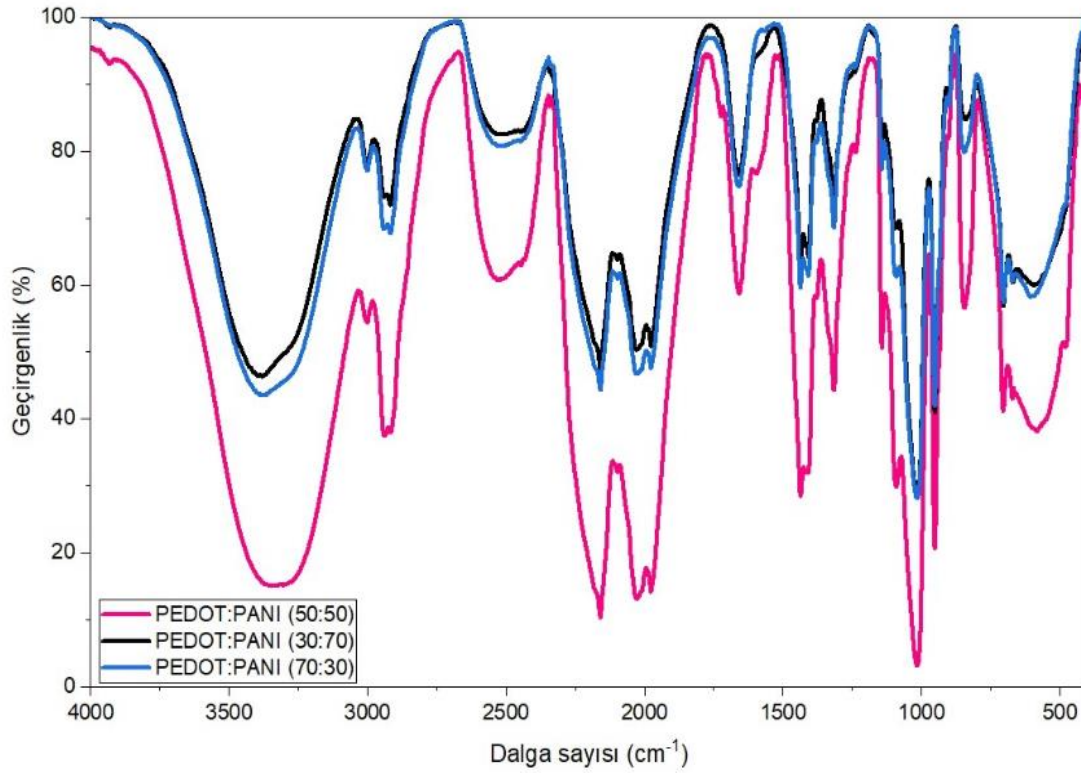
oluşturabileceğini ima etmektedir. Zaten karşılaştırmalı spektrum grafiğinde de (Şekil 4.9.) 844 cm^{-1} 'in moleküller arası etkileşim arttıkça azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. PANI-PVA filmine ait FTIR spektrumu.

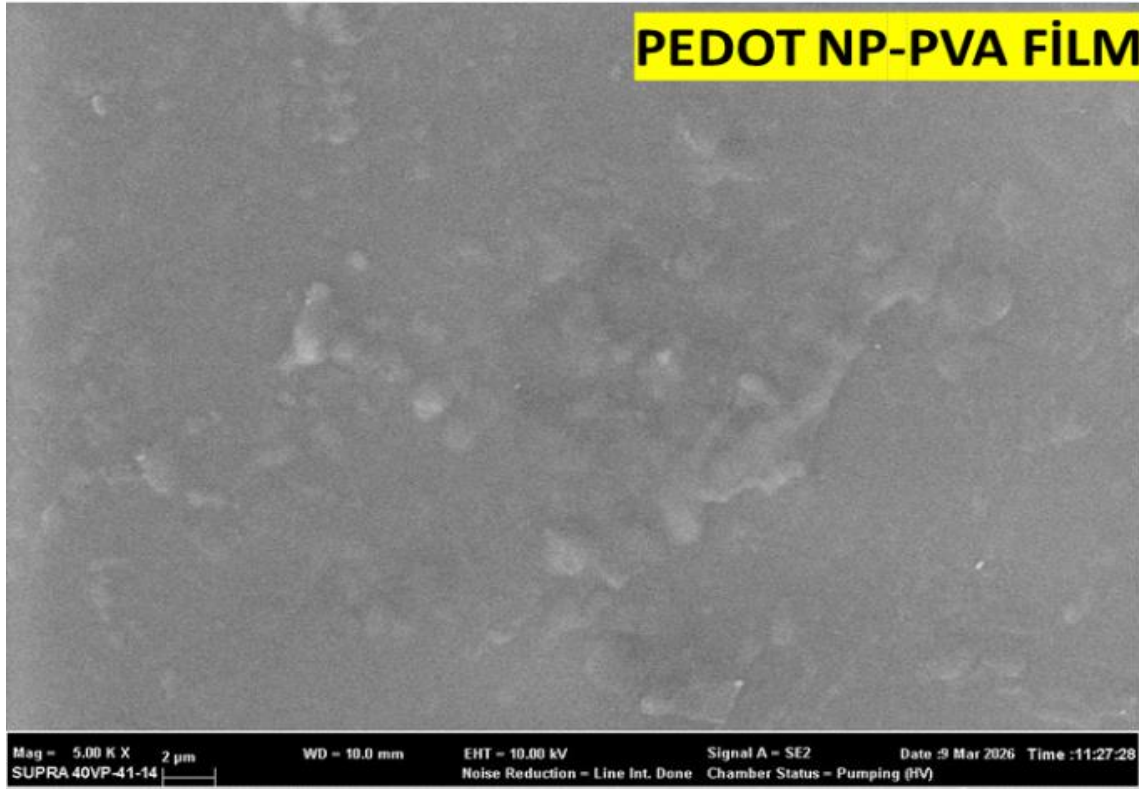
Farklı oranlardaki PEDOT:PANI karışımının PVA film matrisinde dağıtılması ile elde edilen 3 farklı filme ait FTIR spektrumu Şekil 4.9.'da verilmiştir. Buna göre kütlece %50-%50 oranı ile karıştırılan film pembe renk, %30 PEDOT -%70 PANI oranına sahip film siyah renk ve %70 PEDOT ve %30 PANI oranına sahip son film mavi renkle gösterilmiştir. Karşılaştırma için üç filmde tek bir grafikte sunulmuştur. Bu grafiğe göre hem PEDOT'ın hem de PANI'nin kendine ait özellikleri en iyi sergilediği film %50-%50 karışımla elde edilen pembe renkle gösterilen PEDOT:PANI (50:50) karışımıdır. En yüksek geçirgenlik yoğunluğuna sahip olması bunun en önemli kanıtıdır. Diğer iki filmde ise bantlar kaymış veya kaybolmuştur. Bu farklılıklar özellikle 1800 cm^{-1} ile 1400 cm^{-1} arasında ve 600 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında belirgindir. 3400 cm^{-1} 'deki -OH pik değeri, yüksek PANI ve PEDOT oranlarında belirgin şekilde azalmıştır. Bu durum, poli(vinil alkol)ün OH grupları ile PEDOT yüzeyi arasında daha fazla moleküller arası etkileşim olduğunu göstermektedir (Erden vd., 2017). FTIR spektrumları, PANI, PEDOT ve PANI-PEDOT karışımlarında bulunan fonksiyonel grupları ortaya koymaktadır. PEDOT'un kinon yapısından kaynaklanan 1439 cm^{-1} 'de belirgin bir bant gözlemlenmektedir. Bandın 1419 cm^{-1} 'den 1439 cm^{-1} 'e kayması, kimyasal etkileşimlerin varlığına atfedilmektedir. 1596 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandı, PEDOT'taki tiyofen

halkasının C–C gerilme titreşimlerine atfedilir. %50:%50 oranında karıştırılan PEDOT:PANI diğerlerinden farklı olarak net bir şekilde gözlemlenmiştir. Ek olarak, tiyofen halkasındaki C–O–C ve C–S gerilmesine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon bantları sırasıyla 1090 cm^{-1} ve 647 cm^{-1} 'de gözlemlenir. Buna karşılık, PANI'nin FTIR spektrumunda, C=N aromatik gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1667 cm^{-1} ile 1563 cm^{-1} arasında karakteristik pikler görülürken, 1235 cm^{-1} 'deki pik ise benzenoid ve kinoidal yapıların C–N gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. Sonuçlar literatür ile uyumludur (Singh vd., 2013; El-Sawy vd., 2010; Kuanova vd., 2017). PANI-PEDOT hibritlerinde, her iki polimerin karakteristik bantları mevcuttur ve bunların göreceli yoğunlukları, bileşenler arasında sinerjik bir etkileşime işaret etmektedir. Bazı bantların üst üste binmesi ve hafif kayması, hibrit kompozit oluşumundan kaynaklanan moleküller arası etkileşimlere veya elektronik yapıda meydana gelen değişikliklere atfedilebilir (Rangel vd., 2025).



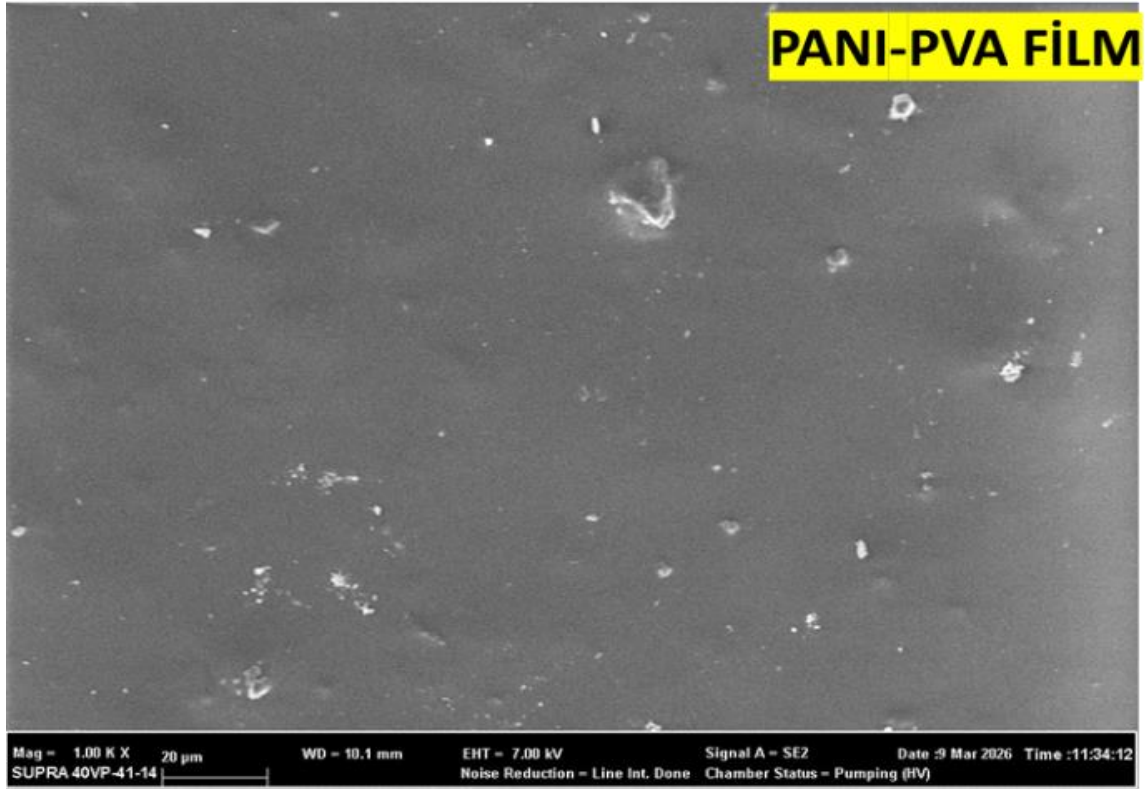
Şekil 4.9. Farklı oranlarda sentezlenmiş PEDOT-PANI-PVA filmlerine ait FTIR spektrumları.

4.2. SEM Analizi



Şekil 4.10. PEDOT-PVA filmine ait SEM görüntüsü (5000 x).

Çözelti halindeki PEDOT NP'leri, PVA ile film oluşturmak üzere birlikte karıştırılmıştır. 90 x 15 mm cam petri kaplarına kalınlıkları aynı olacak şekilde, eşit hacimlerde dökülmüştür. Elde edilen filmlerin SEM görüntüleri incelenmiştir. 5000 x büyültmede alınan PEDOT-PVA filmine ait SEM görüntüsü Şekil 4.10.'da verilmiştir. Buna göre, PVA ile etkileşimi FTIR ile kanıtlanmış filmlerde, küresel halde sentezlenmiş, boyutları yaklaşık 75 nm civarında PEDOT NP'leri belirgin biçimde görülmektedir. PVA matrisinin esnek yapısı sebebi ile, SEM görüntülerinde daha yüksek büyültme ve daha yüksek voltaj uygulanamamıştır. Filmlerin incelenen bölgeleri anlık şarjlanmış ve bölgesel yanıklar oluşturmuştur. En net görüntü daha düşük voltajlarda ve büyültmelerde elde edilebilmiştir.



Şekil 4.11. PANI-PVA filmine ait SEM görüntüsü (1000x).

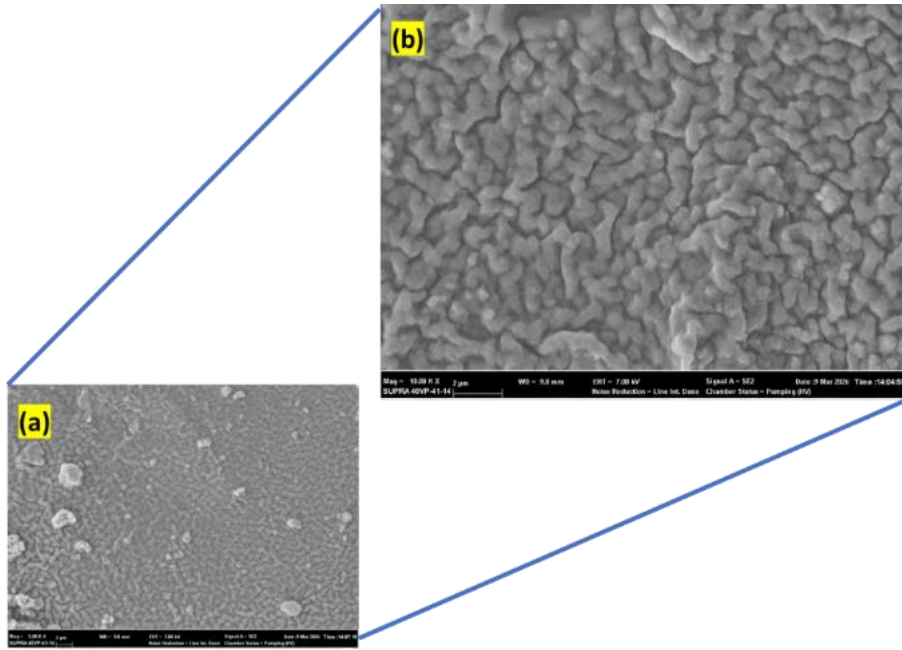
PANI ve PVA yerinde polimerizasyon tekniği ile aynı çözelti içerisinde 80 °C ve 2 saat süresince karıştırılarak elde edilmiştir. Elde edilen filmin SEM görüntüsü Şekil 4.11.'de verilmiştir. PANI'nin yüzeyde topaklanması ve dağılımındaki heterojenlik açıkça görülmektedir. Bu sonuç, PANI'yi filmlerde kullanırken miktar sınırlamasına gidilmesi gerekliliğini doğurmuştur.



Şekil 4.12. Aynı büyültmelere sahip, farklı oranlarda PEDOT:PANI-PVA filmlerine ait SEM görüntüsü. (soldan sağa: kütlece % 30:70 PEDOT:PANI; %50:50 PEDOT:PANI; ve %70:30 PEDOT:PANI).

Üç farklı oranda sentezlenen PEDOT:PANI-PVA filmlerinde, aynı büyültmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 4.12.'de karşılaştırılmıştır. Bu sonuca göre, Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de de açıkça görülen sonuç karışımlarda da tekrar etmiştir. PEDOT miktarı arttıkça

yüzeyin morfolojik olarak homojenliği artmıştır. PANI'nin mikro partikülleri yüzeyde deformasyona neden olduğu görülmüştür. En iyi karışma oranı FTIR sonuçlarında olduğu gibi kütlece %50:50 PEDOT:PANI-PVA filminde görülmektedir. PANI miktarındaki azalma yüzeyi homojenize etmiştir ancak PEDOT miktarındaki artış beklendiği gibi yüzeyde küresel nanoparçacık şeklinde değil farklı PVA-PEDOT etkileşimi ile pürüzlü ve yüzey alanı oldukça geniş farklı bir morfoloji meydana getirmiştir.



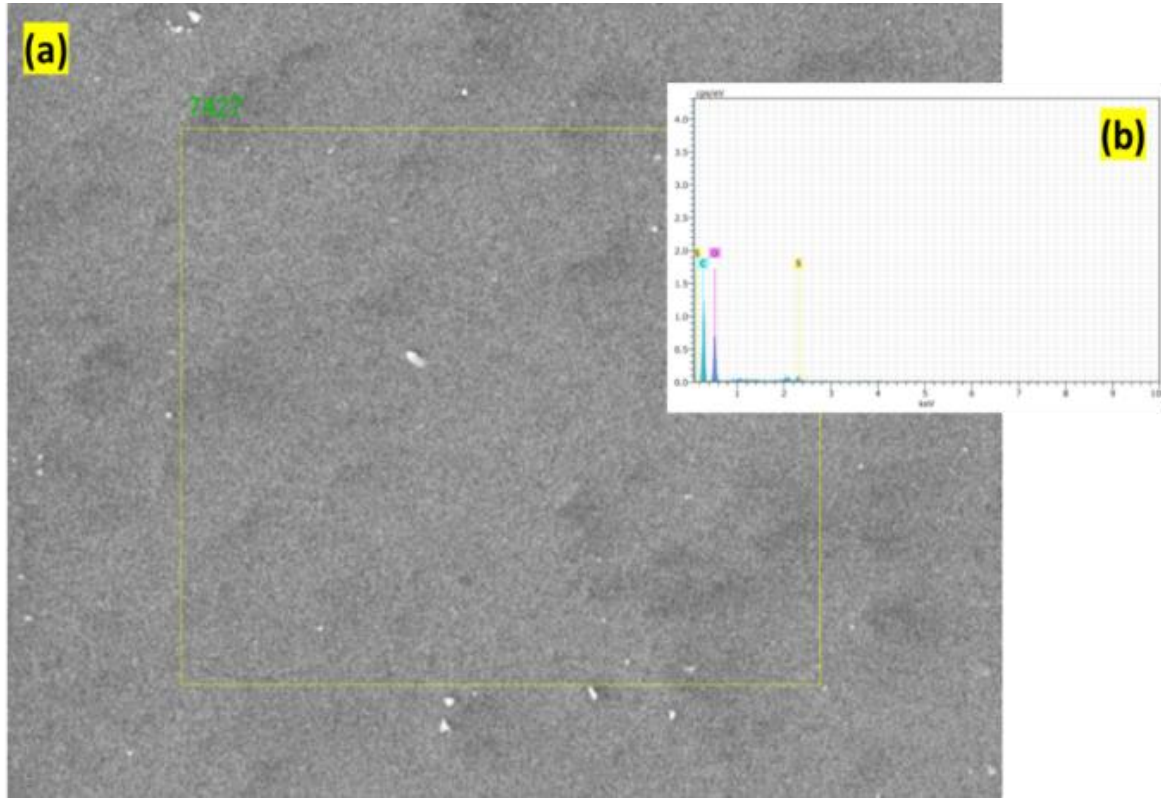
Şekil 4.13. %70:30 PEDOT:PANI-PVA filmine ait SEM görüntüsü: (a) 5000x büyültmede alınan görüntü örneği, (b) aynı bölgenin 10000x büyültmede alınan görüntüsü.

%70:30 PEDOT:PANI-PVA filmine ait 5000x ve 10000x büyültmede alınan görüntüler Şekil 4.13.'te verilmiştir. İletken PEDOT NP' lerin miktarının film içerisinde artması bu örnekte 10000x büyültmelere çıkmaya olanak sağlamıştır. Ancak, morfoloji diğer örnekler ile kıyaslandığında çok farklı olduğu söylenebilir. PEDOT'ın aktif tiyofen bölgeleri ile PANI-PVA matrisi ile olan etkileşim, yüzey alanı fazla, küresel yapıdan çok uzak homojen bir yapı doğurmuştur. Buradaki yapının PEDOT NP karakterinden uzak olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen yapısal ve morfolojik karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde kütlece %50:50 PEDOT:PANI-PVA filmlerinde kimyasal etkileşimin gerçekleşip, homojen dağılımlı bir yüzey elde edilmesi sonucuna varılmıştır. En iyi karışım miktarı optimizasyon sonucu kütlece %50:50 PEDOT:PANI-PVA olmuştur.

Sonuç olarak PEDOT içeriği arttıkça, yüzeyin morfolojik homojenliği iyileşmiştir. PANI mikroparçacıkları, yüzeyde deformasyona neden olmuştur. FTIR sonuçlarında da

görüldüğü üzere, optimal karışım oranı, kütle oranı 50:50 olan PEDOT:PANI filminde gözlemlenmiştir. PANI içeriğindeki azalma, yüzeyi homojenleştirmiştir; ancak PEDOT içeriğindeki artış, beklendiği gibi yüzeyde küresel nanopartiküllerin oluşmasına yol açmamış, bunun yerine belirgin PVA-PEDOT etkileşimleri nedeniyle farklı bir morfoloji (pürüzlü ve önemli ölçüde daha geniş yüzey alanına sahip) ortaya çıkarmıştır.

4.3. EDX Analizi



Şekil 4.14. (a) PEDOT-PVA filmine ait yüzey görüntüsü ve (b) EDX spektrumu.

Şekil 4.14. PEDOT filminin EDX spektrumunu ve spektrumun elde edildiği bölgeyi göstermektedir. Spektrumda görülen karbon, oksijen ve sülfür elementlerinin varlığı filmlerdeki PEDOT'ın kanıtı niteliğindedir.

Farklı oranlarda PEDOT:PANI karışımları ile elde edilen filmlerin elementel dağılım tablosu Tablo 4.1.'de verilmiştir. Verilere göre, PANI'nin daha fazla miktarda bulunduğu ilk numunede azot tespit edilmiştir. Diğer iki numunede ise, PANI miktarının daha az olması ve PVA filmi içinde topaklanarak dağılması nedeniyle azotun tespit edilmesi zorlaşmıştır. Bir diğer dikkat çekici sonuç ise, en iyi morfolojik yapıya sahip olan 50:50 PEDOT:PANI oranına sahip filmin, atom bazında %1,04 kükürt içeriğine sahip olduğunun kaydedilmesidir. Tiyofen

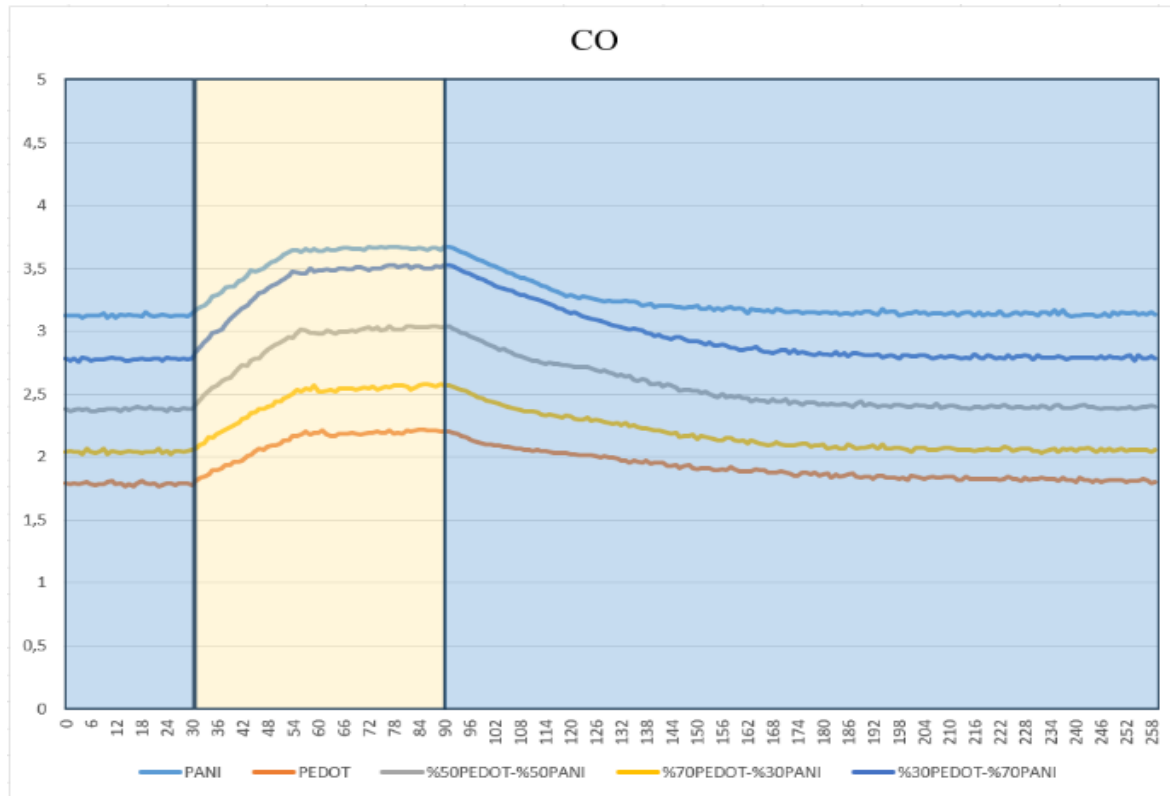
grupları ile hidroksil grupları arasındaki etkileşimler bu sonuca yol açmış olabilir. Ortamdan sülfürün uzaklaşması, sülfürün oksit forma dönüşmüş olma ihtimalini güçlendirmektedir.

Tablo 4.1. Farklı oranlarda PEDOT:PANI karışımları ile elde edilen filmlerin elementel dağılım tablosu

PEDOT/PANI KARIŞIM ORANI	C	O	S	N
%30:70 PEDOT:PANI	39,82	43,32	15,27	1,59
%50:50 PEDOT:PANI	60,06	38,90	1,04	ölçülememiştir
%70:30 PEDOT:PANI	57,33	27,82	14,85	ölçülememiştir

4.4. Gaz Sensörü Ölçümleri

CO gazı ölçümleri Şekil 4.15.'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, 30 saniyelik baz çizgi döneminde elde edilen ortalama başlangıç gerilim değerleri, saf PANI için 3,13 V, saf PEDOT için 1,79 V, 50:50 PEDOT:PANI karışımı için 2,38 V, 70:30 PEDOT:PANI karışımı için 2,04 V ve 30:70 PEDOT:PANI karışımı için 2,78 V olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.15. CO gazına karşı numunelerin ölçümleri.

Sensörün tepki süresi (T90), hedef gaz uygulandıktan sonra sensör sinyalinin kararlı durum değerinin %90'ına ulaşması için geçen süre olarak tanımlanmıştır. Geri kazanım süresi ise gaz ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra sinyalin başlangıç değerine %90 oranında geri dönmesi için geçen süreyi ifade etmektedir.

T90 tepki süreleri incelendiğinde, en kısa süre 25 saniye ile saf PEDOT'ta gözlemlenmiştir. Diğer sonuçlar ise %70 PEDOT-%30 PANI için 26 saniye, 50:50 PEDOT:PANI için 28 saniye, 30:70 PEDOT:PANI için 30 saniye ve saf PANI için 32 saniye ölçülmüştür. Numunelerin gaza maruz kalma sonrası tepki ve geri kazanım süreleri Tablo 4.2.'de gösterilmiştir. Gaza maruz kalma üzerine en belirgin voltaj artışı, 30:70 PEDOT:PANI kompozitinde gözlemlenmiştir; burada sensörün voltajı başlangıçtaki 2,78 V'tan 3,53 V'a yükselmiş ve bu %27'lik bir artışa karşılık gelmiştir. Öte yandan, saf PANI 3,13 V'tan yaklaşık 3,70 V'a yükselerek yaklaşık %18'lik bir artış gösterdi. Saf PEDOT, en düşük başlangıç voltajına sahip olmasına rağmen, diğerleri kadar belirgin olmasa da bir voltaj artışıyla 2,20 V seviyesine ulaştı. Yaklaşık %23'lük bir değişim oranı elde etti. 50:50 PEDOT:PANI numunesi 3,01 V'a yükselerek yaklaşık %26'lık bir artış gösterirken, numune 3,50 V'a yükselerek %26'lık bir artış sergiledi. Geri kazanım süreleri açısından en hızlı geri kazanım 88 saniye ile saf PEDOT'ta gözlemlenmiştir; bunu 90 saniye ile 70:30 PEDOT:PANI, 94 saniye ile 50:50 PEDOT:PANI, 97 saniye ile 30:70 PEDOT:PANI ve 105 saniye ile saf PANI izlemiştir. CO gazı ile ilgili bu bulgular, PEDOT ve PEDOT bazlı kompozitlerin hem daha kısa T90 tepki süreleri hem de daha hızlı geri kazanım süreleri sunduğunu, saf PANI'nin ise en uzun tepki ve geri kazanım sürelerini sergilediğini göstermektedir.

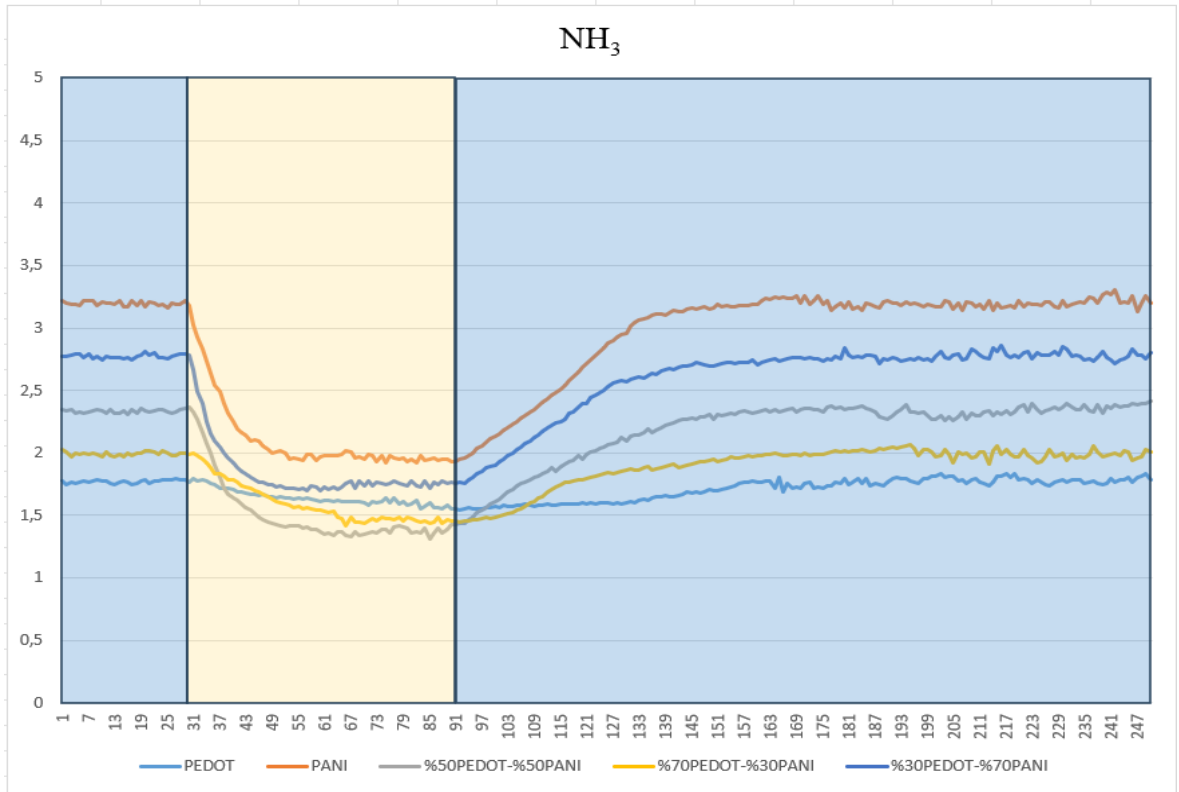
Tablo 4.2. Örneklerin T90 ve Geri Kazanım Süreleri

ÖRNEKLER	CO		NH ₃		NO ₂	
	T90 (s)	Geri Kazanım Süresi (s)	T90 (s)	Geri Kazanım Süresi (s)	T90 (s)	Geri Kazanım Süresi (s)
PEDOT	25	88	22	72	18	62
PANI	32	105	38	115	28	98
%50PEDOT- %50PANI	28	94	30	92	24	82
%30PEDOT- %70PANI	30	97	34	102	26	90

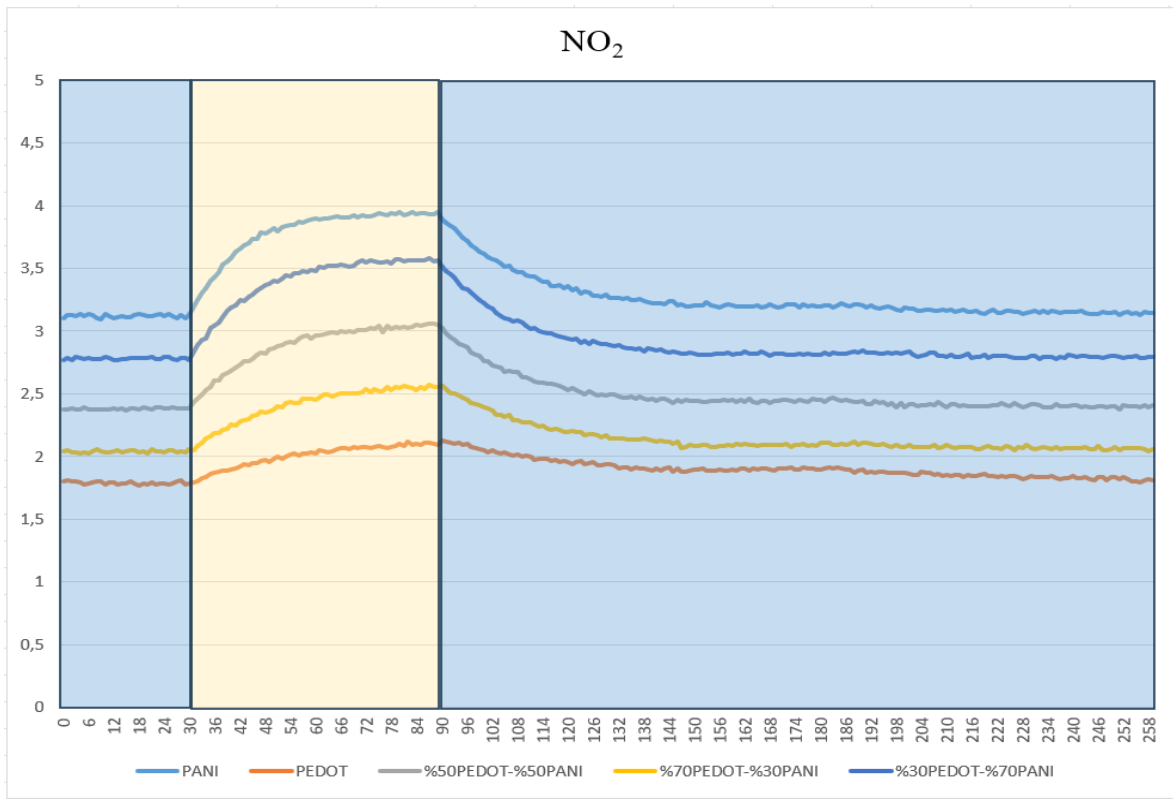
Tablo 4.2. Devamı

%70PEDOT- %30PANI	26	90	26	82	20	72
----------------------	----	----	----	----	----	----

NH_3 gazı ölçümleri Şekil 4.16.'da verilmiştir. NH_3 gazı ölçümlerinde elde edilen başlangıç ortalama gerilim değerleri, yine CO ölçümlerine benzerlik gösterdi. T90 tepki süreleri incelendiğinde, en kısa süre olan 22 saniye yine saf PEDOT için gözlemlenirken, bunu 70:30 PEDOT:PANI için 26 saniye, 50:50 PEDOT:PANI için 30 saniye, 30:70 PEDOT:PANI için 34 saniye ve saf PANI için 38 saniye izlemiştir. Gaz maruziyetini takiben en yüksek voltaj değişimi, %41'lik bir değişimle 50:50 PEDOT:PANI kompozitinde gözlemlenmiştir. Yüzde değişimler, en yüksekten en düşüğe doğru şu şekildeydi: PANI için %39, 30:70 PEDOT:PANI kompoziti için %37, 70:30 PEDOT:PANI kompoziti için %27 ve PEDOT numuneleri için %10. Benzer şekilde, en hızlı tepki ve geri kazanım süreleri PEDOT ve PEDOT ağırlıklı kompozitlerde elde edildi.

Şekil 4.16. NH_3 gazına karşı numunelerin ölçümleri.

NO₂ gazı ölçümleri Şekil 4.17.'de verilmiştir. NO₂ gazı ölçümlerinde, baz çizgi döneminde elde edilen ortalama başlangıç potansiyel değerleri, saf PANI için 3,12 V, saf PEDOT için 1,79 V, 50:50 PEDOT:PANI karışımı için 2,38 V, 70:30 PEDOT:PANI karışımı için 2,04 V ve 30:70 PEDOT: PANI karışımı için 2,78 V olarak ölçüldü. Reaksiyon sonrasında ulaşılan ortalama değerler sırasıyla yaklaşık 3,90 V, 2,07 V, 3,00 V, 2,51 V ve 3,52 V olarak ölçüldü; yüzde değişimler ise sırasıyla yaklaşık %25, %16, %26, %23 ve %26 olarak elde edildi. T90 tepki süreleri sırayla incelendiğinde, en kısa süre saf PEDOT için 18 saniye, ardından 70:30 PEDOT:PANI için 20 saniye, 50:50 PEDOT:PANI için 24 saniye, 30:70 PEDOT:PANI için 26 saniye ve saf PANI için 28 saniye olarak ölçüldü.



Şekil 4.17. NO₂ gazına karşı numunelerin ölçümleri.

İçerisinde üretilen filmlerin bulunduğu gaz odasına sırasıyla CO, NH₃ ve NO₂ gazları 100 ppm verilerek sonuçlar kaydedilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, bir PVA matrisi içinde farklı oranlarda birleştirilen PEDOT ve PANI iletken polimerlerinin morfolojik yapıları ve bunların gaz algılama performansı üzerindeki etkileri başarıyla incelenmiştir. PEDOT nanoparçacıkları oksidatif emülsiyon polimerizasyon tekniği ile üretilmiştir. PEDOT Np'lerinin PANI çözeltisinde farklı oranlarda hazırlanan filmlerinin karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. %30:70; %50:50; %70:30 ve saf hallerindeki PEDOT:PANI filmleri üretilmiştir. Filmlerin kimyasal yapısı incelendiğinde %50:50 karışıma sahip PEDOT:PANI filminde hem PEDOT Np' e ait hem de PANI'ye ait fonksiyonel grupların diğer filmlerden farklı olarak net bir karakter sergilediği sonucuna varılmıştır. Geçirgenliği en yüksek olan film de yine %50:50 karışıma sahip PEDOT:PANI'dir. Morfolojik olarak da en homojen yüzey %50:50 PEDOT:PANI filmine aittir. Diğer oranlara bakıldığında PANI'nin filmlerde fazla olması yüzeylerde kitlesel topaklanmalara neden olmuştur. PEDOT'ın fazla olması %30:70 PEDOT:PANI filmine kıyasla daha homojendir. Ancak, en iyi karışım ve en pürüzsüz morfoloji %50:50 PEDOT:PANI karışımında elde edilmiştir. EDX sonuçları dikkat çekici bir sülfür karşılaştırması ortaya koyar. Bu sonuçlara göre kimyasal ve morfolojik açıdan en iyi özellikleri sergileyen %50:50 PEDOT: PANI filminde tiyofen gruplarının – hidroksil grupları ile olan etkileşimi sonucunda sülfürün oksit formu ile ortadan uzaklaşması sonucunu doğurmuştur. Gaz algılama testlerinde, saf PEDOT filmlerin yüksek yük taşıyıcı hareketliliği sayesinde en hızlı tepki ve geri kazanım kinetiğini sunduğu belirlenmiştir. Öte yandan, amonyak gazına yanıt olarak en yüksek voltaj yüzde değişimi (%41), arayüzde p-p heterojonksiyon (arayüz) bölgelerinin oluştuğu 50:50 PEDOT:PANI kompozit film ile elde edilmiştir. Sonuç olarak, iletken polimerlerin bileşim oranının optimize edilmesi, tek tek polimerlerin sınırlamalarını aşarak gaz duyarlılığını ve sinyal büyüklüğünü artırmak için son derece etkili bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmanın bulguları, PVA matrisi içindeki PEDOT ve PANI iletken polimerlerinin bileşim oranının, gaz algılama performansını ve yapısal morfolojiyi doğrudan etkilediğini göstermektedir. Bu çalışmada, PEDOT'un yüksek elektron hareketliliği ve kararlılığı ile PANI'nin üstün redoks aktivitesi birleştirilerek sinerjik bir hibrit malzeme üretilmiş ve böylece her iki polimerin ayrı ayrı dezavantajları ortadan kaldırılmıştır. FTIR analizinde kimyasal etkileşimleri ve kompleks oluşumunu gösteren bant kaymaları ile özellikle 50:50 oranında yüksek yüzey homojenliği sergileyen SEM görüntüleri, bu sinerjik çalışma hipotezini güçlü bir şekilde desteklemektedir. Kompozit yapıdaki bu morfolojik dönüşümler ve moleküller arası hidrojen bağları, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu

için gerekli olan etkin yüzey alanını doğrudan optimize etmiştir. Gaz algılama kinetiğinin analiz edilmesi sonucunda, saf PEDOT filmlerinin tüm gaz türleri için en hızlı tepki ve geri kazanım sürelerini sergilediği, buna karşılık saf PANI'nin ise en yavaş değerleri sergilediği ortaya çıktı. Literatürdeki benzer çalışmalarla tutarlı olarak, PEDOT'un yüksek içsel iletkenliği ve hızlı yük taşıyıcı hareketliliği, PANI matrisine dahil edildiğinde, hibrit sensörlerin sinyal tepki oranlarını sistematik olarak artırmış ve tepki sürelerini önemli ölçüde azaltmıştır. Buna karşılık, voltajdaki yüzde değişim olarak tanımlanan hassasiyet performansı açısından, 50:50 PEDOT:PANI kompoziti, amonyak gazına karşı %41'lik bir hassasiyet sergilemiştir; bu, her iki saf polimerin hassasiyetinden de daha yüksektir. Bu durum, iki farklı p-tipi iletken polimerin arayüzünde oluşan p-p hetero-bağlantı (arayüz) yapısı ile açıklanabilir. İndirgenen hedef gaz molekülleri ile polimer zincirleri arasındaki elektron değişimi, yapıdaki delik konsantrasyonunu azaltarak elektrik direncinde ve hat voltajında maksimum bir düşüşe yol açmıştır. Sonuçlar, tek bir polimer fazının kullanılmasına kıyasla, malzemenin bileşim oranının optimize edilmesinin gaz algılama hassasiyetini ve sinyal büyüklüğünü artırmada çok daha etkili olduğunu açıkça göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Ahmad, A., Anam, Pereira, J. C. M., Ullah, R., Nazir, A., & Khan, S. (2025). Fabrication of DBSA-doped PANI-PVC composites via inverse emulsion polymerization for electrochemical detection of ascorbic acid. *Colloid and Polymer Science*, 303(12), 2447-2461.
- Alemu, D., Wei, H.-Y., Ho, K.-C., & Chu, C.-W. (2012). Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9662-9671.
- Alshehrei, F. (2017). Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 5(1), 8-19.
- An, H. K., Jeon, K. K., Heo, K. J., Lim, C. S., Bae, J. D., & Lee, H. Y. (2002). High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(8), A1058.
- An, J., Chen, T., Pouri, H., Liu, T., & Zhang, J. (2025). Machine learning-assisted development of conductive polymers. *Polymer*, 333, 1-4.
- Anwar, N., Shakoar, A., Ali, G., Ahmad, H., Niaz, N. A., Arooj, S. U., & Mahmood, A. (2022). Synthesis and electrochemical characterization of polyaniline doped cadmium oxide (PANI-CdO) nanocomposites for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 55, 105446.
- Archer, R. D. (2001). *Inorganic and organometallic polymers*. Wiley-VCH, United States of America.
- Atalay, B. (1994). *Yarıiletken fiziği ve devre elemanları*. Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Ateş, M., & Saraç, A. S. (2009). Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications. *Progress in Organic Coatings*, 66(4), 337-358.
- Ateş, M., Karazehir, T., & Saraç, A. S. (2018). The investigation of zeta potential and particle size properties of conducting polymers and their applications. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(2), 123-140.
- Awada, H., & Daneault, C. (2015). Chemical modification of poly(vinyl alcohol) in water. *Applied Sciences*, 5(4), 840-850.
- Awuzie, C. I. (2017). Conducting polymers. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5721-5726.
- Babanezhad, M., Taghvaie Nakhjiri, A., Rezakazemi, M., Marjani, A., & Shirazian, S. (2020). Functional input and membership characteristics in the accuracy of machine learning approach for estimation of multiphase flow. *Scientific Reports*, 10, 1-15.
- Bai, H., & Shi, G. (2007). Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors*, 7(3), 267-307.
- Batır, G. G. (2009). 3-[(2,5-Dimetil-4-Brom) fenil] tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu, karakterizasyonu ve glikoz biyosensörü olarak geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Beygisangchin, M., Rashid, S. A., Shafie, S., Sadrolhosseini, A. R., & Lim, H. N. (2021). Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline nanocomposites: A review. *Polymers*, 13(12), 2003.
- Bindya, S., Geethashree, R., Lokesh, B. K., Shubhada, H. C., Rajeshwari, K. M., Hemavathi, A. B., ... & Kaur, P. (2026). Opto-electrical and EMI shielding attributes of flexible PVA/PANI/SnFe₂O₄ hybrid nanocomposite film. *Journal of Alloys and Compounds*, 1055, 186538.
- Bora, C., Dolui, S. K., & Konwar, B. K. (2012). Chemical synthesis of polyaniline nanotubes and their applications in gas sensing. *Synthetic Metals*, 162(1-2), 56-61.

- Brooke, R., Mitraka, E., Sardar, S., Sandberg, M., Sawatdee, A., Berggren, M., ... & Jonsson, M. P. (2017). Infrared electrochromic conducting polymer devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(23), 5824-5830.
- Burford, R. (2019). FRSN, polymers: a historical perspective. *Journal & Proceedings of the Royal Society of New South Wales*, 152(2), 242-250.
- Caferov, T. (1998). *Yarıiletken fiziği-1*. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım Yayın Merkezi Matbaası, Türkiye.
- Callister, W. D. (2007). Electrical Properties. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, New York, s. 668-685.
- Chern, C. S. (2006). Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, 31(5), 443-486.
- Chiang, J. C., & MacDiarmid, A. G. (1986). "Polyaniline": protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13(1-3), 193-205.
- Chirayil, C. J., Mathew, L., & Thomas, S. (2017). Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Reviews on Advanced Materials Science*, 37(1), 20-28.
- Chodak, I., Omastová, M., & Pionteck, J. (2001). Relation between electrical and mechanical properties of conducting polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(8), 1903-1906.
- Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons, s. 10815-10837.
- Curie, J., & Curie, P. (1880). Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 91, 294-295.
- Czardybon, A., & Lapkowski, M. (2001). Synthesis and electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene functionalised with alkoxygroups. *Synthetic Metals*, 119(1-3), 161-162.
- Dang, J. M., & Leong, K. W. (2006). Natural polymers for gene delivery and tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58Arc 487-499.
- Das, T. K., & Prusty, S. (2012). Review on conducting polymers and their applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487-1500.
- Demir, V. (2005). *Katthal fiziğine giriş*. Nobel Akademik Yayıncılık, Türkiye.
- Dikici, M. (2012). *Katthal fiziği*. Asil Yayın Dağıtım, Türkiye.
- Ding, H., Hussein, A. M., Ahmad, I., Latef, R., Abbas, J. K., Ali, A. T. A., ... & Elawady, A. (2024). Conducting polymers in industry: A comprehensive review on the characterization, synthesis and application. *Alexandria Engineering Journal*, 88, 253-267.
- Dong, R., Yang, M., Zuo, Y., Liang, L., Xing, H., Duan, X., & Chen, S. (2025). Conducting polymers-based gas sensors: Principles, materials, and applications. *Sensors*, 25(9), 2724.
- le, X., Zhang, Y., Wang, L., Liu, M., Chen, H., Zhao, K., ... & Zhou, T. (2025). Conducting polymers-based gas sensors: Recent advances, sensing mechanisms and future perspectives. *Sensors*, 25(9), 2724.
- El-Mallah, H. M., Abd El-Salam, M., El-Damhogi, D. G., & Elesh, E. (2020). Structural characterization and optical parameter of silicon phthalocyanine dichloride thin films dependence with gamma ray radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 176, 109012.
- El-Sawy, N., El-Arnaouty, M., & Ghaffar, A. A. (2010). γ -Irradiation effect on the non-crosslinked and cross-linked poly(vinyl alcohol) films. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(2), 169-177.

- Erden, F., Lai, S. C., Chi, H., Wang, F., & He, C. (2017). Tailoring the diameters of polyaniline nanofibers for sensor application. *ACS Omega*, 2(10), 6506-6513.
- Ezema, F. I., Ahmad, I., & Zhao, T. (2022). *Graphene oxide in enhancing energy storage devices*. CRC Press, United States of America.
- Fan, X., Xu, B., Liu, S., Cui, C., Wang, J., & Yan, F. (2016). Transfer-printed PEDOT:PSS electrodes using mild acids for high conductivity and improved stability with application to flexible organic solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(22), 14029-14036.
- Fanzio, P., Chang, C. T., Skolimowski, M., Tanzi, S., & Sasso, L. (2017). Fully-polymeric pH sensor realized by means of a single-step soft embossing technique. *Sensors*, 17(5), 1169.
- Fomo, G., Waryo, T., Feleni, U., Baker, P., & Iwuoha, E. (2019). Conducting Polymer Nanocomposites. *Functional Polymers*, M. Mazumder, H. Sheardown & A. Al-Ahmed (Ed.), Springer International Publishing, Cham, 105-131.
- Fraden, J. (2010). *Handbook of modern sensors: Physics, designs, and applications* (4. Baskı). Springer, Germany.
- Frommer, J. E., & Chance, R. R. (1990). Conducting polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Cilt 5, John Wiley & Sons, New York, s. 462-507.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (4. Baskı). Springer, Germany.
- Gözükızıl, M. F., Nayman, E., Temel, S., & Gökmen, F. Ö. (2024). Comparison of gas sensing performances in various yarn types coated with polyaniline. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(8), 529.
- Groenendaal, L. B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Advanced Materials*, 12(7), 481-494.
- Groenendaal, L. B., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., & Reynolds, J. R. (2003). Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Advanced Materials*, 15(11), 855-872.
- Huang, J., & Kaner, R. B. (2004). A general chemical route to polyaniline nanofibers. *Journal of the American Chemical Society*, 126(3), 851-855.
- Huang, W. S., Humphrey, B. D., & MacDiarmid, A. G. (1986). The polyaniline electrodes: General acid-base and oxidation-reduction characteristics of the species associated with the spinning of fibers and the formation of films. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(8), 2385-2400.
- Huff, M. E., Gökmen, F. Ö., Barrera, J. S., Lara, E. J., Tunnell, J., Irvin, J., & Betancourt, T. (2020). Induction of immunogenic cell death in breast cancer by conductive polymer nanoparticle-mediated photothermal therapy. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(12), 5602-5620.
- Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G., & Banach, U. (2011). Hydrogen sensors – A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2), 329-352.
- Ismail, A. H., Mohd Yahya, N. A., Yaacob, M. H., Mahdi, M. A., & Sulaiman, Y. (2020). Optical ammonia gas sensor of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polyaniline and polypyrrole: A comparative study. *Synthetic Metals*, 260, 116294.
- Janata, J. (2009). *Principles of chemical sensors* (2. Baskı). Springer, Germany.
- Jian, Y., Hu, W., Zhao, Z., Cheng, P., Haick, H., Yao, M., & Wu, W. (2020). Gas sensors based on chemi-resistive hybrid functional nanomaterials. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 71.
- Jones, R. G., Kitayama, T., Hellwich, K. H., Hess, M., Jenkins, A. D., Kahovec, J., ... & Wilks, E. S. (2016). Source-based nomenclature for single-strand homopolymers and

- copolymers (IUPAC Recommendations 2016). *Pure and Applied Chemistry*, 88(10-11), 1073-1100.
- Jurewicz, K., Delpeux, S., Bertagna, V., Beguin, F., & Frackowiak, E. (2001). Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. *Chemical Physics Letters*, 347(1-3), 36-40.
- Kamarozaman, N. S., Zainal, N., Rosli, A. B., Zulkefle, M. A., Him, N. R. N., Abdullah, W. F. H., ... & Zulkifli, Z. (2022). Highly sensitive and selective sol-gel spin-coated composite Ti/PANI thin films for EGFET-pH sensor. *Gels*, 8(11), 750.
- Kanan, S. M., El-Kadri, O. M., Abu-Yousef, I. A., & Kanan, M. C. (2009). Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. *Sensors*, 9(10), 8158-8196.
- Kara, F. (2020). *Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin üretimi ve optik özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi). Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli.
- Kateb, M., Safarian, S., Kolahdouz, M., Fathipour, M., & Ahamdi, V. (2016). ZnO-PEDOT core-shell nanowires: An ultrafast, high contrast and transparent electrochromic display. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, 200-205.
- Kirchmeyer, S., & Reuter, K. (2005). Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15(21), 2077-2088.
- Kırmızıgül, S. (2008). Kristal Yapılar ve Simetri. *Yarıiletken Teknolojisine Giriş*, Cilt 1, Temel Kristalografi, A. Yılmaz (Ed.), Bilim Yayınları, İzmir, s. 12-35.
- Ko, M. J., Song, R. Y., Yu, H. J., Yoon, J. W., Min, B. G., & Kim, D. W. (2004). Capacitive performance of the composite electrodes consisted of polyaniline and activated carbons powder in a solid-like acid gel electrolyte. *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 873-879.
- Korotcenkov, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*, 139(1), 1-23.
- Kuanova, A., Nurpeissova, Z. A., Mangazbayeva, R., & Park, K. (2017). The obtaining of composite materials based on carboxymethylcellulose and polyvinyl alcohol. *International Journal of Biology and Chemistry*, 10(2), 62-68.
- Kumar, R., Singh, S., & Yadav, B. C. (2015). Conducting polymers: Synthesis, properties and applications. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2(11), 110-124.
- Laenge, K. (2019). Film Bulk Acoustic Resonators. *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology*, M. J. Madou (Ed.), CRC Press, Boca Raton, 1-20.
- Lambert, J. B., Shurvell, H. F., Lightner, D. A., & Cooks, R. G. (1987). *Introduction to organic spectroscopy*. Macmillan, New York.
- Law, M., Kind, H., Messer, B., Kim, F., & Yang, P. (2002). Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(13), 2405-2408.
- Lehr, C. M., Bouwstra, J. A., Schacht, E. H., & Junginger, H. E. (1992). In vitro evaluation of mucoadhesive properties of chitosan and some other natural polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 78(1), 43-48.
- Letheby, H. (1862). On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *The Journal of the Chemical Society of London*, 15, 161-163.
- Li, Y., Lu, D., & Wong, C. P. (2010). Intrinsically Conducting Polymers (ICPs). *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*, Y. Li, D. Lu & C. P. Wong (Ed.), Springer, Boston, s. 361-424.
- Lin, Y. J., Ni, W. S., & Lee, J. Y. (2015). Effect of incorporation of ethylene glycol into PEDOT:PSS on electron phonon coupling and conductivity. *Journal of Applied Physics*, 117(21), 215501.

- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., & Ning, H. (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(7), 9635-9665.
- Liu, X., Zheng, W., Kumar, R., Kumar, M., & Zhang, J. (2022). Conducting polymer-based nanostructures for gas sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 462, 214517.
- Long, Y., Chen, Z., Duvail, J. L., Zhang, Z., & Wan, M. (2005). Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe₃O₄ nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 370(1-2), 121-130.
- Lota, K., Khomenko, V., & Frackowiak, E. (2004). Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 295-301.
- Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules*, 21(11), 4396-4441.
- Lu, X., Mao, H., Chao, D., Zhang, W., & Wei, Y. (2006). Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(8), 2609-2615.
- Lv, D., Chen, W., Shen, W., Peng, M., Zhang, X., Wang, R., ... & Tana, R. (2019). Enhanced flexible room temperature ammonia sensor based on PEDOT:PSS thin film with FeCl₃ additives prepared by inkjet printing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 298, 126890.
- MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Halpern, M., Huang, W. S., Mu, S. L., Nanaxakkara, L. D., ... & Yaniger, S. I. (1985). "Polyaniline": interconversion of metallic and insulating forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4), 173-180.
- Machado, M., Masse, M. A., & Karasz, F. E. (1989). Anisotropic mechanical properties of uniaxially oriented electrically conducting poly(p-phenylene vinylene). *Polymer*, 30(10), 1992-1996.
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. P. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*, 28(4), 539-548.
- Mariani, F., Gualandi, I., Tessarolo, M., Fraboni, B., & Scavetta, E. (2018). PEDOT:dye-based, flexible organic electrochemical transistor for highly sensitive pH monitoring. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(26), 22474-22484.
- Mark, J. E. (2004). *Physical properties of polymers* (2. Baskı). Springer, United States of America.
- Marutaphan, A., Seekaew, Y., & Wongchoosuk, C. (2017). Self-consistent charge density functional tight-binding study of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) ammonia gas sensor. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 90.
- Maziz, A., Özgür, E., Bergaud, C., & Uzun, L. (2021). Progress in conducting polymers for biointerfacing and biorecognition applications. *Sensors and Actuators Reports*, 3, 100035.
- Mehandzhiyski, A. Y., & Zozoulenko, I. (2019). Computational microscopy of PEDOT:PSS/cellulose composite paper. *ACS Applied Energy Materials*, 2(5), 3432-3441.
- Mir, M., Lugo, R., Tahirbegi, I. B., & Samitier, J. (2014). Miniaturizable ion-selective arrays based on highly stable polymer membranes for biomedical applications. *Sensors*, 14(7), 11844-11854.
- Mousli, F., Khalil, A. M., Maurel, F., Kadri, A., & Chehimi, M. M. (2020). Mixed oxide-polyaniline composite-coated woven cotton fabrics for the visible light catalyzed degradation of hazardous organic pollutants. *Cellulose*, 27(13), 7815-7831.

- Najafi, P., & Ghaemi, A. (2024). Chemiresistor gas sensors: Design, challenges, and strategies: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 498, 154999.
- Nakhjiri, A. T., Heydarinasab, A., Bakhtiari, O., & Mohammadi, T. (2018). The effect of membrane pore wettability on CO₂ removal from CO₂/CH₄ gaseous mixture using NaOH, MEA and TEA liquid absorbents in a hollow fiber membrane contactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(9), 1845-1861.
- Namsheer, K., & Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 11(10), 5659-5697.
- Nandapure, B. I., Kondawar, S. B., Salunkhe, M. Y., & Nandapure, A. I. (2013). Magnetic and transport properties of conducting polyaniline/nickel oxide nanocomposites. *Advanced Materials Letters*, 4(2), 134-140.
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2013a). Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS): Extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(7), 973-988.
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2013b). Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning*, 35(3), 141-168.
- Nguyen, Q., Taghvaie Nakhjiri, A., Rezakazemi, M., & Shirazian, S. (2020). Thermal and flow visualization of a square heat source in a nanofluid material with a cubic-interpolated pseudo-particle. *ACS Omega*, 5(28), 17658-17663.
- Pasha, A., Roy, A. S., Murugendrappa, M. V., Al-Hartomy, O. A., & Khasim, S. (2016). Conductivity and dielectric properties of PEDOT-PSS doped DMSO nanocomposite thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(8), 8332-8339.
- Qiu, C., Wang, J., Mao, S., Guo, W., Cheng, S., & Wang, Y. (2010). Preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) composite and its applications in anti-static coating. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(9), 651-655.
- Ragab, H. M., Diab, N. S., Aziz, R. A., Aboelnaga, S. M., Al Ojeery, A., Alresheedi, T. M., & Farea, M. O. (2026). Tuning the electrical and optical performance of PVA/PANI films via Fe₂O₃ nanorods for advanced energy storage and optoelectronic devices. *RSC Advances*, 16, 17676-17689.
- Rajavardhana Rao, T., Sharma, T., Rao, M. C., Veeraiah, N., & Rao, D. K. (2012). Electron paramagnetic resonance and optical absorption studies of manganese ions doped in polyvinyl alcohol complexed with polyethylene glycol polymer films. *Ionics*, 18(7), 695-701.
- Rangel, A. M. S., Babu, R. S., Vinayagam, M., Samyn, L. M., Vinodh, R., & de Barros, A. L. F. (2025). Influence of electro-co-polymerization on the fabrication of PANI-PEDOT hybrid on flexible carbon fiber for supercapacitor applications. *Materials Letters*, 398, 138897.
- Reimer, L. (1998). *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis* (2. Baski). Springer, Germany.
- Rockett, A. (2007). *The materials science of semiconductors*. Springer Science Business Media, LLC, United States of America.
- Saadiah, M. A., Zhang, D., Nagao, Y., Muzakir, S. K., & Samsudin, A. S. (2019). Reducing crystallinity on thin film based CMC/PVA hybrid polymer for application as a host in polymer electrolytes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 511, 201-211.
- Sadki, S., Schottland, P., Brodieyer, N., & Sabouraud, G. (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 283-293.
- Saji, V. S. (2023). *Advances in corrosion control of magnesium and its alloys: Metal matrix composites and protective coatings*. CRC Press, United States of America.

- Sakunpongpitiporn, P., Phasuksom, K., Paradee, N., & Sirivat, A. (2019). Facile synthesis of highly conductive PEDOT:PSS via surfactant templates. *RSC Advances*, 9(11), 6363-6378.
- Sarı, M. (2008). *Elektronik malzemeler ve yarıiletken fiziği*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Scimeca, M., Bischetti, S., Lamsira, H. K., Bonfiglio, R., & Bonanno, E. (2018). Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European Journal of Histochemistry*, 62(1), 2841.
- Shi, H., Liu, C., Jiang, Q., & Xu, J. (2015). Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT:PSS: A review. *Advanced Electronic Materials*, 1(4), 1500017.
- Shi, Z. F., Sun, X. G., Wu, D., Xu, T. T., Zhuang, S. W., Tian, Y. T., ... & Du, G. T. (2016). High-performance planar green light-emitting diodes based on a PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbBr₃/ZnO sandwich structure. *Nanoscale*, 8(19), 10035-10042.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Fincher, C. R., ... & Heeger, A. J. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17), 1098-1101.
- Singh, S. K., Shukla, R. K., Kumar, R., Tripathi, U. K., & Mishra, S. K. (2022). Investigation on PANI/CuO nanocomposites for ammonia gas sensing applications. *Materials Letters*, 309, 131325.
- Singh, S., Saggu, I. S., Chen, K., Xuan, Z., Swihart, M. T., & Sharma, S. (2022). Humidity-tolerant room-temperature selective dual sensing and discrimination of NH₃ and NO using a WS₂/MWCNT composite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(35), 40382-40395.
- Singh, V. K., Annu, A., Singh, U., Singh, P., Pandey, S., Bhattacharya, B., & Singh, P. K. (2013). Dye sensitized solar cell based on poly(vinyl alcohol) doped with ammonium iodide solid polymer electrolyte. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 15(9-10), 927-931.
- Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., & Reynolds, J. R. (1986). *Handbook of conducting polymers*. Marcel Dekker, New York.
- Smolin, Y. Y., Soroush, M., & Lau, K. K. (2017). Oxidative chemical vapor deposition of polyaniline thin films. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8(1), 1266-1276.
- Srivastava, A., Singh, V., Dhand, C., Kaur, M., Singh, T., Witte, K., & Scherer, U. (2006). Study of swift heavy ion modified conducting polymer composites for application as gas sensor. *Sensors*, 6(4), 262-269.
- Stefaniak, A. B. (2017). Characterization of Nanomaterials and Their Potential Environmental, Health and Safety Impacts. *Nanotechnology Environmental Health and Safety*, Elsevier, s. 33-65.
- Steiner, T. (2004). Semiconductor Nanostructures. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Vol. 1, Optoelectronic Materials, T. Steiner (Ed.), Artech House, Boston, s. 45-82.
- Stejskal, J., & Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline preparation. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 857-867.
- Stetter, J. R., & Li, J. (2008). Amperometric gas sensors: A review. *Chemical Reviews*, 108(2), 352-366.
- Sulong, A. B., Ramli, M. I., Hau, S. L., Sahari, J., Muhamad, N., & Suherman, H. (2013). Rheological and mechanical properties of carbon nanotube/graphite/SS316L/polypropylene nanocomposite for a conductive polymer composite. *Composites Part B: Engineering*, 50, 54-61.

- Sun, K., Zhang, S., Li, P., Xia, Y., Zhang, X., Du, D., ... & Ouyang, J. (2015). Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(7), 4438-4462.
- Sze, S. M., & Ng, K. K. (2007). *Physics of semiconductor devices*. Wiley, United States of America.
- Tan, E., & Lim, C. (2006). Mechanical characterization of nanofibers: A review. *Composites Science and Technology*, 66(9), 1102-1111.
- Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., & Jing, X. (2012). Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 37(2), 237-280.
- Titus, S. S., Rajendran, S., & Sivakumar, P. (2019). Surface charge characterization and stability analysis of nanoparticle dispersions by zeta potential measurements. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1467-1473.
- Tomchenko, A., Harmer, G. P., & Marquis, B. T. (2003). Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 126-134.
- Trchová, M., & Stejskal, J. (2011). Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(10), 1803-1817.
- Turaç, E., Şahmetlioğlu, E., Toppare, L., & Yürük, H. (2010). Synthesis, characterization and optoelectrochemical properties of poly(2,5-di(thiophen-2-yl)-1-(4-(thiophen-3-yl)phenyl)-1H-pyrrole-co-EDOT). *Designed Monomers and Polymers*, 13(3), 261-275.
- Upadhye, D. S., Dive, A. S., Birajadar, R. B., Bagul, S. B., Gattu, K. P., & Sharma, R. (2022). Low-concentration ammonia gas sensing using polyaniline nanofiber thin film grown by rapid polymerization technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(29), 23016-23029.
- Wang, M., Guo, L., & Sun, H. (2019). Manufacture of Biomaterials. *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, Academic Press (Elsevier), s. 116-134.
- Weerasinghe, M. A., Dodo, O. J., Rajawasam, C. W. H., Raji, I. O., Wanasinghe, S. V., Konkolewicz, D., & Watuthantrige, N. (2023). Educational series: turning monomers into crosslinked polymer networks. *Polymer Chemistry*, 14(39), 4503-4523.
- Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siri Wong, C., Kruefu, V., ... & Phanichphant, S. (2011). Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 580-591.
- Wilson, J., & Gifford, R. (2005). Biosensors for real-time in vivo measurements. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(12), 2388-2403.
- Xi, Y., Zhou, J., Guo, H., Cai, C., & Lin, Z. (2005). Enhanced photoluminescence in core-sheath CdS-PANI coaxial nanocables: A charge transfer mechanism. *Chemical Physics Letters*, 412(1-3), 60-64.
- Xiu, Y., Hess, D. W., & Wong, C. (2008). UV-resistant and superhydrophobic self-cleaning surfaces using sol-gel processes. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(16), 1907-1917.
- Xu, C., Fang, L., Huang, Q., Yin, B., Ruan, H., & Li, D. (2013). Preparation and surface wettability of TiO₂ nanorod films modified with triethoxyoctylsilane. *Thin Solid Films*, 531, 255-260.
- Yamak, H. B. (2012). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. *Polymer Science*, F. Yılmaz (Ed.), InTech, Rijeka, s. 35-72.
- Yan, F., Xue, G., Chen, J., & Lu, Y. (2001). Preparation of a conducting polymer/ferromagnet composite film by anodic-oxidation method. *Synthetic Metals*, 123(1), 17-20.

Yang, X., Dai, T., Zhu, Z., & Lu, Y. (2007). Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self-assembly process. *Polymer*, 48(14), 4021-4027.