

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO YAPILI TiO_2 FİLMLEİN
ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ozan YILMAZ

Ocak, 2024
İZMİR

**NANO YAPILI TiO_2 FİLMLERİN
ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ozan YILMAZ

Ocak, 2024

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

OZAN YILMAZ, tarafından **DOÇ. DR. M.FARUK EBEOĞLUGİL** yönetiminde hazırlanan “**NANO YAPILI TiO₂ FİMLERİN ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. M. Faruk EBEOĞLUGİL

Danışman

Prof.Dr. Osman ÇULHA

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Doç.Dr. Mustafa EROL

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof.Dr. Gül YILMAZ ATAY

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Mücahit SÜTÇÜ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen danışmanım Doç.Dr.M. Faruk EBEOĞLUGİL'e tezim süresince gösterdiği danışmanlık, rehberlik, destek, anlayış ve teşvik için teşekkür ederim. Prof.Dr. Kadriye ERTEKİN'e çok değerli tavsiyeleri, rehberliği ve desteği için özel teşekkürlerimi sunarım. Prof.Dr. Osman ÇULHA ve Doç.Dr. Mustafa EROL'a tez çalışması ve izlemesi boyunca verimli tartışmaları, çalışmalarımı gözden geçirmeleri ve değerli önerileri için teşekkür ederim. Akademik kariyerim boyunca üzerimde emeği büyük olan ve desteğini hiç esirgemeyen Prof.Dr. Erdal Çelik'e özel teşekkür ederim.

Tüm doktora çalışmam boyunca destekleri ve yol göstericiliği için Doç.Dr. Tuncay DİKİCİ'ye özel teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte Prof.Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ'a tüm destekleri için teşekkür ederim. Dr. Ramazan DALMIŞ'a tez süresince verdiği destek için özel bir teşekkürü borç bilirim. Dr. Kadir Cihan TEKİN, değerli destekleri ve nazik dostluğu için teşekkür ederim.

Son olarak, bugünlere gelmem de en büyük pay sahipleri ve hayatımdaki en değerli insanlar olan annem Gül YILMAZ'a ve babam Mustafa YILMAZ'a hayatım boyunca bana ilham verdikleri ve sürekli cesaretlendirdikleri için sonsuz teşekkür ederim. Tüm tez dönemi boyunca verdiği destek ve hayatıma kattığı değer için Bilge Nur KAVALCI'ya özel teşekkürlerimi sunmak isterim.

Ozan YILMAZ

NANO YAPILI TiO_2 FİMLERİN ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Çevresel faktörlerin izlenmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu ihtiyaç, hassas, güvenilir ve gerçek zamanlı sensörlerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Çevresel gazların varlığını veya konsantrasyonunu tespit ederek, zehirli gazların tespiti, emisyon ölçümü, gaz kaçaqlarının belirlenmesi, hava kalitesinin iyileştirilmesi, sağlık sektöründeki nefes takibi, gıda sektöründeki gıda bozulma tespitleri içinse gaz sensörlerine ihtiyaç vardır. Kuşkusuz, mevcut gazlar arasında dünyanın karbon döngüsünde önemli bir rol oynayan karbondioksit gazının tespiti de büyük bir öneme sahiptir. Bu tezin amacı titanyum dioksit malzemesinin nanoyapılı ince filmlerin anotlama yöntemiyle üretilmesi ve ardından bu malzemelerin kullanılarak karbondioksit gazının optik açıdan ölçülmesi üzerinedir. Öncelikle farklı üretim parametreleri ile anotlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrolit tipinin, sürenin ve voltajın etkileri yüzey yapısı, absorbands özellikleri açısından incelenmiştir. Ardından elde edilen anotlama sonuçlarına dayanarak nano yapılı titanium oksit filmlerin karbondioksit gazına olan hassasiyeti fotolüminesans cihazı ile belirlenmiştir. Titanyum dioksit yüzeylerine 1-hidroksi-3,6,8-pirentrisülfonatin boyasının uygulanması yapılarak ölçüm hassasiyetinin 8,5 kat artması sağlanmıştır. Hassasiyet, sensör malzemelerinin farklı karbondioksit konsantrasyonlarına maruz bırakılarak ölçülen floresans yoğunluğu ile ilişkilendirilerek test edilmiştir. Filmlerin kristalografik yapısı, yüzey morfolojisi ve optik özellikleri sırasıyla XRD, SEM ve UV-vis spektrumu ile araştırıldı. Numunelerin ıslanabilirliği temas açısı ölçüm ekipmanı ile belirlendi. Filmlerinin absorbands özellikleri, ultraviyole ışınımı altında metilen mavisinin bozuması ile test edildi. Anotlama titanyum dioksit filmlerin karbondioksit gazına duyarlılıkları tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Titanyum dioksit, karbondioksit, anotlama, gaz sensör

PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SENSOR PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TiO₂ FILMS

ABSTRACT

Monitoring environmental factors is becoming more important day by day. This need has necessitated the development of sensitive, reliable and real-time sensors. Gas sensors are needed for the detection of toxic gases by detecting the presence or concentration of environmental gases, emission measurement, detection of gas leaks, improvement of air quality, breath monitoring in the healthcare sector, and food spoilage detection in the food sector. Undoubtedly, the detection of carbon dioxide gas, which plays an important role in the world's carbon cycle, is of great importance among the existing gases. The aim of this thesis is to produce nanostructured thin films of titanium dioxide material by anodizing method and then to optically measure carbon dioxide gas using these materials. First of all, anodizing studies were carried out with different production parameters. The effects of electrolyte type, time and voltage were examined in terms of surface structure and absorbance properties. Then, based on the anodization results obtained, the sensitivity of nanostructured titanium oxide films to carbon dioxide gas was determined with a photoluminescence device. By applying 1-hydroxy-3,6,8-pyrenetrisulfonate dye to titanium dioxide surfaces, measurement sensitivity was increased by 8.5 times. Sensitivity was tested by correlating the fluorescence intensity of the sensor materials measured by exposing them to different concentrations of carbon dioxide. The crystallographic structure, surface morphology and optical properties of the films were investigated by XRD, SEM and UV-vis spectrum, respectively. The wettability of the samples was determined by contact angle measurement equipment. The absorbance properties of their films were tested by the degradation of methylene blue under ultraviolet irradiation. The sensitivity of anodized titanium dioxide films to carbon dioxide gas has been determined.

Keywords: Titanium dioxide, carbon dioxide, anodizing, gas sensor

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ	1
1.1 GİRİŞ.....	1
1.2 Tezin Organizasyonu.....	8
BÖLÜM İKİ - TEORİK ALTYAPI	10
2.1 Sensör Teknolojisi	10
2.1.1 Gaz Sensörleri.....	10
2.2 Yarı İletken ve Metaloksitler.....	25
2.2.1 Metal Oksitlerin Gaz Sensörü Karakteristiği	27
2.2.2 Metal Oksit Optik Gaz Sensörünün Çalışma Prensibi	28
2.2.3 Titanyum ve Titanyum Dioksit.....	33
2.3 Anotlanma ile Titanyum Dioksit Üretimi	40
2.3.1. Ti Anodizasyon ile Nanoyapıların Oluşum Şekli	41
2.3.2 Ti Anodizasyonda Etkili Olan Parametreler	44
2.3.3 TiO ₂ Optik Özellikleri ve TiO ₂ Uygulamaları.....	50

BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR52

3.1 Üretim Aşamaları	52
3.1.1 TiO ₂ Sentezlenmesi.....	52
3.1.2 Absorpsiyon Ölçümleri	53
3.2 Karakterizasyon Aşamaları.....	54
3.2.1 Yüzey Profilometresi	54
3.2.2 Optik Özellikler	55
3.2.3 X-Ray Difraksiyonu	56
3.2.4 X ışını fotoelektron spektroskopisi	57
3.2.5 Taramalı Elektron Mikroskopu.....	58
3.2.6 Islatılabilirlik	59
3.2.7 Gaz Sensörü Karakterizasyonu.....	60

BÖLÜM DÖRT - BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....61

4.1 TiO ₂ Gaz Sensörü İçin Elektrolit Çalışması Sonuçları.....	61
4.1.1 Anotlama Parametreleri.....	61
4.1.2 XRD Sonuçları.....	61
4.1.3 Yüzey Morfolojisi Sonuçları	62
4.1.4 XPS	64
4.1.5 Absorpsiyon Sonuçları	66
4.1.6 Islatılabilirlik Sonuçları.....	71
4.2 TiO ₂ Gaz Sensörü için Anotlama Süresi Optimizasyonu Sonuçları	72
4.2.1 Anotlama Parametreleri.....	72
4.2.2 XRD Sonuçları.....	74

4.2.3 Yüzey Morfolojisi Sonuçları	77
4.2.4 Optik Sonuçları	79
4.2.4.2 Stereo ve optik mikroskop görüntüleri	81
4.2.5 Absorbans Sonuçları	83
4.3 Elektrolit Tipi ve Voltajın Etkisinin Gaz Sensör Özellikleri	87
4.3.1 Saf Ti'nin hazırlanması ve nanoyapılı TiO ₂ filmleri için anotlanması	87
4.3.2 Malzemeler ve HPTS'nin iyon çifti formunun sentezi	88
4.3.3 Sensör malzemelerinin ve yüzeylerinin modifikasyon ile kalıcılığı	89
4.3.4 Karakterizasyon	89
4.3.5 Gaz Sensörü Sonuçları	92
4.6 Kristal Yapının Gaz Sensör Özelliklerine Etkisi	105
4.6.1 Anotlama Sonuçları	105
4.6.2 Karakterizasyon Sonuçları	105
4.6.3 Gaz Sensör Sonuçları	107
BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR	116
KAYNAKLAR	119

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bir evin çeşitli yerlerine yerleştirilmiş çeşitli gaz sensörleri (Korotcenkov, 2013 kitabından esinlenerek oluşturulmuştur.)	12
Şekil 2.2 Figaro firması tarafından dizayn edilen çeşitli gaz sensörleri (Korotcenkov, 2013)	15
Şekil 2.3 SGX firmasına ait gaz sensörleri (Korotcenkov, 2013)	16
Şekil 2.4 Optik gaz sensörlerinin şematik diyagramları: (a) taşınabilir metan gazı analiz cihazında kullanılan sensör hücresindeki kaynak/dedektör yerleşimi için konfigürasyon (Massie, Stewart, McGregor ve Gilchrist, 2006); (b) retroreflektör kullanarak uzaktan uzaktan atmosfer izleme için deney düzeneği; (c) dalga kılavuzu konfigürasyonunda Raman ve Brillouin saçılımı, absorpsiyon ve luminesans ölçümleri için kullanılan deney düzeneği - lazer ışığı, prizma bağlantısıyla kılavuza enjekte edilir; (d) farklı dalga boylarında ışık yayan diyotlar kullanılarak spektral ayırma (Gauglitz, 2005); (e) gaz algılama için fiber optik; (f) aynalı uç nedeniyle algılama bölgesinden iki kez gelen ışık geçen fiber optik gaz sensörünün konfigürasyonu	18
Şekil 2.5 Elektromanyetik spektrum (Zwinkels, 2015)	19
Şekil 2.6 Atmosferin iletim spektrumları (Korotcenkov, 2013).....	32
Şekil 2.7 Saf Ti yüzey oksit filmi (Xuanyong Liu, Chu ve Ding, 2004)	36
Şekil 2.8 TiO ₂ rutil ve anataz kristal yapılarının birim kafesleri (Murugesan vd., 2007) (Howard, Sabine ve Dickson, 1991).....	38
Şekil 2.9 TiO ₂ kristal yapıları: a) Rutil, b) Anataz (Benčina, Iglič, Mozetič ve Junkar, 2020)	38
Şekil 2.10 Brukit TiO ₂ 'in birim kafes yapısı (Arıer ve Tepehan, 2011).....	39
Şekil 2.11 Anodizasyon ünitesi (H. Li, Cao, Liu, Su ve Dong, 2012)	41
Şekil 3.1 Ti numunelerinin anodizasyon işlemine hazırlanması	52
Şekil 3.2 Yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi sistemi, Ambios Technology - XP-2 (Kişisel Arşiv, 2023).....	54
Şekil 3.3 Thermo Scientific Evolution 600 UV–VIS spektrofotometre cihazı.....	55

Şekil 3.4 Stereo mikroskop, ZEISS SteREO Discovery (a) ve optik metal mikroskobu, Nikon Eclipse ME 600 (b), (Kişisel arşiv, 2023)	56
Şekil 3.5 X-Işını Kırınımı (Warren, 1990).....	56
Şekil 3.6 X-Işını Difraktometresi, Rigaku, D/Max-2200/PC (Kişisel arşiv, 2023)....	57
Şekil 3.7 X ışını fotoelektron spektroskopisi, Thermo Scientific K-Alpha (Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi internet sitesinden alınmıştır.)	58
Şekil 3.8 JEOL JSM-6060 model SEM cihazı (Kişisel arşiv, 2023).....	59
Şekil 3.9 Temas açısı ölçüm cihazı.....	60
Şekil 3.10 Zaman Çözümlemeli Spektrometre, Edinburg Instruments FLSP920 (Kişisel Arşiv, 2023).....	60
Şekil 4.1 Nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin XRD kırınım desenleri.....	62
Şekil 4.2 Nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.3 TiO ₂ filminin XPS spektrumları: genel görünüm spektrumu (a) ve Ti 2p (b) ve O 1s (c) için yüksek çözünürlüklü spektrumlar	65
Şekil 4.4 Nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin yansıma spektrumları, (b) Nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin (F(R)hv) ² ye karşı foton enerjisinin (hv) grafiği.....	67
Şekil 4.5 (a) Örnek C için MM çözeltisinin absorbands spektrumu, (b) nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin fotodegradasyon verim eğrileri, (c) nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin bozulma diyagramı, (d) nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin kinetik sabitleri	69
Şekil 4.6 Islatılabilirlik sonuçları.....	72
Şekil 4.7 Anotlama süresine göre anotlama numuneleri.....	73
Şekil 4.8 10 saniyeden 1200 saniyeye kadar farklı anotlama sürelerinde üretilen numunelerin XRD sonuçları.....	74
Şekil 4.9 (a) T10, (b) T30, (c) T60, (d) T120, (e) T300, (f) T600, (g) T1200 örneklerinin ikincil elektron SEM görüntüleri	78
Şekil 4.10 Numunelerin reflektans spektrumları.....	80
Şekil 4.11 (a) T10, (b) T30, (c) T60, (d) T120, (e) T300, (f) T600, (g) T1200 örneklerinin optik ve stereo mikroskop görüntüleri	82
Şekil 4.12 En iyi fotokatalitik bozulma için MM'nin bozulmasına yönelik UV görünür dalga boyu absorpsiyon spektrumları 60s numunesinde görülmektedir. ...	84
Şekil 4.13 Anodizasyon süresi için TiO ₂ filmlerinin fotokatalitik kinetiği	85

Şekil 4.14 Anodizasyon süresi için TiO ₂ filmlerinin fotokatalitik bozulması	85
Şekil 4.15 (a) Numune hazırlama ve (b) anodizasyon prosedürleri	87
Şekil 4.16 1M H ₃ PO ₄ içinde anotlanmış numunelerin görüntüleri (P10, P30, P60, P80)	88
Şekil 4.17 TiO ₂ filmlerinin XRD kırınım desenleri.....	90
Şekil 4.18 10V (P10), 30V (P30), 60V (P60) ve 80V (80V) olmak üzere farklı voltajlar altında hazırlanan nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin SEM görüntüleri (Soloman) ve yüzey profilleri (David vd.)	91
Şekil 4.19 BIMIMBF ₄ ve TBAOH arasındaki iyon alışverişinin şeması (Yılmaz vd., 2024)	93
Şekil 4.20 TiO ₂ altlıkların yokluğunda ve varlığında BIMIMBF ₄ ile birlikte HPTS'nin uyarılma-emisyon spektrumları ($\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 528 nm)	94
Şekil 4.21 HPTS- BIMIMBF ₄ ve TiO ₂ bazlı altlıkların normalize uyarılma-emisyon spektrumları (HPTS için: $\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 540 nm, TiO ₂ için: $\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 378, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 478 nm)	96
Şekil 4.22 TiO ₂ 'den HPTS boyasına potansiyel enerji diyagramı (Yılmaz vd., 2024)	96
Şekil 4.23 HPTS boyasının CO ₂ 'ye farklı TiO ₂ altlıklarındaki pCO ₂ konsantrasyon aralığında (0,0-100,0, 10% artışlarla) azalan uyarılma-emisyon temelli tepkisi ($\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 528 nm)	98
Şekil 4.24 P10, P30, P60 ve P80 için farklı TiO ₂ altlıklarında HPTS için kalibrasyon grafikleri	99
Şekil 4.25 HPTS/TOAOH iyon çiftinin %100 N ₂ atmosferi altında farklı TiO ₂ altlıkları üzerindeki bozulma eğrileri.....	101
Şekil 4.26 HPTS/TOAOH iyon çiftinin %100 CO ₂ atmosferi altında TiO ₂ altlıklar üzerindeki bozulma eğrileri.....	102
Şekil 4.27 Değişken N ₂ ve CO ₂ atmosferi altında kaydedilen P10 ve P60'ın yoğunluğa dayalı kinetik tepkisi	104
Şekil 4.28 450, 650, 800 °C ve 1 adet ısılsız olmak üzere üç farklı ısılsız işlem prosesine tabi tutulan TiO ₂ filmlerinin kristal yapıları	106
Şekil 4.29 Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil olmak üzere farklı fazlardaki nanoyapılı TiO ₂ filmlerinin SEM görüntüleri	107

Şekil 4.30 HPTS boyasının farklı fazlardaki TiO ₂ altlıklarındaki pCO ₂ konsantrasyon aralığında CO ₂ 'ye (0,0-100,0, 10% artışlarla) azalan uyarılma-emisyon temelli tepkisi tepkisi ($\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 528 nm)	109
Şekil 4.31 Amorf, Anataz, Anataz-Rutil, Rutil fazları için farklı TiO ₂ altlıklarında HPTS için kalibrasyon grafikleri	111
Şekil 4.32 %100 N ₂ ve %100 CO ₂ Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil.....	112
Şekil 4.33 Değişken N ₂ ve CO ₂ atmosferi altında kaydedilen farklı kristal yapıların yoğunluğa dayalı kinetik tepkisi.....	114



TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Metaloksit sensör gaz algılama malzemelerinin algıladıkları gazlar	4
Tablo 2.1 Gaz sensörü uygulamalarına bazı örnekler.....	11
Tablo 2.2 Kirlenici gaz örnekleri, çıkış kaynakları ve etkileri.....	13
Tablo 2.3 Gaz sensörlerinin sınıflandırılması ve çalışma prensipleri (Hulanicki vd., 1991)	16
Tablo 2.4 Yaygın olarak optik absorpsiyonla tespit edilen gazlar	19
Tablo 2.5 Sensör tiplerinin avantaj ve dezavantajları.....	23
Tablo 2.6 Gaz sensörü araştırma ve geliştirmesinde kullanılan tipik malzemeler ve algıyabildikleri gazlara ait örnekler	25
Tablo 2.7 Optik sensörler için önemli olan spektral bölgeler (λ , dalga boyu; $\nu = \lambda^{-1}$, dalga sayısı; $h\nu$, fotonların enerjisi (Korotcenkov, 2013).....	29
Tablo 2.8 Atomların ve moleküllerin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi (Weissbluth, 2012).....	30
Tablo 2.9 Saf titanyumun sahip olduğu fiziksel nitelikleri (Welsch vd., 1993).....	34
Tablo 2.10 Titanyumun üretim yöntemleri ve yüzey özellikleri (L.-C. Zhang, Chen ve Wang, 2020)	40
Tablo 4.1 Elektrolit türleri ve diğer deneysel koşullar	61
Tablo 4.2 (a) Nanoyapılı TiO_2 filmlerinin fotokatalitik parametreleri, temas açısı ve bant aralığı enerjisi.....	66
Tablo 4.3 Ti anotlama parametreleri ve anotlama sürelerine göre örnek kodlar.....	73
Tablo 4.4 Anataz fazı için en güçlü pike sahip (004) düzlemi ve rutil fazı için (101) seçilerek anotlama süresine göre FWHM ve kristal tane boyutları	76
Tablo 4.5 Bozulma profillerinin çift üstel formlarla ayarlanmasıyla elde edilen uyarılmış durum ömürleri.....	102
Tablo 4.6 Numunelerin ısıtma işlem parametreleri.....	105
Tablo 4.7 Bozulma profillerinin çift üstel formlarla ayarlanmasıyla elde edilen uyarılmış durum ömürleri.....	112

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 GİRİŞ

Çevresel faktörlerin izlenmesi ve değerlendirilmesi günümüzde giderek daha büyük bir önem taşımaktadır. Bu anlamda, gazların ve kirleticilerin yoğunluğu ve dağılımı, özellikle endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan kirlilik analizlerinden biyolojik araştırmalara kadar geniş bir yelpazede dikkat çekmektedir. Bu durum, hassas, güvenilir ve gerçek zamanlı sensör teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu sensörler, fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal değişkenleri sürekli ve geri dönüşümlü olarak izleyebilen araçlar olarak tanımlanabilir (Mirzaei, Leonardi ve Neri, 2016). Teknolojik ilerlemeler, gelişmiş bilgi birikimi ve sofistike üretim teknikleri sayesinde sensörler her geçen gün hayatımızın daha fazla alanında kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle malzeme bilimi alanındaki yenilikler, mevcut sensörlerin performansını büyük ölçüde artırırken çeşitliliği de büyük ölçüde geliştirmiştir. Bu çeşitlilikleri sayesinde mevcut ortam koşullarını kontrol edebilecek sensör sistemlerine ait malzemelerin üretilebilmesini mümkün kılmaktadır. Sensörlerin endüstrideki ve günlük hayattaki başlıca uygulamaları, insanlara büyük ölçüde elektrik, enerji ve zaman tasarrufu sağlamakta, yaşam konforunu artırmakta ve hayatı kolaylaştırmaktadır.

Sensörler için birçok sınıflandırma çeşitleri mevcuttur. Reseptörün çalışma prensibi bu sınıflandırma tiplerinden biridir (Bochenkov ve Sergeev, 2010; Eranna, Joshi, Runthala ve Gupta, 2004; Korotcenkov, 2007). Genel olarak Reseptör çalışma prensibine bağlı değerlendirme sayesinde aşağıdaki şekilde sınıflandırma yapılabilir:

- Fiziksel sensörler
- Kimyasal sensörler
- Biyolojik sensörler

Son yıllarda gaz sensörleri bilim alanında ve endüstriyel uygulama noktalarında dikkat çeken sensörlerin başında gelmektedir. Gaz sensörleri tanımlamak gerekirse, çevresel gazların varlığını veya konsantrasyonunu tespit ederek çevresel koşulları değerlendirebilen sensörlerdir ve gaz sensörleri sensör grupları içerisinde zehirli gazların tespiti, emisyon ölçümü, endüstride ve tüketici kullanımında gaz kaçaklarının belirlenmesi, hava kalitesinin iyileştirilmesi, sağlık sektöründe nefes takibi, gıda sektöründe gıda bozulma tespitleri gibi alanlardaki uygulamaları ile popülerlik kazanmıştır. Bu kadar geniş uygulama alanına sahip olması, ciddi kazaların, sağlık sorunlarının engellenmesinde, maddi ve manevi oluşabilecek zararları engelleme açısından uygun olması bilim dünyasının dikkatini sürekli çekmektedir. Özellikle hava kirliliğinin kontrol edilebilmesi son derece önem arz etmektedir. Hava kirliliğinin izlenmesinin gerekli olduğu kabul edilmekle birlikte, henüz bu kirliliğinin izlenmesi söz konusu değildir. Buradaki hava kirliliğinin belirlenmesinde mevcut gazların tespit edilmesinin gerekli olduğu söylenebilir. Dolayısıyla gaz sensörlerinin kullanılması çevresel faktörler ve insan yaşam kalitesinin iyileştirilmesi için de önem arz etmektedir. Ulusal İş Güvenliği ve Sağlığı Enstitüsü, Çevre Koruma Ajansı, Çevre Sağlığı ve Güvenliği Ajansı gibi Avrupa'nın başlıca çevre güvenliği kurumları bazı gazların kanserojen olması veya toksik özelliklere sahip olmasından dolayı bunların ölçülebilmesine son zamanlarda gerekli önemi vermekte olduğu görülmektedir (Mirzaei vd., 2016). Uzunca süredir gaz ölçümleri için Nükleer Manyetik Rezonans yöntemi ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi gibi son derece hassas analitik yöntemler kullanılsa da gelişen yeni teknoloji ile bu yöntemlerin maliyetli ve düşük verimli olduğu görülmüştür (Miekisch, Schubert ve Noeldge-Schomburg, 2004). Son zamanlarda ise bu sistemlerin yerini sensör tabanlı malzemeler almıştır (Nikolic, Milovanovic, Vasiljevic ve Stamenkovic, 2020). Gaz sensörlerinin beklenen özelliklere sahip olması için dört kritik parametre bulunmaktadır (I.-D. Kim, Rothschild ve Tuller, 2013);

- Geri kazanım ve tepki süreleri
- Kararlılık
- Hassasiyet
- Seçicilik

Seçicilik ve hassasiyet halen büyük sorun teŐkil etmeye devam etmektedir. Bu alandaki bilimsel çalışmalar hala hayli popülerdir. Bu alandaki zorlukların önüne geçebilmek için malzeme bilimi alanında bilim insanları çalıŐmalarını sürdürmeye devam etmektedir. Sensör performansını doğrudan belirleyen sensör malzemesinin yüzey yapısı, eŐiti,Şekli, sahip olduğu kristal yapısı, üretim koşulları çalışma çeşitlilikleri olarak ortaya çıkmaktadır.

Gaz sensörleri arasında farklı malzemelere dayanan ve gaz algılama için farklı prensiplerle çalışan çok çeşitli cihazlar bulunmaktadır. Dolayısıyla gaz sensörü sınıflandırması için çeşitli yaklaşımlar kullanılabilir. Çalışma prensibine göre sınıflandırmak gerekirse, iletim mekanizmalarını dikkate alarak, altı genel sensör kategorisi Đeklinde sınıflandırabiliriz (Hulanicki, Glab ve Ingman, 1991);

- I. optik sensörler
- II. elektrokimyasal sensörler
- III. elektrik sensörleri
- IV. kütleye duyarlı sensörler
- V. kalorimetrik sensörler
- VI. manyetik sensörler

Gaz sensörlerinde algılayıcı yüzey malzemesi olarak çeşitli malzemeler kullanılabilmektedir. Bunlar arasında metal oksit malzemeler, iletken polimerler (Padvi, Moholkar, Prasad ve Prasad, 2021) ve kompozitler gösterilebilir (Huaping Wang vd., 2021; Watson ve Ihokura, 1999). Sensörler için farklı yüzey morfolojileri oluŐurma çalışmaları arasında nanotüplerden farklı nano yapılara kadar çeşitli yapılar bulunmaktadır (Jimenez-Cadena, Riu ve Rius, 2007). Gaz sensör özelliğinin en temel karakteristik çalışma prensibi molekülleri absorbe edebilmesidir. Moleküllerin absorpsiyonunun fazla olması için malzemenin geniş yüzey alanına sahip olması beklenir. Böylece aktif alanlar ile moleküllerin absorpsiyonu arasında yararlı bir elektriksel veya fiziksel sinyal elde etmek mümkündür. Aynı zamanda bu absorpsiyon mekanizmasının uygulanabilir olması için de malzemenin farklı özelliklere de sahip olması gerekmektedir. Bu  zellikler arasında mekanik dayanım, işleme ve  retilibilme

kabiliyetine sahip olması, ekonomik ve tekrarlanabilir olması başı çekmektedir (Kanan, El-Kadri, Abu-Yousef ve Kanan, 2009; Tomchenko, Harmer, Marquis ve Allen, 2003). Bu özelliklere sahip malzeme grubu olarak ise yarı iletken metal oksitler gösterilebilir ve bu gruptaki malzemelerin genel adlandırması metal oksit sensörlerdir. Geniş bant aralığına, olağanüstü optik performanslara ve yüksek dielektrik kapasiteye sahiplerdir (Q. Liu, Zhang, Wang, Zhang ve Cui, 2021). Bu işlevleri sayesinde sensör malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Sensör olarak algılayacağı sinyaller direnç, iletkenlik, kapasitans, voltaj, optik ölçümler olabilir. Yüzey özelliklerinin modifiye edilebilmesi sayesinde bu malzemeler ölçüm kalitesinin geliştirilebilmesine oldukça uygundurlar. Duyarlılık, tepki süresi, toparlanma süresi gibi gaz sensörü için önemli parametrelerin aktif yüzey ile etkileşime bağlı olmasından kaynaklı, bu parametrelere etkiyen aktif yüzeyin geliştirilmesi çalışmaları gaz sensörünün de özelliklerinin geliştirilmesine doğrudan olanak sağlamaktadır (Sun vd., 2012; C. Wang, Yin, Zhang, Xiang ve Gao, 2010).

Birçok metal oksit; yanıcı, indirgeyici veya oksitleyici gazları tespit etmek için uygundur. Aşağıdaki oksitler, gaz molekülü adsorpsiyonunu mümkün kılması ve gaz türleriyle yüzey reaksiyonlarını teşvik eden yüzey alanlarının etkisine imkan vermesi nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır: Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO , CuO , SrO , WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , CeO_2 , Nd_2O_3 (Kanazawa vd., 2001). Tüm bu oksitlerin farklı farklı gazları algılayabildikleri bilinmektedir. Tablo 1.1'de mevcut metaloksitler ve algıyabildikleri gazlara ait literatür bilgileri gösterilmektedir.

Tablo 1.1 Metaloksit sensör gaz algılama malzemelerinin algıladıkları gazlar

Malzeme	Hedef Gaz	Referans
ZnO	H_2 , NO_2 , HCHO , NH_3 , etanol	(Zhu ve Zeng, 2017)
SnO_2	H_2 , CO , H_2S , NH_3 , NO_x , O_3	(Jin vd., 2014; Yiqun Zhang vd., 2018)
TiO_2	Cl_2 , NO_x , etanol, CO_2	(Junfang Liu vd., 2018; Lü vd., 2013)
WO_3	H_2 , CO , H_2S , NH_3 , NO_x , O_3 ,	(Long, Zeng ve Zhang, 2015; Yuxuan Zhang, Zeng ve Li, 2019)

Tablo 1.2 devamı

In ₂ O ₃	H ₂ , CO, NO ₂ , CH ₃ CHO, etanol	(Chava, Oh ve Yu, 2016; X. Wang vd., 2016)
CuO	Propanol, O ₃ , NO _x , H ₂	(Umar, Alshahrani, Algarni ve Kumar, 2017)
Cr ₂ O ₃	HCHO, CO, benzen, NH ₃ , H ₂ S,	(Ding vd., 2017)
Mn ₃ O ₄	NO ₂ , CH ₄ , aseton, etanol	(Bigiani vd., 2018; Cao, Han, Peng ve Liu, 2019)
NiO	CO, H ₂ S, NO ₂	(B. Liu vd., 2019)

Mevcut gazlar içerisinde hiç şüphesiz ki karbondioksit son derece önem arz etmektedir. Bu durumun nedeni dünyanın karbon döngüsündeki unsurlardan biri olan karbondioksit (CO₂) gazıdır. Enerji ve ulaşım için fosil yakıtların (kömür, doğal gaz ve petrol) yakılması atmosferdeki CO₂ miktarını artırmaktadır. Bununla birlikte, bazı endüstriyel süreçler ve arazi kullanımındaki değişiklikler de CO₂ emisyonuna neden olmaktadır. Atmosferdeki CO₂ emisyonları için doğal absorpsiyon görevi gören ormanlar da insan faaliyetlerinden olumsuz etkilenmektedir (Luckow vd., 2015). Metropol bölgelerinde, dış ortam havasındaki karbondioksit konsantrasyonu milyonda 350 ile 400 ppm arasındadır. Yoğun araç trafiğine, sanayileşmeye sahip şehirler daha yüksek CO₂ konsantrasyonlarına sahiptir. İç mekan karbondioksit konsantrasyonları günün saatine ve dış hava sirkülasyonuna bağlı olarak milyonda 100 ppm ile milyonda 1000 ppm arasında değişebilir (Luckow vd., 2015; Marsal, Dezanneau, Cornet ve Morante, 2003). Odadaki kişi sayısı, kapalı kaldığı süre, temiz hava miktarı ve odanın ya da alanın büyüklüğü kapalı ortamlardaki CO₂ seviyelerini etkiler. Sağlık üzerindeki etkileri göz önüne alındığında aşırı CO₂ seviyeleri baş ağrısı, mide bulantısı, baş dönmesi, bitkinlik, göz, burun ve solunum yolu semptomlarına neden olabilir. Birkaç saat boyunca 5.000 ppm'i aşan CO₂'ye maruz kalan birinin bu sorunlardan en az birini yaşayabilmesi muhtemeldir (Fan vd., 2018; Luckow vd., 2015). Dolayısıyla CO₂ miktarının ölçülebilmesi, bunu kontrollü olarak algılayabilen sistemlerin geliştirilmesi ve bu sistemlere uygun malzeme üretilmesi son derece önemlidir.

CO₂ gazını algılayabilecek yöntemler mevcut absorpsiyon sinyallerini elektriksel açıdan değerlendirilmesi ile mümkün olduğu gibi optik açıdan da mümkündür. Optik

sensörler, IR ışını kullanan cihazlar ile gaza maruz kalan malzemenin spektral özelliklerindeki bir değişikliği karakterize etmesi mantığına dayanır. Bu sensörler absorpsiyon ve/veya emisyon bazlı sensörler olarak sınıflandırılabilir.

CO₂ gazını algılayabilecek metaloksit sensör malzemeleri arasında ise titanyum dioksit birçok avantajlı özelliği ile öne çıkmaktadır. Bu özelliklere; toksik olmaması, düşük maliyeti, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığı, geniş spesifik yüzey alanları, fotokatalitik verimliliği, mekanik kararlılığı ve elektron/delik çiftlerinin uzun ömürlü olması örnek olarak gösterilebilir (Payan, Fattahi, Jorfi, Roozbehani ve Payan, 2018; Pishkar, Ghoranneviss, Ghorannevis ve Akbari, 2018; Yan, Zhang, Hou ve Yang, 2011). Özellikle nanoyapılı TiO₂; fotokataliz (Ahmed, El-Katori ve Gharni, 2013; Yılmaz, Ebeoglugil, Demirci ve Dikici, 2022), güneş pilleri (Jennings, Ghicov, Peter, Schmuki ve Walker, 2008; Mor, Varghese, Paulose, Shankar ve Grimes, 2006), fotonik (Dalmis, Yılmaz ve Dikici, 2021; Yılmaz, Ebeoglugil, Dalmis ve Dikici, 2023), enerji depolama cihazları (Tong vd., 2018), biyomedikal (Yin, Wu, Yang ve Su, 2013), fotoelektrokimyasal su ayrıştırma (Lai, Zhuang, Sun, Chen ve Lin, 2009) ve tezin de çalışma konusu olan gaz algılama (Yılmaz, Ebeoglugil, Aydın, Dalmis ve Ertekin, 2024) gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır.

Metal oksitlerin çeşitli üretim yöntemleri mevcuttur. Bunlar arasında vakumlu buharlaştırma (Miyata, Tsukada ve Minami, 2006), kimyasal buhar biriktirme (Yeung ve Lam, 1983), magnetron püskürtme (W. Zhang, Ying ve Fuhui, 2002), sol-jel (Vorotilov, Orlova ve Petrovsky, 1992) ve elektrokimyasal anodizasyon (Lai vd., 2006) gibi yöntemler gösterilebilir ve bu yöntemler kullanılarak TiO₂'de Ti alt tabakalar üzerinde üretilebilir. Farklı yöntemlerle üretilen nanotüpler, nanoteller, nanofiberler ve nanorodlar gibi nanoyapılı TiO₂'nin çeşitli formları arasındadır (Fattakhova-Rohlfing, Zaleska ve Bein, 2014). Özellikle TiO₂ nanoyapıların yüksek yüzey alanı ve morfolojik kararlılık sunması büyük ilgi görmelerini sağlamaktadır (Payan vd., 2018).

Elektrokimyasal anodizasyon, titanyum altlık üzerinde TiO₂ tabakası oluşturmak için daha verimli ve uygun maliyetli bir yöntem olarak gösterilebilir (J. Wang ve Lin,

2009). Anotlamanın ana avantajları, alt tabakaya yüksek yapışma özelliğine sahip bir tabakanın büyümesidir (J. Wang ve Lin, 2009). TiO_2 nanoyapıların morfoloji özellikleri (nanotüp ise uzunluğu, çapı, pürüzsüzlüğü, kalınlığı) elektrolit türü, elektrolit bileşimi ve pH'ı, potansiyel, elektrolit sıcaklığı ve süre gibi anodizasyon koşullarına bağlıdır (J. Wang ve Lin, 2009; Yılmaz vd., 2022).

Bu çalışmada, öncelikle anotlama yöntemi ile nano yapılı TiO_2 malzemelerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Gaz sensörünün optik açıdan sonuçlarında etkili rol oynayan anotlama parametrelerinin detaylı incelemesi gerçekleştirilmiştir. Ardından bu çalışmada elde edilen parametre etkilerinin sonuçları gözetilerek anotlanmış TiO_2 numunelerinin CO_2 gazına optik açıdan tepkisi ölçülmüştür. Fototoluminesans cihazı malzemenin CO_2 ile etkileşimini hesaplamada kullanılmıştır. Bu hesaplamaların hassas şekilde ölçülebilmesi için 1-hidroksi-3,6,8-pirentrisülfonatın (HPTS) boyasının TiO_2 yüzeylere uygulaması gerçekleştirilmiştir. Prensip olarak fotoluminesans, bir maddeye enerji uygulandığında emilimini ve daha sonra yayılımını ifade etmektedir. Bu prensip, CO_2 gazının varlığının tespit edilmesi için CO_2 'ye duyarlı bir sensör malzemesini içeren sistemde kullanılmaktadır. Seçilen malzemelerin kalibrasyon hassasiyeti, sensör malzemeleri %0,0 ile %100,0 p CO_2 arasında değişen CO_2 konsantrasyonlarına maruz bırakılarak ve ölçülen floresans yoğunluğunu karşılık gelen CO_2 seviyeleriyle ilişkilendirerek test edilmektedir. Bu sayede farklı parametreler ile üretimi gerçekleştirilen nano yapılı TiO_2 'nin HPTS iyon çiftinin sinyallerine nasıl tepki verdiğinin bilgisi ile CO_2 gazına olan duyarlılığı belirlenebilmektedir. Böylelikle çalışma boyunca mevcut birçok yüzey yapısının gaz sensörü açısından incelenebilme imkanı bulunmaktadır. Bu yüzey morfolojilerine dayanarak uygun bir elektrolit tercihi ve voltajın etkisi örnek alınarak CO_2 gazının sensör matrisi üzerindeki etkisi incelenmektedir. Aynı zamanda TiO_2 için faz yapısının da CO_2 gazına duyarlılığı yani sahip olduğu kristal yapısının CO_2 gazı ile etkisinin incelenmesi de amaçlanmaktadır.

Bu çalışmanın uygulama alanları dikkate alındığında yüksek optik yanıt ve sahip olduğu TiO_2 yüzeylerinde gözlemlenen uzun süreli stabilite, daha ileri seviye CO_2 ölçümü için umut verici bir çalışma haline getirmektedir. Dolayısıyla bu çalışmanın

Çevresel izleme ve gaz analizi alanında yeni ve etkili bir CO₂ sensör malzemesi sunacağı düşünülmektedir. Böylelikle CO₂ sensör teknolojisinin geliştirilmesine ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılmasına yönelik önemli bir adım olmayı hedeflemektedir.

1.2 Tezin Organizasyonu

Bu doktora tezi, çevresel izleme ve gaz analizi alanında önemli bir rol oynayan anotlama yöntemi ile üretilmiş nanoyapılı titanyum dioksit (TiO₂) malzemesinin CO₂ gazına duyarlılığı üzerinedir. Fotolüminesans lm yöntemi ile HPTS yüzey katkısı TiO₂ yüzeylere damlatılarak CO₂ algılanmasını incelemektedir. Bu alışma ile CO₂ gazının takibinin yapılabilmesinin giderek artan önemi bağlamında, hassas ve gerçek zamanlı bir CO₂ gaz sensörünün tasarımı için uygun malzeme seçimi sunmayı amaçlamaktadır. Bu çalışmanın sonuçları, çevresel izleme, gaz analizi ve sensör teknolojileri alanında yeni bir yaklaşım sunarak, sürdürülebilir bir geleceğe katkı sağlaması planlanmaktadır.

Bu nedenle, Bölüm 1 teze bir giriş sunmaktadır. Sensörler ile ilgili kısa bir açıklama, CO₂ gaz sensörünün önemi ve üretim yöntemleri ile kullanılan titanyum dioksit (TiO₂) malzemesine dair bilgilere yer verilmiştir. Ayrıca, burada yine tezin organizasyonu sunulmaktadır.

Bölüm 2'de sensör teknolojisi öncelikle açıklanmaktadır ve ardından spesifik CO₂ sensörü üzerine teorik altyapısı açıklaması gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda yine titanyum metalinden titanyum dioksit elde edilme yöntemleri, titanyum dioksitin sahip olduğu özellikler, anotlama yönteminin önemli parametreleri, temel formları ve uygulama alanları gibi detaylı bilgiler literatür taramasını içerecek şekilde bu bölümde verilmektedir.

Tezin deneysel kısmı Bölüm 3'te açıklanmaktadır. TiO₂ filmlerin sentez ve karakterizasyon yöntemleri ayrıntılı olarak verilmektedir. Üretim aşamalarında kullanılan kimyasallar hakkında bilgiler listelenmektedir aynı zamanda. Deneysel çalışmanın ilk aşaması elektrokimyasal üretim yöntemlerinden biri olan anotlama

yöntemi ile CO₂ gaz sensörü malzemesi olarak kullanılacak TiO₂ filmlerin üretim aşamasıdır. İkinci kısım ise HPTS yüzey katkısı ile CO₂ gazına olan malzemelerin hassasiyetlerinin ölçülmesi kısmıdır. Bölüm 3, tez çalışmalarında kullanılan karakterizasyon araçlarının sunumu ile sona ermektedir. X-Işını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), UV Spektrofotometresi (UV-Vis), Fotolüminesans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Bölüm 4, TiO₂ filmlerin tüm karakterizasyon sonuçlarını kapsamaktadır. TiO₂ ince filmlerin üretilmesinde anotlama yönteminin ideal parametre koşulları tespit edilirken, CO₂ gazının hassasiyetinin sensör özelliği açısından etkisi ortaya konmaktadır. Üretilen TiO₂ ince filmlerin morfolojik ve optik açıdan sahip olduğu farklılıkların sensör açısından etkilerinin ne olduğu bilimsel olarak detaylı şekilde aktarılmıştır. Son olarak, çalışmanın genel sonuçları ve gelecek planları Bölüm 5'te sunulmuştur.

BÖLÜM İKİ

TEORİK ALTYAPI

2.1 Sensör Teknolojisi

Sensörler için farklı sınıflandırma çeşitleri mevcuttur. Reseptörün çalışma prensibine göre sınıflandırma bu çeşitlerden biridir. Sınıflandırma bu teknik kullanılarak üretilmiştir:

- Fiziksel sensörler
- Kimyasal sensörler
- Biyolojik sensörler

Fiziksel sensörler, reseptörde kimyasal bir reaksiyon yerine bir sinyal üretmek için sıcaklık, iletkenlik, kütle, absorbans, kırılma indisi veya kırılma indisindeki değişiklikleri kullanır. Analit molekülleri ve reseptörler kimyasal sinyaller üretmek için kimyasal olarak reaksiyona girer. Gerçekleşen süreçler kimyasaldır. Yine de bir sensörü kimyasal veya fiziksel olarak tanımlamak her zaman mümkün değildir. Örneğin gaz sensörleri tarafından üretilen sinyal, kimyasal emiliminin bir sonucudur (Bochenkov ve Sergeev, 2010; Eranna vd., 2004; Korotcenkov, 2007). Bu kategorilere ek olarak, malzemenin türüne (metal oksit, polimerik, inorganik), üretim yöntemine (buhar biriktirme, sol-jel) ve uygulama alanına (çevre, sağlık ve otomotiv) göre farklı sınıflandırmalar oluşturulabilir (Haeusler ve Meyer, 1996).

2.1.1 Gaz Sensörleri

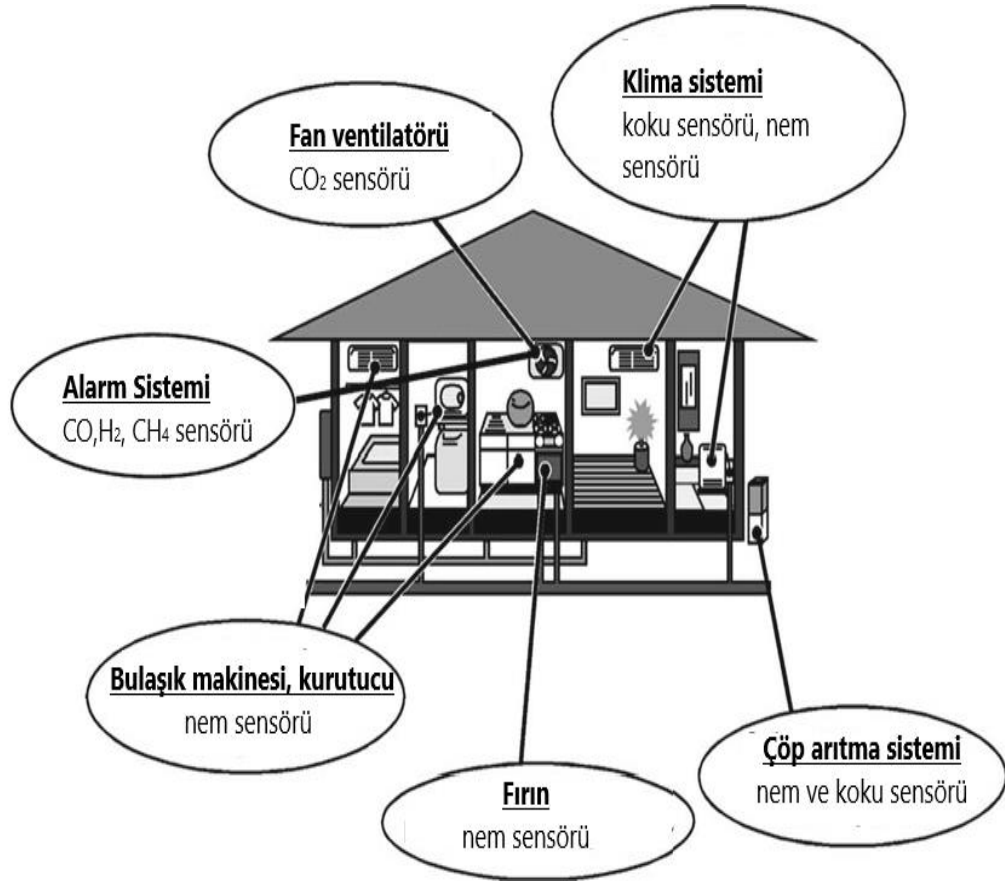
İçinde bulunduğumuz hava, doğal ve yapay çok sayıda kimyasal tür içerir; bunların bir kısmı yaşam için hayati açıdan önemli iken, bir çoğu da az ya da çok zararlıdır (Yamazoe, 2005). Günümüzde endüstriyel süreçler, başta zehirli ve yanıcı gazlar olmak üzere son derece tehlikeli maddelerin kullanımını ve üretimini giderek daha fazla içermektedir. Dünya çapında yaşanan boğulma, patlama ve can kaybı olayları bu sorunun sürekli hatırlatıcısıdır. Bu nedenle yukarıda bahsedilen sorunların önlenmesine yardımcı olan gaz sensörleri, gazların kontrol ve analizinin gerekli

olduğu çeşitli modern teknolojik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır (Cleaver, 2001; Korotcenkov, 2011). Gaz sensörleri kullanım alanları yaygın olarak; kimya ve petrokimya endüstrileri; çevresel, bilimsel ve mühendislik araştırma kuruluşları; hastaneler dahil tıbbi kurumlar; yiyecek ve içeceklerin işlenmesi; yarı iletken üretimi ve telekomünikasyon da dahil olmak üzere mikroelektronik; tarım; motor, gemi ve uçak endüstrileri dahil olmak üzere imalat endüstrileri; ve enerji üretimi vb. olarak gösterilebilir (bkz. Tablo 2.1).

Tablo 2.1 Gaz sensörü uygulamalarına bazı örnekler

Uygulama alanı	İşlev	Tespit edilen gazlar
Çevre	Ortamda bulunan zehirli gazların izlenmesi endüstriyel nedenlerden dolayı atmosfer emisyonları (meteoroloji istasyonları, kirlilik izleme)	CO, CH ₄ , nem, CO ₂ , O ₃ , NO _x , VOCs, SO _x , HCs, NH ₃ , H ₂ S
İş güvenliği	İç hava kalitesinin kontrolü; tehlikeli kimyasalların kullanıldığı bir fabrika gibi bir çalışma ortamındaki zehirli gazların izlenmesi	Zehirli gazlar, yanıcı gazlar, O ₂
Toplum güvenliği	İç hava kalitesinin kontrolü, maddelerin tespiti kamuoyu güvenliği açısından kontrolü	Zehirli gazlar, yanıcı gazlar, patlayıcılar, O ₂
Medikal	Teşhis (nefes analizi, hastalık tespit etme); bakım noktası hastası izleme; ilaç izleme; yapay organlar ve protezler; yeni ilaç keşfi	O ₂ , NH ₃ , NO _x , CO ₂ , H ₂ S, H ₂ , Cl ₂ , anestezi gazları
Tarım ve gıda kalite kontrol	Bitki/hayvan teşhisi; toprak ve su testi; et/kümes hayvanları, belirli moleküllerin tespiti, yemek sırasında oluşan çürümeler için iyi denetleme; atık/kanalizasyon izleme	NH ₃ , aminler, nem, CO ₂
Endüstri	Süreç izleme ve kontrolü; kalite kontrol; iş yeri izleme; atık akışının izlenmesi; sızıntı alarmları	HC'ler, geleneksel kirleticiler, GeH ₄ , NH ₃ , NO ₂ , O ₂ , H ₂ , CH ₄ , HCl, AsH ₃ , BCl ₃ , CO ₂ , CO, HF, O ₃ , H ₂ Cl ₂ Si, C ₄ F ₆ , C ₅ F ₈ ,
Savunma sanayi	Kimyasal, biyolojik silah tespiti ve toksin savaş ajanları	Ajanlar, patlayıcılar, tetikleyici gazlar

Gaz sensörlerinin kullanımına ilişkin bazı örnekler Şekil 2.1’ de gösterilmektedir (Korotcenkov, 2013). CO₂'yi, hava kalitesini, kokuyu ve nemi izlemek için eve çeşitli sensörlerin monte edilebildiği görülebilmektedir. İşyerleri de dahil olmak üzere hem dış hem de iç mekanda zararlı gazların tespiti gibi sürekli izleme ve alarm sistemlerinde zehirli gazların tespiti için gaz sensörleri kullanılabilir.



Şekil 2.1 Bir evin çeşitli yerlerine yerleştirilmiş çeşitli gaz sensörleri (Korotcenkov, 2013 kitabından esinlenerek oluşturulmuştur.)

Görülmektedir ki sadece bir ev kullanım alanında dahi birden fazla alanda gaz sensörünün kullanımı ile karşılaşmaktadır. Bu durumda mevcut gazların ortaya çıktığı yerler ve etkileri de ayrıca bilinmesi gereken noktalardan biridir ve örnek en temel karşılaşılan ve ölçümlenmesi gereken gazlar literatüre dayanarak Tablo 2.2’ de gösterilmiştir (Dhall, Mehta, Tyagi ve Sood, 2021; Eranna, 2011; S. Feng vd., 2019; Korotcenkov, 2013; Sharma ve Madou, 2012; Soloman, 2009; Taylor ve Schultz, 1996).

Tablo 2.2 Kirlenici gaz 6rnekleri, çıkış kaynakları ve etkileri

6zellikler	ıkış Kaynağı	Etkiler
Karbondioksit (CO₂) renksiz, kokusuz ve toksik olmayan gazdır.	CO ₂ , yanma, imento üretimi ve hayvanların solunumu gibi kaynaklardan yayılan, okyanus asitlenmesiyle ilişkili gazdır. Kentsel alanlardaki ana kaynak; motorlu taşıtlar ve sanayi, 6zellikle de enerji üretimidir.	Atmosferde en çok bulunan sera gazı. Isıyı hapseder. Havadan ağırdır ve hidrojen sülfid gibi hayvan tabanının, gübre tankındaki gübre yüzeyinin veya silodaki silaj yüzeyinin hemen üzerinde birikme eğiliminde olmaktadır. Karbondioksitin asıl tehlikesi, oksijen eksikliği yaratması ve boğulmayla sonulanabilmesidir.
Karbon monoksit (CO) renksiz, kokusuz, yanıcı ve tahriş edici olmayan ancak çok zehirli bir gazdır.	Yakıtın eksik yanması sonucu ortaya çıkan bir üründür. Doğal gaz, k6mr veya odun yanması 6rnek verilebilir. Tünellerde, tamirci garaşlarında ve yoğun trafiğin yakınında yüksek konsantrasyonlarda bulunur.	Kanın oksijen taşıma yeteneğini engeller. Küçük miktarlar baş d6nmesine, baş ağrısına, yorgunluğa ve reaksiyon sürelerinin yavaşlamasına neden olur. Sağlıklı bir insanda kalbin kasılmalarını zayıflatır ve egzersiz yapma yeteneğini azaltır. Fetüsler, bebekler ve hamile kadımlar bu etkilere daha duyarlıdır. Büyük miktarlar 6lmcldr.
Azot dioksit (NO₂) fotokimyasal dumanın bir bileşeni. Bu kırmızımsı kahverengi zehirli gazın karakteristik, keskin, ısıran bir kokusu vardır. Asit yağmuru oluşturmak için su damlacıklarında 6znr.	Açık alev gibi yüksek sıcaklıktaki bir ısı kaynağı atmosferik nitrojenle temas ettiğinde üretilir. Ayrıca fosil yakıtların fabrika, enerji santralleri ve motorlu taşıtlar gibi yerlerde yakılmasından kaynaklanan bir yan üründür. Evdeki başlıca nitrojen dioksit kaynakları gazlı ocaklar, gazlı veya gazyağı ısıtıcıları, açık ř6mineler ve sigara dumanıdır.	Yüksek düzeyde maruz kalındığında g6zleri, burnu ve boğazı tahriş eder. 6zellikle astımlılarda solunum problemlerine neden olabilir. Solunum, savunma mekanizmalarını azaltır ve enfeksiyon oranlarını artırır. Uzun süreli maruz kalma akciğerlerde yapısal hasara neden olabilir.

Tablo 2.3 devamı

Doğal gaz: metan (CH₄) en çok önemli bileşen doğal gaz. Metan kokusuzdur ve toksik gazdır.	Havalandırma işlemleri sırasında veya petrol ve gaz geliştirme sırasında kullanılan ekipmanlarda sızıntı olduğunda doğal gaz açığa çıkar. Metan ayrıca organik materyalin anaerobik sindirimi yoluyla da üretilir. Havadan hafiftir ve bu nedenle gübre deposundan yükselme eğilimi gösterir.	CH ₄ , küresel ısınmayı artıran son derece etkili bir sera gazıdır. CH ₄ ve diğer VOC'ler nitrojen oksitlerle birleşerek yer seviyesinde ozon oluşturabilir, bu da astım gibi solunum rahatsızlıklarına ve akciğer fonksiyonlarının azalmasına neden olabilir. Metan zehirli değildir; ancak son derece yanıcıdır ve havayla patlayıcı karışımlar oluşturabilir.
Amonyak (NH₃) normalde karakteristik keskin kokusu olan bir gaz olarak karşımıza çıkar.	NH ₃ tarımsal işlemlerden yayılır. Hayvan gübrelerinin ayrışmasıyla üretilir. NH ₃ , gıda maddeleri ve gübrelerin öncüsü olarak hizmet ederek karasal organizmaların beslenme ihtiyaçlarına önemli ölçüde katkıda bulunur. NH ₃ , doğrudan veya dolaylı olarak birçok farmasötik maddenin sentezi için de bir yapı taşıdır.	NH ₃ geniş kullanım alanına sahip olmasına rağmen hem yakıcı hem de tehlikelidir. Amonyak gazı ciddi bir solunum yolu tahriş edicisidir. 1.500 ppm'nin üzerindeki konsantrasyonlara kısa süre maruz kalmak, akciğerlerde ölümcül sıvı birikmesi potansiyeli olan akciğer ödemiye neden olabilir.
Kükürt dioksit (SO₂) renksiz reaktif bir gaz. Belirgin boğulma kokusu. Asit yağmuru üretmek için suda çözünür.	SO ₂ volkanlar tarafından ve çeşitli endüstriyel işlemlerde üretilir. Kömür ve petrol sıklıkla kükürt bileşikleri içerdiğinden bunların yanması SO ₂ üretir. Başlıca kaynaklar enerji santralleri ve endüstriyel kazanlardır.	Atmosferdeki ısıyı hapsediği için sera gazıdır. Gözleri, burnu ve boğazı tahriş eder. Kişinin toz veya bakteri gibi yabancı parçacıkları temizleme yeteneğini azaltarak akciğer fonksiyonunu bozabilir. Bronşit gibi solunum yolu hastalıklarını ağırlaştırır.

Gazların tespitine yönelik literatür çalışmaları ise hayli fazladır. Bir kaç örnek vermek gerekirse e-burunların tıpta da başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir. İnsan hastalıklarının fiziksel muayenenin yanı sıra koku duyusuna dayalı olarak teşhis

edilmesi, uzun yıllardır hasta başı hekimliğinde kullanılan en güvenilir yöntemlerden biri olmaya devam etmektedir. Hastaların yaydığı kokular, bir zamanlar erken teşhise giden ilk önemli ipuçları arasında değerlendiriliyordu (Wilson ve Baietto, 2011). Tarımda gaz sensörleri şu amaçlarla kullanılabilir: hayvan ve bitki hastalıklarının teşhisi; süt, et ve diğer gıdalardaki kirletici maddelerin ve patojenlerin tespiti; tarladaki meyve ve sebzelerin olgunluğu gibi ürün kalitesinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalar da mevcuttur (Taylor ve Schultz, 1996; Wilson ve Baietto, 2011). Farmasötik, gaz sensörü uygulamaları için bir diğer önemli alandır. İlaç keşfi, yeni ilaçların ve yeni tedavilerin temelini oluşturan yeni ilaçların geliştirilmesi ve ticarileştirilmesinde kritik öneme sahiptir (Taylor ve Schultz, 1996; Wilson ve Baietto, 2011). Dolayısıyla çok çeşitli alanlarda kullanılan gaz sensörlerinin sınıflandırılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

2.1.2 Gaz Sensörlerinin Sınıflandırılması

Günümüzde gaz tespiti için uygulanabilen, farklı malzemelere dayanan ve farklı prensiplerle çalışan çok çeşitli cihazlar bulunmaktadır. Çeşitli firmalar tarafından tasarlanan çeşitli gaz sensörlerinin örnekleri Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’ de gösterilmektedir. Gazları tespit etmek için spektrometri (GC/MS) gibi, gaz kromatografisi/kütle kromatografisi ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), yüksek tespit limitleri ve hızlı geri dönüş süreleri nedeniyle endüstriyel operasyonlarda uzun süredir kullanılmaktadır (Miekisch vd., 2004). Ancak bu ekipmanlar taşınabilir değildir. Pahalıdır, rutin bakım gerektirir ve yüksek sıcaklık koşullarında kullanıma uygun değildir.



Şekil 2.2 Figaro firması tarafından dizayn edilen çeşitli gaz sensörleri (Korotcenkov, 2013)



Şekil 2.3 SGX firmasına ait gaz sensörleri (Korotcenkov, 2013)

Gaz sensörünün sınıflandırılması için çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Örneğin, iletim mekanizmalarını ve çalışma prensiplerini göz önüne alarak altı genel sensör kategorisi oluşturulabilir (bkz. Tablo 2.3).

Tablo 2.4 Gaz sensörlerinin sınıflandırılması ve çalışma prensipleri (Hulanicki vd., 1991)

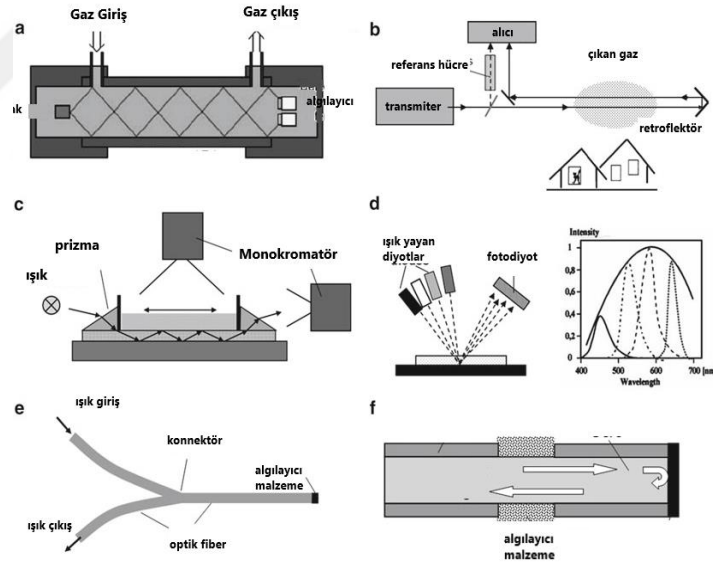
Gaz sensörleri sınıfı	Çalışma prensibi
Optik	Işık yoğunluğu, renk veya emisyon spektrumundaki değişiklikler: • Absorbans • Yansıma • Lüminesans • Kırılma indisi • Optotermal etki • Işık saçılımı (Raman saçılımı, plazmon rezonansı)
Elektriksel	Metal oksit iletkenliği • Organik iletkenlik • Elektrolitik iletkenlik • Heteroeklem iletkenliği (Schottky diyot, FET, MOS) • Çalışma fonksiyonu • Elektrik geçirgenliği (kapasitans)
Elektrokimyasal	Akım, voltaj, kapasitans/empedanstaki değişiklikler: • Voltmetre (amperometri dahil) • Potansiyometri • Kimyasal olarak hassaslaştırılmış alan etkili transistör • Gaz algılama için katı elektrolitli potansiyometre

Tablo 2.4 devamı

Manyetik	Paramanyetik gaz özelliklerindeki değişiklikler
Kütleye duyarlı	Ağırlık, genlik, faz veya frekans, boyut, şekil veya konumdaki değişiklikler: • Piezoelektrikler • Kuvars kristali mikro terazisi • Yüzey akustik dalga yayılımı • Konsol
Termometrik	Belirli bir kimyasal reaksiyonun ısı etkileri. Sıcaklıktaki değişiklikler, ısı akışı, ısı içeriği: • Termoelektrik • Piroelektrik • Katalitik boncuk (pellistörler) • Termal iletkenlik

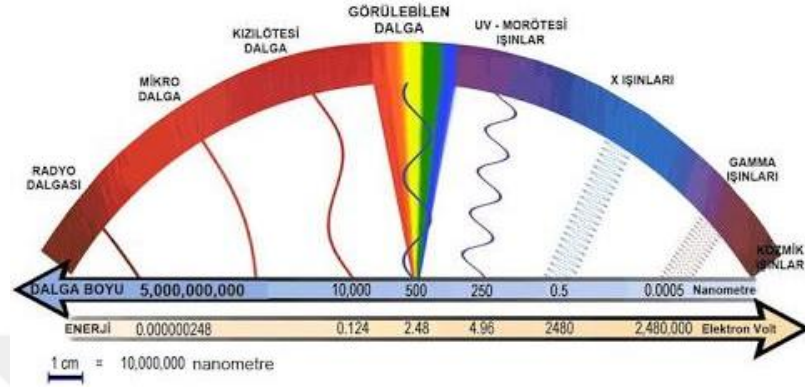
Optik sensörler; analitin reseptör kısmı ile etkileşiminden kaynaklanan optik olaylardaki değişiklikleri ölçümler. Daha genel olarak optik gaz sensörleri, kimyasallarla etkileşimler sırasında görünür ışıktaki veya diğer elektromanyetik dalgalarındaki değişiklikleri tespit eder (Korotcenkov, 2011). Optiğin çalışma prensiplerini gösteren diyagramlar Şekil 2.4’de gösterilmektedir. Optik fiberlerin çeşitli konfigürasyonlarda kullanılması, optik sensörlerin uygulamalarına olanak sağlamıştır (bkz. Şekil 2.4). Optik kimyasal sensörlerle ilgili enstrümantasyon, geleneksel spektrofotometrik tekniklerle ilişkili cihazlara benzemektedir. Genellikle optik sensör cihazları (1) bir ışık kaynağı, (H. Wang vd.) bir dalga boyu seçici, (3) hedefin tanımlanması ve hedefle etkileşim için bir tanıma elemanı, (4) tanımayı tespit edilebilir bir sinyale dönüştüren bir dönüştürücü ve son olarak (5) sensörün optik özelliklerindeki değişimini (belki amplifikasyondan sonra) algılayan ve bir okumaya dönüştüren bir dedektör ünitesi elemanlarından oluşur. Işık kaynağı tarafından sağlanan optik radyasyon modüle edilir ve optik fiberlere gönderilir. Sensörden tespit edilen ışık, bir dalga boyu seçiciden (örneğin bir monokromatör) geçirilir ve fotodetektöre yönlendirilir. Optik gaz sensörünün çıktısı, hedef molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir sonucudur (Polavarapu, Pérez-Juste, Xu ve Liz-Marzán, 2014). Bu nedenle optik sinyali belirlemeye yönelik çeşitli algılama prensipleri

düşünülebilir. Özellikle, kimyasal türlerin optik olarak algılanması için aşağıdaki temel çalışma prensipleri kullanılabilir (Nagl ve Wolfbeis, 2007). (1) analitin kendine özgü bir optik özelliğinin saptanması için kullanılır ve (H. Wang vd.) gösterge (veya etiket) algılama analitin kendine özgü optik özelliği olmadığında kullanılır. İlk prensip esas olarak kızılötesi ve ultraviyole spektroskoplarda kullanılmaktadır. Optik gaz sensörlerinde kullanılan en yaygın kullanılan teknikler optik absorpsiyon, floresans, fotoluminesans ve kemilüminesansdır (Valeur ve Brochon, 2012; Yılmaz vd., 2024). Örneğin, hedefin konsantrasyonu, elektromanyetik spektrumun (Şekil 2.5) kızılötesi bölgesinde inert sensör olarak hedef molekülün karakteristik absorbans özelliklerinden doğrudan yararlanılarak araştırılabilir. Optik gaz sensörleri, sensöre gelen foton radyasyonunun yoğunluğunu tespit eder. UV ve IR dalga boylarındaki absorpsiyonla yaygın olarak tespit edilen gazlardan bazıları da Tablo 2.4'de gösterilmektedir (Korotcenkov, 2011; Mayer ve Hafner, 2011).



Şekil 2.4 Optik gaz sensörlerinin şematik diyagramları: (a) taşınabilir metan gazı analiz cihazında kullanılan sensör hücresindeki kaynak/dedektör yerleşimi için konfigürasyon (Massie, Stewart, McGregor ve Gilchrist, 2006); (b) retroreflektör kullanarak uzaktan atmosfer izleme için deney düzeneği; (c) dalga kılavuzu konfigürasyonunda Raman ve Brillouin saçılımı, absorbans ve lüminesans ölçümleri için kullanılan deney düzeneği - lazer ışığı, prizma bağlantısıyla kılavuza enjekte edilir; (d) farklı dalga boylarında ışık yayan diyotlar kullanılarak spektral ayırma (Gauglitz, 2005); (e) gaz algılama için fiber optik; (f) aynalı uç nedeniyle algılama bölgesinden iki kez gelen ışık geçen fiber optik gaz sensörünün konfigürasyonu

Başka bir çalışma prensibi, belirli bir gazın hiçbir faydalı inert optik özelliği olmadığında, hedef gazın konsantrasyonunu optik olarak ölçülebilir bir sinyale dönüştürmek için gösterge boyalarını (dışsal sensör) kullanır.



Şekil 2.5 Elektromanyetik spektrum (Zwinkels, 2015)

Gösterge veya moleküler tanıma elemanı, ikinci prensibe dayalı olarak bir gaz sensöründeki ana algılama elemanıdır, çünkü sadece gösterge ölçülen büyüklük sistemine maruz kalır ve bunun analit ile etkileşimi seçici algılamayı sağlayabilir. Bu etkileşim, ölçülen optik özelliklerde bir değişikliğe neden olur; bu değişikliğin kapsamı, analitin konsantrasyonu tarafından belirlenir.

Tablo 2.5 Yaygın olarak optik absorpsiyonla tespit edilen gazlar

Spektral aralık	Gaz tipleri
IR ve NIR (0,025–1,6 eV veya 780–50.000 nm)	CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₃ H ₈ , NO, NO ₂ , SF ₆ , NH ₃ , H ₂ O, HCl, H ₂ S, SO
UV (2.3–6.2 eV veya 200–380 nm)	O ₃ , H ₂ S, SO ₂ , NO, NO ₂ , NH ₃ , C ₆ H ₆ , Cl ₂ , C ₂ H ₄

Basit görsel okumaları nedeniyle, indikatör boyalara dayanan tespit sistemleri çok ucuz olabilir ve bu nedenle yaygın olarak kullanılmaktadır. En sık kullanılan yöntemler arasında gösterge aracılı lüminesans ve absorpsiyon spektroskopisi yer alır (Baldini, Chester, Homola ve Martellucci, 2006; Lakowicz, 2006; McDonagh, Burke ve MacCraith, 2008). Bunlar, çoğunlukla yoğunluk veya bozulma süresi olmak üzere lüminesans değişiminin belirlenmesine ve hedef moleküle maruz bırakıldığında gösterge boyanın absorpsiyon özelliklerinin değişmesine dayanmaktadır (Lakowicz, 2006). Oksijen sensörleri durumunda bozulma süresi, doğası gereği referans

alındığından tercih edilen parametredir (L. Chen vd., 2019). Karbon dioksit veya amonyak gibi asidik veya bazik gazlar için en genel karakterizasyon yöntemi, pH'a duyarlı bir boyanın hedefe maruz bırakılması üzerine absorbans değişiminin belirlenmesidir. Örnek olarak mevcut etkileşimi tetikleyecek HPTS boyalarının kullanılması absorbans değişimin belirlenmesinde kullanılabilir.

Elektriksel sensörler; hedef gazla yüzey etkileşimi nedeniyle çalışan elektriksel sensörler, geniş bir gaz sensörleri grubunu kapsar: polimer, metal, metal oksit veya yarı iletken kondüktometrik sensörler; kapasitans sensörleri (Korotcenkov, 2011).

Kondüktometrik (dirençli) sensörler basit bir yapıya sahiptir ve çalışma prensibi, elektriksel iletkenliklerinin (veya elektriksel iletkenliklerinin), cihazla temas eden bazı kimyasal türlerin varlığı veya yokluğu ile modüle edilebilmesine dayanmaktadır (Im vd., 2011). Kondüktometrik sensörlerin çalışmasının temeli, algılama katmanının yüzeyinde veya büyük kısmında meydana gelen reaksiyonların (adsorpsiyon, kimyasal reaksiyonlar, difüzyon, kataliz, şişme) etkisi altında dirençteki değişiktir. Kimyasal türler hassas katmanla etkileşime girer ve böylece elektriksel iletkenliğini modüle eder. Bu, kimyasal türlerin konsantrasyonuyla ilişkili olan akımdaki bir değişiklik olarak ölçülebilir.

Genel olarak yarı iletken malzemeler; H₂, CO, hidrokarbonlar ve organik çözücülerin buharları gibi indirgeyici gazların sensörleri olarak kullanılır. Bu sensörlerin çoğunun yüzeydeki oksijenin adsorpsiyonu ile çalıştığı ve bu durumun yüksek bir dirence (ZnO, SnO₂, TiO₂, In₂O₃ ve WO₃ gibi n-tipi yarı iletkenler için) yol açtığı düşünülmektedir. Bir indirgeyici madde bu yüzeye reaksiyona girdiğinde indirgenir.

Elektrokimyasal sensörler; amperometrik, potansiyometrik ve kondüktometrik sensörler gibi elektrokimyasal sensörler, katı veya sıvı bir numuneden bir elektroda veya bunun tersi yönde yük aktarımından yararlanarak kimyasal tanıma süreçlerinde yer alan elektroaktif türlerin tespitine dayanır (Bakker ve Telting-Diaz, 2002; Stetter, Korotcenkov, Zeng, Tang ve Liu, 2011). Elektrokimyasal sensörlerde kural olarak,

iyonların çalışması ve karşı elektrotlar arasında etkili bir şekilde iletilmesi için üç aktif gaz difüzyon elektrotu, genellikle de bunlar konsantre sulu asit veya tuz çözeltisi olan ortak bir elektrolite daldırılır. Spesifik hücreye bağlı olarak hedef gaz, çalışma elektrotu ile etkileşiminde iki şekilde davranış gösterir; bir tanesi yüzeyinde oksitlenmesi diğeri yüzeyinde indirgenmesidir. Bu reaksiyon, yani indirgenme veya yükseltgenme davranışını belirleyen çalışma elektrodunun potansiyelini referans elektroduna göre değiştirmesidir. Hücreye bağlı ilgili elektronik sürücü devresinin birincil işlevi, çalışma ve karşı elektrotlar arasından akım geçirerek bu potansiyel farkını en aza indirmektir; ölçülen akım, hedef gaz konsantrasyonuyla orantılıdır. Sensörlerdeki elektrokimyasal etkiler elektriksel olarak uyarılabilir veya sıfır akım durumunda kendiliğinden bir etkileşimden kaynaklanabilir. Buradaki sinyalin anlamlı olarak algılanması ile sistemin gaza olan tepkisi ölçülebilir.

Manyetik sensörler; manyetik gaz sensörleri, analiz edilen gazın paramanyetik özelliklerinin değişmesi prensibine dayanmaktadır. Bunlar belirli türdeki oksijen monitörleriyle temsil edilmektedir. Oksijenin nitrojen, helyum ve argon gibi diğer gazlarla karşılaştırıldığında nispeten yüksek bir manyetik duyarlılığa sahip olduğu ve paramanyetik bir davranış gösterdiği bilinmektedir (J. H. Lee, Tsai, Fann ve Wang, 2002; MerilÄinen, 1990). Genellikle paramanyetik oksijen sensörler, içine cam bir tüp yerleştirilmiş silindirik bir kaptan oluşur. Bu tüp, inert bir gazla doldurulur ve sıkı bir platin tel üzerine asılır. Bu telin düzgün olmayan bir manyetik alanı vardır. Tüp, telin üzerine asıldığı için serbestçe hareket etmesi mümkündür. Oksijen kabın içine geçtiğinde, yüksek manyetik duyarlılığı nedeniyle daha yüksek manyetik alana çekilir. Hassas bir optik sistem, bir ışık kaynağı, bir foto diyot ve bir amplifikatör devresi kullanarak dönme derecesini ölçer. Daha sonra tüpü uygun pozisyonuna getirmek için karşıt bir devre kullanılır. Onu normal konumuna geri getirmek için gereken akım, kısmi basınçlı oksijen miktarıyla orantılıdır. Daha sonra elektronik olarak oksijen yüzdesi olarak görüntülenir. Bu şekilde manyetik özellik kullanılarak sensör yapısı elde edilir.

Kütleye duyarlı sensörler; mikro konsol, kuvars kristal mikro terazi (QCM) ve yüzey akustik dalgası (Jung vd.) bazlı sensörler gibi kütleye duyarlı gaz sensörleri,

kimyasallarla etkileşim sırasında sensör yüzeyinin kütledeki bozulmalara ve değişikliklere dayanır (Fang et vd., 2011). Kütleye duyarlı cihazlar, özel olarak değiştirilmiş bir yüzeydeki kütle değişimini, destek malzemesinin bazı özelliklerinde bir değişikliğe dönüştürür. Kütle değişimi, mekanik rezonatör üzerinde biriken algılama katmanı (örneğin polimer) ile etkileşim sırasında analitin birikmesinden kaynaklanır. Kütle değişiklikleri, stres değişiklikleri veya kütle yüklemesi nedeniyle bir mikromekanik yapının saptırılmasıyla veya rezonans yapan bir yapının frekans özelliklerinin veya kütle yüklemesi üzerine ilerleyen bir akustik dalganın değerlendirilmesiyle izlenebilir. Belirli analit moleküllerinin tespiti için seçici olan kütleye duyarlı gaz sensörlerinin duyarlılığı ve seçiciliği, aktif yüzey üzerine uygun bir kaplamanın uygulanmasına bağlıdır.

Kalorimetrik sensörler; termometrik (kalorimetrik) sensör cihazları, kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan sıcaklık değişimlerini direnç, akım, voltaj değişimi gibi elektrik sinyallerine dönüştürür (Miller, 2001; Su, Wu, Gao, Lu ve Fan, 2012). Çalışma sırasında, katalizör katmanı, alttaki bobinden bir akım geçirilerek ısıtılır. Yanıcı bir gaz veya buharın varlığında, sıcak katalizör, yanmaya benzer bir kimyasal reaksiyonda oksidasyonun meydana gelmesine izin verir. Tıpkı yanmada olduğu gibi, katalitik reaksiyon ısı açığa çıkarır ve bu da katalizörün sıcaklığının, altındaki pelet ve bobinin sıcaklığıyla birlikte yükselmesine neden olur. Sıcaklıktaki bu artış bobinin elektrik direncinde bir değişikliğe neden olur ve sensörden gelen sinyali oluşturan da elektrik direncindeki bu değişiktir. Direnç değişimi daha sonra doğrudan çevredeki atmosferdeki gaz konsantrasyonu ile ilişkilidir ve bir ölçüm cihazı veya benzeri bir gösterge cihazı üzerinde görüntülenebilir. Son teknoloji ürünü katalitik sensörler sağlam, güvenilir, doğru, sağlamdır ve uzun bir çalışma ömrüne sahiptir.

Elbette gaz sensörleri bu altı geniş kategoriden birden fazlasına giren özellikler sergileyebilir. Örneğin, bazı kütle sensörleri elektriksel uyarıya veya optik uyarılara dayanabilir ya da *bir elektriksel sensör grubuna giren metaloksin optik gaz sensörü açısından tepkisinin ölçülmesi mümkündür* (Yılmaz vd., 2024). Sınıflandırma olarak olası farklı kategorilendirme yapmak da mümkündür. Örnek olarak, (1) tespit edilen gazın reaktivitesine dayalı sensörler, (H. Wang vd.) gazın fiziksel özelliklerine dayalı

sensörler ve (3) gaz emilimine dayalı sensörler olarak da sınıflandırmak mümkündür. Gaz sensörlerinin üretiminde kullanılan teknolojiye göre seramik, ince film ve kalın film gaz sensörleri olarak sınıflandırılması da yapılabilir. Son birkaç on yılda tasarlanan mikro işlenmiş gaz sensörleri de bu sınıflandırma ilkesiyle anılabilir. Ya da gaz sensörleri çalışma sıcaklığına göre de düzenlenebilmektedir. Bu sınıflandırma yaklaşımı iki büyük grup verir: "Düşük sıcaklık sensörleri" ve "yüksek sıcaklık sensörleri". Görüldüğü üzere çok farklı sınıflandırma şekilleri mevcuttur (S. Feng vd., 2019; Xiao Liu vd., 2012; Yamazoe ve Shimanoe, 2009). Çalışma kapsamında üretimler ve sonuçlar optik gaz sensörü başlığı altında incelense de birçok sınıflandırma grubuna temas edebilme ihtimalinden dolayı tezin malzemeleri diğer sınıflandırmalar açısından da isimlendirildiği görülecektir. Bu sınıflandırma ve bilgilendirmeden sonra şu soruyu sormak gerekir: En iyi gaz sensörü hangisidir? Buna doğrudan bir cevap mümkün olmamakla birlikte bir gaz sensörü analizi kıyaslamasını avantaj ve dezavantajları ile yapmakta yarar vardır elbette (bkz. Tablo 2.5) (Hong vd., 2021; Nikolic vd., 2020; Pandey ve Mishra, 2019; Wusiman ve Taghipour, 2022; Xue, Cao, Huang, Yang ve Zhang, 2021) .

Tablo 2.6 Sensör tiplerinin avantaj ve dezavantajları

Sensör tipi	Avantajları	Dezavantajları
Optik sensörler	Hızlı tepki ve iyileşme süresi, oksitlenmiş bileşikler için yüksek özgülük	Çalışma sıcaklığının etkisi, yalnızca oksijen içeren bileşiklere duyarlı
Elektriksel sensörler (Yarı iletken-metaloksitler)	Küçük sensör boyutu, uygun işletme maliyetleri, belli sınırları algılama aralığı, hızlı tepki ve iyileşme süreleri	Çevresel kontrol, temel sapma, amonyak ve karbondioksit karşı düşük hassasiyet , kaplama zorlukları
Elektrokimyasal	Ortam sıcaklığında çalışma, düşük güç tüketimi, çeşitli VOC'lere karşı çok hassas	Hacimli boyut, basit nesnelere karşı sınırlı hassasiyet veya düşük molekül ağırlıklı gazlar
Kalorimetrik sensörler	Hızlı tepki ve iyileşme süresi, oksitlenmiş bileşikler için yüksek özgülük	Yüksek sıcaklıkta çalışma, yalnızca oksijen içeren bileşiklere duyarlı

Tablo 2.5'te görüleceği üzere bu sorunun basit bir cevabını vermek mümkün değildir. Gaz sensörlerinin çalışma özellikleri açısından, her sensör tipinin belirli uygulama alanları için kendine özgü avantajları vardır ve bir tip, diğer bir gaz sensörü tipiyle rekabet edebilir. Örneğin, metal oksit bazlı gaz sensörleri düşük seçiciliğe, çalışma özelliklerinde gözle görülür sapmalara ve hava nemine karşı yüksek hassasiyete sahiptir (Korotcenkov, 2007). Ancak olumsuz açıdan bakılacak olursa metal oksit sensörleri, yüzey etkileri nedeniyle birkaç gün kullanılmadığında "işlevsiz" hale gelebilir. *Dolayısıyla tezin çalışma sınırları ve orijinalliği bu avantaj ve dezavantajları gözetilerek gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Metaloksit tabanlı üretilen bir malzemenin sadece elektrisel açıdan değil optik açıdan da gaz sensörü uygulamasına hizmet edilebilmesi metaloksit yapısı ile optik gaz ölçümünün ortak avantajlı özelliklerden yararlanılmasını sağlamıştır.* Bu durum özelinde diğer sensör tipleri ile karşılaştırıldığında üretim türleri içerisinde -tezin ilerleyen bölümünde bahsedilecek olan- anotlama ile hassasiyetin gelişmesine, farklı tepki süresine, düşük maliyete, küçük boyuta ve taşınabilir cihazlar için çok iyi bir uygunluğa sahip olabilecek potansiyeli barındırdığını göstermesini sağlamıştır. Bu avantajlar, dezavantajlarını telafi etmekte birçok uygulama olanağının önünü açmaktadır. Dolayısıyla, birçok sınırlamaya rağmen, metaloksit tabanlı gaz sensörleri gaz sensörü alanında yerini korumaya devam ediyor ve umut verici bir geleceğe sahip olacak gibi görünüyor.

Sonuç olarak bu konuda çok sayıda araştırma göz önüne alındığında, teorik olarak, fiziksel, kimyasal, yapısal veya elektriksel özelliklerine bakılmaksızın herhangi bir malzemenin gaz sensörünün tasarımında kullanılabileceği gösterilmiştir. Kovalent yarı iletkenler (Ko vd., 2020), yarı iletken metal oksitler (Moseley, 2017), polimerler (Lv, Pan ve Chi, 2017), iyonik membranlar (Abu-Hani, Mahmoud, Awwad ve Ayeshe, 2017), organik yarı iletkenler ve iyonik tuzlara dayanan gaz sensörlerinin (Potje-Kamloth, 2002) prototipleri halihazırda test edilmiştir. Tablo 1.6'da gösterildiği gibi bu malzemeler, nem sensörleri de dahil olmak üzere her türlü gaz sensörünün tasarımında başarıyla kullanılabilir. Çeşitli malzemelerin gaz sensörlerindeki uygulamalara mükemmel uyum gösterebildiği tespit edilmiştir. Örneğin, TiO_2 (Yılmaz vd., 2024), ZnO (Franco, Conti, Andre ve Correa, 2022), SnO_2 (Wu, Li ve Sun, 2010),

In_2O_3 (Vomiero vd., 2007) , GaAs (B. Wang vd., 2022) ve diğerleri gibi standart yarı iletkenler, optik ve fiber optik gaz sensörlerine yönelik jeneratörler ve foto alıcılar için en iyi malzemelerdir (Ji, Zeng ve Li, 2019).

Tablo 2.7 Gaz sensörü araştırma ve geliştirmesinde kullanılan tipik malzemeler ve algıyabildikleri gazlara ait örnekler

Malzemeler	Gazlar	Referans
Metaloksit	CO , H_2 , CO_2 , O_2 , Cl_2	(Fergus, 2008; Ji vd., 2019; Obvintseva, 2008)
Metal: Pt, Pd, Ni, Ag, Au, Sb, Rh	H_2	(Singla, Sharma ve Jaggi, 2021)
İyonik bileşikler: LaF_3 , CaF_2 , Na_2CO_3 , AgCl , $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, SrCl_2 , Na_2SO_4 , AgBr , Ag_2S	CO_2 , SO_2 , CO	(Jung vd., 1994; Parveen, Rakkesh, Durgalakshmi ve Balakumar, 2021)
Polimer: poliüretan, poliflorkarbon	CO , CO_4 , CH_4 , NO_x	(S. G. Chen, Hu, Zhang, Rong ve Zheng, 2006; Youssef vd., 2016)
Yarıiletken: Si, GaAs, InP, SiC, GaN	O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , O_3	(Clément vd., 2015; Khan ve Rao, 2020)

Gaz sensörlerinin kullanım alanlarından, gazlar ile olan etkileşime kadar bu tez kapsamında bilgilendirme şu ana kadar yapıldı. Bu çalışmada buraya kadar bahsedilen konular, gazlar ve algılama malzemeleri üzerinedir. Bundan sonraki kısımlar ise algılanacak gazlar ve bunlar için gerekli olan yarı iletken metaloksitlerin üretimleri ve karakterizasyonları üzerine yapılan çalışmalar hakkında olacaktır.

2.2 Yarı İletken ve Metaloksitler

Yalıtkanlardan (cam veya seramik gibi) ve iletkenlerden (genellikle metaller) farklı elektrik iletkenliğine sahip malzemeler yarı iletkenler olarak bilinir. Yarı iletkenlerin enerji bandı yapısı benzersiz özelliklere sahip olduğundan, elektriği geniş bir aralıkta iletebilirler. Aşağıda yarı iletkenlerle ilgili bazı temel hususlar yer almaktadır (Kasap, Koughia ve Ruda, 2017):

Kristal Yapı: Yarı iletkenlerin kristal yapısı yaygındır. Silikon ve germanyum gibi yarı iletkenlerin kristal yapıları, elektriksel yeteneklerini sergilemelerini sağlar (Berger, 2020).

Enerji Bandı Yapısı: Enerji bandı yapısında yarı iletkenler belirli bir şekilde konumlanırlar. Valans bandı ve iletim bandı, bir yarı iletkenin enerji bandı yapısını oluşturan iki ana banttır. İletim bandında elektronlar serbestçe hareket edebilirken, valans bandında sabittirler (Zawadzki, 2017).

Bant Boşluğu: Yarı iletkenlerde, valans ve iletim bantları arasındaki enerji boşluğu elektrik iletkenliğini belirler. Elektronlar valans bandından iletim bandına geçecek enerjiyi elde ettiklerinde bir yarı iletken iletken hale gelmektedir (Zawadzki, 2017).

Elektronlar ve Delikler: Elektronların ve pozitif yüklü deliklerin akışı yarı iletken iletkenliğinin temelidir. Valans bandında bir elektron geride kaldığında bir delik bırakır, ancak iletim bandında elektronlar serbestçe gidebilir. Yarı iletken içindeki taşıma işlemine delikler ve elektronlar yardımcı olmaktadır. (W. Zhou ve Fu, 2018).

Katkılı Yarı İletkenler: Elektriksel özelliklerini değiştirmek için yarı iletkenler sıklıkla ilave atomlarla katkılanır. Örneğin, arsenik (As) katkısı ile silikona daha fazla serbest elektron eklenmesi, n-tipi (negatif tip) bir yarı iletkenle sonuçlanır. Bor atomları silikona eklendiğinde, daha fazla delik oluşur ve bu da p tipi (pozitif tip) yarı iletkenlerle sonuçlanır (Scaccabarozzi vd., 2021).

Sıcaklık Etkisi: Yarı iletkenlerin iletkenliği sıcaklığa göre değişir. Genel olarak, yarı iletkenler sıcaklık arttıkça iletken hale gelmektedirler (Rahman, 2014).

Uygulamalar: Elektronik sektöründe güneş pilleri, entegre devreler, diyotlar, transistörler ve sensörler uygulamada kullanılmaktadır (Yacobi, 2003). Bu özellikler içerisinde metaloksitlerin gaz sensörü özelliklerini ayrıca açıklamak gerekmektedir.

2.2.1 Metal Oksitlerin Gaz Sensörü Karakteristiğı

Duyarlılık

Tanım: Duyarlılık, bir sensörün çıkışındaki değışimin, girişteki değışikliğe olan hassasiyetini ifade eder. Yani, bir sensör ne kadar küçük bir giriş değışikliğine hassas bir şekilde tepki verirse, duyarlılığı o kadar yüksektir (Sun vd., 2012).

Önemi: Duyarlılık, sensörün belirli bir hedefe ne kadar hassas ölçüm yapabileceğini gösterir.

Kararlılık (Ji vd., 2019):

Tanım: Kararlılık, bir sensörün zaman içindeki performansının, çevresel değışkenlere maruz kaldığında ne kadar tutarlı olduğunu ifade eder.

Önemi: Kararlı bir sensör, uzun vadeli kullanımlarda güvenilir ölçümler yapabilir.

Seçicilik (Walker, Karnati, Akbar ve Morris, 2022):

Tanım: Seçicilik, bir sensörün belirli bir hedefe karşı tepki gösterme yeteneğini ifade eder. Diğer potansiyel etkenlerden minimal etkilenen bir sensör, yüksek seçicilik özelliğine sahiptir.

Önemi: Seçici sensörler, istenmeyen girişlerden kaynaklanan hataları en aza indirir ve doğru ölçümler sağlar.

Yanıt ve İyileşme Süresi (Saruhan, Lontio Fomekong ve Nahirniak, 2021):

Tanım: Yanıt süresi, bir sensörün belirli bir uyarana tepki verme hızını belirtirken, iyileşme süresi, sensörün normale dönme hızını gösterir.

Önemi: Hızlı yanıt ve iyileşme süreleri, dinamik ortamlarda güvenilir ve hızlı ölçümler yapabilme yeteneğini sağlar.

Tespit Sınırı (Comini, 2006):

Tanım: Sensörün algılayabileceği en düşük konsantrasyonu ifade eder. Yani, sensör ne kadar düşük bir konsantrasyonu güvenilir bir şekilde tespit edebiliyorsa, tespit sınırı o kadar düşüktür.

Önemi: Düşük tespit sınırları, belirli bir analit veya hedef gazın düşük konsantrasyonlarını tespit etme yeteneğini artırır.

Dinamik (Ji vd., 2019):

Tanım: Dinamik, bir sensörün ölçüm aralığını ifade eder. Bu, sensörün en düşük ve en yüksek konsantrasyonlarda çalışabilme kapasitesini gösterir.

Önemi: Geniş bir dinamik aralığa sahip sensörler, farklı uygulama senaryolarında kullanılabilecek çok yönlü ölçümler sağlar.

Doğruluk ve Çözünürlük (Sun vd., 2012):

Tanım: Doğruluk, sensörün ölçüm sonuçlarının gerçek değerlere ne kadar yakın olduğunu gösterir. Çözünürlük ise sensörün küçük değişiklikleri ne kadar hassas bir şekilde algılayabildiğini belirtir.

Önemi: Yüksek doğruluk ve çözünürlük, ölçümlerin güvenilir ve hassas olmasını sağlar.

Bu özellikler, bir sensörün belirli bir uygulama veya görev için ne kadar uygun olduğunu değerlendirmek için önemlidir. Her bir özellik, sensörün performansını ve kullanım esnekliğini belirleyen kritik faktörlerdir.

2.2.2 Metal Oksit Optik Gaz Sensörünün Çalışma Prensibi

Optik sensörler, optik özelliklerdeki değişiklikleri ölçerek kimyasal veya fiziksel parametrelerin tespiti ve belirlenmesi için kullanılabilir. Genel olarak optik, fiber optik

ve optik entegre gaz sensörü sistemleri bir optik kaynak (lazer, LED, lazer diyot vb.) içerir; optik fiber veya düzlemsel dalga kılavuzu; bir algılama veya modülatör elemanı (ölçülen büyüklüğü bir optik sinyale dönüştüren); monokromatör (veya belirli absorpsiyon dalga boylarını seçmek için optik filtreler); bir numune tutucusu veya bir numune sunum arayüzü; ilgilenilen dalga boyunda iletim veya yansıma ölçümlerine izin veren bir optik detektör; ve işleme elektroniği (osiloskop, optik spektrum analizörü vb.) (Burgess, 1995; McDonagh vd., 2008; Modlin, Milanovich ve Wolfbeis, 1991; Vurek, 1996) içeren elemanlardan oluşur. Kural olarak, gaz sensöründeki optik sinyal, gaz moleküllerinin, tüm frekans ve dalga boyu aralıklarında gerçekleşebilen bir elektromanyetik radyasyonla etkileşiminden kaynaklanır (bkz. Tablo 2.8). Her gazın kendine has özellikleri vardır ve bu nedenle elektromanyetik radyasyonla özel etkileşimi vardır. Optik gaz algılama için genellikle kızılötesi (IR) bölgeden ultraviyole (UV) bölgeye kadar daha dar spektral bölge kullanılır. Bu bölgeler Tablo 2.7’de sunulan özel spektral karakterizasyon tablosunda görülmektedir.

Tablo 2.8 Optik sensörler için önemli olan spektral bölgeler (λ , dalga boyu; $\nu = \lambda^{-1}$, dalga sayısı; $h\nu$, fotonların enerjisi (Korotcenkov, 2013)

Aralık	$h\nu$ (eV)	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)
Kızılötesi	0.025–0.4	3,000–50,000	200–3,300
Yakın kızılötesi	0.4–1.6	780–3,000	3,100–13,000
Görünür	1.6–3.3	380–780	13,000–26,000
Kırmızı	1.6–1.9	625–780	13,000–16,000
Turuncu	1.9–2.1	590–625	16,000–17,000
Sarı	2.1–2.2	565–590	17,000–18,000
Yeşil	2.2–2.4	520–565	18,000–19,000
Camgöbeği	2.4–2.5	500–520	19,000–20,000
Mavi	2.5–2.8	435–500	20,000–23,000
Mor	2.8–3.2	380–435	23,000–26,000
Morötesi	3.2–6.2	200–380	26,000–50,000

2.2.2.1 Absorpsiyon Spektroskopisi

Gaz analizi için çeşitli yöntemler kullanılabilir (Korotcenkov ve ark. 2011). Ancak absorpsiyon spektroskopisi hala optik gaz algılamada en yaygın kullanılan

yöntemlerden birisidir (Kraft, 2006). Birçok uygulama için absorpsiyon spektroskopik tespitinin çeşitli gazların tespitinde güvenilir bir yöntem olduğu belirtilmektedir.

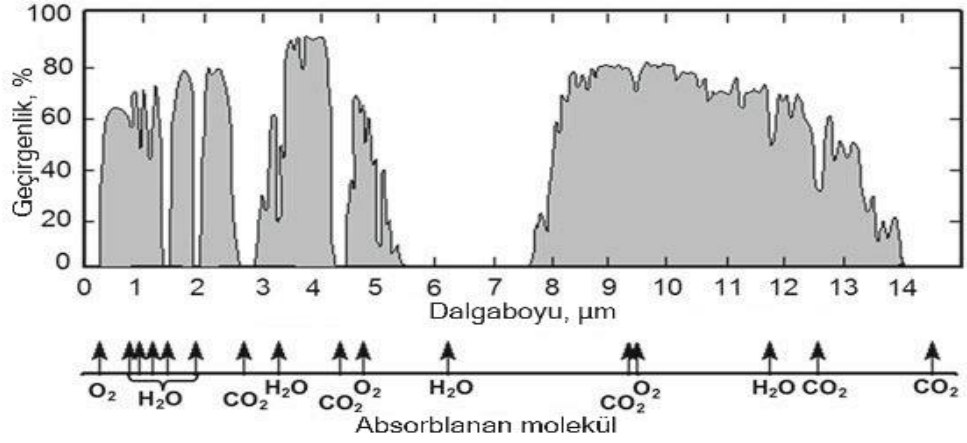
Birçok gaz, absorpsiyon kızılötesi (IR) ve yakın kızılötesi (Scaccabarozi vd.) spektroskopisi yoluyla doğrudan izlenebilmektedir. IR ve NIR, moleküler bağların titreşimsel geçişlerini ölçer. Spektrumun orta IR bölgesinde, gelen radyasyon, titreşim modunun temel durumu ile ilk uyarılmış durumu arasındaki temel geçişleri uyarır. NIR bölgesinde meydana gelen en belirgin absorpsiyon bantları, organik maddenin karakteristiği olan $-CH$, $-NH$ ve $-OH$ (ve $-SH$) fonksiyonel gruplarının temel titreşimlerinin tonları ve kombinasyonlarıyla ilgilidir (Reich, 2005). Bu nedenle IR ve NIR spektroskopisi H_2O , CO ve CO_2 (G. Zhang ve Wu, 2004), NO_2 (Ashizawa vd., 2003), CH_4 (Chévrier, Baert, Slater ve Verbist, 1995) gibi gazların tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 2.9 Atomların ve moleküllerin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi (Weissbluth, 2012)

Dalgaboyu aralığı	Etki
Radyo frekansı aralığı	Elektron dönüşü çok küçük bir manyetik dipole neden olur; dönüşün tersine çevrilmesi, dipolün uzaysal yönünün değişmesine neden olur, bu da radyasyonun manyetik kısmıyla etkileşime girer ve emilim veya emisyonla yol açar.
Mikrodalga aralığı	Kalıcı polar dipol momente sahip moleküller radyasyonun elektrik bileşenine (dönme) göre hizalanır; bu, dalga boyuna bağlı bir absorpsiyona veya emisyonla yol açar.
Kızılötesi aralığı	Moleküllerdeki atomların dipol momentinin değişmesine neden olan salınımları, radyasyonun elektrik bileşeni (IR-aktif) ile etkileşime girer. Moleküldeki dipol momenti belirli salınım modları için sabit kalıyorsa IR aktif değildir.
Görünür/Ultraviyole (UV) aralığı	Radyasyonun alternatif elektrik alanı, moleküllerdeki elektronların periyodik olarak sapmasına ve dolayısıyla dipol momentinde bir değişikliğe neden olur; sapmanın rezonans frekansında radyasyonun emilmesine neden olur.

IR ve NIR spektroskopisine artan ilgi, muhtemelen diğer analitik tekniklere göre büyük avantajlarının doğrudan bir sonucudur; yani herhangi bir ön işlem gerektirmeden kolay numune hazırlama, fiber optik probalar kullanılarak numune ölçüm konumu ile spektrometreyi ayırma imkanı ve tek bir spektrumdan kimyasal ve fiziksel numune parametrelerinin tahmini avantajlarıdır (Kraft, 2006; Reich, 2005). Bu, tek bir spektrumun birden fazla analitin aynı anda belirlenmesine olanak sağladığı anlamına gelir. Ayrıca, gaz absorpsiyon spektroskopisi, diğer gazlardan çok az müdahale ile gaz karışımlarındaki bileşenlerin tanımlanmasına ve miktarının belirlenmesine olanak sağlar.

En basit biçiminde, IR ve NIR spektroskopi teknikleri, bir hedef malzeme örneğinin (Tenkyong vd., 2018) bir optik absorpsiyon hücresine hapsedilmesini ve molekülün titreşim modlarının karakteristiği olan belirli IR veya NIR dalga boylarında absorpsiyonlarının ölçülmesini içerir. Sistem bileşenleri genellikle bir IR kaynağı, bir monokromatör (veya belirli absorpsiyon dalga boylarını seçmek için optik filtreler), bir numune tutucu veya bir numune sunum arayüzü ve ilgili dalga boyunda geçirgenlik veya yansıma ölçümlerine izin veren bir detektör içerir. Şu anda IR ve NIR spektral bölgelerinde çalışan gaz analizörleri genellikle dağılmayan kızılötesi (Karuppusamy vd.) gaz sensörleri ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılarak tasarlanmaktadır. NDIR sensörleri, bir spektrometrede kullanıldığı gibi bir prizma veya ızgarayla dağılmanın aksine, spesifik analit absorpsiyon dalga boyunu seçmek için bant geçişli filtreleme kullanır. Bir FTIR spektrometresi, numunenin IR emisyonundan bir interferogram üreten ve daha sonra spektrumu elde etmek için bir Fourier dönüşümü gerçekleştiren, genellikle Michelson tipi bir interferometreden oluşur. Mevcut FTIR spektrometreleri, milyarda tek basamaklı seviyelere kadar olan konsantrasyonlar için geniş bir yelpazedeki analitlerin hassas ölçümünü sunar ve geçmişte sunulan karmaşık ve hacimli birimlerle karşılaştırıldığında artık entegre ve nispeten kompakt birimler halinde mevcuttur (McDonagh vd., 2008).



Şekil 2.6 Atmosferin iletim spektrumları (Korotcenkov, 2013)

Ancak IR sensörlerinin yalnızca doğrusal olmayan moleküllere sahip belirli gazları izleyebildiğinin ve IR sensörlerin sinyallerinin atmosferde bulunan su buharı ve diğer gazlardan etkilenebileceğinin bilinmesi gerekir. Örneğin, oksijen ve ozon ultraviyole bölgede güçlü bir soğurmaya sahiptir ancak izole edilmiş tepe noktaları dışında görünür ve kızılötesi bölgelerde esasen sıfırdır. Metan (CH_4), güçlü bir şekilde emildiği birkaç çok küçük dalga boyu bölgesine sahiptir ve bunlar yaklaşık 3,5 ve 8 μm 'de meydana gelir. Karbondioksit, yaklaşık 2,6 ve 4 μm 'lik izole tepe noktaları ve yaklaşık 13 μm 'nin ötesinde kızılötesi radyasyonun tamamen engellenmesiyle daha karmaşık bir absorpsiyon spektrumuna sahiptir. Su buharı grafiği, kızılötesi bölgede 0,8 ila 10 μm arasında çok sayıda geniş tepe noktasıyla, karbon dioksitinkinden bile daha karmaşık bir absorpsiyon spektrumu gösterir. Tüm atmosferik gazların toplam spektrumu Şekil 2.6'da verilmektedir.

Atmosferin geçiş spektrumları göz önüne alındığında, genel olarak, NIR gaz algılama teknolojisinin, genellikle geniş ve güçlü suyla ilişkili emilim özelliklerinin hakim olduğu spektral bölgelerin dışında, 3-5 veya 8-13 μm aralıklarında karakteristik emilim çizgilerine sahip gazları algılamak için en uygun olduğu sonucuna varılabilir (bkz. Şekil 2.6). Bu koşulu sağlayan potansiyel olarak ilginç moleküller arasında CO_2 , CO , N_2O ve bir dizi hidrokarbon türü bulunmaktadır. Aynı zamanda bu gruba, tetrafloroetan ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) gibi hidrojenli flüorokarbon gazları da dahildir. Bu koşulu sağlamayan örnekler arasında NO_2 türleri ve NH_3 bulunmaktadır (Spannhake, Helwig, Schulz ve Müller, 2008). Birçok molekül aynı zamanda farklı dalga boylarındaki

ultraviyole veya görünür ışığı da absorbe eder. Bu nedenle, bu moleküller aynı zamanda UV spektroskopisi kullanılarak da tespit edilebilir (Kraft, 2006). Bir molekül UV/vis bölgesinden bir foton absorbe ettiğinde, karşılık gelen enerji, dıştaki bir veya birkaç elektronundan biri tarafından yakalanır. Ultraviyole-görünür spektroskopisi (UV = 200-400 nm, görünür = 400-800 nm), sistem moleküler orbital enerji seviyelerine karşılık gelen elektronik uyarımlara denk gelir. Özellikle π orbitali ve iyon çiftleri (n=non-bonding) içeren geçişler önemlidir, bu nedenle UV/vis spektroskopisi genellikle daha güçlü absorpsiyonlara sahip olma eğiliminde olan konjuge sistemleri tanımlamak için kullanılır (Baldini vd., 2006). Absorbans, doğrudan yol uzunluğuna ve absorbe eden türün konsantrasyonuna orantılıdır. Bu da demektir ki bir absorpsiyon spektrumu, moleküldeki yapı gruplarına karşılık gelen bir dizi absorpsiyon bandını gösterebilir (Rouessac ve Rouessac, 2022).

Bugüne kadar, doğrudan UV absorpsiyon sensörleri, çoğunlukla ozon ve NO₂ gibi atmosferdeki kirleticileri, hidrokarbonları ve uçucu organik bileşikleri izlemek için çevresel uygulamalarda kullanılmıştır (Lin vd., 2004). Gaz ve buhar analizi için fiber optik UV sistemleri, fotoluminesans ölçüm sistemleri de kullanılabileceğini göstermiştir. Çünkü UV bölgesinde buharların ve gazların güçlü absorbansı avantajlıdır ve bu, iyi bir hassasiyete sahip kompakt bir tespit sistemine yol açmıştır.

2.2.3 Titanyum ve Titanyum Dioksit

Titanyum, günümüz endüstrisinde kritik öneme sahip olan bir geçiş metalidir. Periyodik tablonun IV. Grubunda yer alır ve 4. periyodunda bulunan bir geçiş elementidir. Atom numarası 22, atomik ağırlığı ise 47,9 gr/mol'dür. Geçiş elementi olmasından dolayı elektronik yapısında tamamlanmamış d kabuğuna mevcuttur. Bu da kendisine katı halde birçok elementle bir araya gelme fırsatı sunar. Saf titanyumun ait temel nitelikler Tablo 2.9'de detaylı olarak gösterilmektedir (Welsch, Boyer ve Collings, 1993).

Tablo 2.10 Saf titanyumun sahip olduğu fiziksel nitelikleri (Welsch vd., 1993)

Nitelik	Değer
Atom numarası	22
Atom ağırlığı (gr/mol)	47,90
Kristal yapısı	
Alfa, hekzagonal, sıkı paket	
c (Å)	4,6832±0,0004
a (Å)	2,9504±0,0004
Beta, kübik, hacim merkezli	
a (Å)	3,28±0,003
Yoğunluk (gr/cm ³)	4,54
Elastik modülü, α , (Gpa)	105
Akma mukavemeti, α , (Ghosh, Dhabal ve Datta)	692
Kopma mukavemeti α , (Ghosh vd.)	785
Elektriksel direnç ($\mu\Omega$ cm)	42

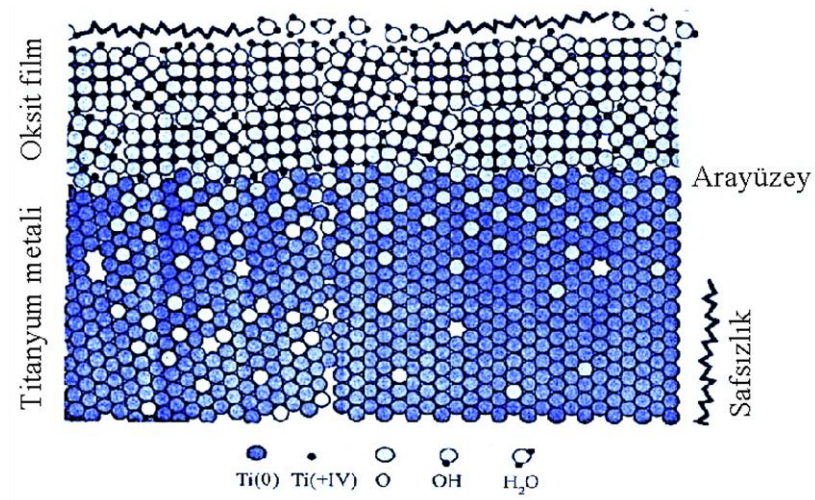
Titanyumun ergime noktası 1668°C'dir ve 882,5°C sıcaklığına kadar kristal kafes yapısı hekzagonal sıkı pakettir. 882,5°C sıcaklığın üzerinde ise hacim merkezli kübiktir. Titanyum malzemesi, düşük genleşme, yüksek yorulma mukavemeti, şekil alabilirlik, işlenebilirlik, korozyon direnci, biyouyumlu, optik tepkisi özelliklerinden dolayı birçok alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle titanyumun farklı üretim yöntemleri ile oksitlenmesi sonucu ile sensör uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak, titanyum ve titanyum oksit hâlâ sensör özellikleri açısından kullanım alanına yönelik tüm ihtiyaçları karşıladığı söylenemez. Bu nedenle, bu malzemelere fiziksel, kimyasal ve hassasiyet özelliklerini geliştirmek için yüzey modifikasyonları hayli önem kazanmaktadır. Günümüzde gerçekleştirilen çalışmalar ile ve titanyum malzemesinin elektriksel direncinin, korozyon direncinin ve optik özelliklerinin, uygun yüzey işlemler ile geliştirilebileceğini göstermektedir. Böylelikle fotokatalik açıdan başlayarak sensör alanına uzanan geniş bir yelpaze de özellikleri geliştirilebilme ve kontrol edilebilme imkanına sahip olunabilmektedir. Son zamanlarda, titanyum temelli malzemelerin uygulamalardaki performansını artırmak için çeşitli yüzey işlemleri kullanılmaktadır. Bu yüzey işlemleri içerisinde, termal sprej uygulamalarından plazma sprej ile kaplama, kimyasal ya da fiziksel buhar biriktirme yöntemi, sol gel ile ince film oluşturulması ya da elektrokimyasal

üretim yöntemi son derece önem kazanmaktadır. Bahsedilen yüzey modifikasyonları ile titanyum malzemesinin oksitlenmesi sağlanabilir. Son zamanlarda yapılan titanyum temelli malzemelerin uygulamalardaki performansını artırmak için çeşitli yüzey işlemleri kullanılmaktadır ve bu sayede fonksiyonelliği artırılabilir. Yüzeydeki oksit tabakası ile farklı renklerde kaplama kalınlığına bağlı olarak titanyum metali elde edilebilir (Dalmis, Yılmaz, vd., 2021). Fotokatalitik özelliklerinin iyileştirilmesi gibi farklı bir alanda da geliştirme sağlanabilir. Titanyum yüzeyinde anodizasyon tekniği ile oluşturulan oksit tabakası özelliğinin; akım, süre ve elektrolit türüne bağlı olarak değiştirilmesiyle farklı nanoyapıların elde edilmesi sağlanabilir (Yılmaz vd., 2022). Yine titanyum yüzeyinde nanotüpler şeklinde oluşturulan titanyum oksit bazlı yapılara gümüş iyonları gibi malzemeler doplanarak antibakteriyel nitelik kazandırılmasına yönelik araştırmalar, kullanılan parametrelere bağlı olarak halen devam etmektedir (Hou vd., 2015). Vücut içi protezlerde, titanyum yüzeyindeki nanotüp yapıları sayesinde doku gelişimi ve büyümesi hızlandırılmaktadır (Zhao, Mei, Chu, Zhang ve Wu, 2010). Örnekleri çoğaltmak mümkün olmakla birlikte yine bu örnekler arasında giderek popülerleşen ve en çok dikkat çeken özelliğinde gaz sensörü alanındaki kullanımlarıdır (Yılmaz vd., 2024). Yani TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , NiO gibi nano yapıdaki metal oksitler, uygulama alanları nedeniyle önemli ilgi görmüş olsa da (Rao, Vivekchand, Biswas ve Govindaraj, 2007) tüm bu metal oksitleri arasında nano yapıdaki titanyum dioksit (TiO_2), toksik olmaması, düşük maliyeti, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığı, büyük yüzey alanları, fotokatalitik verimliliği, mekanik kararlılık ve elektron/hole çiftlerinin uzun ömrü nedeniyle geniş bir şekilde kullanılan ve yoğun bir şekilde araştırılan malzemelerden biri olduğu açıktır (Marien, Cottineau, Robert ve Drogui, 2016; Pishkar vd., 2018; Yılmaz vd., 2022). Nano yapıdaki TiO_2 , fotokataliz (Ahmed vd., 2013), güneş pilleri (Mor vd., 2006), enerji depolama cihazları (Tong vd., 2018), biyomedikal, fotoelektrokimyasal (Lai vd., 2009), gaz algılama (Yılmaz vd., 2024) gibi çeşitli alanlarda ve endüstriyel alanlarda kullanılması bunu ortaya koyar niteliktedir. Ancak özellikleri arasında TiO_2 genellikle oksijen eksikliğinden dolayı n-tipi bir yarıiletken olarak kabul edilir (Wisitsoraat, Tuantranont, Comini, Sberveglieri ve Wlodarski, 2009) ve nano yapıdaki TiO_2 'nin yaklaşık 3.2 eV'lık geniş bir enerji band aralığına sahip olması, sadece güneş spektrumunun % 4'ünü oluşturan

ultraviyole (UV) ışığı absorbe etmesi nedeniyle fotokatalitik, gaz sensörü gibi uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılmasını sınırlandıran ana dezavantajdır (Van Viet vd., 2018). Dolayısıyla kullanım alanına göre yüzey modifikasyonlarına ihtiyaç duymaktadır.

Nano yapıdaki TiO_2 'nin çeşitli biçimleri vardır, bunlar arasında nanotüpler, nanoteller, nanofiberler gösterilebilir ve bunlar farklı yöntemlerle üretilebilir (Haimin Zhang vd., 2010). Farklı morfolojilere sahip olmaları nedeniyle, TiO_2 nanoyapıları, absorpsiyon reaksiyonları için yüksek bir yüzey alanı ve morfolojik kararlılık sunmaktadır (Y. Li, Wang, Kong, Jia ve Wang, 2015). Bu özelliğinden yararlanılarak çeşitli karakterizasyonlar ile fotonik, fotokatalitik, gaz sensör özelliği gibi fonksiyonlar kazandırılabilir (Yılmaz vd., 2024; Yılmaz vd., 2022; Yılmaz, Ebeoglulugil, vd., 2023).

Ti yapısı, bileşimi ve özellikleri üzerine önemli sayıda bilimsel çalışma mevcuttur ve bazı faydalı özelliklerin yüzeyde bir oksit tabakasının varlığından kaynaklandığı bilinmektedir (X. Chen ve Mao, 2007). Titanyum yüzeyinde oluşan oksit tabakası sayesinde mükemmel kimyasal inertlik, elektriksel ve korozyon direnci, yeniden pasivize olabilirlik, fotonik, fotokatalitik ve gaz sensörü gibi özellikleri kazandırabileceğinden bahsedilmiştir. Saf titanyum yüzeyinde meydana gelen bu oksit tabakasına bir örnek Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7 Saf Ti yüzey oksit filmi (Xuanyong Liu, Chu ve Ding, 2004)

Sonuç olarak amorf veya nanokristalin oksit filmin genellikle 3-7 nm kalınlığında olduğunu ve çoğunlukla stabil TiO_2 içerdiğini belirtmek mümkündür. TiO_2/Ti arayüzeyindeki O-Ti konsantrasyon oranının 2 ile 1 arasında değiştiği gözlemlenir. Ayrıca, hidroksit ve kimyasal olarak absorbe edilmiş su moleküllerinin, Ti katyonları ile etkileşime geçtiği bilinmektedir. Yani suya düşük düzeyde hidrojen bağları kurabilme özelliğinin olması, günlük yaşamda kendiliğinden temizlenen yüzeyler için tercih edilmesini sağlar (Xuanyong Liu vd., 2004). Ayrıca TiO_2 , geniş bir enerji aralığına ($\sim 3,00 \text{ eV} - 5,00 \text{ eV}$), yüksek kırılma indisi ($n \sim 2,3$) ve yüksek ergime sıcaklığı ($1850 \text{ }^\circ\text{C}$) gibi özelliklere sahip olması, *TiO₂'nin opto-elektronik uygulamalar için uygun bir malzeme olmasını sağlar* (Veiga, Davim ve Loureiro, 2012).

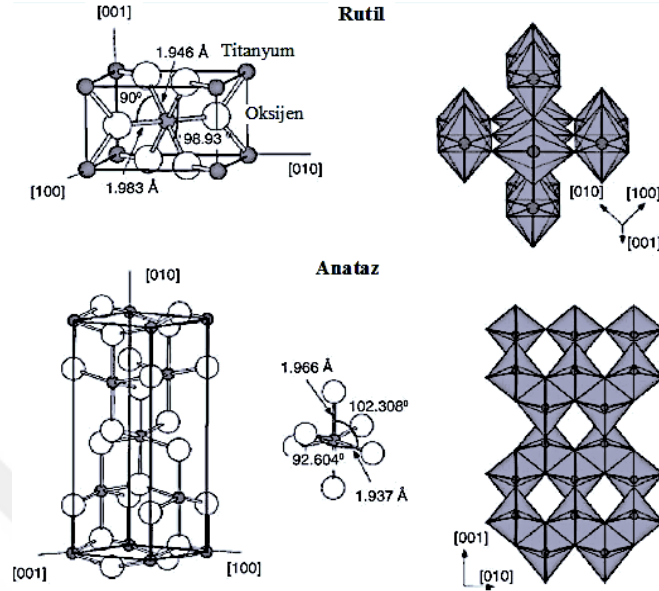
2.2.3.1 TiO_2 Kristal Kafes Yapısı ve Sahip Olduğu Özellikleri

TiO_2 'nin üç ana kristal tipi vardır; anataz, rutil ve brookit. Hem anataz hem de rutil fazları endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynar. Rutil, kararlı bir faz yapısına ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir. Anatas metastabil ve daha büyük fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da TiO_2 rutil ve anataz kristal yapılarının birim kafes tipleri görülmektedir.

TiO_2 'nin üstün nitelikleri, fotoiletkenliği, elektron-delik çiftleri oluşturabilme kabiliyetinin yüksek oluşu ve yükleri eşit olarak dağıtma kapasitesi olarak gösterilebilir. Üç faza sahip TiO_2 kristalleri arasında anataz fazı bu özellikleri en belirgin şekilde gösteren faz olarak öne çıkmaktadır (Hu ve Yuan, 2005). TiO_2 'nin her bir birim hücresinde 12 atom ve 4 molekül bulunan anataz fazı, içinde hücreler bulunan tetragonal bir yapı oluşturur ve Şekil 2.8 'de anataz TiO_2 gösterilmektedir (Murugesan, Kuppusami, Parvathavarthini ve Mohandas, 2007).

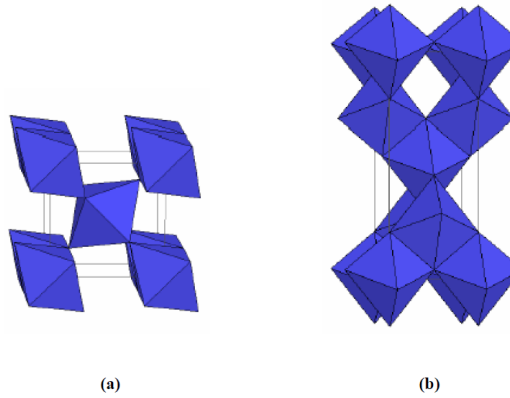
Kırılma indisi 2 ila 2,4 arasında değişen ve bant aralığı enerji boşluğu yaklaşık 3,2 eV olan anataz TiO_2 , doğrudan bant aralığına sahip bir kristaldir (Karvinen, Hirva ve Pakkanen, 2003). Anataz TiO_2 kristalinin tane boyutları tavlama sıcaklığı ile değişir. 400 ile 800 $^\circ\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan TiO_2 kristali; 6,2 ila 21,1 nm arasında değişen tane boyutuna sahip olmaktadır ve anataz fazı 600 $^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkılmaya başladığında rutil fazı da oluşmaya başlamaktadır. Bu yüzden

genellikle anataz fazı elde edebilmek için gerçekleştirilen ısıt işlemler 400-600 °C aralığında tutulur (Yılmaz, Dalmis, Dikici ve Ebeoğlu, 2023; Yılmaz vd., 2022).



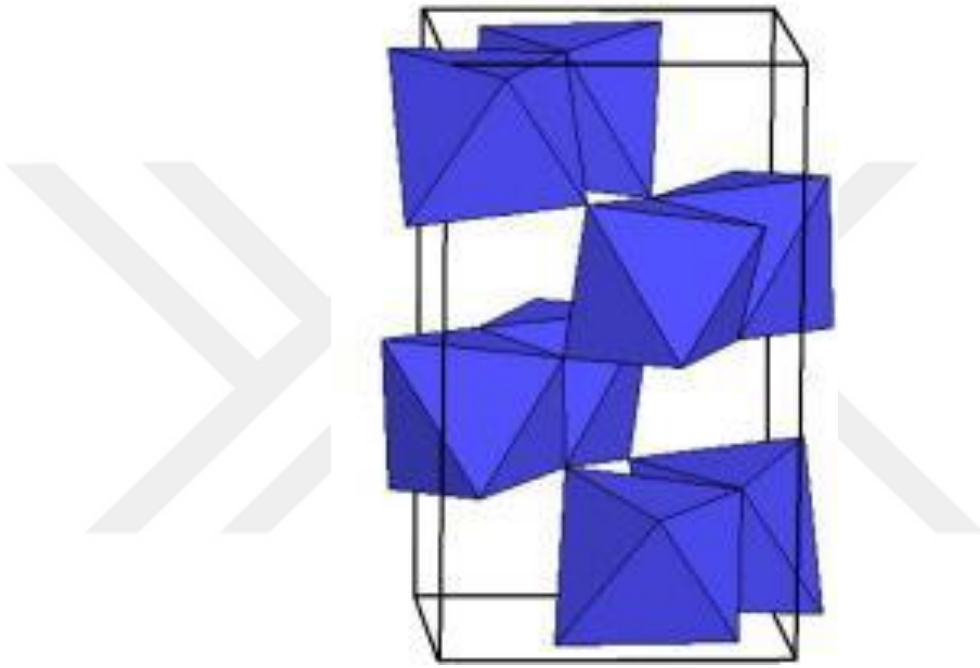
Şekil 2.8 TiO₂ rutil ve anataz kristal yapılarının birim kafesleri (Murugesan vd., 2007) (Howard, Sabine ve Dickson, 1991)

TiO₂'nin 600-700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz bırakılması durumunda rutil kristal fazı elde edilir. Diğer polimorfik yapılarla karşılaştırıldığında, rutil fazı en sıkı atomik yapıya ve maksimum yoğunluğa sahiptir, bu da onu en sert faz yapar (Mohs sertliği 6.5-7.0). Rutilin yasak enerji band aralığı 3,0 eV ve kırılma indisi de yaklaşık 2,7'dedir (Reyes-Coronado vd., 2008).



Şekil 2.9 TiO₂ kristal yapıları: a) Rutil, b) Anataz (Benčina, Iglič, Mozetič ve Junkar, 2020)

Kırılma indisi 2-2,4 ve bant aralığı yaklaşık 3,4-3,55 eV olan brukit TiO_2 , kristalinin tane boyutları tavlama sıcaklığına bağlı olarak tane boyutları da değişmektedir. sırasında sıcaklığa bağlıdır. Aynı zamanda en düşük aktivasyon enerjisine sahip fazdır ve üretimi de diğer fazlara kıyasla daha zordur. Sıcaklık yükseldikçe rutil fazının oluşmaya başlayacağı için düşük sıcaklıklarda üretilmeye çalışılır (bkz. Şekil 2.10) (Xia, Huang ve Xie, 1999).



Şekil 2.10 Brukit TiO_2 'in birim kafes yapısı (Arıer ve Tepehan, 2011)

Brukit TiO_2 'nin birim hücresi 24 atom ve 8 molekülden oluşur ve katı içinde oluşturduğu hücreler ortorombik bir yapıya sahiptir. Brukit TiO_2 , $a = 9,18 \text{ \AA}$, $b = 5,45 \text{ \AA}$ ve $c = 5,15 \text{ \AA}$ kafes sabitleri ile $\rho = 3,99 \text{ g.cm}^{-3}$ özkütlesine sahiptir (Arıer ve Tepehan, 2011; Mo ve Ching, 1995).

2.2.3.2 TiO_2 Üretim Yöntemleri

TiO_2 yapıları nispeten düşük modül, iyi yorulma mukavemeti, şekillendirilebilirlik, işlenebilirlik, korozyon direnci gibi arzu edilen özellikleri nedeniyle, üretilebilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir (bkz Tablo 2.10).

Tablo 2.11 Titanyumun üretim yöntemleri ve yüzey özellikleri (L.-C. Zhang, Chen ve Wang, 2020)

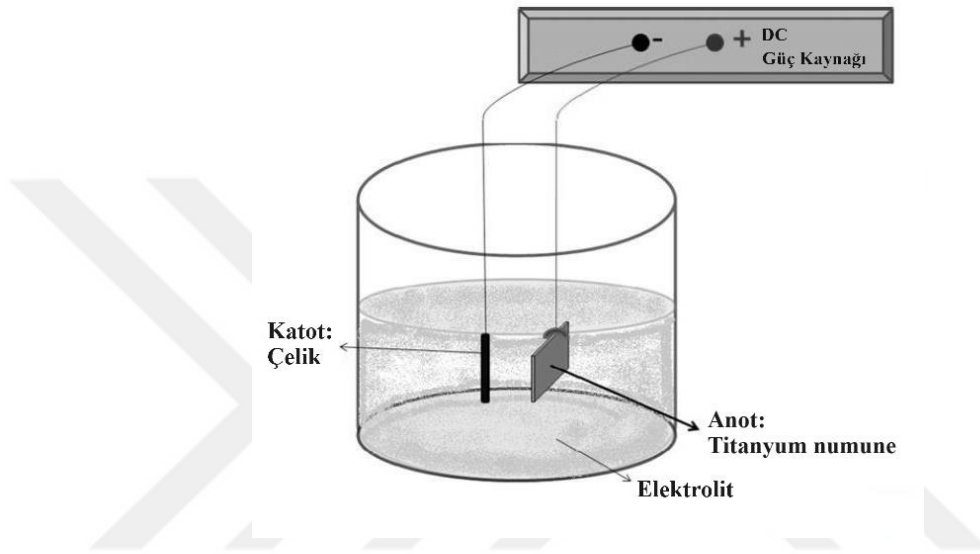
Üretim Yöntemleri	Yüzey Özellikleri	Amaç
A) Mekanik metodlar		
a) Talaşlı imalat	Yüzey pürüzlülüğü	Adhezyonu iyileştirmek
B) Kimyasal metodlar		
a) Kimyasal İşlemeler	Yoğun iç oksit ve poroz dış oksit tabaka	Biyouyumluluk, biyoaktivite veya kemik iletkenliğini artırmak
b) Sol-jel	İnce film	Fotoaktivite, sensör
c) Anodizasyon	Elektrolit anyonları sayesinde adsorpsiyon gerçekleştirme	Spesifik yüzey yapıları, Sensör özellikleri geliştirme , korozyona dayanım sağlama
d) CVD	TiN, TiC, TiCN yapılar	Aşınma dayanımı
e) Biokimyasal metodlar	Fotokimya ile biyoyum sağlama	Spesifik biyoyumluluğu artırmak
C) Fiziksel metodlar		
a) Termal sprey	Yaklaşık 30-200 µm kaplama	Aşındama ve korozyon dayanımı
b) PVD	1 µm kaplama kalınlığı elde etmek	Yüzeyi modifiye etmek

2.3 Anotlanma ile Titanyum Dioksit Üretimi

Anotlama işlemi, metal yüzey üzerinde koruyucu veya dekoratif bir oksit film tabakası meydana getiren elektrokimyasal bir prosestir. Bu süreçle, atmosfer ile etkileşime giren titanyum metal yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığı ve yoğunluğu değiştirilebilir. Anodizasyon, elektrokimyasal bir süreçtir ve elektrolit sıcaklığı, elektrot sıcaklığı, elektrolit pH ve kimyasal bileşimi ile birlikte kullanılan akı yoğunluğu gibi işletme koşulları, sonuçta oluşan anodik oksit filmi üzerindeki nihai özellikleri, kimyasını ve morfolojisini etkileyen kritik bir rol oynar (Sulka, 2020).

Anodizasyon aşamasında elektrolit içerisinde DC kaynağının artı (+) kutbuna bağlanan parça anot görevini görür. Titanyum anotlamada Ti levha, folyo veya çubuk anot olarak kullanılır. Paslanmaz çelik veya platin de katot olarak tercih edilir. Elektrik, elektrolitteki elektronların (+) kutup olan anoda doğru akmasına neden olur.

Bu işlem sırasında yüzeyden kopan metal atomları elektrolitteki oksijen iyonlarıyla temas eder, reaksiyona girer ve bulundukları bölgedeki oksit tabakasına katılır. Elektronlar güç kaynağından geçip katoda döndükten sonra, elektrolitin pH'ı uygunsa hidrojen iyonlarıyla birleşerek hidrojen gazı üretirler. Anodizasyon sistemi en basit haliyle anot, katot ve bunların bağlı olduğu bir güç kaynağından oluşur (Şekil 2.11) (Yurddaskal vd., 2015).



Şekil 2.11 Anodizasyon ünitesi (H. Li, Cao, Liu, Su ve Dong, 2012)

Elektrokimyasal anodizasyon avantajı, titanyum substratın yüzeyinde TiO_2 sentezi basit, çok yönlü ve düşük maliyetli olmasıdır (H. Li vd., 2012). Anotlama temel avantajı, alt tabakaya yüksek yapışma özelliklerine sahip bir oksit tabakasının verimli şekilde oluşturulabilmesidir (Xuanyong Liu vd., 2004). Titanyum dioksit nanoyapıların morfolojik özellikleri (nanotüp uzunluğu, çapı, düzgünlüğü, kalınlığı), anodizasyon koşullarına bağlıdır ve bu koşullar elektrolit tipi, elektrolit bileşimi, pH, potansiyel, elektrolit sıcaklığı ve süresini içerir (Haring, Morris ve Hu, 2012; Sulka, Kapusta-Kołodziej, Brzózka ve Jaskuła, 2010).

2.3.1. Ti Anodizasyon ile Nanoyapıların Oluşum Şekli

Titanyum anodizasyonu ile nanoyapıların oluşumunun temel aşamalarını detaylı bir şekilde açıklanmaktadır (Dikici, Yurddaskal, Demirci ve Celik, 2017b):

1. **Hazırlık Aşaması:** Titanyumun anodizasyonu süreci genellikle ticari olarak temin edilen saf titanyum metal üzerinde gerçekleştirilir. Titanyumun yüzeyinin temiz ve düzgün olması, homojen bir anodik oksit tabakanın oluşması için önemlidir.
2. **Elektrolit Hazırlığı:** Anodizasyon işlemi için özel bir elektrolit hazırlanır. Bu elektrolit genellikle asit içeren çözeltilerden oluşur. Örneğin, florür içeren elektrolitler sıkça kullanılır. Elektrolit seçimi, oluşacak oksit tabakanın özelliklerini belirler.
3. **Anodizasyon İşlemi:**
 - **İlk Aşama (Oksit Büyümesi):** Titanyum parça, pozitif bir elektrot (anot) olarak elektrolit içine yerleştirilir. DC güç kaynağı kullanılarak titanyum anoda bağlanır. Elektrolit içindeki oksijen iyonları, titanyum yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturur. Bu oksit tabakası genellikle saydamdır (J. Wang vd., 2016; Yılmaz vd., 2022).
 - **İkinci Aşama (Nanotüp Oluşumu):** Oksit tabakası üzerine uygulanan yüksek voltaj ve belirli anodizasyon süreleri, tabakanın nanoporöz yapısını oluşturur. Bu aşamada, titanyum dioksit (TiO_2) nanotüpleri belirli bir düzen ve uzunlukta büyümeye başlar.
4. **Parametrelerin etkisi:** Anodizasyon sırasında voltaj, akım yoğunluğu ve süre gibi parametreler titanyum üzerindeki nano yapıların özelliklerini etkiler. Bu nedenle, istenen özelliklere sahip nanoyapıların elde edilmesi için anodizasyon koşulları dikkatlice kontrol edilir. Araştırma, laboratuvar koşullarında nanoyapıların özelliklerini anlamak ve optimize etmek için sürekli olarak yapılır (Chernozem, Surmeneva ve Surmenev, 2016; J. Wang vd., 2016).
5. **Sonuç:** Anodizasyon işlemi tamamlandığında, titanyum yüzeyinde istenilen özelliklere sahip nanoyapıların olduğu bir anodik oksit tabakası elde edilir.

Bu nano yapılar, malzemenin yüzey özelliklerini, optik özellikleri ve kimyasal reaktivitesini önemli ölçüde değiştirebilir.

Titanyum anodizasyonu ile nanoyapıların oluşumu, nanotüp morfolojisini kontrol edebilmek için titanyum yüzeyinin elektrokimyasal olarak işlenmesini içeren karmaşık bir süreçtir. Bu, nanotüplerin büyüklüğü, şekli ve düzeni üzerinde kontrol sağlamak için dikkatlice optimize edilen bir süreçtir. Titanyum anodizasyon mekanizması şu şekilde çalışır:

Oksit Büyümesi Aşaması:

Hazırlık: Titanyum metal, elektrolit içinde anot olarak kullanılır. Elektrolit genellikle asidik bir çözelti içerir.

Oksitlenme: Düşük voltajda (genellikle 1-10 V arasında) ve belirli bir süre boyunca titanyum yüzeyi oksitlenir. Bu oksitlenme işlemi, titanyum metalin yüzeyinde saydam bir titanyum dioksit (TiO_2) tabakası oluşturur. Bu tabaka, titanyum metalin korunmasına yardımcı olur (Regonini, Bowen, Jaroenworoluck ve Stevens, 2013).

Nanoyapı Oluşumu Aşaması:

Voltaj Uygulanması: Bu aşamada, oksitlenmiş tabakanın üzerine daha yüksek bir voltaj (genellikle 20 V veya daha fazla) uygulanır.

Elektrokimyasal Reaksiyonlar: Yüksek voltajın etkisiyle oksit tabakası çatlar ve nanoporöz bir yapı oluşturur. Bu aşamada florür iyonları, nanotüp oluşumu üzerinde kritik bir rol oynar (Alivov, Pandikunta, Nikishin ve Fan, 2009; Sulka vd., 2010; Yılmaz vd., 2022).

Nanoyapı Oluşumu: Florür iyonlarının etkisiyle, titanyumun oksitlenmesi ve titanyum dioksit (TiO_2) nanotüplerinin oluşumu başlar. Nanotüpler, oksit tabakasındaki mikroçatlaklardan oluşur. Flor iyonları içeren elektrolit kullanılmamış ise bu kez farklı nanoyapılara sahip yüzeyde oksitlenme gerçekleşir.

Nanotüp oluşumu, elektrolit içindeki florür iyonları ile etkileşimli bir elektrokimyasal reaksiyon sürecini içerir. Florür iyonları, oksit tabakasının çatlamasına ve nanoporöz bir yapı oluşturmaya katkıda bulunur. Titanyumun oksidasyonu ve titanyum dioksit (TiO_2) oluşumu, elektrolit içindeki florür iyonlarının varlığında gerçekleşir. Nanoyapı oluşumları ise farklı elektrolitlerde (flor iyonu içermeyen) gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ile olur. Burada bir film şeklinde oksit tabakası oluşumu meydana gelir. Bu mekanizma, anodizasyon koşullarının (voltaj, süre, elektrolit bileşimi) titanyum nano yapılarının büyüklüğü, şekli ve düzenliliği üzerindeki etkilerini kontrol etmek için ayarlandığı bir süreçtir. Elektrokimyasal reaksiyonların dikkatlice düzenlenmesi, istenen nanoyapı morfolojisini elde etmek için kritiktir.

2.3.2 Ti Anodizasyonda Etkili Olan Parametreler

2.3.2.1 Süre ve voltajın etkisi

Titanyum anodizasyonunda kullanılan süre ve voltaj parametreleri, oluşturulan nano yapıların özelliklerini etkiler (Chernozem vd., 2016; Erol, Dikici, Toparli ve Celik, 2014).

Voltaj (Gerilim) Nanotüp Büyüklüğü ve Kalınlığı: Uygulanan voltaj, oluşan nano yapıların büyüklüğü ve kalınlığını belirler. Genellikle yüksek voltaj, daha büyük ve kalın nanotüplerin oluşmasına neden olur (Hoseinzadeh, Ghorannevis, Ghorannevis, Sari ve Salem, 2017).

Çözünürlük: Voltajın artması, çözünürlük üzerinde de etkilidir. Yüksek voltaj, oksit tabakasının daha hızlı çözünmesine ve daha büyük nanoporların oluşmasına yol açabilir.

Renk ve Yüzey Özellikleri: Voltaj, nano yapıların yüzey özellikleri ve renk tonu üzerinde de etkilidir. Yüksek voltaj daha parlak renkler ve daha pürüzsüz yüzeylerle sonuçlanabilir (Dalmis, Yılmaz, vd., 2021; Yılmaz, Dalmis, vd., 2023).

Süre

Kalınlık ve Uzunluk: Anodizasyon süresi, nano yapıların kalınlığını ve uzunluğunu belirler. Uzun süreler, daha kalın ve uzun nanotüplerin oluşmasına neden olabilir.

Yüzey Pürüzlülüğü: Süre aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünü de etkiler. Uzun süreler, daha pürüzlü yüzeylere yol açabilir (Chernozem vd., 2016; Mohan, Dennis, Padmapriya, Anandan ve Rajendran, 2020).

Uniformluk: Kısa sürelerde anodizasyon, daha homojen ve düzensiz nanotüp dizilerine yol açabilir, ancak uzun sürelerde daha fazla varyasyon olabilir.

Titanyum anodizasyonunda, voltaj ve süre parametreleri titanyum dioksit (TiO_2) nano yapılarının morfolojisini ve özelliklerini kontrol etmek için dikkatlice ayarlanmalıdır. Optimum parametreler, belirli uygulamalara uygun nano yapıların elde edilmesini sağlar.

2.3.2.2 Farklı katotların etkisi

Anodizasyon işlemi sırasında, katot malzemesi ve özellikleri anodizasyonun verimliliği ve sonuçlanan nano yapıların özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (David, Dev, Wilson, Sagayaraj ve Mathews, 2022). Farklı katot malzemelerinin etkilerini anlatan bir açıklama:

Alüminyum Katotlar:

Yüksek İletkenlik: Alüminyum, yüksek iletkenlik özelliğine sahiptir. Bu, anodizasyon sırasında elektronların düzgün bir şekilde akmasını sağlar.

Yüzey Pürüzsüzlüğü: Alüminyum katotlar genellikle pürüzsüz bir yüzeye sahiptir, bu da daha homojen ve düzgün bir oksit tabakasının oluşmasına katkıda bulunabilir.

Altın Kaplama Katotlar:

Kimyasal İnertlik: Altın, kimyasal olarak inert bir malzemedir, bu da anodizasyon işlemi sırasında reaktiviteyi en aza indirir.

Yüzey Pürüzsüzlüğü ve Homojenlik: Altın kaplama, düzgün ve pürüzsüz bir yüzey sağlayabilir, bu da nano yapıların düzenli büyümesine katkıda bulunabilir.

Paslanmaz Çelik Katotlar:

Dayanıklılık ve Uzun Ömür: Paslanmaz çelik, dayanıklı ve uzun ömürlü bir malzemedir, bu da tekrarlanabilir anodizasyon deneyimleri için uygundur.

Yüzey Pürüzlüğü: Paslanmaz çelik katotlar genellikle daha pürüzlü bir yüzeye sahiptir, bu durum nano yapıların pürüzlü olmasına yol açabilir.

Platin Katotlar:

Yüksek İletkenlik ve Katalitik Aktivite: Platin, yüksek iletkenlik ve katalitik aktiviteye sahip bir malzemedir. Bu özellikler, anodizasyonun etkinliğini artırabilir.

Yüzey Pürüzsüzlüğü: Platin katotlar genellikle düzgün bir yüzeye sahiptir, bu durum nano yapıların düzenli olmasına katkıda bulunabilir. Katot malzemesi seçimi, belirli bir uygulama veya istenen nano yapı özellikleri göz önüne alındığında dikkatlice yapılmalıdır. Katot malzemesi, anodizasyonun kontrolünü ve nano yapıların istenen özelliklere sahip olmasını sağlamak için önemli bir faktördür.

2.3.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Nanotüp dizilerinin titanyum üzerinde anodik oksidasyonu sırasında, kritik faktörler kimyasal çözünme ve elektrokimyasal aşınmadır. Ayrıca, elektrolit sıcaklığı her iki aşınma sürecini de etkileyen önemli bir faktördür (Kapusta-Kołodziej vd., 2017; Sulka, Kapusta-Kołodziej, Brzózka ve Jaskuła, 2013). Ti anodizasyonunda sıcaklığın etkisi oldukça önemlidir. Sıcaklığın anodizasyon üzerindeki etkileri:

İyon Hareketliliği:

Artan Sıcaklık, İyon Hareketliliğini Artırır: Yüksek sıcaklıklar, elektrolit içindeki iyonların daha hızlı hareket etmesine neden olur. Bu, oksit tabakanın büyüme hızını etkiler.

Daha Hızlı Difüzyon: Artan sıcaklık, elektrolit içindeki iyonların oksit tabakasına daha hızlı difüzyonunu teşvik eder. Bu, daha homojen ve düzgün bir oksit tabakasının oluşmasına katkıda bulunabilir.

Oksidasyon Hızı:

Yüksek Sıcaklıklar, Oksidasyon Hızını Artırır: Artan sıcaklık, metal yüzeyinde daha hızlı oksidasyon reaksiyonlarına neden olabilir. Bu da daha kalın ve hızlı büyüyen bir oksit tabakasına yol açabilir.

Yüksek sıcaklıkların sonucu olarak incelen oksit tabakası; yüksek sıcaklıklar genellikle ince ve kompakt bir oksit tabakasının oluşmasına neden olur.

Yüzey Morfolojisi:

Sıcaklık, Nanoyapı Morfolojisini Etkiler Anodizasyon sırasında belirli bir sıcaklık aralığında değişiklikler, nanoyapıların uzunluğu, çapı ve düzenliliği gibi morfolojik özelliklerine etki edebilir.

Elektrolit Viskozitesi:

Sıcaklık, Elektrolit Viskozitesini Azaltır: Genellikle, artan sıcaklık elektrolit viskozitesini azaltır. Bu, difüzyonun daha etkili olmasına ve daha düzgün bir oksit tabakasının büyümesine katkıda bulunabilir.

Ekipman Performansı:

Sıcaklık, Elektrokimyasal Hücre Performansını Etkiler: Yüksek sıcaklıklar, elektrokimyasal hücrenin genel performansını etkileyebilir. Bu, anodizasyon sürecinin kontrolünü ve verimliliğini etkileyebilir.

Sıcaklık, anodizasyon sürecinin karmaşık bir parametresidir ve optimum sıcaklık koşulları, belirli bir uygulama veya istenen nano yapı özellikleri göz önüne alındığında dikkatlice belirlenmelidir. Çalışma koşullarının belirlenmesinde sıcaklığın dikkate alınması, istenen oksit tabakası özelliklerine ulaşmada kritik bir faktördür. Anodizasyon prosesinde oksit büyümesi, elektrik alan yardımlı iyon taşınımı ve oluşan TiO_2 'nin F^- iyonları varlığında kimyasal çözünme ile kontrol edilir. Stokes-Einstein bağıntısına göre (Kapusta-Kołodziej vd., 2017);

$$D = k_B \cdot T / 6\pi\eta\sigma \quad (2.1)$$

D: Difüzyon katsayısı

k_B : Boltzman sabiti

T: Mutlak sıcaklık

η : Çözelti viskozitesi

σ : Çözünmüş iyon yarıçapı

Artan sıcaklık ile elektrolitin viskozitesi azalır. Bu durumda difüzyon katsayısı (D) sıcaklıkla birlikte artar. Difüzyon katsayısındaki artış, tüp tabanında daha hızlı F^- birikmesine yol açar. Başka bir deyişle, difüzyon katsayısındaki artış, tüp tabanında F^- birikimini hızlandırır.

2.3.2.4 Elektrolitlerin etkisi

Elektrolit, anodizasyon sürecinde kritik bir rol oynayan bir bileşendir. Elektrolitin özellikleri, anodizasyonun hızı, oksit tabakasının morfolojisi ve son özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Yılmaz vd., 2022). Elektrolitin etkilerini anlatan bazı önemli faktörler:

İyon Taşıma Yeteneği:

Taşıma Yeteneği Arttıkça Oksit Büyümesi Artar: Elektrolitin içindeki iyonların hızlı ve etkili bir şekilde taşınabilmesi, oksit tabakasının hızlı ve düzenli bir şekilde büyümesine katkıda bulunur. Bu, elektrolitin bileşimi ve pH düzeyi ile ilişkilidir. Elektrolit kompozisyonu da florür iyonları, özellikle HF (hidrojen florür) içeren elektrolitler, anodizasyon sürecini etkileyerek homojen ve düzgün bir oksit tabakası oluşturabilir.

Diğer katkı maddeleri de oksit tabakasının özelliklerini belirlemede rol oynayabilir. Tampon elektrolitlerde, pH'ı belirli bir seviyede tutarak oksit tabakasının morfolojisini kontrol etmeye yardımcı olabilir.

Elektrolit Sıcaklığı:

Sıcaklık ve İyon Hareketliliği Elektrolitin sıcaklığı, içindeki iyonların difüzyon hızını etkiler. Yüksek sıcaklıklar genellikle daha hızlı iyon taşıma sağlar ve oksit büyümesini etkiler.

Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Hareket Kabiliyeti:

Optimum Taşıyıcı Konsantrasyonu: Elektrolitteki taşıyıcı konsantrasyonu, iyonların hızlı bir şekilde taşınabilmesi için önemlidir. Bu, homojen ve düzgün bir oksit tabakasının oluşmasını destekler.

Hareket Kabiliyetini Arttıran Katkı Maddeleri: Bazı katkı maddeleri, iyonların elektrolit içinde daha etkili bir şekilde hareket etmelerini sağlayabilir, bu da oksit tabakasının özelliklerini iyileştirebilir.

PH Seviyesi

pH'ın Oksit Morfolojisine Etkisi: Elektrolitin pH seviyesi, oksit tabakasının morfolojisini etkileyebilir. Bu, özellikle tampon elektrolitlerin kullanıldığı durumlarda önemlidir (Sreekantan vd., 2009).

Elektrolit seçimi ve koşulları, anodizasyon sürecinde istenen sonuçları elde etmede belirleyici bir faktördür. Bu nedenle, elektrolitin bileşimi, konsantrasyonu, sıcaklığı ve diğer özellikleri dikkatlice kontrol edilmelidir.

2.3.3 TiO_2 Optik Özellikleri ve TiO_2 Uygulamaları

Işık, bir maddeye düştüğünde, maddenin elektrik yükleri (genellikle elektronlar) tarafından absorbe edilir. Bu, maddenin içindeki elektronların enerji seviyelerini değiştirir. Titanyum dioksit (TiO_2) gibi yarı iletkenler, bu tür bir ışık soğurması sürecinde öne çıkan özelliklere sahiptir. TiO_2 'nin optik özellikleri, özellikle yasak enerji aralıkları ve bant yapıları aracılığıyla tanımlanır. Yasak enerji aralığı (band gap), bir malzemenin ışığı absorbe etme ve serbest bırakma yeteneğini belirler. TiO_2 'nin tipik olarak geniş bir bant boşluğu sahip olması, ultraviyole (UV) ışığı iyi bir şekilde absorbe etmesine ve bu enerjiyi serbest bırakmasına olanak tanır. Bu özellikler, TiO_2 'nin çeşitli uygulama alanlarında kullanılmasını sağlar:

Kozmetik ürünler; Güneş ışınlarını absorbe etme ve yansıtma özelliği, TiO_2 'nin güneş kremleri ve kozmetik ürünlerde yaygın olarak kullanılmasını sağlar (Parrino ve Palmisano, 2020).

Fotokatalitik kaplamalar; TiO_2 'nin fotokatalitik özellikleri, dış cephe kaplamalarında, oto boya koruyucu kaplamalarda ve hava arıtma sistemlerinde organik kirleticileri parçalamak için kullanılabilir (Nakata ve Fujishima, 2012).

Fotovoltaik (Güneş Hücreleri); TiO_2 , güneş hücrelerinde kullanılan bir bileşen olarak, elektronları taşıma kabiliyeti ve yarı iletken özellikleri nedeniyle tercih edilir (Yang, Wang ve Li, 2008).

Kaplamalar; TiO_2 'nin beyaz renk ve opaklık özellikleri, boya ve kaplama endüstrisinde duvar boyaları, plastik kaplamalar ve kağıt kaplamalar gibi birçok uygulamada kullanılmasını sağlar (Zalnezhad, Hamouda, Faraji ve Shamshirband, 2015).

Besin katkı maddeleri; TiO_2 , bazı gıda ürünlerine beyaz renk eklemek için kullanılabilir. Özellikle şeker, sakız ve dondurma gibi ürünlerde bulunabilir (Karuppusamy vd., 2022).

İlaçlar; TiO_2 , bazı ilaçlarda dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Tabletlerin renk, şekil ve baskı özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılabilir (Q. Wang vd., 2017).

Su arıtma; TiO_2 'nin fotokatalitik özellikleri, su arıtma sistemlerinde bakteri ve diğer kirleticilerin eliminasyonunda etkili olabilir (Y. Feng vd., 2020).

TiO_2 , tekstil endüstrisinde anti-mikrobiyal kaplamalar, leke dirençli kumaşlar ve kendini temizleyen tekstil ürünleri gibi uygulamalarda kullanılabilir (Kar, Smith ve Subramanian, 2009).

Gaz sensörleri; TiO_2 , gaz sensörlerinde kullanılarak çeşitli gazların tespitinde etkili olabilir. Bu, endüstriyel güvenlik ve hava kalitesi kontrolü gibi uygulamalarda önemli bir rol oynar (Yilmaz vd., 2024).

Bu uygulama alanları, TiO_2 'nin çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmasını sağlar ve malzemenin özelliklerinden kaynaklanan çeşitli avantajları vurgular.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Üretim Aşamaları

Tez çalışması kapsamında deneysel çalışmalar iki etapta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak anotlama prosesi üzerine gerçekleştirilen çalışmalardır. Bu çalışmalarda anotlama ile üretilmiş olan nanoyapılı TiO_2 'nin yüzey özellikleri, kristal yapıları, absorpsiyon mekanizması karakterize edilmiştir. İkinci olarak ise mevcut anotlama çalışmaları referans alınarak üretilmiş farklı voltajlarda anotlanmış numuneler ile amorf yapıya ve farklı kristal yapıya (amorf, anataz, anataz-rutil, rutil) sahip olan numunelerde CO_2 gazı duyarlılığı ölçülmüştür.

3.1.1 TiO_2 Sentezlenmesi

Titanyumun oksitlenmesi için iki tip saf titanyum kullanılmıştır. Birisi titanyum çubuk diğeri ise titanyum folyodur. Üretim başlangıç prosesleri benzerdir. Arasında kullanım ve üretim pratikliği dışında farklılık bulunmamaktadır. Farklı elektrolit ve voltajların etkisi için çubuk malzeme kullanılmışken farklı kristal yapının etkisinin incelendiği üretim için titanyum folyo kullanılmıştır.

Titanyum çubuk kullanılarak gerçekleştirilen anotlama prosesinde önemli rol oynayan parametrelerin etkisi çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda çapı 25 mm ve kalınlığı 5 mm olan numuneler ticari olarak saf titanyum (ASTM sınıf 2) silindirik çubuktan kesilerek gerçekleştirilmiştir. Mekanik olarak 120 ila 2000 gritlik zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Ti numunelerinin anodizasyon işlemine hazırlanması

Farklı voltajların gaz hassasiyetinin etkisini incelemek üzere üretilecek TiO₂ yapılar ise titanyum folyolarda 10 mm en ve 30 mm boyunda kesilerek üretime hazırlanmıştır. Parlatma adımından sonra, titanyum numuneler 15 dakika boyunca aseton, etanol ve damıtılmış su ile ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin yüzeyindeki oksit tabakasını gidermek için numuneler nitrik asit (HNO₃) ve hidroflorik asit (Khan ve Rao) çözeltilerinden oluşan bir karışımda 10 saniye boyunca yağdan arındırılmıştır. Sonrasında ise belirlenen parametrelere göre anotlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Absorpsiyon Ölçümleri

TiO₂ nano yapıların absorbans ölçümleri ve yüzeyleri incelenmiştir. Mevcut yüzey morfolojilerinin UV ışınları altında etkisi ve UV spektroskopisi ölçümleri ile yüzey morfolojisi ve fotoetkileşimleri incelenmiştir. Böylelikle daha sonrasında CO₂ gazına maruz bırakılacak örnek numunelerin reçetesi olarak seçilecek elektrolit tipini belirlemede önemli rol oynamıştır. Yani buradaki absorpsiyon mekanizması devam niteliğindeki çalışmalara ışık tutmuştur. Bunun için metilen mavisi (MM) çözeltisi hazırlanmış ve UV ışık kaynağı (Osram, UltraVitalux E27, 300W) kullanılmıştır. Metilen mavisi çözeltisinin konsantrasyon değeri 10⁻⁵ M (pH = 8), tüm numuneler ile UV lambası arasındaki mesafe 15 cm'dir. MB'nin absorpsiyon spektrumunu elde etmek için tüm beherlerden belirli zaman aralıklarında sırasıyla 3 ml MB sulu çözeltisi alınmıştır. MM çözeltilerinin absorpsiyonu spektrofotometre (Shimadzu, UV-1240) ile 664 nm'deki karakteristik pik değerine bakılarak ölçülmüştür. Fotokatalitik ölçümler elde edilmeden önce nanoyapılı TiO₂ filmleri adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla MM çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca karıştırılarak bekletilmiştir. Her 60 dakikada bir MM konsantrasyonu tüm nanoyapılı TiO₂ ince filmler için test edilmiştir. Deney sırasında TiO₂ nano yapılarının fotokatalitik bozulma verimi (η) aşağıdaki formül kullanılarak ölçülmüştür:

$$\eta = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

burada C₀ ve C, MM çözeltisinin başlangıç ve son konsantrasyonlarıdır.

3.2 Karakterizasyon Aşaması

3.2.1 Yüzey Profilometresi

İğne uçlu yüzey profilometrisi, ölçülecek yüzey üzerinde sabit bir hızda yer değiştiren bir ucun yüzeye göre dikey hareketlerini yükselten ve kaydeden bir cihazdır. Bu tez kapsamında kullanılan Ambios Technology - XP-2 yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi çalışma prensibine uygun olarak; optik sapma yüksekliği ölçüm mekanizması, 0,05mg gibi çok küçük yüklemeler uygulayabilen bir manyeto-statik yük kontrol sistemi ve düşük ataletli uç bileşenlerinden oluşur. Ucun çapı 2 μm olduğu için hem çok dar bölgelere ulaşım sağlayabilmekte hem de 10 Å'dan 400 μm 'ye kadar yükseklik aralığında çok hassas ölçümlere izin vermektedir. Bir yüzeye karşı yerleştirilen uç sabit bir hız ile belirlenen çizgi doğrultusunda taranır ve tarama esnasında yüzeydeki dikey değişimleri tespit ederek bunları bilgisayarın anlayabileceği bir sinyale çevirir. Çevrilen sinyal geliştirilip dijital bir veri haline getirilir. Yüzey profili verileri daha sonra, periyodik olmayan profillerin pürüzlülük parametrelerinin ölçümü için pürüzlülük örnekleme uzunluklarını belirten ISO 4287:1997 standardına göre numunenin pürüzlülüğünü ölçmek için kullanılır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi sistemi, Ambios Technology - XP-2 (Kişisel Arşiv, 2023)

Kaplama kalınlıkları ve pürüzlülük değerlerinin yüksek olması sebebi ile homojen bir kaplama kalınlığı elde etmek için uygulanan tavlama işlemi öncesi ve sonrası profilometre yardımı ile pürüzlülük ölçümleri uygulanmıştır.

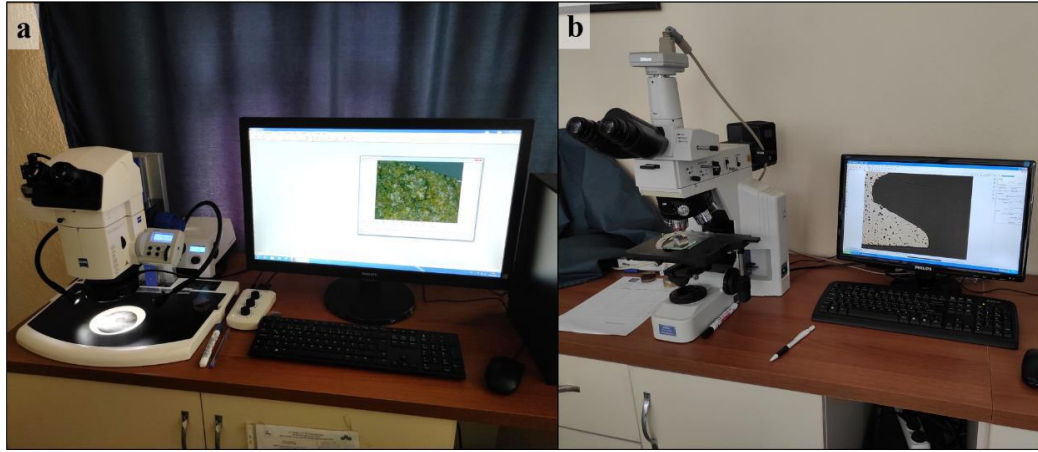
3.2.2 Optik Özellikler

Anotlanmış TiO_2 kaplamaların optik karakterizasyonları UV-VIS spektrofotometre ve optik mikroskop ile gerçekleştirilir. UV-VIS spektrofotometresi özellikle UV ve görünür bölge aralığında dalga boyuna göre yansıma, absorbans veya geçirgenlik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Çalışma süresince TiO_2 'nin optik karakterizasyonu için Şekil 3.3'de gösterilen Thermo Scientific Evolution 600 UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 325-725 nm dalga boyu aralığında UV özellikleri ölçülmüş ve grafiklere aktarılmıştır.



Şekil 3.3 Thermo Scientific Evolution 600 UV–VIS spektrofotometre cihazı

Yansıma ölçümlerini desteklemek ve renk farklılıklarını gözlemlemek için de optik mikroskop (Nikon Eclipse ME600 modeli optik mikroskop) ve ZEISS SteREO Discovery stereo mikroskop (Şekil 3.4) (Kişisel Arşiv, 2023) kullanılmıştır. Yüzeylerin üç boyutlu görüntülerini inceleyerek yüzey morfolojisi ya da yüzeydeki kusurlar hakkında bilgi sahibi olunmuştur.



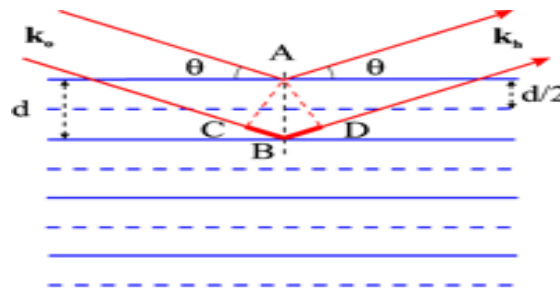
Şekil 3.4 Stereo mikroskop, ZEISS Stereo Discovery (a) ve optik metal mikroskobu, Nikon Eclipse ME 600 (b), (Kişisel arşiv, 2023)

3.2.3 X-Ray Difraksiyonu

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, özellikle filmlerin kristal fazlarının belirlenmesinde oldukça etkili bir tekniktir. Ayrıca malzemelerin kristal tane boyutunu, faz bileşimini ve kristal yönelimini analiz etmek için kullanılır. Bragg yasası, bir düzlem dalgasının kafes düzlemleri ailesi tarafından kırınımı koşulunu sağlar.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.2)$$

Burada d kafes aralığıdır, θ gelen düzlem dalgasının dalga vektörü k_o ile kafes düzlemleri arasındaki açıdır, λ dalga boyudur ve n bir tamsayıdır, yansıma sırasıdır. Karşılıklı uzaydaki kırınım koşuluna ve Laue denklemlerine eşdeğerdir (Şekil 3.5) (Greenberg, 1989).



Şekil 3.5 X-İşını Kırınımı (Warren, 1990)

Anotlanmış TiO_2 nanoyapıların kristal yapılarını belirlemek amacıyla görüntüsü Şekil 3.10'da verilen Rigaku D/Max-2200/PC X-ışını difraktometre cihazı kullanılmıştır. Analizler 2θ 3–90° aralığında gerçekleştirilmiştir. 40kV ve 36mA'da radyasyon kaynağı olarak CuK α radyasyonu (1.5405Å) kullanılmıştır. Faz analizinin yapılabilmesi için Jade–7 yazılımı kullanılmış ve cihazda bulunan ICDD-PDF2 veritabanı yardımı eşleştirmeler sağlanmıştır (Şekil 3.6) (Kişisel Arşiv, 2023).



Şekil 3.6 X-ışını Difraktometresi, Rigaku, D/Max-2200/PC (Kişisel arşiv, 2023)

3.2.4 X ışını fotoelektron spektroskopisi

Thermo Scientific K-Alpha X ışını fotoelektron spektroskopisi (Şekil 3.7) ile TiO_2 malzemesinin yüzeyinden X ışınları ile ışınlandırılarak fotoelektron çıkartılması ve bunların ölçülmesi sağlanmıştır. Algılanan bu fotoelektronların ana atom ile bağlanma enerjilerinin ilişkisini ölçerek, elementin durumuna dair bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Al K α mikro odaklı monokromatör ile ultra düşük enerjili electron ışını kullanılarak maksimum numune kalınlığı 20 mm olacak şekilde ölçülmüştür.



Şekil 3.7 X ışını fotoelektron spektroskopisi, Thermo Scientific K-Alpha (Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi internet sitesinden alınmıştır.)

3.2.5 Taramalı Elektron Mikroskopu

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), genellikle katı örneklerin yüzey morfolojisini incelemek için kullanılan bir analitik yöntemdir. SEM analizinde, küçük boyutlu, yüksek enerjili bir elektron demeti numunenin yüzeyini tarar. Elektronun yüzeyle etkileşimi sonrasında farklı türde elektronlar tespit edilebilir. İkincil elektronlar (SEM), geri saçılan elektronlar (BSE) ve karakteristik X-ışınları, SEM sisteminde üretilen temel sinyal türleridir. İkincil elektron sinyalleri, bir elektronun örneğin yüzeyindeki atomlarla etkileşimini içerir. İkincil elektron görüntüleme, morfolojik karakterizasyon için yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için kullanılır. SEM görüntüleri, çok dar bir elektron demeti nedeniyle karakteristik üç boyutlu bir görünümü destekleyen büyük bir odak derinliğine sahiptir. Teorik olarak, 200000 kat büyütme gibi yüksek büyütme elde edilebilir.

Örnek yüzeyinden elastik saçılma ile yansıyan elektron demetlerine Geri Saçılan Elektronlar (BSE) denir. BSE görüntüleri, BSE sinyal yoğunluklarının elementlerin atom numarasıyla güçlü bir şekilde ilişkili olduğu için ekrandaki farklı elementlerin dağılımını karakterize etmek için kullanılır. Bu nedenle, BSE sonuçları ve karakteristik X-ışın sonuçları birlikte yorumlanmalıdır.

Birincil elektron, karakterize edilen malzemeye çarptığında, elektron demeti, iç kabuktan bir elektronu çıkarabilir. Bu, çıkarılan ve yerine konulan elektron

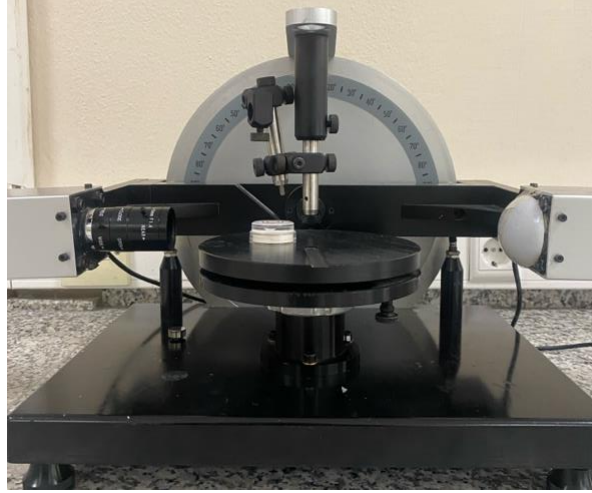
yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit olan karakteristik bir X-ışın demetinin yayılmasına neden olur. Bu karakteristik X-ışın ölçümleriyle bir enerji spektrumu elde edilerek örnek içindeki elementlerin bileşimini tanımlamak ve miktar oranlarını ölçmek mümkündür. JEOL JSM-6060 modeli SEM cihazı (Şekil 3.8) (Kişisel Arşiv, 2023) şu şekilde tasvir edilmiştir:



Şekil 3.8 JEOL JSM-6060 model SEM cihazı (Kişisel arşiv, 2023)

3.2.6 Islatılabilirlik

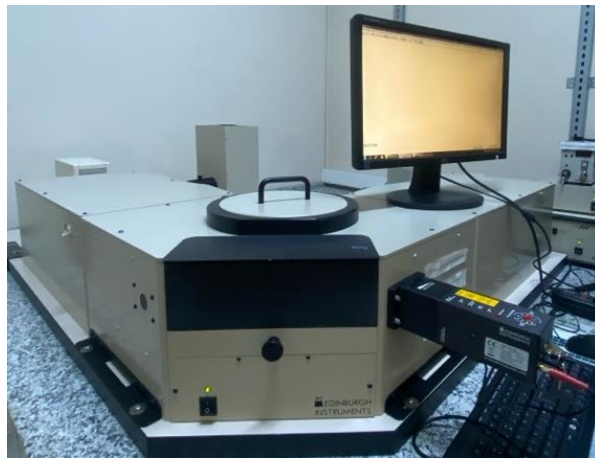
Temas açısı, sıvı-katı arayüzü ile sıvı-buhar arayüzünün kesişmesiyle oluşan açı olarak tanımlanır (damlacık profilindeki sıvı-buhar arayüzü boyunca temas noktasından teğet bir çizgi uygulanarak geometrik olarak elde edilir). Daha spesifik olarak, 90° 'den küçük bir temas açısı, yüzeyin ıslanmasının uygun olduğunu ve sıvının yüzey üzerinde geniş bir alana yayılacağını gösterir; 90° 'den büyük temas açıları ise genellikle yüzeyin ıslanmasının sakıncalı olduğu, dolayısıyla akışkanın yüzeye temasını en aza indireceği ve kompakt bir sıvı damlacığı oluşturacağı anlamına gelir (Yuan, Choi ve Kim, 2016) (Şekil 3.9). TiO_2 yüzeylerinin ıslatılabilirlik özelliklerini incelemek için kullanılmıştır.



Şekil 3.9 Temas açısı ölçüm cihazı

3.2.7 Gaz Sensörü Karakterizasyonu

Floresans veya fosforesans özellik gösteren organik veya inorganik maddelerin uyarılma ve yayılma spektrumlarını ölçmek amacıyla kullanılan Edinburg Instruments FLSP920 Floresans Spektrometre cihazı (Şekil 3.10) (Kişisel Arşiv, 2023), tez kapsamında TiO_2 malzemesinin soğurma ve yayılma dalgaboylarını belirlemede kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak Xe900 sürekli xenon lamba (200-900 nm), μF920 mikrosaniye flaşlamba, nF920 nanosaniye flaşlamba kullanılmıştır. Cihazda algılayıcı olarak ise yakın kızılötesi (Scaccabarozzi vd.) (900-1500 nm) ve tek foton sayımı (SPC) fotokatlandırıcı bulunmaktadır. Aynı zamanda nanosaniye düzeyinde “bozulma süresi” ölçümleri lazer uyarımı yapılarak sağlanmıştır.



Şekil 3.10 Zaman Çözümlemeli Spektrometre, Edinburg Instruments FLSP920 (Kişisel Arşiv, 2023)

BÖLÜM DÖRT

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1 TiO₂ Gaz Sensörü İçin Elektrolit Çalışması Sonuçları

4.1.1 Anotlama Parametreleri

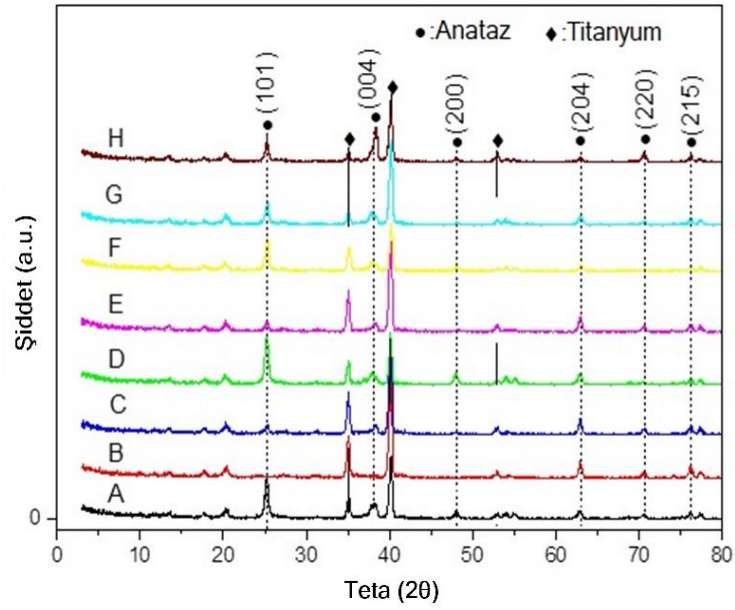
Elektrolit tipleri üzerine gerçekleştirilen deneylerin tüm prosedürleri ve parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Anodizasyondan sonra numuneler, benzer bazı çalışmalarda bildirildiği üzere (Yurddaskal vd., 2015) oksit kristallliğini ve anataza dönüşümü geliştirmek için 500 °C'de 2 saat boyunca hava atmosferinde tavlannmıştır.

Tablo 4.1 Elektrolit türleri ve diğer deneysel koşullar

Numune	Elektrolit Tipleri	Anotlama Parametreleri
A	Gliserin/Su içinde NH ₄ (%70:30)	Uygulanan voltaj: 20 V
B	Su/Gliserol içinde 0.27 M NH ₄ (%50:50)	
C	1M Na ₂ SO ₄ H / ağı. %5 NH ₄ F	Anotlama süresi: 30 dk
D	Ağı. %0.5 HF	
E	NH ₄ /H ₂ O/ gliserol (ağı. %1:20:79)	Elektrolit sıcaklığı: 24 ± 1 °C
F	Etilen glikol içinde ağı. %0,3 NH ₄	
G	0.5M Na ₂ SO ₄ / 0.5M H ₃ PO ₄ / 0.2M Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ / ağı. %0.5 NaF	Anot-Katot mesafesi: 3 cm
H	0.2 M HF / 1 M H ₂ O	

4.1.2 XRD Sonuçları

Tez süresince farklı XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak farklı elektrolit tipleri için her birisinin XRD analizi yapılmıştır (bkz Şekil 4.1). Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin kristal yapısını incelemek için 500 °C'de 2 saat tavlama işleminden sonra XRD analizi yapılmıştır.



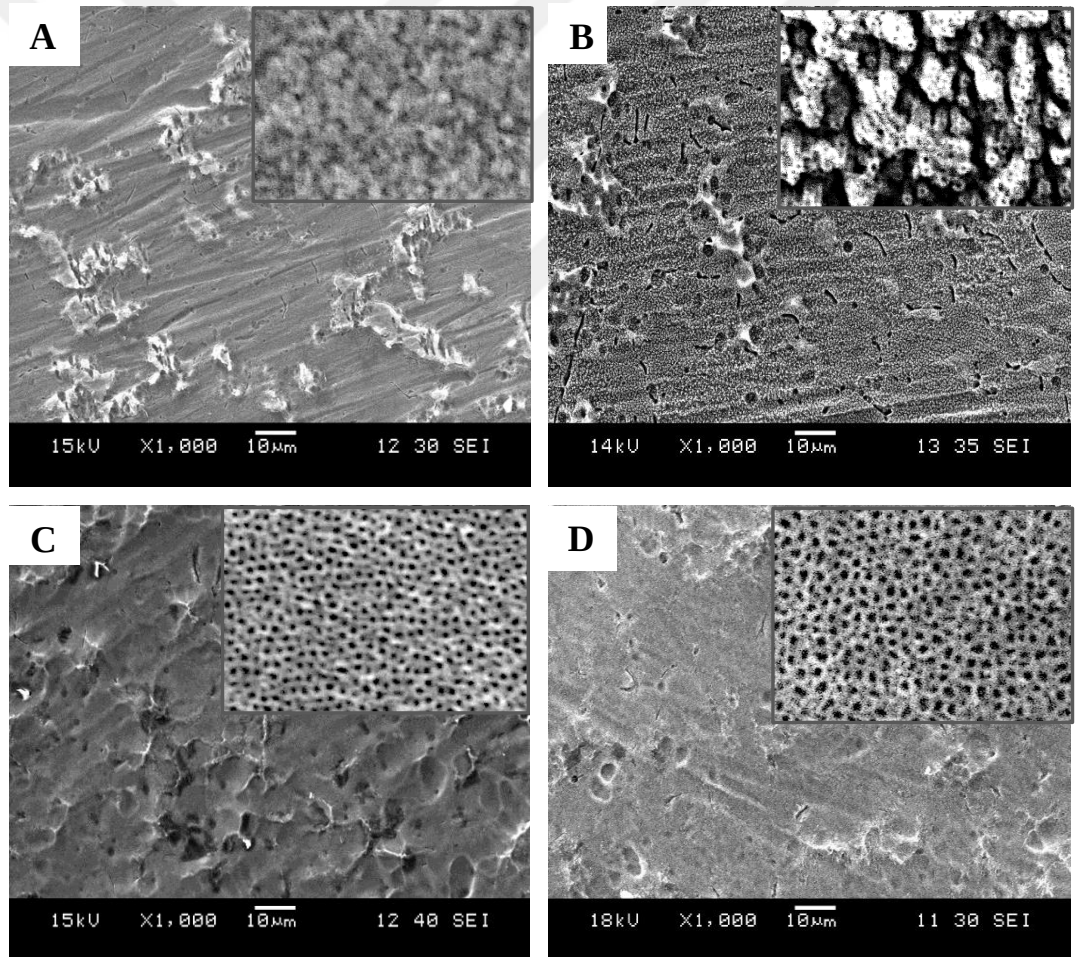
Şekil 4.1 Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin XRD kırınım desenleri.

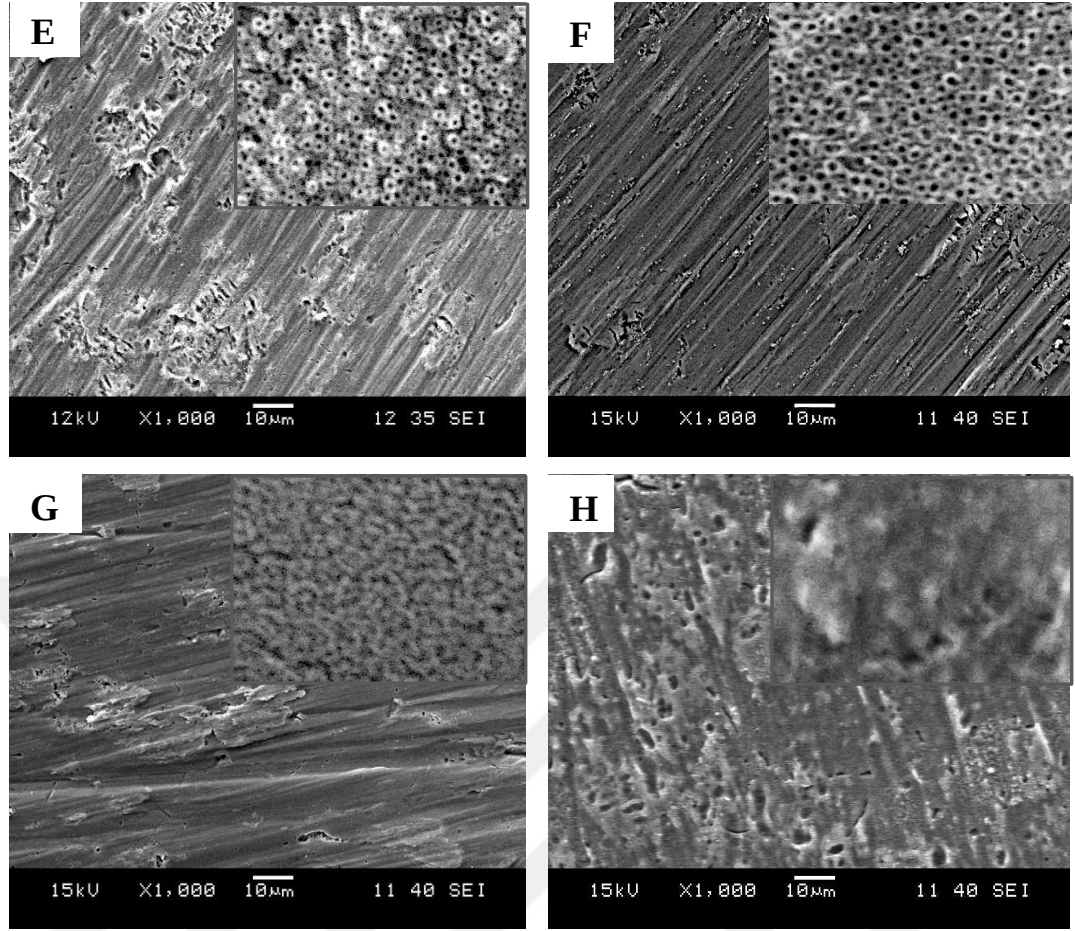
Şekil 4.1'deki XRD deseninde, sekiz nanoyapılı TiO₂ filmi arasında kristal pik şekli ve pik konumu açısından önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Sırasıyla (101), (004), (200), (204), (220) ve (215) kristal düzlemleriyle ilgili olan 25.24°, 38.2°, 48.12°, 62.83°, 70.55° ve 76° 2θ değerindeki kırınım pikleri nanoyapılı TiO₂ filmlerinin kristal yapısının anataz fazına karşılık gelmektedir (JCPDS Kart No: 12- 1272) (Pookmanee ve Phanichphant, 2009). 2θ=25.24°'deki pik (101), nanoyapılı TiO₂ filmlerinin anataz fazı için karakteristik piktir. 2θ=40.18'de tespit edilen pik Ti elementine aittir. Rutil gibi başka fazlar gözlenmemiştir. 2θ=25.24°'deki anataz fazlarının yoğunluğu, nanoyapılı TiO₂ filmleri için elektrolit türlerine göre değişmiştir. Ağırlıkça %5 NH₄F içeren 1M Na₂SO₄ içinde anotlanan TiO₂ filmi (örnek C) diğer örneklerden daha güçlü kristal yoğunluğu göstermiştir.

4.1.3 Yüzey Morfolojisi Sonuçları

Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin farklı elektrolitlerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin yüzey topografisi ve morfolojisi, morfoloji üzerinde önemli bir etkiye sahip olan elektrolit türüne göre değişmiştir. Şekil 4.2 (C), (D), (E) ve (F) Ti altlık yüzeyinde TiO₂ nanotüplerinin varlığını açıkça göstermektedir. TiO₂ nanotüp yapıları yüzeyde düzgün bir şekilde oluşmuştur.

TiO₂ nanotüpleri sıkı dizilmiştir. Şekil 4.2 (A) ve (G) benzer morfoloji göstermiştir. Ti altlık üzerinde hiçbir nanotüp morfolojisi oluşmamıştır. Şekil 4.2 (B)'de görülebileceği gibi, nanoyapılı TiO₂ filminin yüzeyi düşük büyütmede düzgün olmayan çukurlarla kaplıydı. Yüksek büyütmede nanoyapılı TiO₂ filminin düzgün tüp benzeri yapılı TiO₂'ye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.2 (B)'deki nanotüplerin oluşumu Şekil 4.2 (C), (D), (E) ve (F)'deki diğer nanotüplerden farklıydı. Birkaç nanotüp bir araya gelerek Şekil 2(b)'de yüksek büyütmede demet benzeri bir yapı oluşturmuştur. Bu sonuç, Şekil 4.2 (B)'de bildirilen bulgumuzla örtüşmektedir (Momeni, Hakimian ve Kazempour, 2015). Şekil 4.2 (H) için herhangi bir nanotüp veya parçacık yapısı gözlenmemiştir.

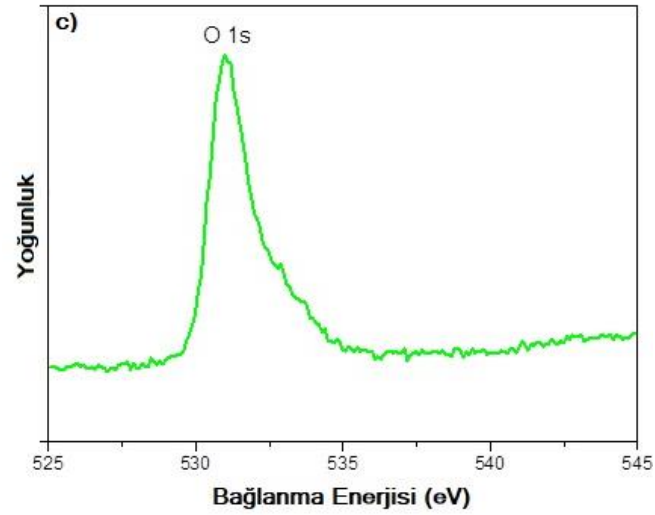
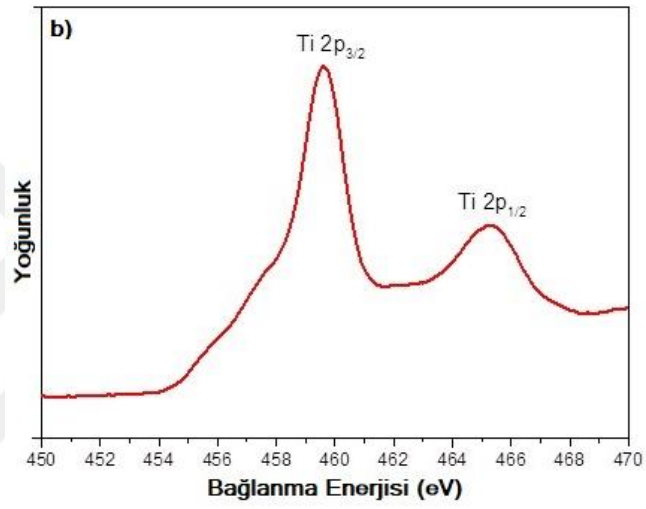
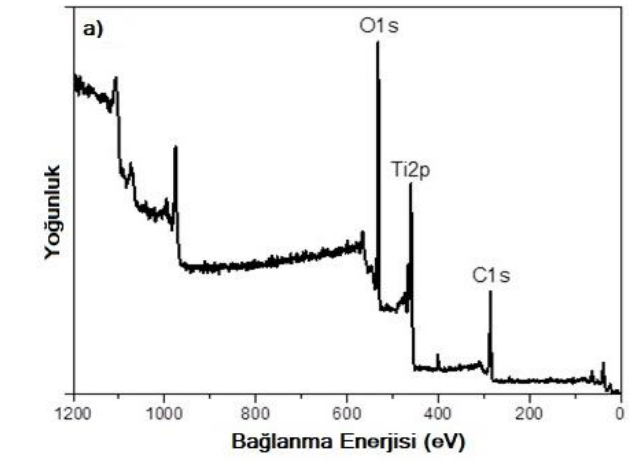




Şekil 4.2 Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin SEM görüntüleri

4.1.4 XPS

Nanoyapılı TiO₂ filminin kimyasal verilerini ve elementlerin oksidasyon durumlarını incelemek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3 (a) C numunesi için XPS sonuçlarını göstermektedir. XPS sonuçlarında TiO₂ filmine ilişkin Ti, O ve C elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Ti ve O elementlerinin pikleri açıkça görülebilmektedir. Karbon atomu film yüzeyinden uzaklaştırılamayan ortamdan gelmektedir ve bu yüzden analizde bir sonuç olarak görülmektedir (Zeng vd., 2014). Şekil 4.3 (b) ve (c)'de, Ti 2p ve O1s pikleri sırasıyla yüksek çözünürlükte sunulmaktadır. Şekil 4.3 (b)'de görülebileceği gibi, C numunesi için Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2}'nin sırasıyla 459,56 eV ve 465,28 eV'deki bağlanma enerjisi pikleri TiO₂ kristalindeki Ti⁴⁺'ya karşılık gelmektedir (Sethi vd., 2014). Şekil 4.3(c)'de gösterildiği gibi, 531,04'teki bağlanma enerjisi piki TiO₂ kafesinde O₂⁻ iyonunun varlığını kanıtlamıştır (Van Viet vd., 2018; You, Chen, Zhang ve Anpo, 2005).



Şekil 4.3 TiO₂ filminin XPS spektrumları: genel görünüm spektrumu (a) ve Ti 2p (b) ve O 1s (c) için yüksek çözünürlüklü spektrumlar

4.1.5 Absorpsiyon Sonuçları

Tüm nanoyapılı TiO₂ filmlerinin 450 °C'de termal oksidasyondan sonraki yansıtma sonuçları, Şekil 4.4 (a)'da görülebileceği gibi 300-800 nm aralığında ölçülmüştür. Elde edilen TiO₂ filmlerinin optik bant aralığı enerjileri (E_g) UV-Vis yansıtma değeri ile belirlenmiştir. Aşağıdaki denklemde bant aralığı enerjisinin Kubelka-Munk (K-M) fonksiyonu ile elde edilmesi planlanmıştır (Oksuz, Yurddaskal, Kartal, Dikici ve Erol, 2022). Böylece tüm örneklerle karşılık gelen yansıma spektrumları hesaplanmıştır.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.1)$$

Tablo 4.2 (a) Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin fotokatalitik parametreleri, temas açısı ve bant aralığı enerjisi

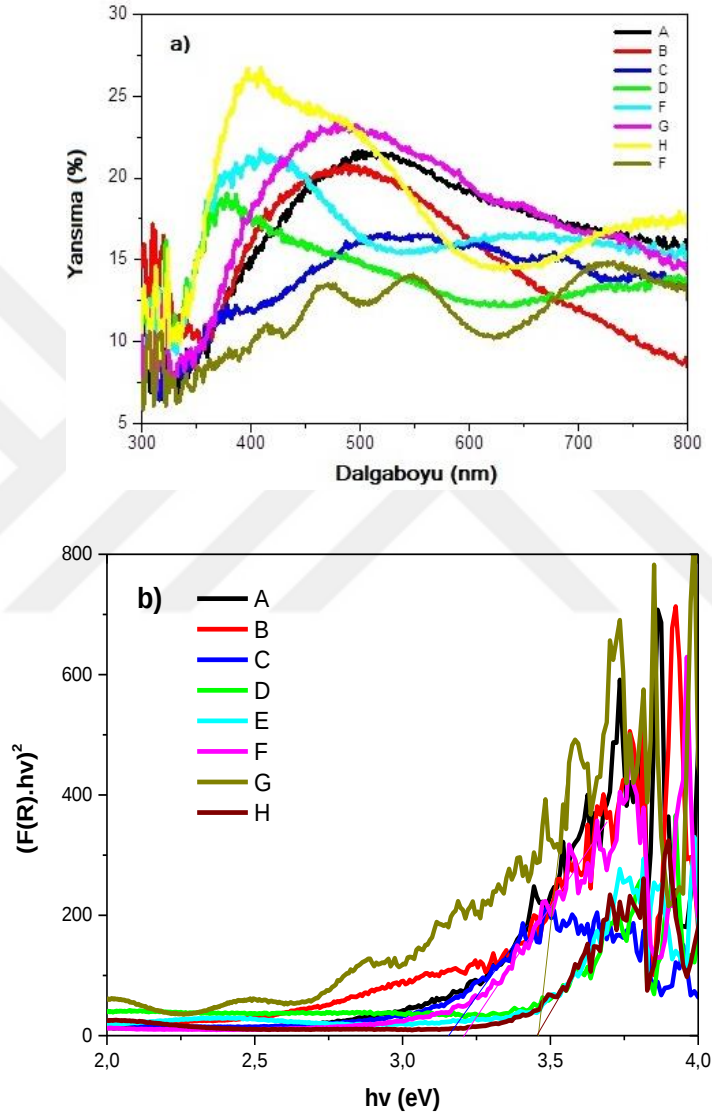
Numuneler	Katalizör yok	A	B	C
Bozulma Verimliliği (η)	35.12	83	75.35	92.35
Kinetik (k) (dk⁻¹)	1.03×10 ⁻³	3.76×10 ⁻³	3.07×10 ⁻³	5.92×10 ⁻³
Regresyon Katsayıları (R²)	0.98646	0.98674	0.99507	0.99295
Bant Aralığı Enerjisi (eV)	-	3.20422	3.22554	3.16712
Temas Açısı	-	70.22	78.37	0.4

Tablo 4.2 (b) Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin fotokatalitik parametreleri, temas açısı ve bant aralığı enerjisi

Numuneler	D	E	F	G	H
Bozulma Verimliliği (η)	87.67	85.55	91.92	73.51	66.57
Kinetik (k) (dk⁻¹)	4.57×10 ⁻³	4.53×10 ⁻³	5.6×10 ⁻³	2.63×10 ⁻³	1.85×10 ⁻³
Regresyon Katsayıları (R²)	0.98927	0.99792	0.99505	0.99251	0.97326
Bant Aralığı Enerjisi (eV)	3.37704	3.37024	3.22011	3.40625	3.45245
Temas Açısı	62.85	60.72	59.46	74.58	86.86

Burada R yansıma, F(R) ise Kubelka-Munk fonksiyonudur. Kubelka-Munk (K-M) fonksiyonu, Şekil 4.4 (b)'de gösterildiği gibi, foton enerjisine (hv) karşı (F(R) hv) Tauc grafiğini elde etmek amacıyla denklem olarak bu çalışmada yerini almıştır. Örneğin, (F(R) hv)²'ye karşı (hv) grafiğinin doğrusal kısmı, x eksenine ekstrapole edilerek elde

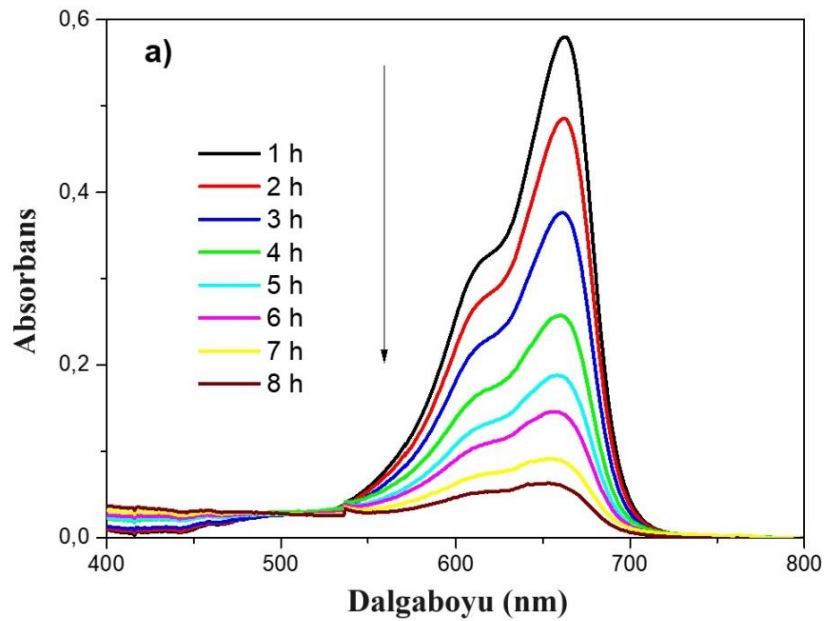
edilmiştir. Şekil 4.4 (b)'den nanoyapılı TiO₂ filmlerinin bant aralığı enerjilerinin 3,16 ile 3,45 eV arasında olduğu belirlenmiştir. En düşük bant aralığı ~ 3,16712 eV ile C numunesine aittir. Tüm nanoyapılı TiO₂ filmlerinin bant aralığı değerleri Tablo 4.2 (a) ve (b) 'de verilmiştir ve bunlar nanoyapılı TiO₂ filmleri için bildirilen bant aralığı değerlerine yakındır.

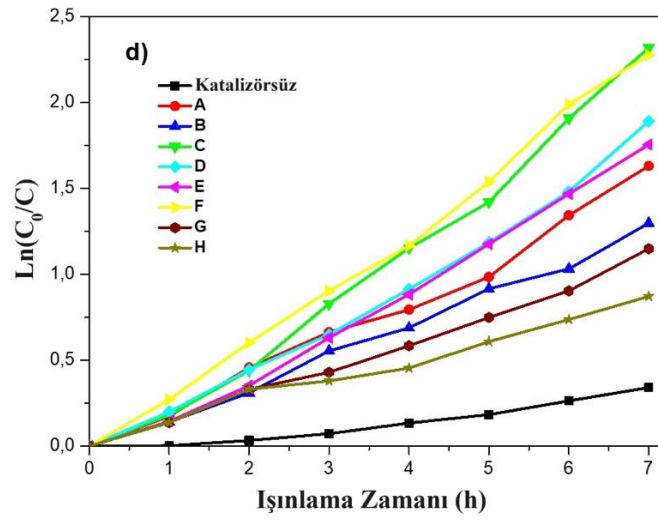
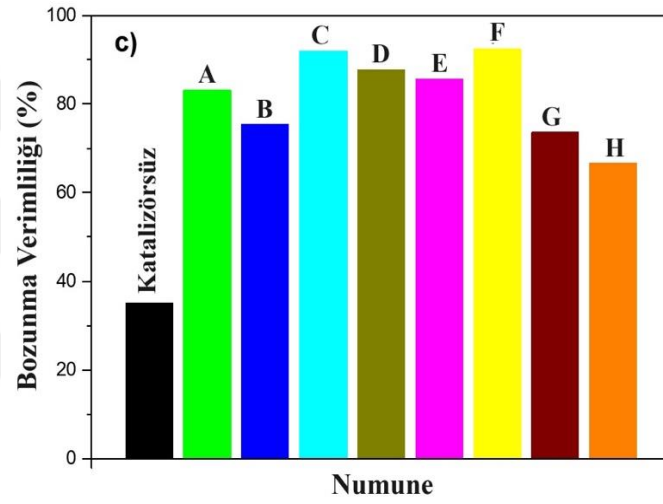
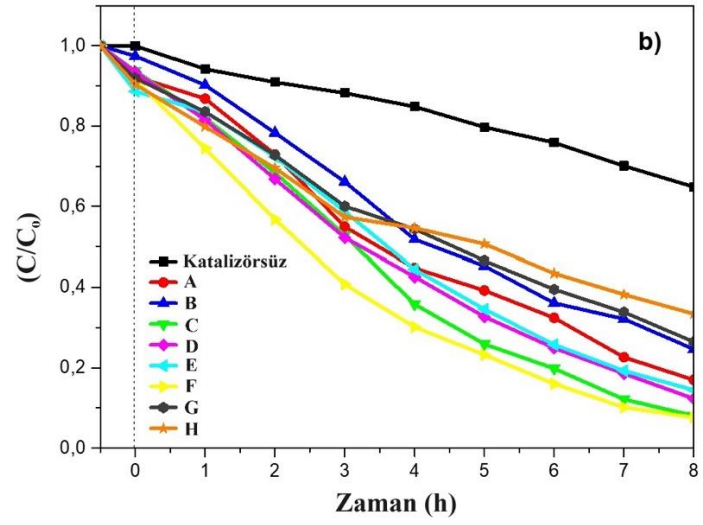


Şekil 4.4 Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin yansıtma spektrumları, (b) Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin $(F(R) \cdot hv)^2$ 'ye karşı foton enerjisinin (hv) grafiği

Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin fotokatalitik sonuçları Şekil 4.5'de gösterilmektedir. MM çözeltisinin absorbans değeri ve nanoyapılı örnek C'nin zaman ilişkisi Şekil 4.5 (a)'da gösterilmiştir. Saflaştırılmış organik MM boyasından hazırlanmıştır ve böylece

MM'nin 664 nm dalga boyundaki absorbans spektrumu elde edilmiştir. Şekil 6 (b) nanoyapılı TiO₂ filmlerinin MM çözeltisi ile zamana bağlı çözünme sonucunu göstermektedir. Karanlık koşullarda, nanoyapılı TiO₂ filmlerinin yüzeyinde MM çözeltisinin adsorpsiyonuna ilişkin çok az gözlem olduğu söylenebilir. MB'nin göreceli bozulması karanlık koşullarda ihmal edilebilir düzeyde olabilir. Ağırlıkça %5 NH₄F elektrolit içeren 1M Na₂SO₄ içinde üretilen numune 8 saat sonra %92,35 ile en iyi fotodegradasyon sonucunu göstermiştir. Bu, C numunesinin daha güçlü ve daha hızlı bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu anlamına gelmektedir. F numunesi de yüksek fotodegradasyon verimliliğine sahiptir. F örneğinin bozulma verimliliği C örneğine çok yakındır. Genel olarak, hazırlanan nanoyapılı TiO₂ filmlerinin foto-bozulma verimliliği arasındaki fark çok büyük değildir. Numunelerin farklı bozulma verimliliğine sahip olmasının nedenleri arasında; farklı yüzey şekilleri, kristal kafes yapısı ve optik özellikler gösterilebilir. Ayrıca, doğrudan fotolizi değerlendirmek için MM çözeltisinin katalizörsüz fotokatalitik bozulması gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5 (c)'de nanoyapılı TiO₂ filmlerinin MM bozulma oranlarını karşılaştırmalı olarak açıklamak için çubuk grafik gösterimi tercih edilmiştir.





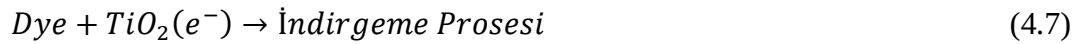
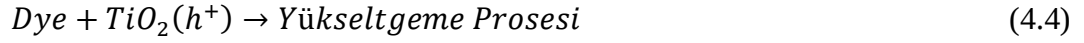
Şekil 4.5 (a) Örnek C için MM çözeltisinin absorbans spektrumu, (b) nanoyapılı TiO_2 filmlerinin fotodegradasyon verim eğrileri, (c) nanoyapılı TiO_2 filmlerinin bozulma diyagramı, (d) nanoyapılı TiO_2 filmlerinin kinetik sabitleri

Kinetik mekanizmayı analiz etmek için nanoyapılı TiO₂ filmlerinin fotokatalitik kinetik çalışmaları da incelenmiştir. Şekil 4.5 (d)'de gösterildiği gibi, söz konusu kinetik mekanizma aşağıdaki formül ile açıklanmaktadır (Kar vd., 2009):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (4.2)$$

C₀ orijinal konsantrasyondur. C, maruz kalma süresi (t) ile MM'nin karşılık gelen konsantrasyonudur. K bozulma oranını gösteren sabittir. K değerleri verilerin doğrusal şekli ile elde edilebilir. Doğrusal bağlantıların eğimi reaksiyon hız sabitlerini (k) açıklar (Kar vd., 2009). Tüm numuneler için bozulma verimi, kinetik hız sabiti ve R² değerleri Tablo 4.2 (a) ve (b)' de listelenmiştir. Tablo 4.1'de C ve F numunelerinin diğer numunelere kıyasla daha yüksek k değerine sahip olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %5 NH₄F elektrolit içeren 1M Na₂SO₄ içinde üretilen C numunesi 5.92×10⁻³ min⁻¹ değeriyle en yüksek bozulma hız sabitine (k) sahipken, H numunesi yaklaşık olarak 1.85×10⁻³ min⁻¹ ile en düşük hız sabitini (k) göstermiştir. Fotokatalitik aktivite ve bozulma hızı sabiti örnek-H< G< B< A< E< D< F< C şeklinde sıralanmalıdır. Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin fotokatalitik sonuçlarındaki farklılık doğrudan kristallik derecesi, yüzey morfolojisi, ıslatılabilirlik özelliği, bant aralığı enerjisi ve elektronik özelliklerle ilgilidir. Yüksek kristal yapıya sahip olmanın fotokatalitik bozulma üzerinde önemli bir rol oynayan taşıyıcı göçünü iyileştirdiğini belirtmek gerekir (Wolski, Whitten, Sobczak ve Ziolk, 2017). Buna ek olarak, yüzeyin ıslatılabilirlik özelliği de bir diğer önemli faktördür. Temas açısındaki azalma, yüksek yüzey alanının yaptığı gibi çözelti ve yüzey temasının artması nedeniyle fotokatalitik aktivite için elverişlidir. Bu durum organik kirletici ile yüzeydeki aktif bölge arasında daha fazla etkileşime yol açar (Duo vd., 2018; F. Zhou, Yan, Sun ve Komarneni, 2019). Ayrıca, derin bir etkiye sahip elektron ve delik çiftlerinin ayrılmasını kolaylaştıran düşük bant aralığı enerjisi, fotokatalitik bozulma özelliğinde çok yüksek bir verime yol açmaktadır (Dong vd., 2015). Yukarıda belirtilen faktörlere göre, ağırlıkça %5 NH₄F elektrolit içeren 1M Na₂SO₄ içinde üretilen C numunesi için en yüksek fotokatalitik verim düşük bant aralığı enerjisi, düşük temas açısı ve yüksek yüzey alanından kaynaklanıyor olabilir.

Aşağıda, adım adım fotokatalitik bozulma mekanizmasının MM için nasıl işlediğini gösteren süreç yer almaktadır (Konstantinou ve Albanis, 2004; Saravanan, Gupta, Narayanan ve Stephen, 2013):

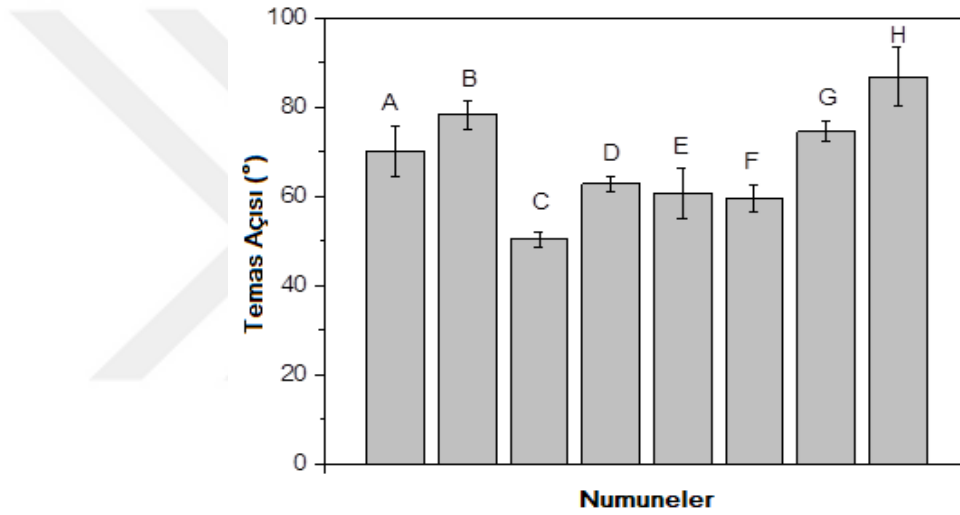


Yukarıda açıklandığı gibi, bozulma mekanizması adımları şu şekilde özetlenebilir; (1) ışığın emilmesi, (H. Wang vd.) uyarılmış elektron ve deliklerin ayrılması, (3) fotojenik yük taşıyıcılarının katalizör yüzeyine taşınması (4) adsorblanmış reaktanlar aracılığıyla redoks reaksiyonuna girmesi (Marschall ve Wang, 2014).

4.1.6 İslatılabilirlik Sonuçları

Yüzeyin ıslatılabilirlik performansı, numune yüzeylerinin çözelti ile teması nedeniyle önemli bir faktördür. Temas açısı ölçümü bize yüzeyin hidrofilik/hidrofobik olup olmadığını verir. Temas açısı $10^\circ < \theta < 90^\circ$ ve $90^\circ < \theta < 150^\circ$ aralığında ise yüzey sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik olarak davranır (Si ve Guo, 2015). Nanoyapılı TiO_2 filmlerinin temas açısı Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'te gösterildiği gibi, numunelerin temas açıları $10^\circ < \theta < 90^\circ$ arasındadır, bu da tüm numunelerin yüzeyinin hidrofilik davranış gösterdiği anlamına gelir. C numunesi 50.4° ile en düşük temas açısına sahipken, H numunesi 86.86° ile en yüksek temas açısını sergilemiştir. Düşük temas açısı değerine sahip olmak, yüzey ve çözelti arasındaki ıslatılabilirlik karakterinin iyi olduğunu gösterir. Nanoyapılı TiO_2 filmleri için temas açıları arasındaki fark, çeşitli

yüzey morfolojilerinin varlığına bağlanmıştır (Dumitriu, Popescu, Ungureanu ve Pirvu, 2015). Düşük temas açısı değerine sahip olmak, yüzey ve çözelti arasında iyi ıslatılabilirlik karakteri anlamına gelir. Bu sayede uygun nanotüp yapıların elde edilmesi daha kolay hale gelmiştir. Düzgün yüzey ve çözelti uyumu, düzgün nanotüp yapılarının oluşmasına yol açmıştır. Düzgün nanotüp yapıları aynı zamanda artan yüzey alanı anlamına gelmektedir. Çünkü gözenekler şeklinde oluşan tüpün yüzey yapısı, hacme oranla yüzey alanının fazlalığını göstermektedir. Bu durum da yüzey alanı ile etkileşime girebilecek oksijen iyonlarının fazlalığını tetikleyen ve bozulmayı arttıran bir dizi reaksiyondan oluşur (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Islatılabilirlik sonuçları

4.2 TiO₂ Gaz Sensörü için Anotlama Süresi Optimizasyonu Sonuçları

4.2.1 Anotlama Parametreleri

25 mm x 5 mm (kalınlık-çap) ölçülerindeki titanyum silindir çubuğunun kesilmesiyle yedi adet saf titanyum numunesi elde edilmiştir. Anotlama işlemi öncesinde mekanik ve kimyasal numune hazırlama adımları gerçekleştirilmiştir. Yedi adet titanyum numunenin yüzeyi 80'den 2000'e kadar tüm zımpara kağıtları ile sıralı olarak zımparalanmıştır. Bu işlemler numunenin yüzey parlaklığını sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Kimyasal temizleme işlemi ultrasonik banyoda aseton, etanol ve distile su ile uygulanmıştır. Daha sonra numunelerin hava ortamında

oksitlenme ihtimali nedeniyle anotlama yapılmadan önce bu oksitlenmiş tabakanın uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenle nitrik ve hidroflorik asitten oluşan çözelti karışımına 10 saniye boyunca daldırılmıştır. Böylece yedi adet numune farklı zamanlarda anotlama işlemine hazır hale gelmiştir. Bu zamanlar sırasıyla 10s, 30s, 60s, 120s, 300s, 600s ve 1200s'dir.



Şekil 4.7 Anotlama süresine göre anotlama numuneleri

Şekil 3.1'de titanyum silindir çubuktan anodize edilmeye hazır numuneye kadar olan işlemler gösterilirken, Şekil 1(b)'de farklı sürelerde anotlamaya tabi tutulan numuneler gösterilmektedir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi farklı süreler uygulanarak yüzeyde oksit tabakalarının nasıl oluştuğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Ti anodizasyon parametreleri ve anodizasyon süresine göre örnek kodlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Ti anotlama parametreleri ve anotlama sürelerine göre örnek kodlar

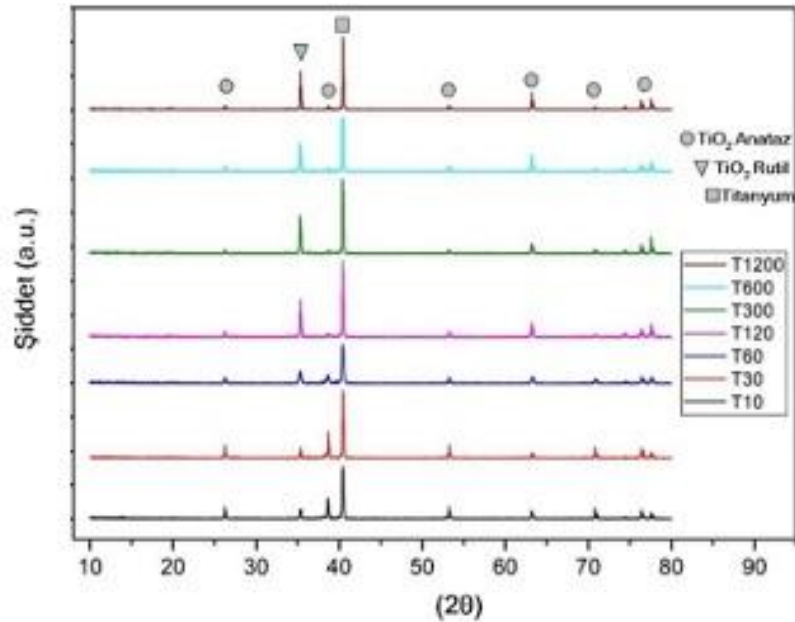
Numune	Anotlama süresi (s)	Elektrolit	Voltaj (V)	Elektrolit sıcaklığı (C°)
T10	10	28% HNO ₃ 1% HF 71% H ₂ O	20	Oda sıcaklığı
T30	30			
T60	60			
T120	120			
T300	300			
T600	600			
T1200	1200			

Numunelerin yüzeyindeki oksit tabakasını kalınlaştırarak TiO₂ film oluşumunu sağlayabilmeyi amaçlayan yöntemlerden biri olan elektrokimyasal anodizasyon yöntemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı yüzey morfolojisi ile fotonik ve absorbans değişiklikleri ölçmek mümkün hale gelmiştir (Kang ve Chen, 2010). %28

HNO₃, %1 HF, %71 H₂O kompozisyonuna sahip elektrokimyasal çözelti içerisindeki numuneler 20 voltta farklı sürelerde anotlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu anotlama işlemi yapılırken anot-katot arasındaki mesafe 5 cm olarak ayarlanmıştır. Daha sonra literatürdeki çalışmalarda uygulanan tavlama işlemi izlenerek tüm numuneler 2 saat süreyle ve 500°C'de havada tavlannmıştır (Kang ve Chen, 2010) (Dikici, Yurddaskal, Demirci ve Celik, 2017a).

4.2.2 XRD Sonuçları

Farklı anotlama süreleri ile üretilen TiO₂ filmlerin faz yapıları XRD ile belirlenmiştir. Elektrokimyasal üretimle elde edilen farklı yüzey morfolojileri; optik, fotokatalitik, sensor özelliklerini ve kristal yapısını önemli ölçüde etkiler (Yu, Xiong, Cheng ve Liu, 2005) (Bayati, Golestani-Fard ve Moshfegh, 2010). Literatürde titanyum oksit filmleri anotlama işlemi ile büyütüldüğünde TiO₂'nin oldukça amorf bir yapıda oluştuğu belirtilmektedir (Jing Liu, Liu, Zhang, Zhai ve Jiang, 2013). Amorf fazın anataz fazına dönüştürülmesi için 500°C'de 2 saat tavlamanın ardından XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 10 saniyeden 1200 saniyeye kadar farklı anotlama sürelerinde üretilen numunelerin XRD sonuçları

10 saniyeden 1200 saniyeye kadar farklı anotlama sürelerinde üretilen numuneler Şekil 4.8'de gösterilmektedir (yedi farklı XRD paterni şeklinde: T10, T30, T60, T120, T300, T600, T1200). Örneklerin anataz fazına ve rutil fazına ait olduğu görüldü. $2\theta = 40.18^\circ$ alt tabakadan elde edilen Ti elementinin tepe noktasıdır. Bunun nedeni 25-45 nm kalınlığında ince kaplamaların bulunmasıdır. Şekil 4.8'deki XRD desenlerinin hiçbirinde brookite fazı yoktur. Tüm anodize edilmiş numuneler için (101), (004), (105)'e karşılık gelen $25,4^\circ$, $38,2^\circ$, $54,5^\circ$, $62,83^\circ$, $70,55^\circ$ ve 76° 2θ değerinde gözlemlenen kırınım zirveleri (bkz. Şekil 4.8), (204), (220), (215) anataz fazına aittir (JCPDS Kart No: 21-1272) (Xing, Li, Jiang, Wang ve Yang, 2014). Rutil fazının (110) düzlem kristal yapısına karşılık gelen 35.3° 2θ değerinde gözlenen kırınım zirvesidir [JCPDS Kart no. 21-1276] (Yu Zhang, Gu ve Zhang, 2018). Anataz fazının $\sim 600^\circ\text{C}$ 'de rutil faza dönüşmeye başladığı kabul edilmektedir (Ghosh vd., 2003) (Hirano, Nakahara, Ota, Tanaike ve Inagaki, 2003).

Ayrıca geçiş sıcaklığı aralığının yukarı ve aşağısında daha geniş bir aralıkta gerçekleşebilir. Bunun nedeni ise farklı üretim yöntemleri ve hammaddenin yapısı gibi faktörlerden dolayı 400 ile 1200°C arasında anatazdan rutil faza geçiş olmasıdır (Hengzhong Zhang ve Banfield, 2000). Anataz fazından rutil faza dönüşüm anlık değildir, yani zamana bağlıdır (Shannon ve Pask, 1965; Hengzhong Zhang ve Banfield, 2000).

Sonuç olarak faz dönüşüm kinetiğinin mevcut durumda tüm sıcaklık-zaman faktörleri dikkate alınarak açıklanması gerektiği ve anataz fazının rekombinasyon hızının düşük olması nedeniyle diğer titanyum oksit, rutil ve brookit fazlarına göre daha yüksek aktivasyona sahip olduğu ortaya çıkmıştır. elektron-delik çift oluşumunu ve bu durumda TiO_2 'nin absorban performansını yani fotokatalitik ve gaz sensörü gibi özelliklerini etkiler (Pasikhani, Gilani ve Pirbazari, 2016). Anataz fazı için (004) düzlemindeki en yoğun pikin ve rutil fazı için (101) düzlemindeki en yoğun pikin kristallik boyutları, Scherrer denklemi kullanılarak X-ışını kırınım modeliyle belirlenmiştir (bkz. Denklem 4.13)(Monshi, Foroughi ve Monshi, 2012):

$$D = \left(\frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (4.13)$$

Burada D nanometre cinsinden tane boyutudur, λ radyasyonun dalga boyudur (Cu K α radyasyonu için 1,54056 Å), k 0,94'e eşit bir sabittir, β yarı maksimum yoğunluktaki tepe genişliğidir ve θ tepe konumudur (H. Liu vd., 2015) (Shiraishi ve Inagaki, 2003).

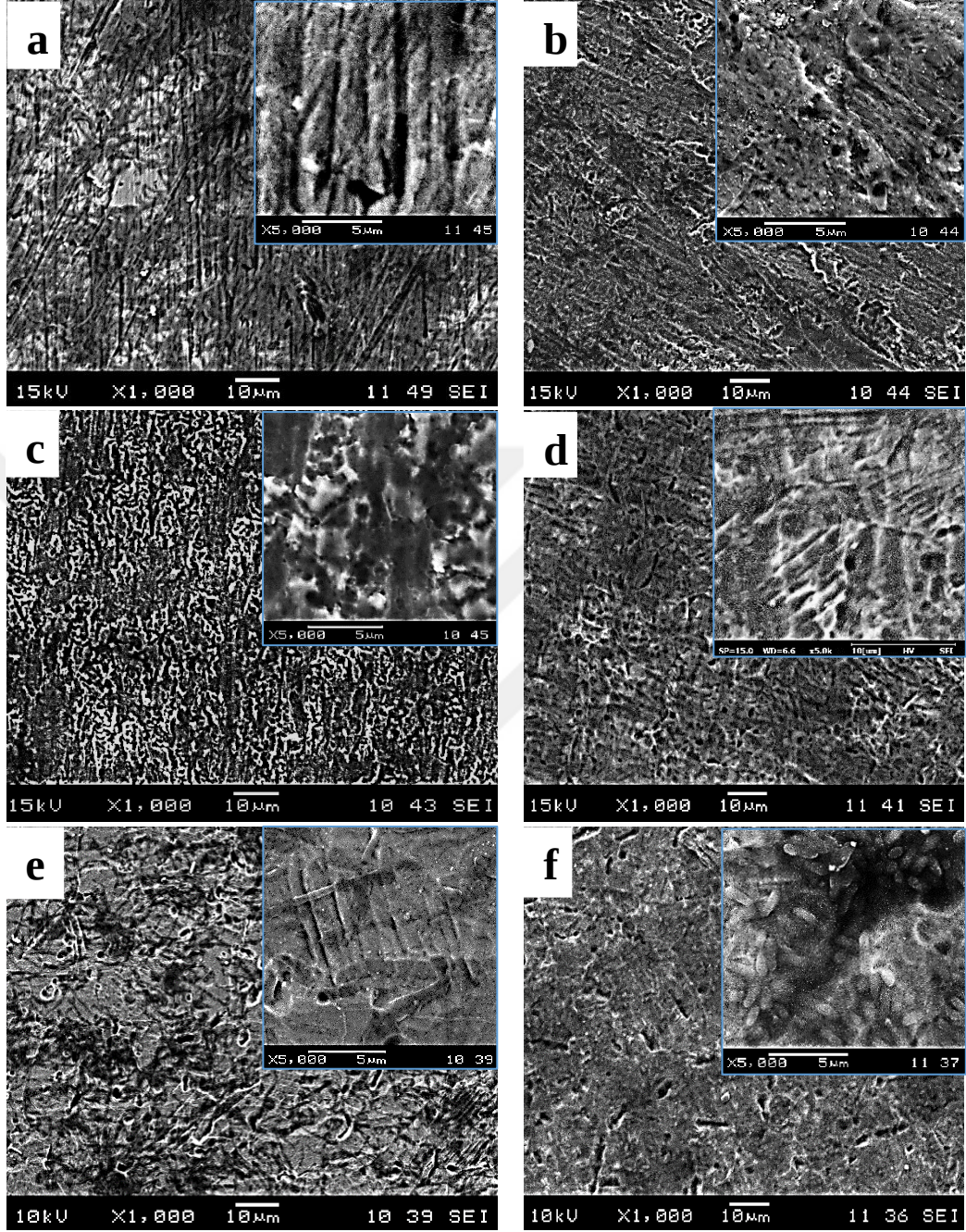
Tablo 4.4 Anataz fazı için en güçlü pike sahip (004) düzlemi ve rutil fazı için (101) seçilerek anotlama süresine göre FWHM ve kristal tane boyutları

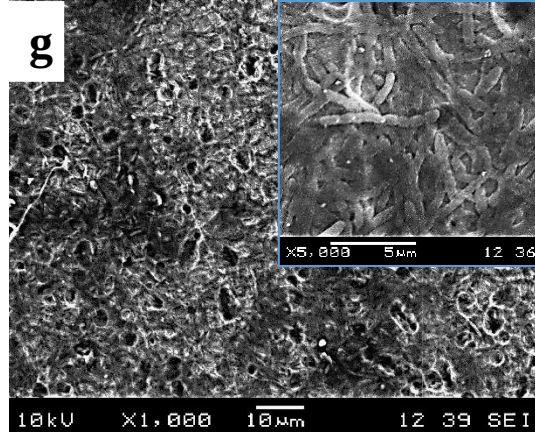
Numuneler	(004) Anataz		(101) Rutil	
	FWHM	Kristalin boyu (d) (nm)	FWHM	Kristalin boyu (d) (nm)
T10	0.19823	37.81834	0.20266	37.34805
T30	0.17615	42.55374	0.16182	46.77036
T60	0.33794	22.18482	0.32379	23.37883
T120	0.15347	48.84670	0.16001	47.30147
T300	0.25953	28.88121	0.17847	42.41249
T600	0.1745	42.96163	0.18969	39.90407
T1200	0.15246	49.16241	0.15007	50.43308

Anataz fazı için en güçlü pike sahip (004) düzlemi seçilerek anotlama süresine göre FWHM ve kristal tane boyutları hesaplanmış, rutil fazı için (101) düzlemi seçilerek aynı hesaplama yapılmıştır ve Tablo 4.4'te listelenmiştir.

Scherrer denklemine göre, nanokristal boyutu ve tepe genişliği eğilimleri çoğu literature de uygunluk göstermektedir (Gonçalves, Carvalho, Lima ve Sasaki, 2012). Bu analiz sayesinde anotlama süresiyle birlikte farklı kristal boyutlarının olduğu gözlemlenmiştir. Artan kristalit, tepe genişliğindeki azalmayla desteklenmiştir. Zaman faktörünün de kristal boyutunun belirlenmesinde etkili olduğu belirlenmiştir (Monshi vd., 2012).

4.2.3 Yüzey Morfolojisi Sonuçları





Şekil 4.9 (a) T10, (b) T30, (c) T60, (d) T120, (e) T300, (f) T600, (g) T1200 örneklerinin ikincil elektron SEM görüntüleri

10 saniye ile 1200 saniye arasında anotlanan örneklerin yüzey morfolojileri, Şekil 3'teki SEM görüntülerinde sunulmaktadır. Şekil 4.9 (a)'ya göre, numune hazırlama aşamasında kalmış çizikler, 10 saniye anotlanan numunenin yüzeyinde görülmektedir. Bu, 10 saniyelik anotlamanın yeni bir yüzey morfolojisi oluşturmak için yeterli olmadığı anlamına gelir. Ancak, 30 saniye ile 1200 saniye arasındaki anotlama süresinde yüzey morfolojisinde güçlü bir değişiklik gözlemlenmiştir. Şekil 4.9 (c) ve (d)'de, numune yüzeyindeki çiziklerin 30 ve 60 saniyelik anotlama işlemi ile kaybolduğu görülmektedir. Voltaj içermeyen, yalnızca HF işlemi, Ti yüzeyini homojen bir şekilde etkiler ve düzensiz karmaşık bir yüzey morfolojisi oluşturabilir (H. Lee vd., 2018) Ancak, saf HF'nin Ti yüzeyini değiştirmek için dağlama oranı çok yavaştır (H. Lee vd., 2018). HF dağlama sırasında yüzeyde titanyum hidritin oluşumunu tetikler, bu da kırılabilirliğe neden olur. Bu nedenle, ek olarak HNO_3 kimyasalı kullanılmıştır. Bu bilgiye göre, çok kısa bir 30 saniye anotlamadan sonra yüzey çiziklerinin kısmen kapandığı gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 4.9 (b)). Anodizasyon süreci homojen bir şekilde gerçekleştiği için çiziklerden kaynaklanan çökük morfoloji gözlemlenebilir. 60 saniyelik anotlama ile (Şekil 4.9 (c)), voltaj ve asidik banyonun dağlama etkisi artmıştır ve yüzeyi daha karmaşık bir morfolojiye dönüştürmüştür.

Anotlama süresini 120 saniyeye çıkarmak, çok önemli bir morfoloji değişikliğine neden olmuştur (Şekil 4.9 (d)). Saf Titanyum alt tabakada büyüyen TiO_2 fazındaki lamellar morfolojide oyuklar ve çıkıntılar görülmektedir, artan anodizasyon etkisinden

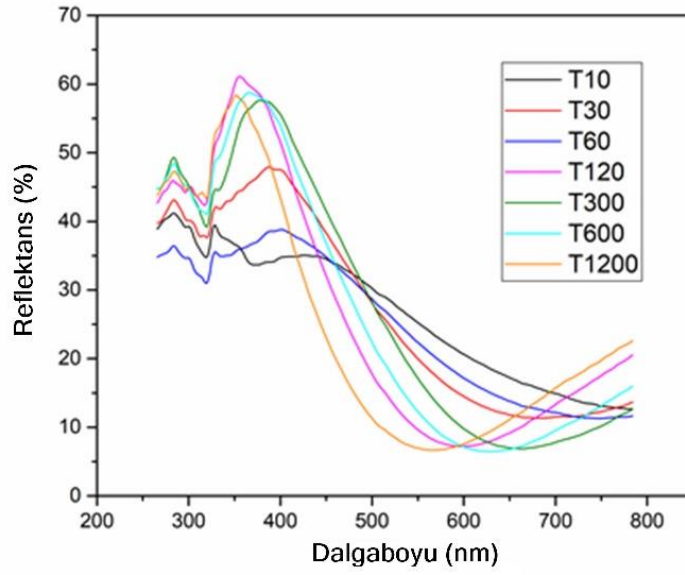
kaynaklanmaktadır. Bu morfolojinin T120 örneğinin neredeyse her bölgesinde bulunabileceği gözlemlenirken (Şekil 4.9 (d)), T300 örneğinde lamellar oyukların daha az yaygın olduğu görülmektedir. Başka bir büyük morfoloji değişikliği, anotlama süresinin 600 saniye artmasıyla gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 4.9 (f)). T600 ve T1200 örneklerinde (Şekil 4.9 (f) ve (Şekil 4.9 (g)), artan anotizasyon etkisiyle oyukların ve çıkıntıların köşelerinin ovalleştiği ve solucan benzeri bir motif oluşturulduğu anlaşılmaktadır. Genel olarak, örneğin yüzey morfolojisini belirleyecek en önemli parametrelerden biri olan anotlama süresinde çok düşük zaman periyotlarında, özellikle 120 ve 300 saniye gibi önemli morfoloji değişiklikleri gözlemlenmiştir.

4.2.4 Optik Sonuçları

4.2.4.1 UV-Spektrum

Farklı zamanlarda anotlanan numunelerin yansıma-dalga boyu eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Numunelerden elde edilen yapısal renk de önemli olduğundan karakterizasyon 250-800 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Şekil 4.10'da görüleceği üzere hemen hemen tüm numunelerin en yoğun yansıma piklerinin 325-500 nm dalga boyu aralığında yer aldığı görülmektedir. Bu ana yansıma zirvesine ek olarak, tüm numuneler için 275 nm civarında bir zirve gözlemlenir. Ayrıca 120 saniyeden fazla anodize edilen T120, T300, T600 ve T1200 örneklerinin yansıma eğrilerinin 600 nm sonrasında kırmızı bölgeye doğru arttığı görülmektedir. Mor/mavi bölgedeki tepe noktaları dikkate alındığında T120 örneği en yüksek yansıma değerini, T10 örneği ise en düşük değeri sergilediği görülmektedir.

Tez süresince anotlama çalışması ile birlikte gaz sensör özelliği de optik ölçümler üzerinden hesaplandığı için dalgaboyu reflektans özellikleri önem arz etmektedir. Aynı zamanda anotlama ile oluşan renk durumuna açıklama getirmek mümkün olmuştur (bkz. Şekil 4.10).

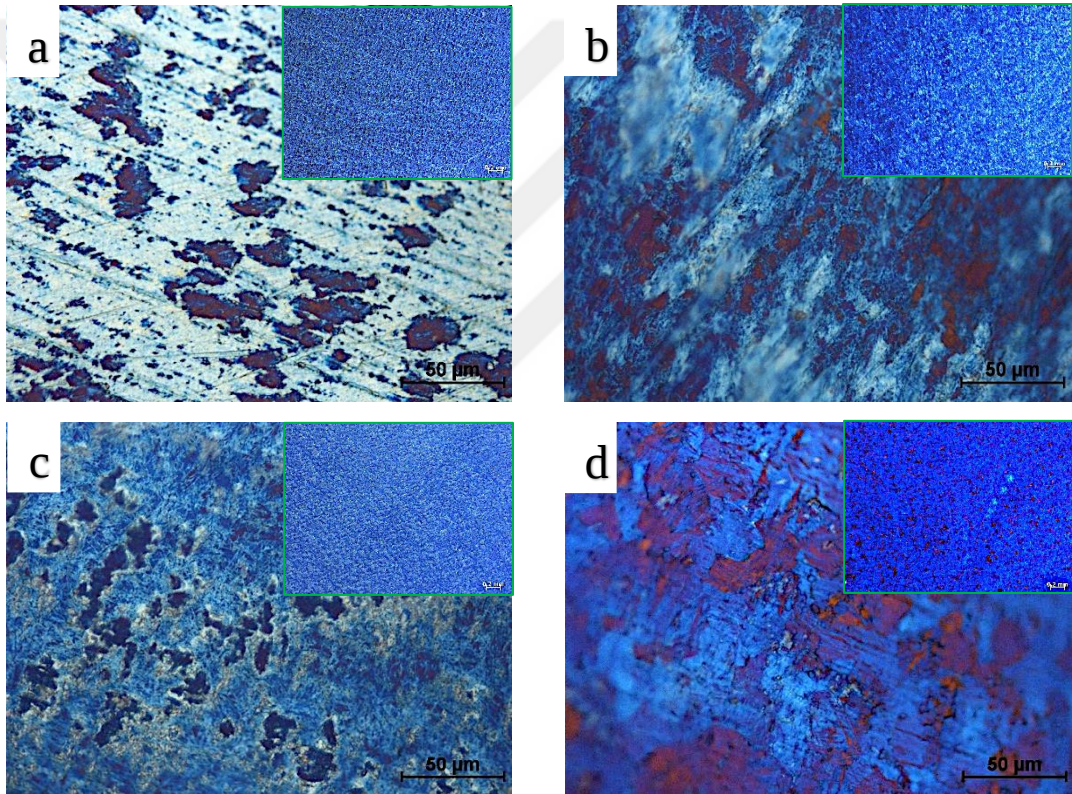


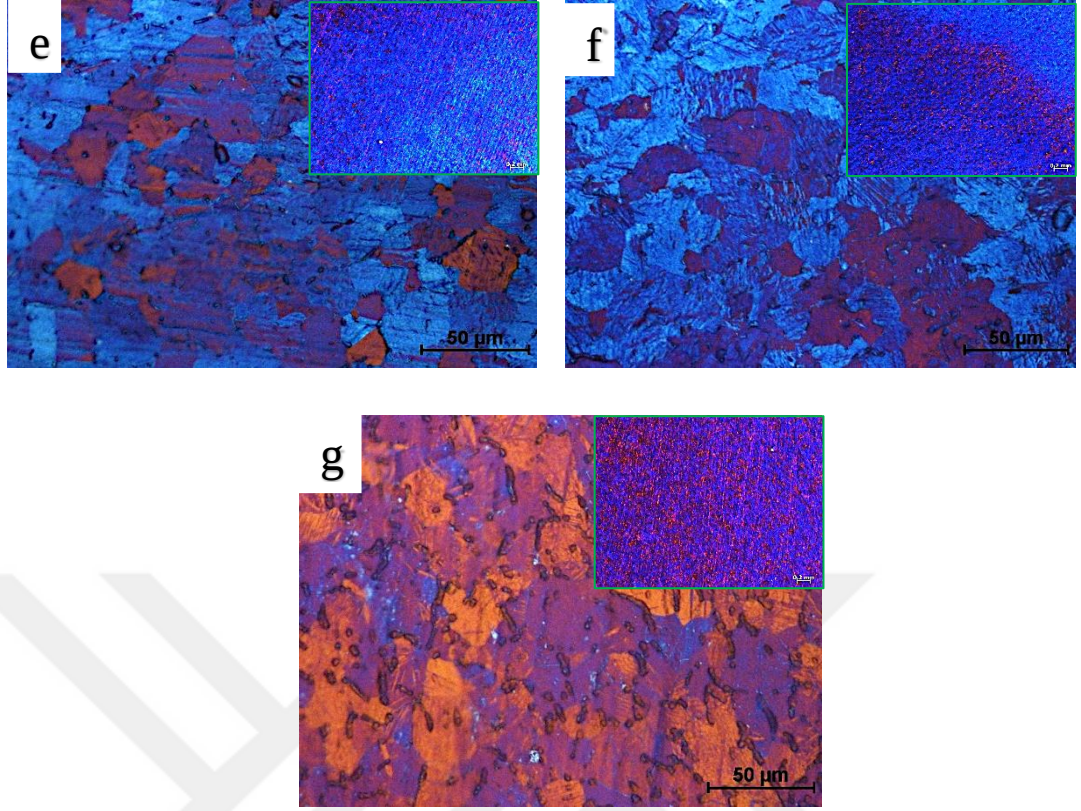
Şekil 4.10 Numunelerin reflektans spektrumları

Bu genel incelemeler sonrasında 120 saniyelik anodizasyon öncesi ve sonrası yansıma özellikleri açısından büyük bir fark olduğu anlaşılmaktadır. 10-60 saniye arasında anotlanan numuneler mavi bölgede daha geniş bir pik gösterirken, kırmızı bölgede herhangi bir artış göstermemektedir. 120 saniye ve daha uzun süre anotlanan numunelerde mavi bölgede daha dar ve keskin bir pik görülürken, kırmızı bölgede yansıma değerlerinde ciddi bir artış gözlenmektedir. Bu noktadan yola çıkarak ayrıca yapısal renk oluşumu ile ilgili de nedeni açıklamak mümkündür; ince film girişimindeki tutarlı saçılma ile yapısal renk oluşumu için en önemli parametrelerden biri, katmanların kırılma indisi kontrastıdır (Xie, Adams, Blackwood ve Wang, 2008). Katmanlar arası kırılma indisi ne kadar yüksek olursa, ışığın katmanlar arasındaki kırınımı da o kadar büyük olur, dolayısıyla bant aralığında etkileşime giren foton sayısı arttıkça, fotonik bant aralığı oluşma olasılığı da artar. Bu durumda ışığın kırınımının etkisini göstermek açısından son derece önemlidir (Dalmis, Yılmaz, vd., 2021). Ti, anataz ve rutil için kırılma indisi değerleri literatüre göre sırasıyla 2,15 (Lynch, Olson ve Weaver, 1975), 2,43 (Dalmis, Keskin, Azem ve Birlik, 2019) ve 2,61 (DeVore, 1951) olarak bulunmuştur. Bu nedenle Ti-rutil arasındaki kırılma indisi kontrastı, Ti-anataz arasındaki farktan daha büyüktür. Yukarıda belirtildiği gibi, 120 saniye ve daha uzun süreler boyunca anotlanan numuneler için daha dar ve daha şiddetli tepe noktaları kaydedilmiştir (bkz. Şekil 4.10). Bu durum Şekil 4.8'de sunulan XRD sonuçlarıyla ilişkilendirilebilir. XRD bölümünde tartışıldığı gibi 120 saniye veya daha uzun

anotlama sonrasında rutil fazının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Anataz fazının yanı sıra rutil fazının da artması, altlık ile ince film arasındaki kırılma indisi kontrastını arttırmıştır. Dolayısıyla anotlama süresinin anotlanmış Ti yüzeylerin yansım özellikleri üzerinde etkiye sahip olduğu sonucuna varılabilir bu durumda aynı zamanda gaz sensörü özelliklerini etkilemektedir. Bu etkilerin oluşmasında değişen yüzey morfolojisi etkisinden kaynaklandığı söylenebilir (Yılmaz, Ebeoglugil, vd., 2023).

4.2.4.2 Stereo ve optik mikroskop görüntüleri





Şekil 4.11 (a) T10, (b) T30, (c) T60, (d) T120, (e) T300, (f) T600, (g) T1200 örneklerinin optik ve stereo mikroskop görüntüleri

Farklı zamanlarda anotlanan numunelerin optik ve stereomikroskop görüntüleri Şekil 4.11'de sunulmuştur. Stereomikroskop görüntüleri, optik mikroskop görüntülerinin sağ üst kısmına yerleştirilmiştir. Stereomikroskop görüntülerine göre numune yüzeylerinde mavi rengin hakim olduğu görülmektedir. Ayrıca optik mikroskop görüntüleri ile anotlama süresindeki değişikliklerle gözlenen renklerde önemli değişimlerin olduğu söylenebilir gibi daha net yorumlar yapılabilir. Yapısal renklendirme ile mikroyapı incelemesi için 10 saniyelik anotlama işleminin yeterli olmadığı söylenebilir (bkz. Şekil 4.11 (a)). Anotlama süresinin 30-60 saniyeye çıkmasıyla birlikte (Şekil 4.11 (b-c)) genel görünümde gözlenen mavi renk oluşumunun mikro yapılarda da oluşmaya başladığı görülmektedir. 120-300 saniye anodize edilen numunelerin mikro yapısında yapısal mavi renk daha belirgin hale gelmiştir (bkz. Şekil 4.11 (d-f)). Bu aynı zamanda daha keskin ve daha yüksek hale gelen yansıma pikleriyle de tutarlıdır (Şekil 4.10). Ayrıca bazı bölgelerde oldukça dikkat çekici bir şekilde kırmızı renkli bölgeler görülmeye başlandı. Ayrıca bazı bölgelerde oldukça dikkat çekici bir şekilde kırmızı renkli bölgeler de görülmeye

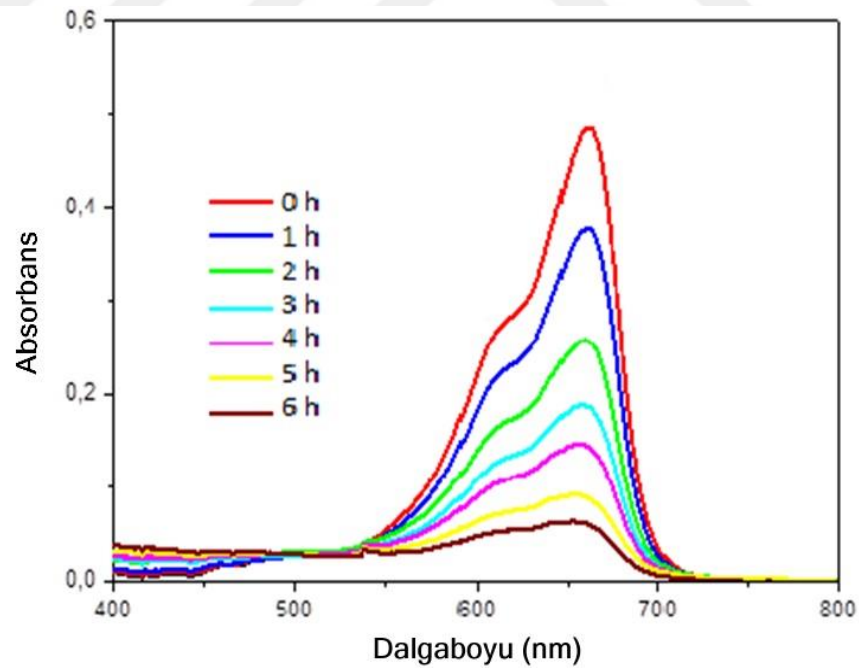
başlandı (Şekil 4.11 (d-f)). Anotlama süresi 1200 saniyeye çıktığında bu kırmızı/turuncu rengin daha baskın hale geldiği görülmektedir (Şekil 4.11 (g)). Ancak stereomikroskop görüntüsündeki genel görünümde (Şekil 4.11 (g)) mavi renk ile kırmızı rengin hemen hemen eşit ağırlıkta görüldüğü anlaşılmaktadır. Bu kırmızı/turuncu renk oluşumu, Şekil 4.10'a göre kırmızı bölgedeki artan yansıma eğrileriyle de tutarlıdır.

Bu renk oluşumlarını gözlemlemek önemli ama asıl önemli soru şu: nasıl? Titanyum altlıklar üzerinde anotlama işleminden sonra gözlemlenen yapısal renk oluşumu, TiO_2 ve titanyum katmanları arasındaki girişimin tutarlı bir görünür dalga boyunu yansıtmasına bağlanmaktadır (Wadhwani, Brindis, Kattadiyil, O'Brien ve Chung, 2018) (Karambakhsh, Afshar, Ghahramani ve Malekinejad, 2011). Farklı dielektrik özelliklere sahip katmanlar arasında kırılan ışık aynı frekansa ulaştığında görünür dalga boyunda ise yapısal bir renk oluşturur. Gaz sensöründeki numunelerin sahip olduğu renklerin nedeni bu durumdan kaynaklanmaktadır. Yani katmanlar arasındaki dielektrik fark ne kadar yüksek olursa, fotonik bant aralığının oluşması ve yapısal renk de o kadar kolay olur.

4.2.5 Absorbans Sonuçları

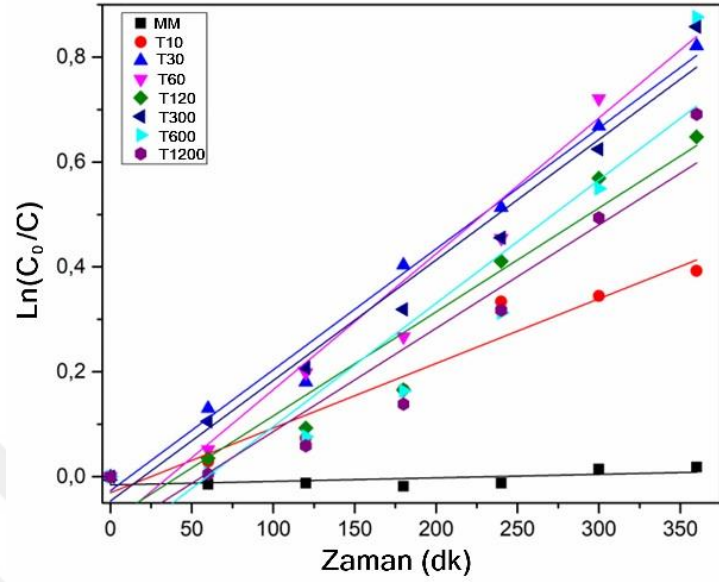
TiO_2 filmlerinin absorbans değerleri aşağıdaki Şekil 4.12, 4.13, 4.14 'te verilmiştir. 60s numunesini içeren MM çözeltisinin zamana karşı absorbans spektrumu, en iyi fotokatalitik verimlilik performansı nedeniyle Şekil 4.12'de verilmiştir. MM'nin 664 nm'deki absorbans spektrumuna göre hazırlanan çözeltinin artan süre ile MM organik boyasında bozulmanın arttığı anlaşılmaktadır. Farklı anodizasyon numunelerinin fotokatalitik sonuçları sırasıyla Şekil 4.12'de ve bozulma mekanizmaları Şekil 4.13'te gösterilmektedir. TiO_2 filmlerinin absorbans sonuçları, çözeltideki zaman değerlerinin bozulma kinetiği ve bozulma hızı üzerindeki etkisinin farklı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.14'te zaman artışının bozulma oranlarına farklı bir etkisi olduğu ifade edilebilir. Bu durum gaz sensörü çalışmalarına ışık tutacak anotlama parametrelerinin etkilerini görmek açısından hayli önem arz etmektedir. TiO_2 'nin faz bileşimi, kristal yapısı, parçacık boyutu ve yapısal rengi onun absorbans özelliklerini etkilemektedir. Zamanla bozulma oranında bir azalma gözlenmektedir ancak bu doğrusal bir

korelasyon değildir. Bu durumun temel nedeni elektrokimyasal üretim yöntemi olan anotlama süresi sisteminde kimyasal reaksiyon ve elektriksel prosesin ardışık olarak gerçekleşmesidir. Bu nedenle ince film TiO_2 'nin yüzeylerindeki oksidasyon mekanizması, değişen zamanla birlikte farklılaşma ve bozulma mekanizmasını da değiştirebilmektedir (Xu vd., 2011) (Altomare, Pozzi, Allieta, Bettini ve Selli, 2013). Absorbans aktivasyonunda yer alan yük taşıyıcılarının taşınmasının da verimli bir şekilde taşınması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Fotoakım tepkisi ve Mott-Schottky açısından bakıldığında örnek bozulma grafiklerinden sadece yüzey alanı morfolojisinin değil aynı zamanda fotoakımın da etkili olduğu anlaşılmaktadır. Anotlama süresiyle doğrudan artan absorpsiyon aktivasyonun olmayışının nedenlerinden biri de budur. Yani oluşan elektron-delik çiftinin verimliliğinin önemli olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda CO_2 absorpsiyonu içinde mevcut gaz absorpsiyonunun etkisinin yüzey ile olan ilişkisi de bu duruma bağlıdır. Yani salt yüzey alanı oranı değil aynı zamanda da kinetiği önemlidir (Bondarenko ve Ragoisha, 2005) (Maulidya, Yulizar, Bakri, Apriandanu ve Surya, 2022) (Yılmaz vd., 2024).

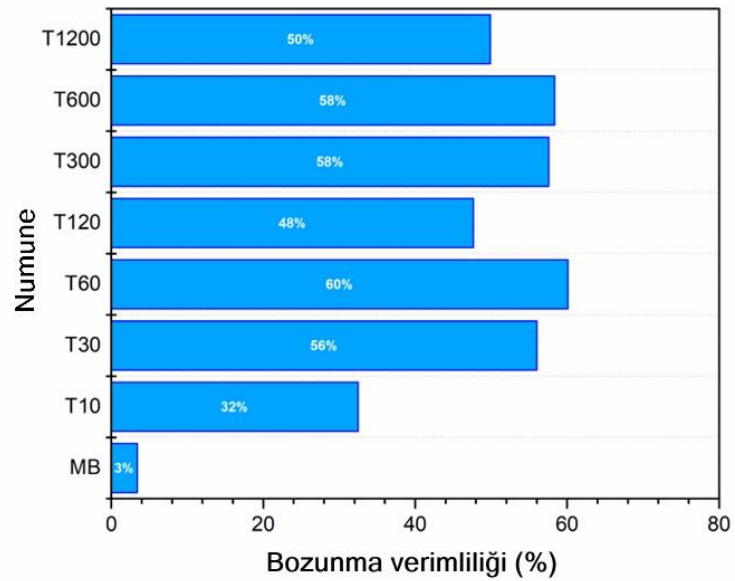


Şekil 4.12 En iyi fotokatalitik bozulma için MM'nin bozulmasına yönelik UV görünür dalga boyu absorpsiyon spektrumları 60s numunesinde görülmektedir.

Işınlama süresinin bir fonksiyonu olarak $\ln(C_0/C)$ 'deki değişimler, farklı anodizasyon süreleri için Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13 Anodizasyon süresi için TiO_2 filmlerinin fotokatalitik kinetiği



Şekil 4.14 Anodizasyon süresi için TiO_2 filmlerinin fotokatalitik bozulması

Yüzeydeki oksijen kusurlarının, fotokatalitik aktivitenin artırılmasında ve adsorbe edilen türlere yük transferinde önemli bir rol oynayan elektron-delik rekombinasyonunu önleyebilen adsorpsiyon bölgelerinin yanı sıra, foto-indüklenen yük tuzakları olarak da hareket etmesi mümkündür (D. Li vd., 2020). Anataz fazının

absorbans aktivitesinin rutil fazından daha yüksek olduğu bilinmektedir (Pasikhani vd., 2016) (Hanaor ve Sorrell, 2011). Bu açıdan bakıldığında Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görüldüğü gibi Tablo 4.4'teki değerlere bakıldığında kristalin boyutu absorbans performansı etkilemiştir. T60 ve T300 numunelerinin kristaliti diğer numunelere göre oldukça küçüktür, sırasıyla 22 nm ve 28 nm. Nano boyutlu kristalin boyutlarının dramatik olarak daha az olması, yüzey alanı/hacim oranından dolayı fotokatalitik bozulmayı olumlu ve anlamlı derecede etkilemektedir. En iyi bozulma, %60 bozulma ile 60s numunesinde görülür (Şekil 4.14) ve en düşük kristal boyutuna sahiptir, bunu ikinci en küçük kristal boyut numunesinde %58 bozulma ile 300s numunesi (Şekil 4.14) takip eder. Ancak diğer numuneler dikkate alındığında göreceli kristallik boyutundan dolayı fotokatalitik bozulmaya doğrudan etki etmesi yeterli olmamıştır. Sonuç olarak yüzey morfolojileri ve optik özelliklerdeki farklılıkların absorbans mekanizmasını etkilediği dikkate alınmalıdır (Xu vd., 2011). Literatürde spesifik yüzey alanı ve morfolojinin absorbans aktivitesi için ana faktörlerden biri olduğu bildirilmektedir.

Yüzey morfolojisi TiO_2 filmlerinin absorbans aktivitesi özelliklerini etkilediğini göstermektedir. Çalışmadaki diğer faktörün yapısal renk oluşumu olduğu görülmektedir. Absorbans verimi ile yapısal renk oluşumu arasında negatif bir ilişki vardır. Yüzeyden daha fazla ışık yansıtılması, fotokatalitik reaksiyonlara enerji aktarımını engeller. Anataz ve rutil fazlarının elektronik bant aralığı değerleri 3,0-3,2 eV yani 388-413 nm aralığındadır (Frederikse, 1961) (Dalmis, Yılmaz, vd., 2021). Foton enerjisi ters orantılı olduğundan dalga boyu 388-413 nm'den düşük olan ışık, fotokatalitik reaksiyonlarda enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Buna göre Şekil 4.10 incelendiğinde T10 ve T60 örneklerinin daha düşük yansıma davranışlarıyla avantaj sağladığı söylenebilir. Bu, T60 numunesinin en iyi fotokatalitik verimliliği sergilemesine katkıda bulunmuş olabilir (Dalmis, Yılmaz, vd., 2021). Böylelikle bu çalışma sayesinde anotlama ile üretilen numunelerin yüzeylerindeki renk değişimlerinin de absorbansa etkileri incelenebilmiştir.

4.3 Elektrolit Tipi ve Voltajın Etkisinin Gaz Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

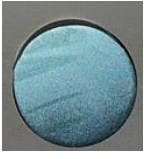
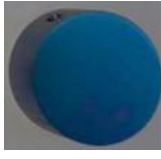
4.3.1 Saf Ti'nin hazırlanması ve nanoyapılı TiO_2 filmleri için anotlanması

Silindirik bir saf titanyum çubuktan (Cp-Ti, Gr 2) dört adet titanyum parçası 25 milimetre kalınlığında ve 5 santimetre çapında (ASTM sınıf 2) kesilmiştir. Bunu takiben, nesneyi anotlama işlemine hazırlamak için gerekli mekanik ve kimyasal hazırlık teknikleri kullanılmıştır. Yüzeyler 80 gritten başlayarak 2000 grite kadar zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Parlatılan yüzeyler daha sonra aseton, etanol ve damıtılmış su kullanılarak 10 dakikalık bir ultrasonik temizleme prosedürüne tabi tutulmuştur. Örnekler, oksit tabakasını gidermek için 10 saniye boyunca nitrik asit ve hidroflorik asit çözeltisine daldırılmış ve 1 M H_3PO_4 çözeltisinde 10-80 V arasında farklı voltajlar altında anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Anot ve katot arasındaki mesafenin 5,0 cm'de tutulduğu anodizasyon işlemi sırasında uygulanan 10, 30, 60 ve 80 V gerilimler dikkate alınarak Ti-tabanlı numuneler P10, P30, P60, P80 olarak kodlanmıştır (Şekil 4.15 (a) ve (b)).



Şekil 4.15 (a) Numune hazırlama ve (b) anodizasyon prosedürleri

Ti yüzeyindeki kalınlaşmış oksit tabakaları, elektrokimyasal anodizasyon yoluyla renkli TiO_2 filmlerin oluşmasıyla sonuçlanmıştır (Oluşan renklerin nedenleri “4.2 TiO_2 Gaz Sensörü için Anotlama Süresi Optimizasyonu Sonuçları” çalışmasının “4.2.5.2 Stereo ve optik mikroskop görüntüleri” ve “4.2.5 Absorpsiyon Sonuçları” kısımlarında detaylı olarak açıklanmaktadır). Elektriksel ve kimyasal reaksiyonların art arda gerçekleştiği anodizasyon işleminin ardından numuneler 450 °C'de 2 saat boyunca hava atmosferinde tavlansmıştır (bkz. Şekil 4.16).

Voltaj Değerleri (V)	P10	P30	P60	P80
Numuneler				

Şekil 4.16 1M H₃PO₄ içinde anotlanmış numunelerin görüntüleri (P10, P30, P60, P80)

Farklı voltajlara maruz bırakılan TiO₂ numunelerinin yapısı sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL 6060) ve X-ışını kırınımı teknikleri ile incelenmiştir. Örneklerin XRD paternleri 30 kV ve 10 mA'de çalışan bir Cu-Ka radyasyon kaynağı ile kaydedilmiştir.

4.3.2 Malzemeler ve HPTS'nin iyon çifti formunun sentezi

Spektroskopik çalışmalar için kullanılan HPTS'nin trisodyum tuzu ve tetrahidrofuran analitik kalitede olup sırasıyla Sigma Aldrich ve Merck'ten satın alınmıştır. Teflon AF polimerleri (tip 1600 ve 2400) Du Pont polimerlerinden (İsviçre) satın alınmıştır. Heksaflorobenzen Sigma-Aldrich'ten alınmıştır. Karbondioksit ve nitrojen tüpleri (%99,99 saflıkta) Gunes-gas company, İzmir, Türkiye'den temin edilmiştir. Sodyum bikarbonat, tetraoktilamonyum bromür (TOABr) ve 1-bütül-3-metilimidazolyum tetra floroborat (BIMIMBF₄) Sigma-Aldrich ve Fluka'dan satın alınmıştır.

HPTS'nin anyonik formu ile tetraoktilamonyum karşı iyonu (TOA⁺) arasındaki iyon çifti, daha önce yayınlanan literatür metodu (Weigl ve Wolfbeis, 1995) izlenerek hazırlanmıştır. 200 mg HPTS'nin trisodyum tuzu ve 834 mg tetraoktilamonyum bromür (TOABr) %1 sodyum karbonat içeren 30 mL deiyonize suda çözülmüştür. Hazırlanan çözelti ve 30 mL CH₂Cl₂, bir ayırma hunisinde uygun şekilde çalkalanmıştır. Birkaç dakika sonra, HPTS'nin iyon çifti formu sulu fazdan organik faza ekstrakte edilmiştir. Organik faz üç kez 0,05 M NaOH çözeltisi ile yıkanmış ve ardından ayrılmıştır. CH₂Cl₂'nin vakum altında buharlaştırılmasından sonra, HPTS'nin sodyum tuzuna kıyasla su buharı tarafından yüzeyden süzülmeğe daha az maruz kalan

iyon çifti elde edilmiştir. Ayrıca, girintili çıkıntılı TiO₂ bazlı yüzeye karşı daha büyük afinite sergilemiştir.

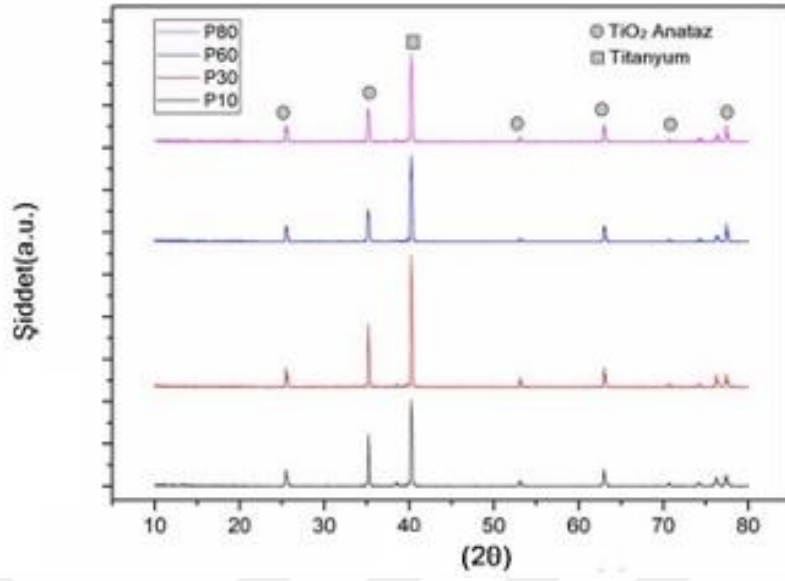
4.3.3 Sensör malzemelerinin ve yüzeylerinin modifikasyon ile kalıcılığı

CO₂ sensör katmanları, HPTS'nin iyon çifti formunun TiO₂ bazlı altlıklar üzerine yayılmasıyla hazırlanmıştır. 2,0 mg HPTS/(TOA)₄, 4,8 mg 1-bütül-3-metilimidazolyum tetra floroborat (BIMIMBF₄) ile birlikte 2,5 mL THF içinde çözülmüştür. Hazırlanan karışımdan 2 damla pipet ile altlıklar üzerine uygulanmış ve desikatörde kurumaya bırakılmıştır. 4 saatlik kurumanın ardından gaz geçirgen fakat iyon geçirimsiz Teflon membran (Teflon AF 1600) ile kaplanan yüzeyler gaz ölçümleri için kullanılmıştır.

4.3.4 Karakterizasyon

4.3.4.1 XRD Ölçümleri

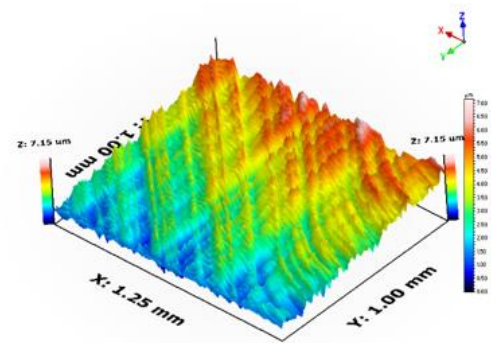
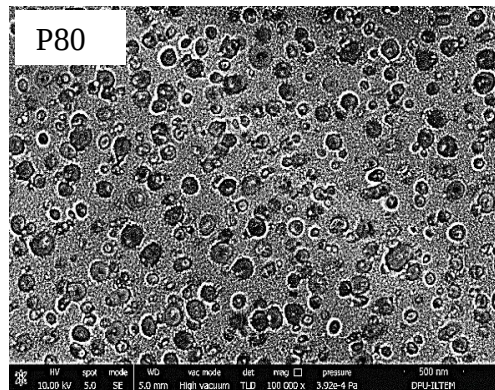
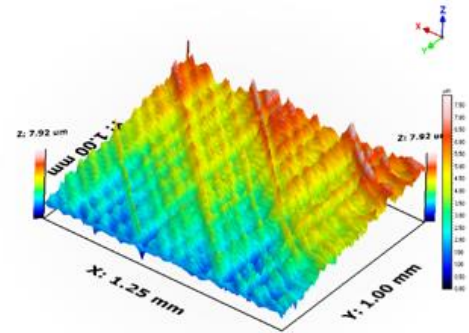
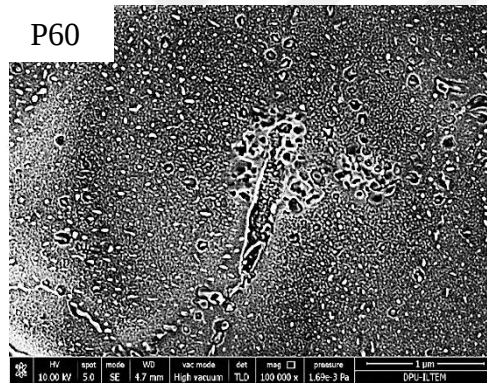
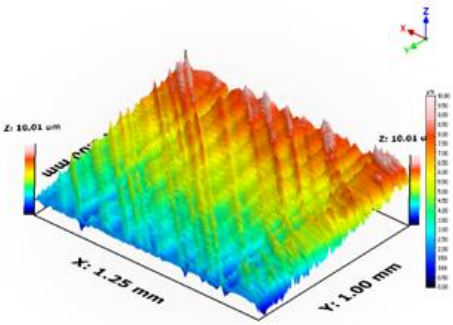
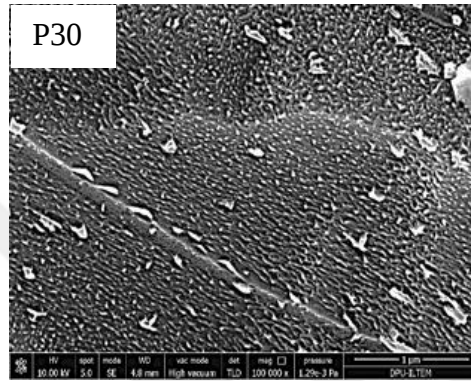
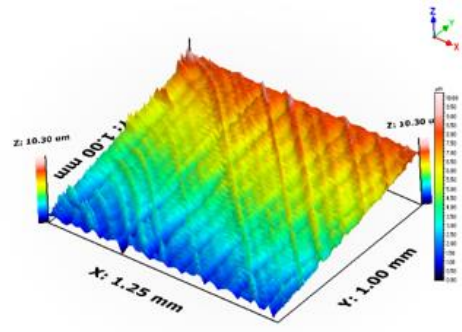
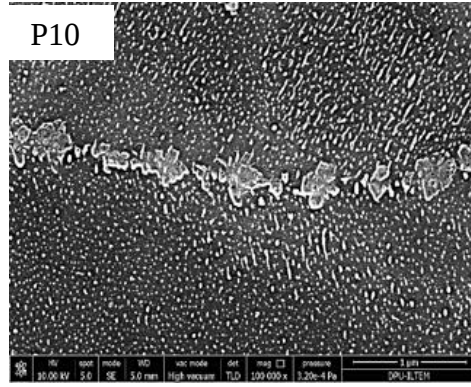
İki saat boyunca 450 °C'de tavlama işleminden sonra, nanoyapılı TiO₂ filmleri kristal yapıyı incelemek için XRD analizine tabi tutulmuştur. Faz tipi ve pik konumu açısından, Şekil 4.17'deki XRD paternlerinde gösterildiği gibi, nanoyapılı TiO₂ filmlerinin hiçbirinin birbirinden önemli ölçüde farklı olmadığı görülmüştür. Sırasıyla (101), (004), (200), (204), (220) ve (215) kristal düzlemleriyle ilgili olan 25.24°, 35.2°, 52.12°, 62.83°, 70.55° ve 76° 2θ değerlerinde elde edilen kırınım pikleri nanoyapılı TiO₂ filmlerinin anataz fazına karşılık gelmektedir (JCPDS Card No:12- 1272) (Xing vd., 2014). 2θ = 25.24°'deki pik (101) TiO₂ filmlerinin anataz fazı için karakteristik piktir. 2θ = 40.18°'de tespit edilen pik Ti'nin elemental formundan kaynaklanmaktadır. Bunun dışında rutil ve brookit gibi diğer titanyum fazları gözlenmemiştir.



Şekil 4.17 TiO₂ filmlerinin XRD kırınım desenleri

4.3.4.2 Yüzey Morfolojisi Sonuçları

Kaplamaların XRD kırınım paternleri, çalışılan tüm altlıklar için anataz faz TiO₂ oluşumunu kanıtlamıştır. Öte yandan SEM fotoğrafları, anodizasyon sırasında artan voltaja bağlı olarak lamelli ve girintili yüzeylerden tübüler yapılara doğru bir ilerleme olduğunu ortaya koymuştur. Şekil 4.18, metal altlıkların yüzeyinde TiO₂ katmanlarının biriktirilmesi için sırasıyla 10, 30, 60 ve 80 V potansiyel farkı altında hazırlanan kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Yüzeylerin SEM fotoğraflarında P10'dan P80'e kadar gözlenen açıklıklar, depozitleme koşulları altında TiO₂'nin tübüler formlarının oluşumuna atfedilebilir. Şekil 4.18'de sunulan 1 mm × 1,25 mm'lik bir alandan elde edilen yüzey profili haritaları, sentezlenen yüzeylerde periyodik girinti ve çıkıntıları ortaya koymaktadır.



Şekil 4.18 10V (P10), 30V (P30), 60V (P60) ve 80V (80V) olmak üzere farklı voltajlar altında hazırlanan nanoyapılı TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri (Soloman) ve yüzey profilleri (David vd.)

Farklı voltajlar altında sentezlenen TiO_2 altlıklarının yeşil, mavi, mor ve koyu renkleri basitçe lamelli yüzeylerden tübüler yapılara doğru ilerlemeye ve kaplamaların değişen kalınlıklarına bağlanabilir (Vera vd., 2014) (Vera, Rosenberger, Schvezov ve Ares, 2015) (Ou, Zhu, She ve Yuan, 2006). Oksit tabakasının kalınlığı rengi etkilese de, önerilen model yüzeyde neden böyle bir rengin oluştuğunu net olarak ortaya koymamaktadır. Öte yandan düzenli olarak tekrarlanan düşük ve yüksek dielektrik birimleri fotonik kristal (PC) yapılar oluşturmaktadır (Yildirim, Dalmis, Ertekin, Birlik ve Azem, 2020) (Dalmis, Birlik, Azem ve Çelik, 2019) (Dalmis, Azem, Birlik ve Çelik, 2019; Dalmis, Birlik, Ak Azem ve Celik, 2021; Yilmaz, Ebeoglugil, vd., 2023). Önceki çalışmamızda P80 numunesi üzerinde farklı ölçüm açılarından alınan yansıma ölçümleri, sadece düzenli morfolojiye bağlı olarak ışığın kırınımı nedeniyle oluşan fotonik kristallerin oluşumunu kanıtlamıştır (Dalmis, Yilmaz, vd., 2021). Aynı çalışmada sunulan farklı voltajlarda anodize edilen Ti-bazlı altlıkların yüzey profil haritaları, her bir numunenin yüzeyinde periyodik girinti ve çıkıntıların varlığını ortaya koymuştur. Renk oluşumu, paralel ve dik konumlu girinti-çıkıntıların bulunduğu yönlerde anizotropik etkili kırılma indislerine yol açan periyodik kabartılar olarak açıklanmaktadır. Çok katmanlı veya fotonik kristal yapılar tarafından uyumlu saçılma, altlıkların renkliliğini açıklamaktadır (Dalmis, Yilmaz, vd., 2021). Bu nedenle, Şekil 4.18'de gösterilen kaplanmış altlıkların renkleri, fotonik kristallerin düzenli girinti-çıkıntı benzeri morfolojilerine atfedilebilir.

4.3.5 Gaz Sensörü Sonuçları

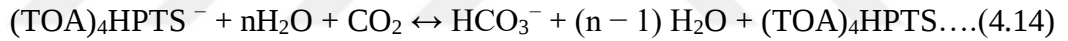
Absorpsiyon spektrumları bir Shimadzu UV-1601 UV-görünür spektrofotometre ile kaydedilmiştir. HPTS kaplı yüzeylerin kararlı durum modu uyarma/emisyon spektrumları, katı hal numune tutucusu ile donatılmış bir Edinburgh Instruments (FLS920) spektrofluorometresi ile kaydedilmiştir. Algılama yüzeyleri cihazın katı hal numune tutucusu üzerine uygun açı ve pozisyonda sabitlenmiştir. Uyarma kaynağı olarak standart 15 W Xenon lamba kullanılmıştır.

Bozulma süreleri, darbeli bir lazer kaynağının uyarımı altında aynı cihazın zaman ilişkili tek foton sayma (TCSPC) modu temelinde kaydedilmiştir. Uyarma ve emisyon yarıkları 1,5 veya 5,0 nm'ye ayarlanmıştır.

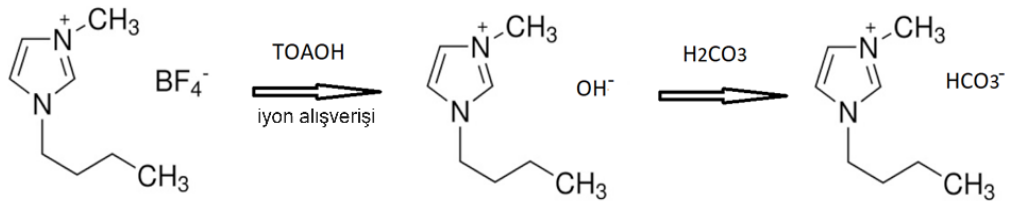
Cihaz Yanıt Fonksiyonu (IRF), su içinde bir koloidal silika süspansiyonu (LUDOX %30, Sigma Aldrich) kullanılarak kaydedilmiştir. CO₂ ve N₂, programlanabilir bir Sonimix 7000A gaz karıştırıcıda %0,0-100,0 konsantrasyon aralığında karıştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan gaz karışımları, HPTS kaplı TiO₂ altlıklara bir difüzör iğnesi aracılığıyla 550 mL min⁻¹ sabit akış hızında sürekli olarak verilmiştir. Gazların nemlendirilmesi, akışın 25 °C'de deiyonize su ile doldurulmuş termostatlı bir yıkama şişesinden kabarcıklandırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

4.3.5.1 İndikatör boyanın iyonik sıvı ve TiO₂ bazlı altlıklar ile etkileşimi

HPTS boyası, CO₂ kaynaklı duyarlılık açısından en iyi bilinen kromoforlardan biridir. CO₂'nin hidrasyonu ve ardından gelen protoliz, HPTS'nin 518 nm'deki floresan emisyon zirvesini azaltarak yüksek emisyonlu anyonik HPTS'yi (boya⁻) daha az emisyonlu protonlanmış forma dönüştüren algılama mekanizmasının işlevselliği için gereklidir. Aşağıdaki denklem genellikle reaksiyonun yayılımını tanımlamak için kullanılır.



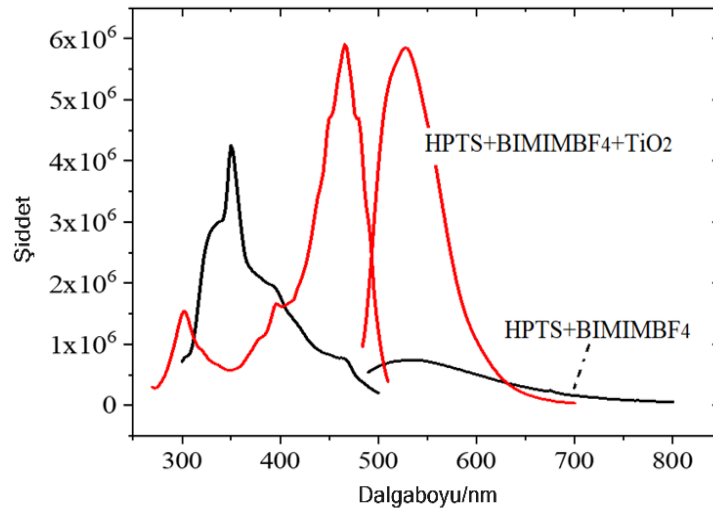
Önerilen algılama şemasında, TBAOH ile stokiyometrik miktarda BIMIMBF₄, aşağıdaki reaksiyona göre indikatör boyanın hassasiyetini ve uzun vadeli stabilitesini artıran dahili bir tampon sistemi yapmak için kullanılmıştır (bkz. Şekil 4.19).



Şekil 4.19 BIMIMBF₄ ve TBAOH arasındaki iyon alışverişinin şeması (Yılmaz vd., 2024)

Reaksiyon, iyonik sıvının karışıt iyonu (BF₄⁻) ile OH⁻ iyonları arasında bir iyon değişimine dayanır ve CO₂'nin hidratlı formu olan karbonik asit (H₂CO₃) ile nötralizasyon reaksiyonlarına giren uzun ömürlü ([BMIM]OH) oluşumuyla

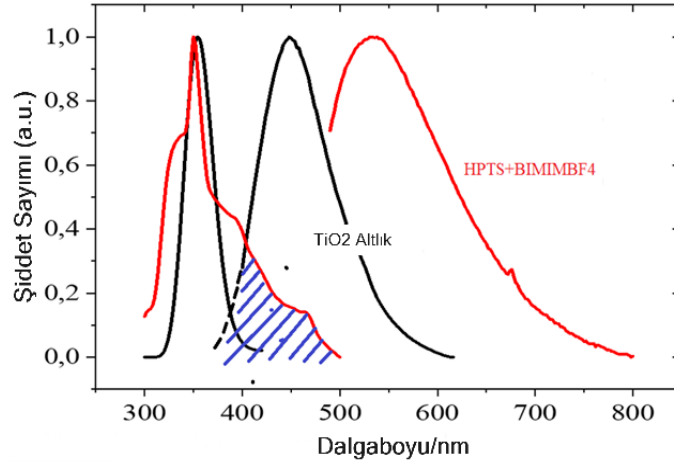
sonuçlanır. Ortaya çıkan ürün [BMIM]HCO₃'tür. Algılayıcı kısımda böyle kararlı bir tampon sisteminin oluşması, HPTS boyasının uzun vadeli kararlılığını mükemmel bir şekilde artırır (Oter, Ertekin ve Derinkuyu, 2008) (Ou vd., 2006) ve söndürücü türler için bir alan oluşturur. Kalibrasyon çalışmalarında gözlemlenen daha doğrusal spektral tepki, algılama şemasında BIMIMBF₄'ün varlığına da yorumlanabilir. Ek olarak, BIMIBF₄ CO₂ için ekstra çözünürlük sağlar ki bu da daha geniş konsantrasyon aralıklarında çalışan ölçüm sistemlerinin tasarımı için hayati önem taşır (Cadena vd., 2004). Boyanın mikro ortamının yanı sıra, şimdiye kadar HPTS boyasının CO₂ kaynaklı spektral özellikleri genellikle boyanın spektral performansı üzerinde etkisi olmayan optik olarak şeffaf polimerik matrislerde test edilmiştir. Öte yandan, TiO₂ bazlı altlıkların renkli özellikleri nedeniyle, CO₂ ölçümlerinden önce HPTS boyası ile TiO₂ bazlı yüzeyler arasındaki potansiyel etkileşimleri araştırmayı amaçlamaktadır. Bu nedenle, TiO₂ bazlı altlıkların yokluğunda ve varlığında HPTS'nin üst üste bindirilmiş uyarılma ve emisyon spektrumunu kaydettik. Şekil 4.20, 466 nm'de uyarıldığında CO₂ içermeyen bir ortamda HPTS'nin uyarılma ve emisyon yoğunluklarının 8,14 kat arttığını ortaya koymaktadır. TiO₂ bazlı altlıkların üzerine kaplandığında HPTS, 466 nm'deki uyarılma dalga boyunu tekrarlamış, ancak 528 nm'de merkezlenen 12 nm'lik maviye kaymış bir emisyon sergilemiştir.



Şekil 4.20 TiO₂ altlıkların yokluğunda ve varlığında BIMIMBF₄ ile birlikte HPTS'nin uyarılma-emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{max}}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ 528 nm)

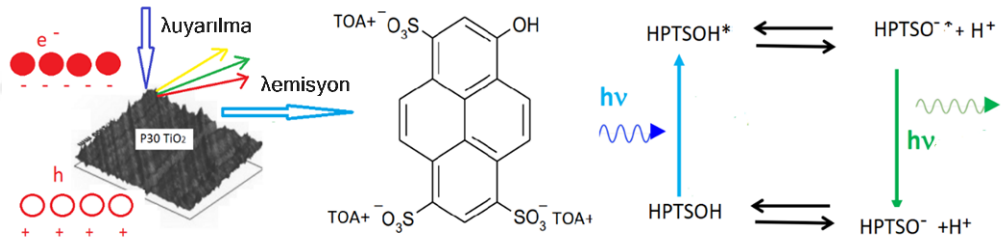
Boya ve altlık arasında arayüzeyde gerçekleşen potansiyel etkileşimleri ve sinyal yoğunluğunun artmasının ardında yatan mekanizmayı açıklığa kavuşturmak için, HPTS boyasının ve TiO_2 bazlı altlıkların emisyonu dayalı verilerini ayrı ayrı elde edilmiştir. TiO_2 , malzemenin iyi bilinen geniş bant soğurma özellikleri nedeniyle 350-480 nm arasındaki herhangi bir dalga boyunda uyarılabilir. 378 nm'de uyarıldığında, TiO_2 bazlı altlıklar 380 ila 580 nm arasında uzanan geniş emisyon bantları vermiştir, bu da HPTS'nin emisyon integrali ile örtüşmektedir. 466 nm'de uyarıldıklarında, periyodik kabartı yapıları (fotonik kristal yapılar) nedeniyle benzer emisyon bantları sergilemişlerdir (ancak biraz daha düşük yoğunluklarda). Burada, farklı voltajlar altında elektrodpoze edilmiş yüzeylerde elde edilen sunulan yüzey özelliklerinin, uyarma için farklı dalga boyları kullanılarak çok modlu optik ölçümlere izin verdiğini belirtmek önemlidir. Vericinin (TiO_2) emisyon spektrumu ile alıcı türün (HPTS) uyarılma bandı arasında böyle bir örtüşme integralinin varlığı, bunlar arasında bir enerji transferini mümkün kılmaktadır. TiO_2 'nin emisyon integrali ile HPTS'nin uyarılma bandı arasında enerji transferine izin veren kesit Şekil 4.21'de vurgulanmış alan olarak gösterilmiştir.

TiO_2 'nin gaz algılama kabiliyeti, elektron transferi ve CO_2 moleküllerinin aktif gözenekler ve boşluklar aracılığıyla metal oksit yüzeyine adsorpsiyonu ile ilgilidir. TiO_2 'nin anataz formu, yüzeyde nispeten yüksek oranlı elektron deliği rekombinasyonuna izin veren n tipi bir yarı iletkenidir ve bu da elektron transferi için eşleşen enerji bandı boşluklarıyla TiO_2 ve HPTS arasında bir heteroyapı oluşturabilir. Bu nedenle, TiO_2 bazlı altlıkların HPTS'nin I_1 ile modifiye edilmiş iyon çifti formuyla kaplanması, daha ileri CO_2 algılama uygulamaları için yüksek sinyal yoğunluğu (I_0) ve daha iyi bağıl sinyal oranı (I_0/I) açısından HPTS'nin algılama davranışı için faydalı olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.21 HPTS- BIMIMBF₄ ve TiO₂ bazlı altlıkların normalize uyarılma-emisyon spektrumları (HPTS için: $\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 540 nm, TiO₂ için: $\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 378, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 478 nm)

TiO₂ yüzeyleri ve HPTS/TOA iyon çiftleri arasındaki potansiyel enerji ilişkilerinin gösterimi Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



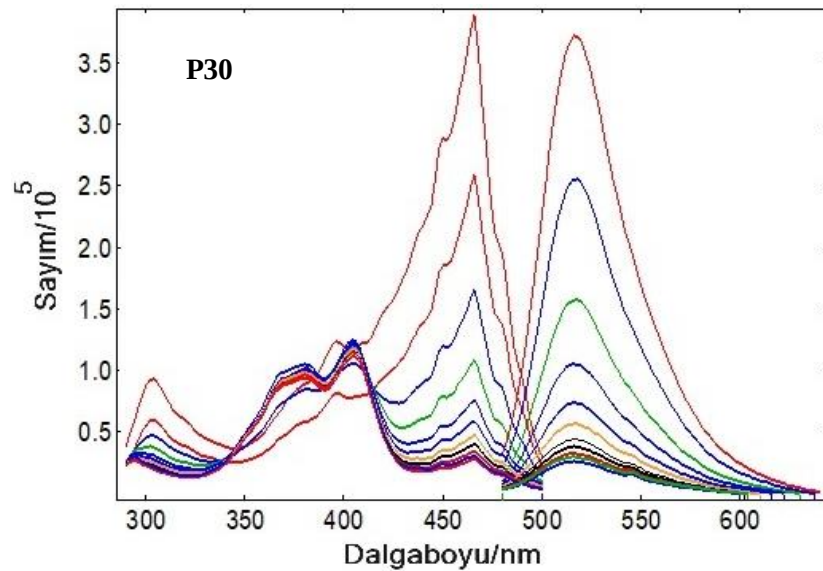
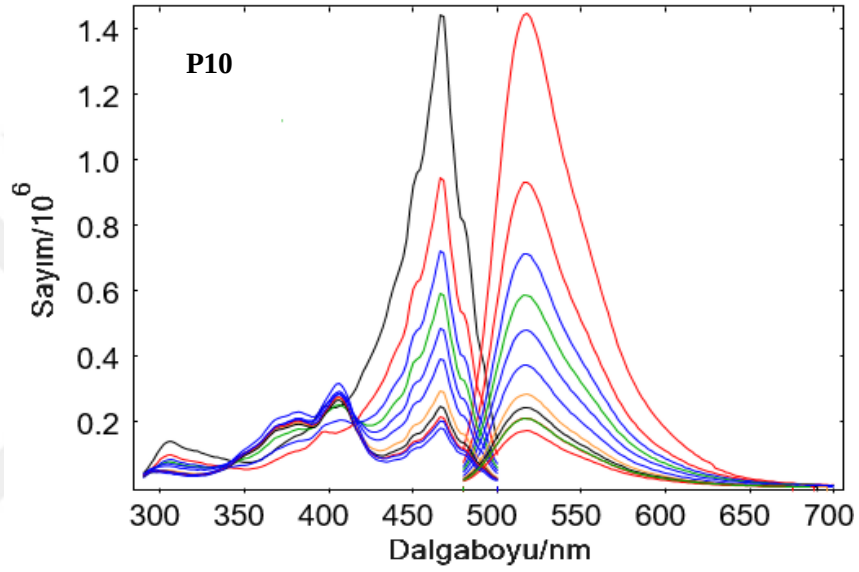
Şekil 4.22 TiO₂'den HPTS boyasına potansiyel enerji diyagramı (Yılmaz vd., 2024)

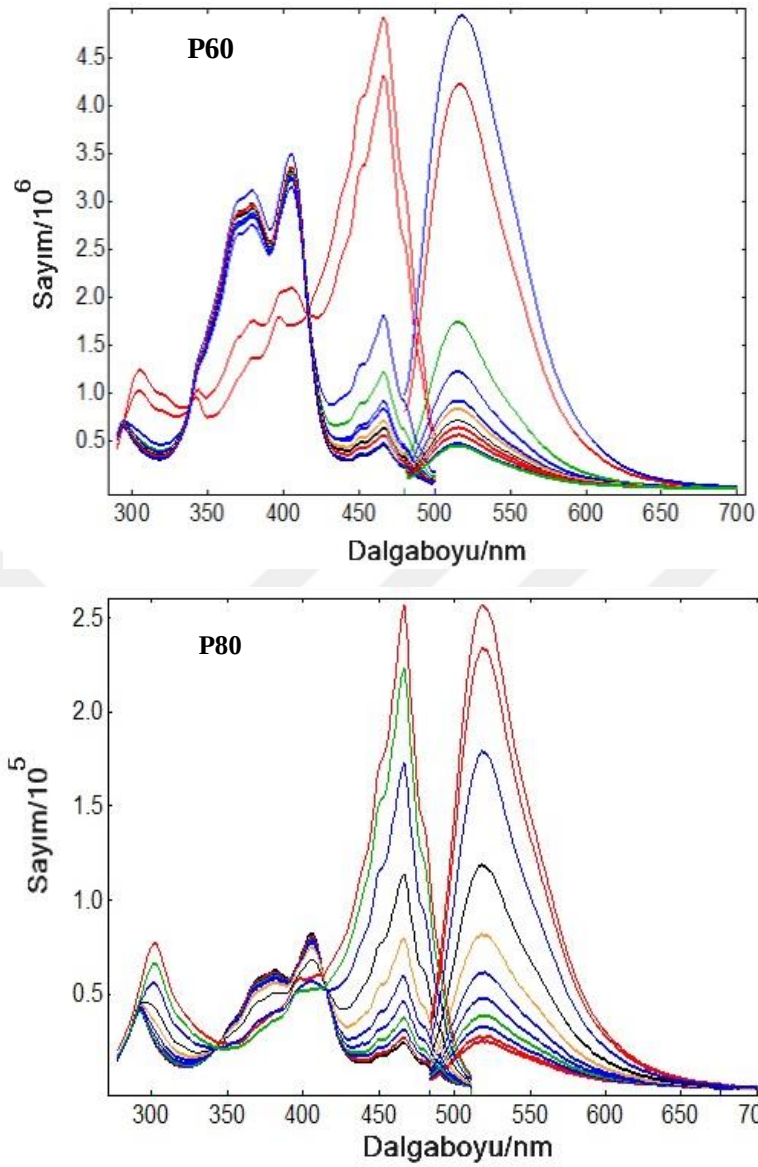
4.3.5.2 CO₂ sensör çalışmaları

Kısmi basınçta %10,0'lık artışlarla %0,0-100,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için HPTS kaplı tüm altlıkların CO₂ kaynaklı spektral tepkisi test edilmiştir. HPTS, artan CO₂ konsantrasyonları için 466 ve 528 nm'de hem uyarılma hem de emisyon bazlı sinyal düşüşü sergilemiştir ve bu da analitik sinyal olarak takip edilebilmektedir.

Şekil 4.23, P10, P30, P60, P80 için sırasıyla 11,9, 13,3, 11,2 ve 6,5 I₀/I₁₀₀ değerlerinin elde edildiği HPTS boyasının CO₂'ye karşı tepkisini göstermektedir. P30 ve P10 için I₀/I₁₀₀ oranının 13,3 ve 11,9 olarak kaydedilen hassasiyet parametreleri,

LDPE/ince film (Oter ve Polat, 2015), Zeolit/Polimer kompozit (Ongun, Oğuzlar, Yaman ve Öter, 2021), PMMA/koordinasyon polimeri içeren ince filmler (Malins ve MacCraith, 1998) ve diğerleri (Wolfbeis, Weis, Leiner ve Ziegler, 1988) (Oter, Ertekin, Topkaya ve Alp, 2006) için bildirilen I_0/I_{100} oranına göre oldukça tatmin edicidir. Bunun nedeni muhtemelen uyarılma sırasında TiO_2 'nin valans bandından iletken banta elektron transferinin delikler oluşturmaları ve yüzeydeki CO_2 yakalayıcı aktif delikleri artıran elektrik direncinin artmasıdır.

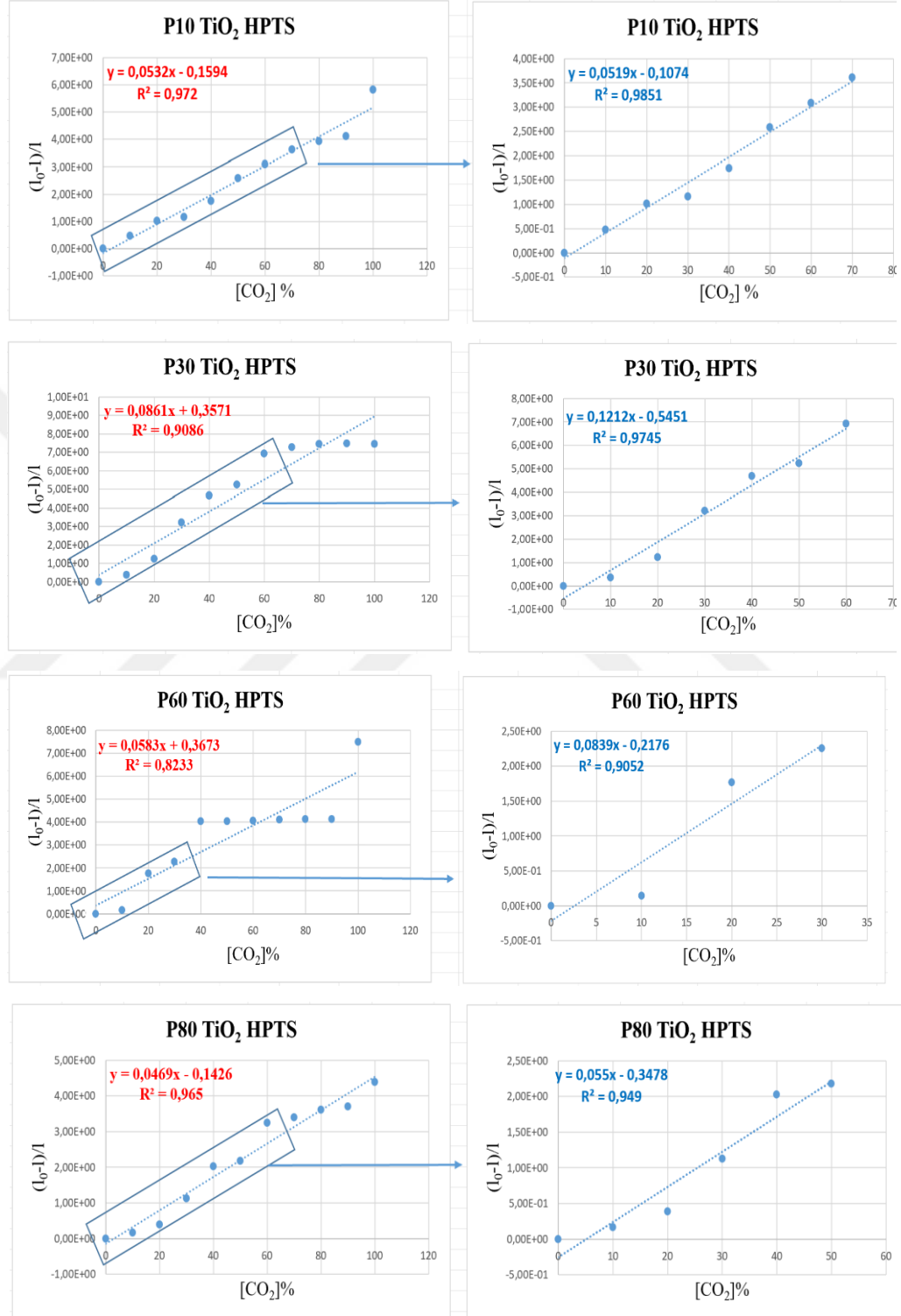




Şekil 4.23 HPTS boyasının CO₂'ye farklı TiO₂ altlıklarındaki pCO₂ konsantrasyon aralığında (0,0-100,0, 10% artışlarla) azalan uyarılma-emisyon temelli tepkisi ($\lambda_{\max}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 528 nm)

Şekil 4.24; 0,0-100,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için artan CO₂ konsantrasyonları, ilgili kalibrasyon denklemi ve her bir kompozitin regresyon katsayısı ile bağlı emisyon yoğunluğunun ($I_0 - I$)/ I değişimini göstermektedir. Her bir çizim için doğrusal yanıt aralığı da genişletilmiş bir biçimde verilmiştir. P60 hariç, tüm test malzemeleri %0,0-60,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için doğrusal yanıt sergilemiştir. R² değerlerinin 0,9851 ile 0,9052 arasında dalgalanması, HPTS/TOA iyon çifti ile kaplanmış pürüzlü ve katı yüzeyden veri toplama koşullarına bağlanabilir. Koruyucu CO₂ geçirgen Teflon membranının varlığı da etkili olabilir. Ancak bu sorunlar, kaplama sistemlerinin daha

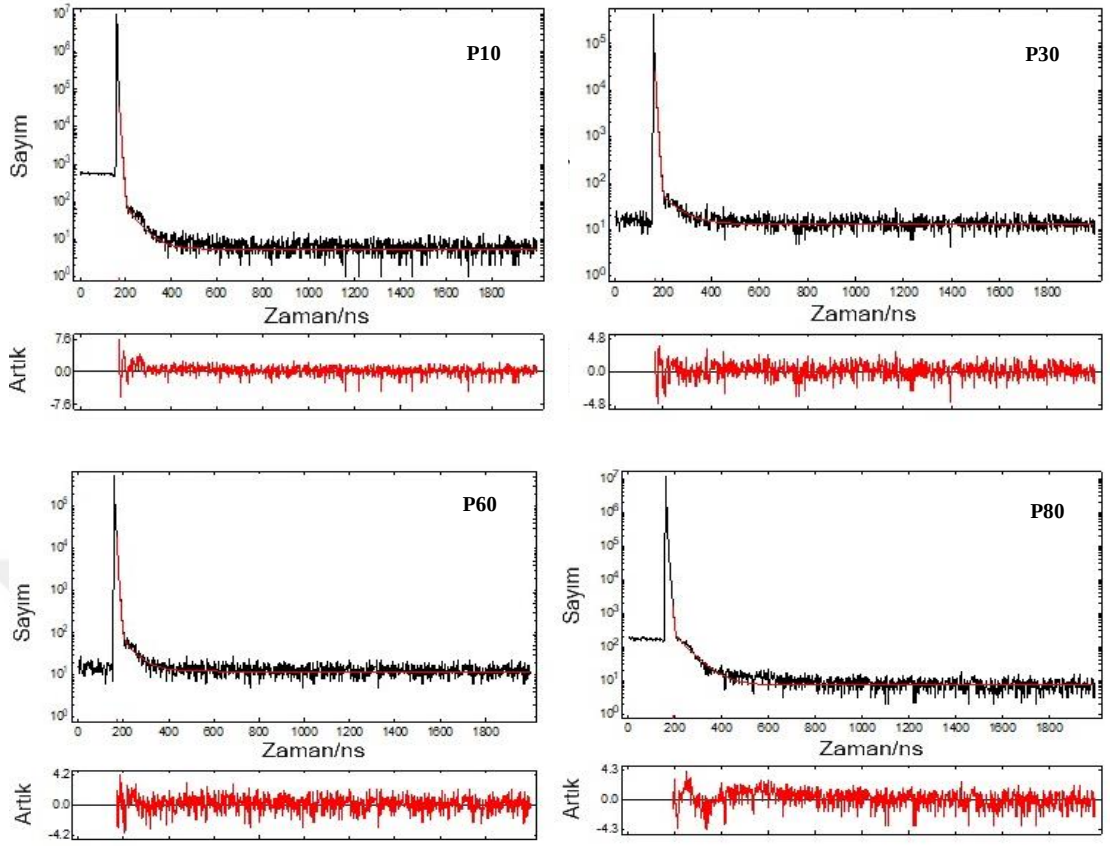
ince filmler üretme yönünde otomasyonu ve koruyucu Teflon AF-1600'ün Teflon AF-2400 ile değiştirilmesi ile kolayca giderilebilir.



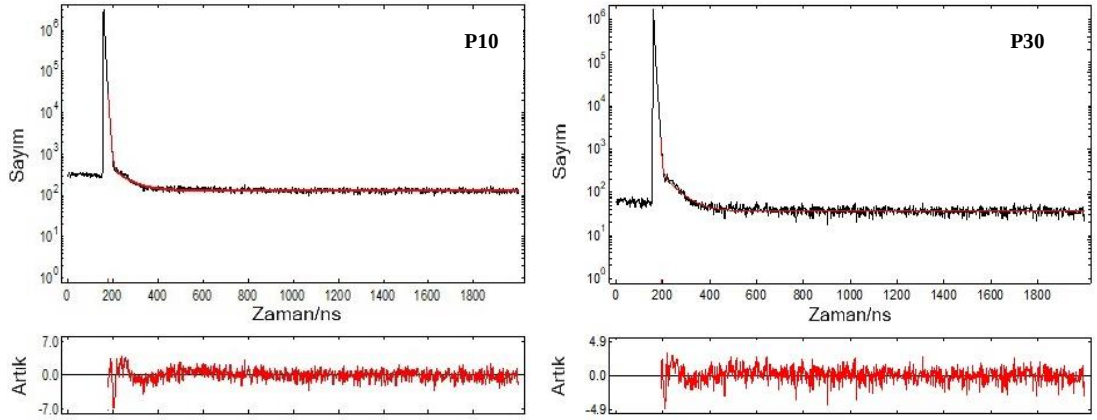
Şekil 4.24 P10, P30, P60 ve P80 için farklı TiO₂ altlıklarında HPTS için kalibrasyon grafikleri

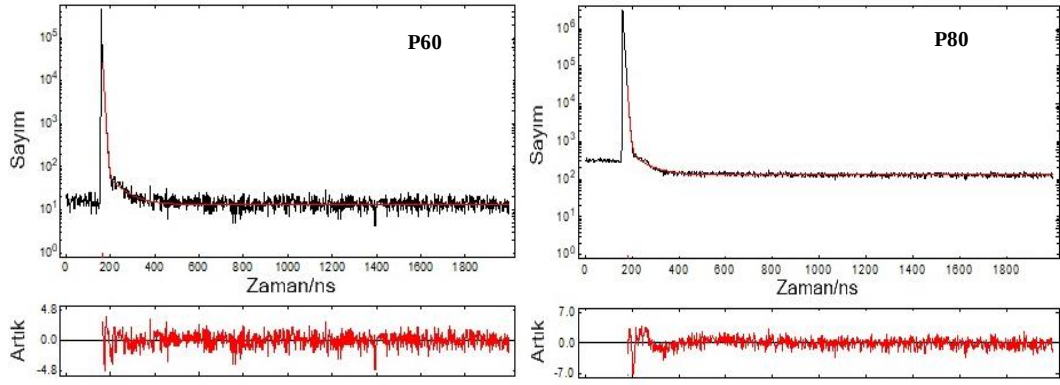
4.3.5.3 Bozulma süresi ölçümleri

HPTS'nin çözelti fazındaki uyarılmış hal dinamiklerinin oldukça karmaşık olduğu bilinmektedir. Molekül, 390 nm'de foto-uyarılma sonrasında çözücüye bir proton transferi geçirir. Proton transferinin mekanizması hızlı ardışık adımlar içerir. Bu adımların yanı sıra difüzyondan önce temas eden ve ayrılan moleküller arası iyon çiftlerinin oluşumu/rekombinasyonunun açıklanması literatürde hala tartışma konusudur. Bu çalışmada, HPTS boyasının farklı TiO₂ bazlı altlıklar üzerindeki iyon çifti formunun bozulma süresi, pikosaniye darbeleri lazer uyarımı ($\lambda_{\max}^{\text{ex}}=467$ nm) kullanılarak CO₂ yokluğunda ve varlığında katı halde kaydedilmiştir; burada darbe genişliği örneklerin bozulma sürelerinden önemli ölçüde daha kısadır (118,2 ps). Yoğunluk bozulması, 1800 ns'ye kadar uzun bir süre boyunca yüksek hızlı bir algılama sistemi ile kaydedilir ve bu da nanosaniye zaman ölçeğinde uyarılmış durum yaşam sürelerinin yüksek bir doğrulukla ölçülmesine izin verir. Bu nedenle, burada, kaplanmış yüzeyler için nanosaniye zaman çözünürlüğü bilgisi elde edilmiştir. Çözelti fazında, uyarılma sonrasında, nötr HPTS molekülü OH grubundan komşu bir çözücü molekülüne moleküller arası uyarılmış hal proton transferine uğrayarak tek üstel bir bozulma sergiler. Ancak, burada, TiO₂ altlıklarında HPTS/TOA, kısa ve uzun ömür bileşenleri ile çift üstel uyarılmış durum ömürleri sergilemiştir. Oldukça bol olan kısa ömür bileşeni tamamen HPTS boyasının uyarılmış durum proton transferine atfedilebilirken, uzun ömür bileşeninin düşük bolluğunun TiO₂ altlıklarının çok katmanlı ve fotonik kristal yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozulma profillerinin çift üstel formlarla ayarlanmasıyla elde edilen uyarılmış durum ömürleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Her bir algılama parçası $\langle\tau\rangle$ için ortalama ömür de listelenmiştir. Burada, CO₂ etkisinin yorumlanmasında, P10-P80, algılama yüzeyleri için sırasıyla 4,27, 3,61, 4,92 ve 3,64 ns olarak bulunan ortalama bozulma sürelerinden ziyade, oldukça bol olan kısa ömürlü bileşenleri dikkate alınmıştır. CO₂'nin %100'ünün varlığı, aynı malzemeler için 4,92, 3,65, 4,75 ve 4,54 ns'lik bozulma süreleriyle sonuçlanmıştır (bkz. Tablo 4.5). Bu nedenle, düşük varyasyonlar nedeniyle, bozulma süresine dayalı sinyal daha sonraki çalışmalar için sensör yanıtı olarak değerlendirilmemiştir. Şekil 4.25 ve 4.26 sırasıyla CO₂ yokluğunda ve varlığında TiO₂ altlıklarında HPTS/TOAOH iyon çiftlerinin bozulma eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.25 HPTS/TOAOH iyon çiftinin %100 N₂ atmosferi altında farklı TiO₂ altlıkları üzerindeki bozulma eğrileri





Şekil 4.26 HPTS/TOAOH iyon çiftinin %100 CO₂ atmosferi altında TiO₂ altlıklar üzerindeki bozulma eğrileri

Tablo 4.5 Bozulma profillerinin çift üstel formlarla ayarlanmasıyla elde edilen uyarılmış durum ömürleri

Boya	Katkı Maddesi	[CO ₂] %	$\lambda_{\max}^{uy}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)	T ₀	X ²	Bozulma Süresi (ns)	Std. Sap. (ns)	Rel (%)
HPTS İyon Çifti	P10 TiO ₂	0	467	515	T ₁		4,14		
					T ₂	1,492	10,78	0,01	97,46
					T _{ort}		4,27	2,09	2,54
HPTS İyon Çifti	P10 TiO ₂	100	467	515	T ₁		4,92		
					T ₂	1,435	68,57	0,02	87,25
					T _{ort}		13,04	1,74	12,75
HPTS İyon Çifti	P30 TiO ₂	0	467	515	T ₁		3,61		
					T ₂	1,513	60,05	0,03	95,25
					T _{ort}		6,42	1,11	4,75

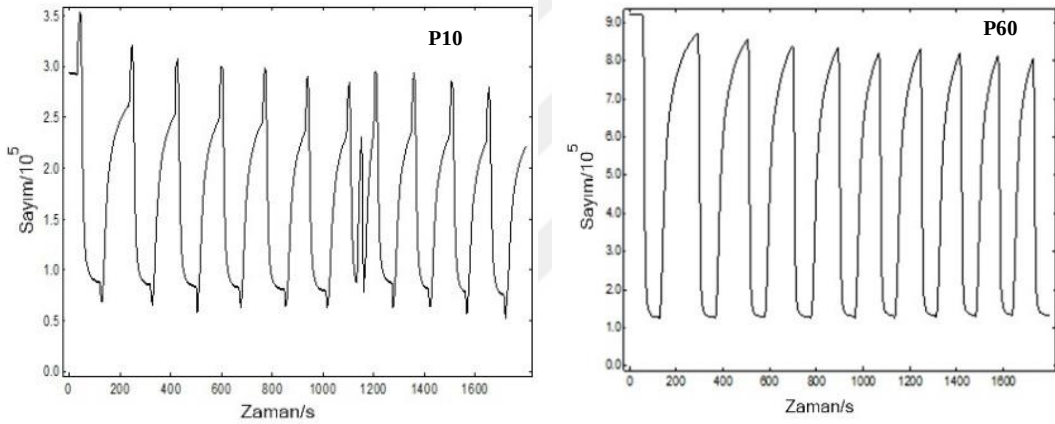
Tablo 4.5 devamı

HPTS İyon Çifti	P30 TiO ₂	100	467	515	T1		3,65		
					T2	1,277	61,65	0,12	89,88
					Tort		9,38 ns	1,49	10,12
HPTS İyon Çifti	P60 TiO ₂	0	467	515	T1		4,92		
					T2	1,209	57,65	0,02	92,26
					Tort		6,69 ns	2,90	3,74
HPTS İyon Çifti	P60 TiO ₂	100	467	515	T1		4,75		
					T2	1,218	68,37	0,02	97,60
					Tort		6,27ns	4,19	2,40
HPTS İyon Çifti	P80 TiO ₂	0	467	515	T1		3,64		
					T2	1,188	17,94	0,03	97,83
					Tort		2,00 ns	1,37	2,17
HPTS İyon Çifti	P80 TiO ₂	100	467	515	T1		4,54		
					T2	1,594	10,79	0,01	92,20
					Tort		5,03 ns	0,27	7,80

4.3.5.4 HPTS bazlı nanoyapıların kinetik tersinirlik testleri ve uzun vadeli kararlılığı

HPTS kaplı yüzeylerin kinetik davranışı ve tersinirliği, sırasıyla Teflon AF membranların yokluğunda ve varlığında, tamamen azotlu (%0,0 CO₂) ve %100,0 CO₂ atmosferlerinde test edilmiştir. CO₂ kaynaklı tersinir sinyal döngüleri 1600 saniye boyunca 10 döngü için ölçülmüştür. 100,0 p CO₂'ye maruz kaldıktan sonra, Teflon AF-1600 kaplı P10-P80'in yanıt süreleri P10, P30, P60 ve P80 için sırasıyla 7,2, 9,3, 8,9, 12,0 s olarak bulunmuştur. Şekil 4.28, P10 ve P60'ın kinetik yanıtını

göstermektedir. Aynı malzemeler için 158, 161, 179 ve 177 saniyelik rejenerasyon süreleri kaydedilmiştir. P-10 üzerinde Teflon AF 2400 ile yapılan aynı deneyler, koruyucu membranın yayılabilirliğinin etkisinin bir göstergesi olarak $56,0 \pm 3$ saniye gibi daha kısa ortalama rejenerasyon süreleriyle sonuçlanmıştır. Koruyucu membranın yokluğunda ise ortalama $11,2 \pm 4$ saniyelik rejenerasyon süreleri kaydedilmiştir. Akış koşulları altında gözlemlenen sinyal kaymaları, uzun hortumlara ve ölçüm koşulları altında gaz türlerinin değişimi sırasında değişen akış hızlarına bağlanmıştır. Bununla birlikte, kesikli koşullar altında kaydedilen uzun vadeli kararlılık ölçümlerinde, HPTS tabanlı algılama diskleri kapalı ortamlarda saklandığında en az 16 ay boyunca hiçbir sinyal kayması gözlenmemiştir.



Şekil 4.27 Değişken N_2 ve CO_2 atmosferi altında kaydedilen P10 ve P60'ın yoğunluğa dayalı kinetik tepkisi

Bu çalışmada, n-tipi yarı iletken bir altlık olan TiO_2 üzerinde HPTS/TOAOH iyon çifti formunun spektral davranışı ve emisyon tabanlı CO_2 duyarlılığı araştırılmıştır. Ti'nin oksitlenmesi ve kristalleşmesi ile sonuçlanan elektriksel ve kimyasal reaksiyonların art arda gerçekleştiği farklı voltajlara maruz bırakılan dört farklı TiO_2 bazlı numune, altlık olarak kullanılmıştır. TiO_2 'nin anataz formu ile boya arasındaki ışık kaynaklı etkileşimler ayrıntılı olarak incelenmiştir. HPTS, elektrokimyasal olarak üretilmiş TiO_2 ince filmler üzerine kaplandığında 8,14 kat gelişmiş emisyon yoğunluğu sergilemiştir. HPTS boyasının CO_2 hassasiyeti de TiO_2 üzerindeki geniş bir gaz konsantrasyon aralığı için test edilmiştir. HPTS, TiO_2 altlıklarının pürüzlü

yüzeyine kaplandığında 11,9, 13,3, 11,2 ve 6,5 I_0/I_{100} değerleri ve en az 16 ay uzun vadeli foto kararlılık sergilemiştir.

HPTS'nin uzun vadeli kararlılığı önemli bir konu olduğundan, foto kararlılık testlerimiz halen devam etmektedir. Sunulan malzemelerin bozulma süreleri ve tersine çevrilebilirlikleri de CO_2 yokluğunda ve varlığında test edilmiştir. TiO_2 altlıkların, daha önce kullanılan polimerik altlıklara kıyasla hem CO_2 duyarlılığı hem de dayanıklılık açısından HPTS için daha avantajlı olabileceği gösterilmiştir.

4.4 Kristal Yapının Gaz Sensör Özelliklerine Etkisi

4.4.1 Anotlama Sonuçları

25 mm kalınlığında ve 5 mm çapında 4 saf titanyum numunesi (Cp-Ti, Gr 2) bir titanyum silindirik çubuktan (ASTM derece 2) kesilmiştir. Yüzeyler 80 gritten başlayarak 2000 gritlik zımpara kağıdı kullanılarak zımparalanmıştır. Numuneler bu yöntemle parlatıldıktan sonra 10 dk'lık ultrasonik temizleme işleminde aseton, etanol ve distile su kullanılmıştır. Numuneler 10 saniye boyunca nitrik asit ve hidroflorik asit çözeltisine daldırılmıştır. Oda sıcaklığında %1 HF ve damıtılmış su ile 60V'de anodize edilmiştir. Anodizasyondan sonra numuneler oksit kristalliğini iyileştirmek için hava atmosferinde 450, 650 ve 800 °C'de 2 saat süreyle tavlanmıştır (bkz. Tablo 4.6). Bir numunenin tavlanmadan amorf yapıda kalması amaçlanmıştır (Yılmaz vd., 2022).

Tablo 4.6 Numunelerin ısıtılma işlem parametreleri

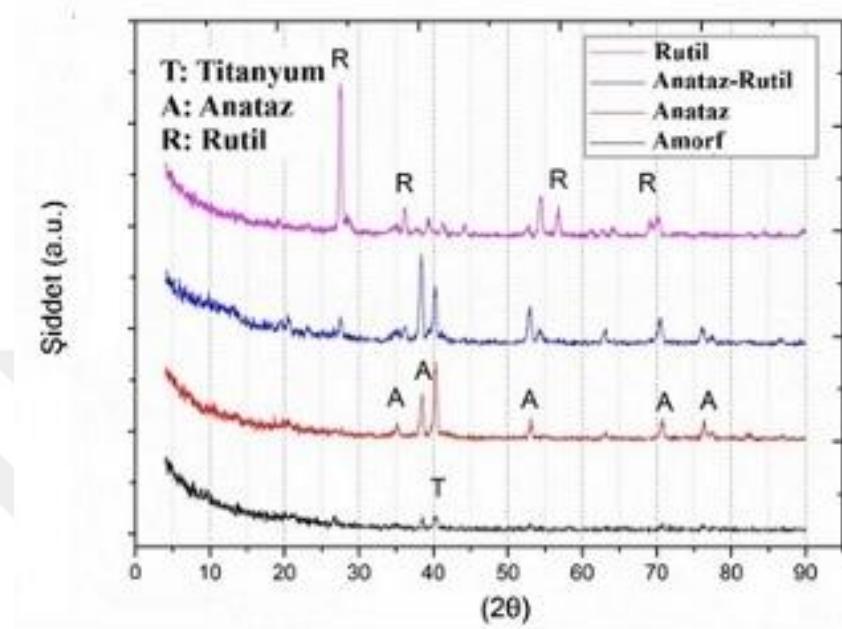
Numune Adı	Amorf	Anataz	Anataz-Rutil	Rutil
Isıl İşlem	İşlem yok	450 °C	650 °C	800 °C

4.4.2 Karakterizasyon Sonuçları

4.4.2.1 XRD Sonuçları

450, 650, 800 °C ve 1 adet işlemsiz olmak üzere 3 farklı ısıtılma işlem prosesine tabi tutulan TiO_2 filmlerinin kristal yapılarını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.28'da XRD desenlerinde görüldüğü gibi nanoyapılı TiO_2 filmleri birbirinden

farklılık göstermektedir. Faz tipi ve pik konumu açısından herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulmayan amorf numunenin kristal düzeninin olmadığı görülmektedir. Yalnızca $2\theta = 40.18^\circ$ 'da tespit edilen tepe noktası Ti'nin elementel formundan kaynaklanmaktadır.

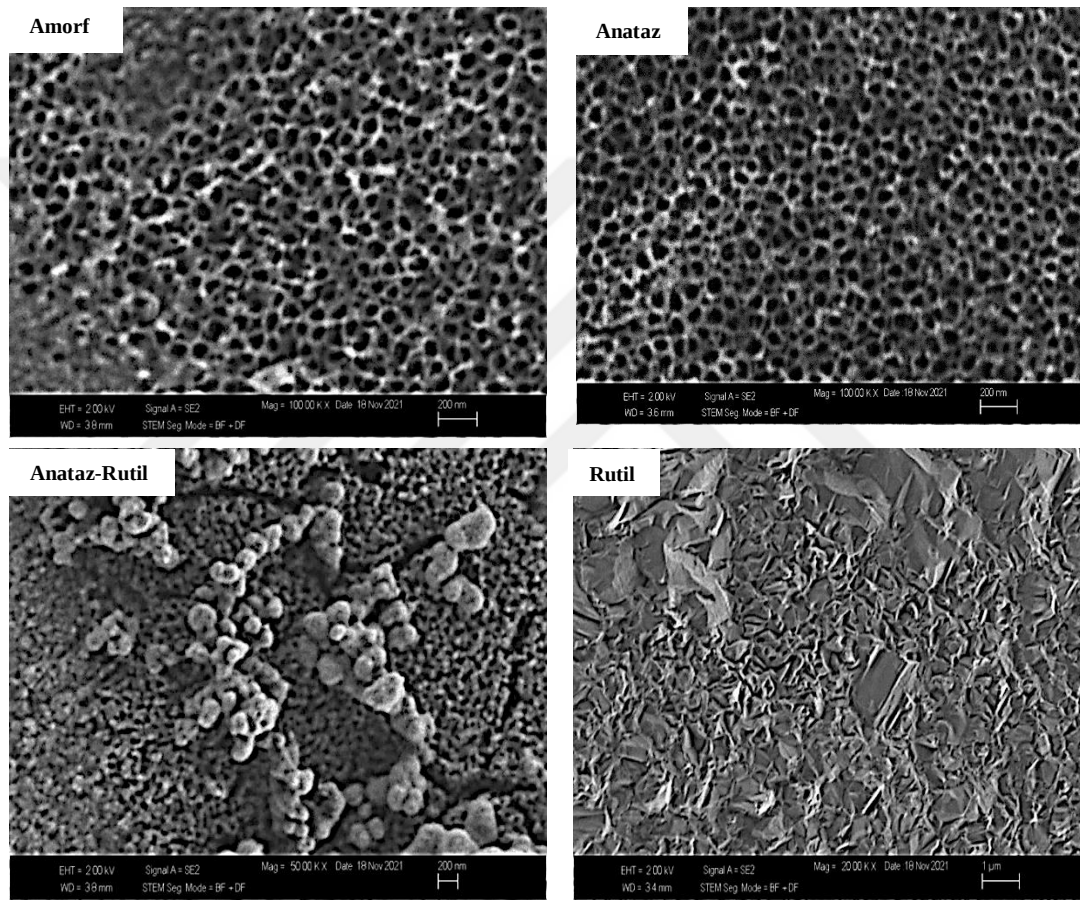


Şekil 4.28 450, 650, 800 °C ve 1 adet ısıtma işlemi olmak üzere üç farklı ısıtma işlemine tabi tutulan TiO₂ filmlerinin kristal yapıları

450 °C'de ısıtma işlemine tabi tutulan ve sırasıyla (101), (004), (200), (204), (220) ve (215) kristal düzlemleri ile ilişkili olan 35.2° , 39.24° , 52.12° , 62.83° , 70.55° ve 76° 2θ değerlerinde elde edilen kırınım pikleri, TiO₂ filmlerinin anataz fazına işaret etmektedir (JCPDS Kart No: 12-1272) (H.-K. Kim, Roh, Kang ve Kim, 2013). $2\theta = 39.24^\circ$ 'deki pik, (101) TiO₂ filmlerinin anataz fazı için karakteristik bir pikedir. $2\theta = 40.18^\circ$ 'de tespit edilen pik, Ti'nin elementel formundan kaynaklanmaktadır. 650 °C'de uygulanan ısıtma işlemi sırasında, anataz ve rutil fazlarının piklerini birlikte içeren XRD desenleri, TiO₂'nin rutil fazını gösteren 27° , 36° ve 55° 'de güçlü kırınım pikleri sergilemektedir. 800 °C'de uygulanan ısıtma işlemiyle sadece rutil fazının oluştuğu, anataz fazının tamamen dönüştüğü XRD desenleri, TiO₂'nin rutil fazını gösteren 27° , 36° ve 55° 'de güçlü kırınım pikleri ile gösterilmektedir. Tüm pikler, standart spektrumla uyumludur (JCPDS no.: 88-1175 ve 84-1286) (Thamaphat, Limsuwan ve Ngotawornchai, 2008).

4.4.2.2 Yüzey Morfolojisi Sonuçları

Kaplamaların XRD kırınım paternleri ile tüm altlıklar için oluşan TiO_2 'nin faz durumları gösterilmiştir. TiO_2 'nin SEM fotoğrafları, ısıtılma işlemi farklı sıcaklıklarda farklı yüzey morfolojileri göstermiştir. Isıl işlem uygulanmamış amorf numunesi ile anataz kristal yapısına sahip numunede tübeler yapı gözlemlenirken anataz-rutil geçiş fazında ve rutil fazında bu tübüler yapının kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.29 Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil olmak üzere farklı fazlardaki nanoyapılı TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.29, metal altlıkların yüzeyinde TiO_2 katmanlarının ısıtılma işlemi ile sırasıyla; amorf, anataz, anataz-rutil ve rutil kristal yapılarındaki kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Yüzeylerin SEM fotoğraflarında; amorf ve anataz için TiO_2 'nin tübüler yapısı, anottlama koşullarına ve 450 °C sıcaklıkta atfedilebilir (J. Wang ve Lin, 2009) (Yılmaz vd., 2022). Şekil 4.29'da sunulan 1 × 1,25 mm'lik bir

alandan elde edilen yüzey profili haritaları, yüzeylerdeki tübüler yapının artan sıcaklık ile değişimini ortaya net şekilde koymaktadır.

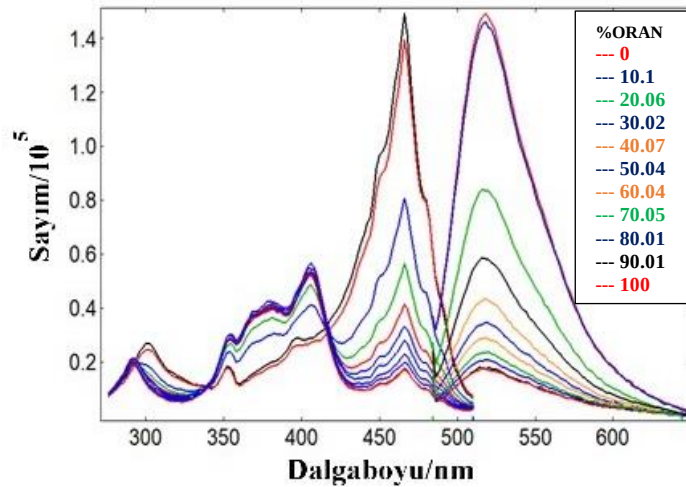
4.4.3 Gaz Sensör Sonuçları

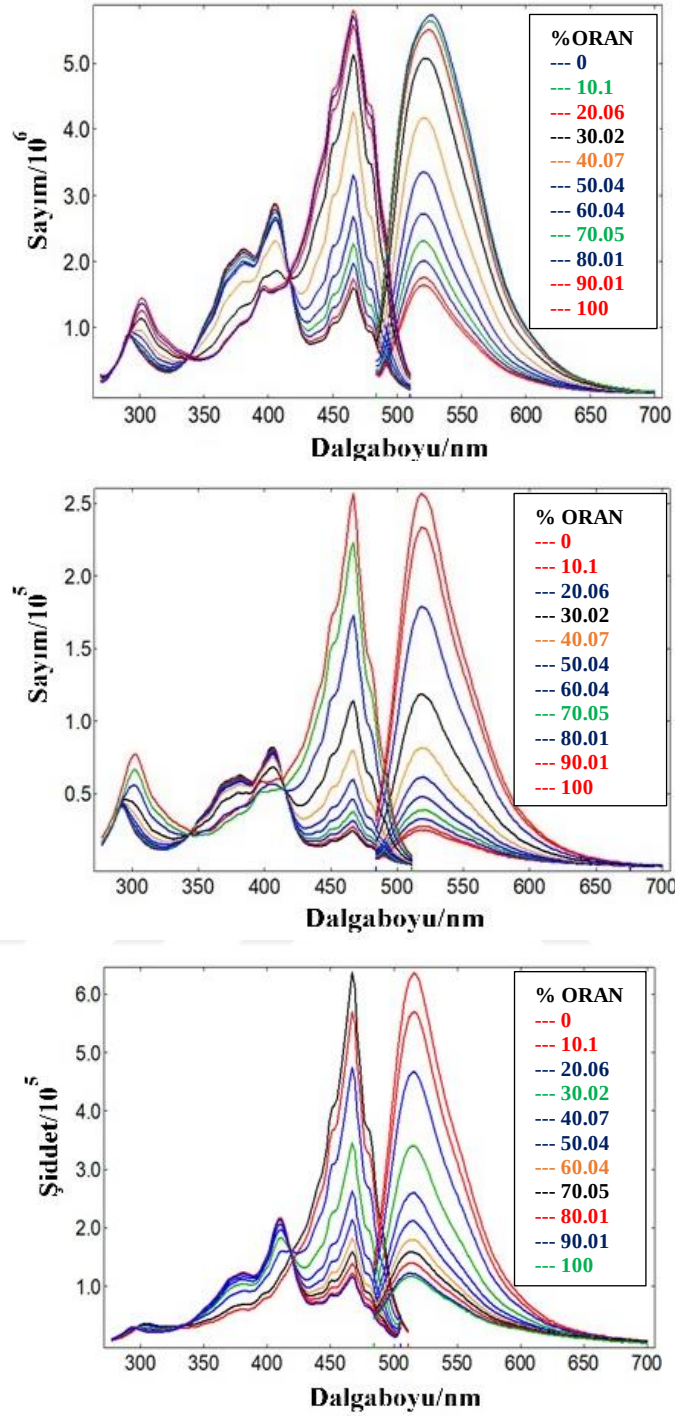
4.4.3.1 İndikatör boyanın iyonik sıvı ve TiO_2 yüzeyleri ile etkileşimi

İndikatör boyanın iyonik sıvı ve TiO_2 bazlı altlıklar ile etkileşimi Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’ de gösterilmiştir. TiO_2 yüzeyleri ve HPTS/TOA iyon çiftleri arasındaki potansiyel enerji ilişkilerinin gösterimi Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Dolayısıyla tekrardan bu çalışma altında değinilmemiştir. Aynı hazırlanan proses bu çalışma için de kullanılmıştır.

4.4.3.2 CO_2 sensörü çalışmaları

Kısmi basınçta %10,0’lık artışlarla %0,0-100,0 p CO_2 konsantrasyon aralığı için HPTS kaplı tüm altlıkların CO_2 kaynaklı spektral tepkisi bu çalışma içinde gerçekleştirilmiştir. HPTS, artan CO_2 konsantrasyonları için 466 ve 528 nm’de hem uyarılma hem de emisyon bazlı sinyal düşüşü göstermektedir ve bu da analitik sinyal olarak takip edilebilmesini sağlamaktadır. Şekil 4.30, Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil I_0/I_{100} değerlerinin elde edildiği HPTS boyasının CO_2 ’ye karşı tepkisini göstermektedir.

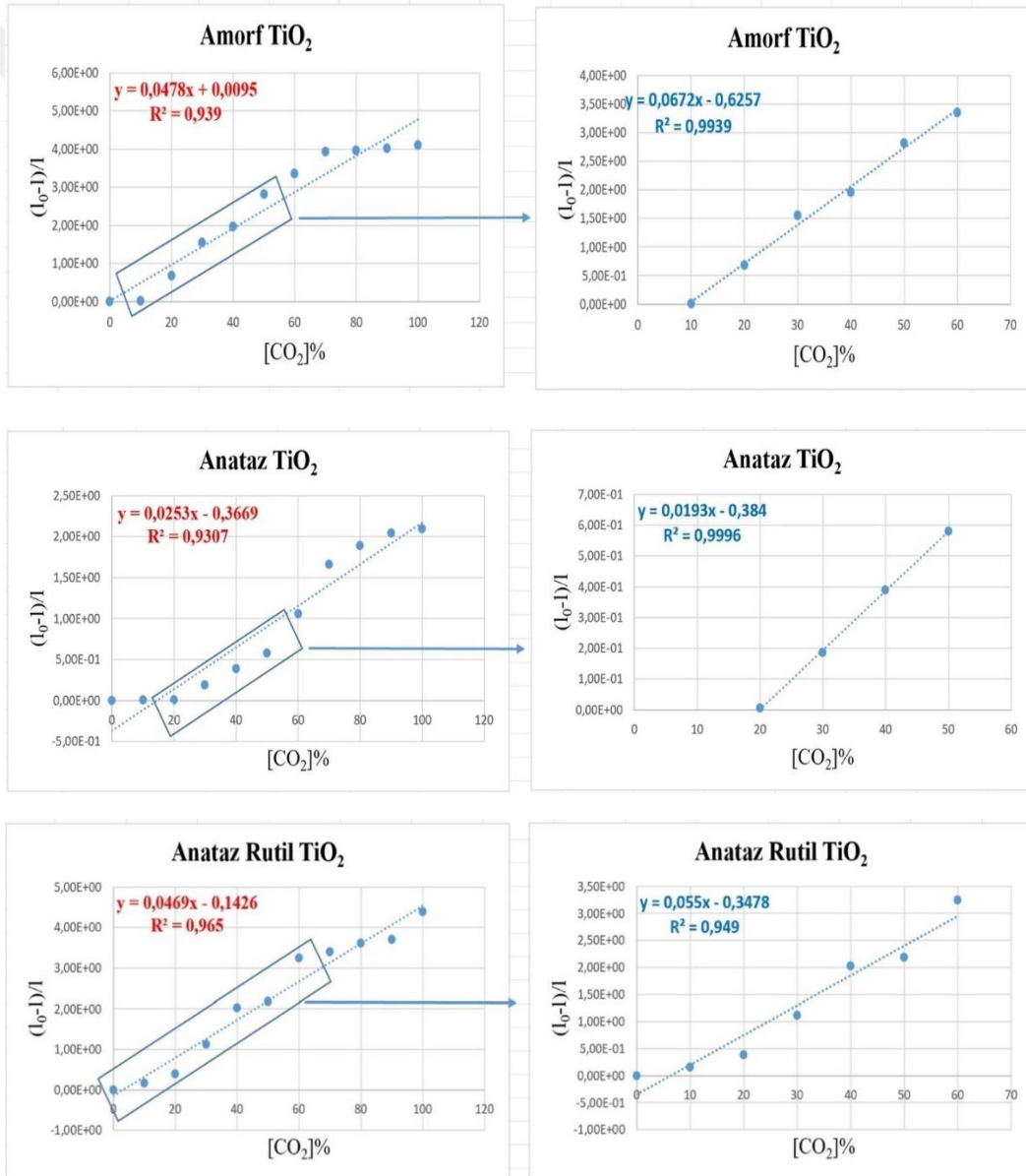


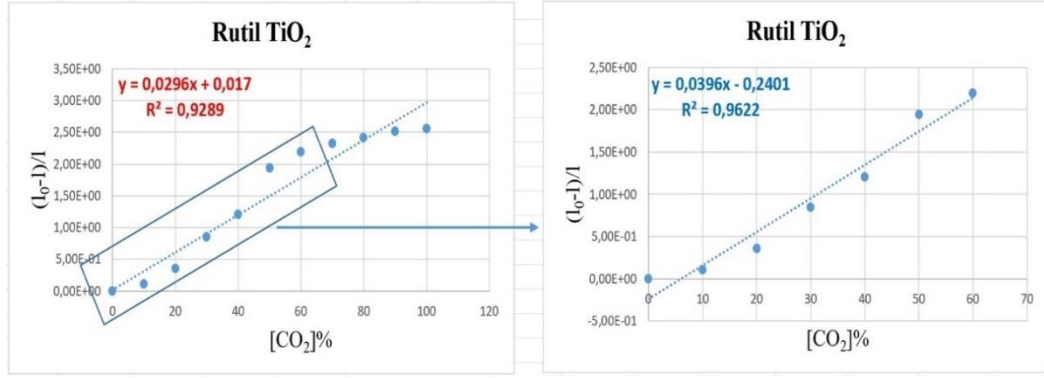


Şekil 4.30 HPTS boyasının farklı fazlardaki TiO_2 altlıklarındaki pCO_2 konsantrasyon aralığında CO_2 'ye (0,0-100,0, 10% artışlarla) azalan uyarılma-emisyon temelli tepkisi tepkisi ($\lambda_{\text{max}}^{\text{uy}}$ 466, $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ 528 nm)

Şekil 4.31; 0,0-100,0 pCO_2 konsantrasyon aralığı için artan CO_2 konsantrasyonları, ilgili kalibrasyon denklemi ve her bir nanoyapının regresyon katsayısı ile bağlı emisyon yoğunluğunun $(I_0-I)/I$ değişimini göstermektedir. Her bir çizim için doğrusal

yanıt aralığı da genişletilmiş bir biçimde verilmiştir. Amorf numunesi %0,0-55,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için doğrusal yanıt sergilemiştir. %0,0-55,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için R² değeri 0,939 seviyesindedir. Anataz numunesi %0,0-50,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için doğrusal yanıt sergilemiştir. R² değeri ise 0,9307'dir. Anataz-rutil numunesi ve rutil numunesi %0,0-60,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için doğrusal yanıt sergilemiştir. R² değerler sırasıyla 0,965 ve 0,9289'dur. R² değerindeki farklılıklar, HPTS/TOA iyon çifti ile kaplanmış pürüzlü ve katı yüzeyden ya da Koruyucu CO₂ geçirgen Teflon membranın varlığından kaynaklanabilir (Yılmaz vd., 2024) (Wolfbeis vd., 1988).



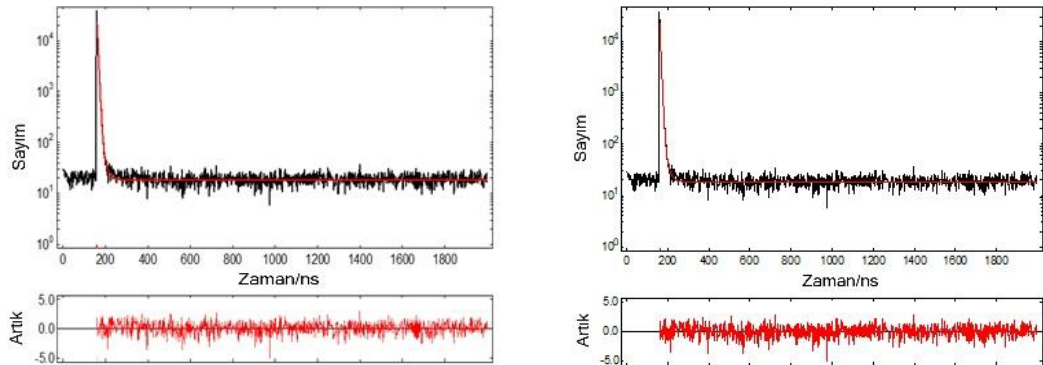


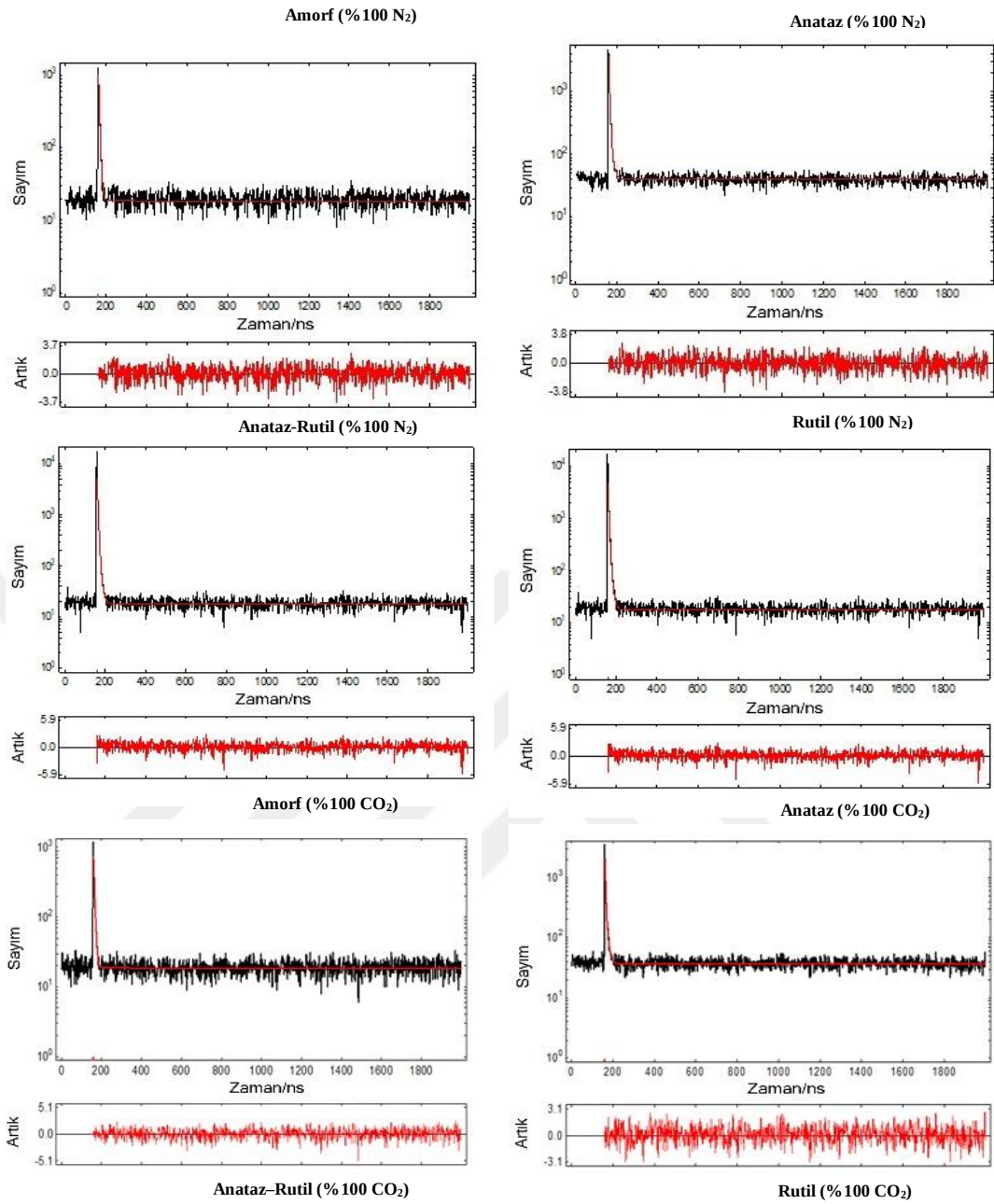
Şekil 4.31 Amorf, Anataz, Anataz-Rutil, Rutil fazları için farklı TiO₂ altlıklarında HPTS için kalibrasyon grafikleri

4.6.3.3 Bozulma süresi ölçümleri

Farklı fazlara ait bozulma profillerinin çift üstel formlarla ayarlanmasıyla elde edilen uyarılmış durum ömürleri Tablo 4.7'de gösterilmiştir. Her bir algılama parçası $\langle \tau \rangle$ için ortalama ömür de listelenmiştir. Burada, CO₂ etkisinin yorumlanmasında, Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil için algılama yüzeyleri için sırasıyla 4,67, 4,55, 4,66 ve 3,91 ns olarak bulunan ortalama bozulma sürelerinden ziyade, oldukça bol olan kısa ömürlü bileşenleri yine bu çalışmada dikkate alınan veriler olmuştur.

CO₂'nin %100'ünün varlığı, aynı malzemeler için 3,77, 3,32, 4,78 ve 2,96 ns'lik bozulma süreleriyle sonuçlanmıştır (bkz. Tablo 4.7). Düşük varyasyonlar, bozulma süresine dayalı sinyal daha sonraki çalışmalar için sensör yanıtı olarak veri olarak değerlendirmeye alınmamıştır. Şekil 4.32 sırasıyla CO₂ yokluğunda ve varlığında TiO₂ altlıklarında HPTS/TOAOH iyon çiftlerinin bozulma eğrilerini göstermektedir.





Şekil 4.32 %100 N₂ ve %100 CO₂ Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil

Tablo 4.7 Bozulma profillerinin çift üstel formüllerle ayarlanmasıyla elde edilen uyarılmış durum ömürleri

Boya	Katkı Maddesi	[CO ₂] %	$\Lambda_{\max}^{uy}$ (nm)	$\Lambda_{\max}^{em}$ (nm)	T ₀	X ²	Bozulma Süresi (ns)	Std. Sap. (ns)	Rel (%)
HPTS	Anataz	0	466	515	T ₁		4,55	0,01	%
İyon	TiO ₂				T ₂	1.594	10,79	0,28	92,20
Çifti					T _{ort}		5,03 ns		% 7,80

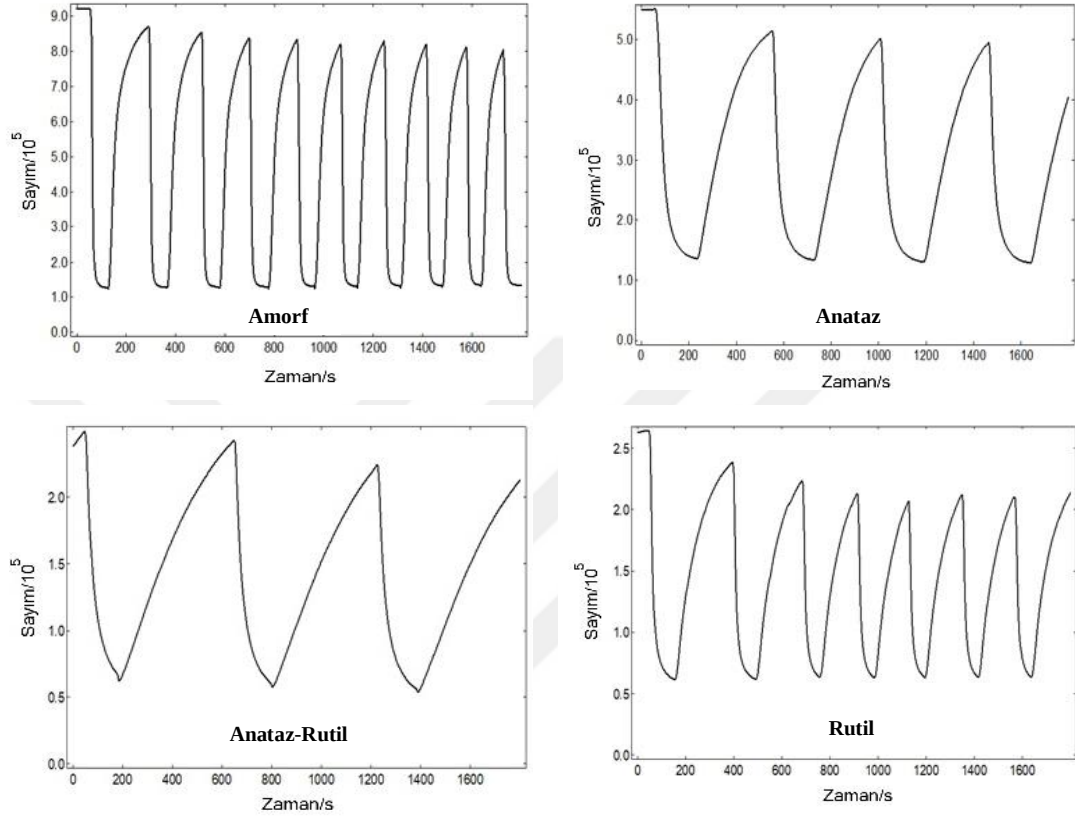
Tablo 4.8 devamı

HPTS İyon Çifti	Anataz TiO ₂	100	466	515	T1 T2 Tort	1.175	3,32 6,20 4,28 ns	0,09 0,31	% 66,61 % 33,39
HPTS İyon Çifti	Amorf TiO ₂	0	466	515	T1 T2 Tort	1.080	4,67 17,05 4,50 ns	0,03 2,13	% 97,34 % 2,66
HPTS İyon Çifti	Amorf TiO ₂	100	466	515	T1 T2 Tort	0.973	3,77 8,95 3,27 ns	0,13 1,22	% 82,59 % 17,41
HPTS İyon Çifti	Anataz- Rutil TiO ₂	0	46	515	T1 T2 Tort	1.074	4,66 100,00 5,86 ns	0,12 264,57	% 98,75 % 1,25
HPTS İyon Çifti	Anataz- Rutil TiO ₂	100	466	515	T1 T2 Tort	1.028	4,78 212,24 7,81 ns	0,14 208,18	% 98,54 % 1,46
HPTS İyon Çifti	Rutil TiO ₂	0	466	515	T1 T2 Tort	1.037	3,91 11,61 5,00 ns	0,14 2,05	% 85,83 % 14,17
HPTS İyon Çifti	Rutil TiO ₂	100	466	515	T1 T2 Tort	1.100	2,96 9,29 4,82 ns	0,22 1,23	% 70,55 % 29,45

4.6.3.4 HPTS bazlı nanoyapıların kinetik tersinirlik testleri ve uzun vadeli kararlılığı

4 numune için HPTS kaplı yüzeylerin kinetik davranışı ve tersinirliği, sırasıyla Teflon AF membranların yokluğunda ve varlığında, tamamen azotlu (%0,0 CO₂) ve %100,0 CO₂ atmosferlerinde test edilmiştir. CO₂ kaynaklı tersinir sinyal döngüleri 1600 saniye boyunca 10 döngü olacak şekilde hesaplanmıştır. 100.0 p CO₂'ye maruz kaldıktan sonra, Teflon AF-1600 kaplı dört numuneye ait yanıt süreleri Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil için sırasıyla 47,2, 49,3, 88,9, 72,0 s olarak bulunmuştur. Şekil 4.28, aynı zamanda Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil'in kinetik cevabını göstermektedir. Aynı malzemeler için 201, 450, 605 ve 277 saniyelik rejenerasyon süreleri kaydedilmiştir. Akış koşulları altında gözlemlenen sinyal kaymalarının nedeni deney düzeneğinde kullanılan uzun hortumlara ve ölçüm koşulları altında gaz türlerinin değişimi sırasında değişen akış hızları gösterilebilir. Bununla birlikte, kesikli

koşullar altında kaydedilen uzun vadeli kararlılık ölçümlerinde, HPTS tabanlı algılama malzemeleri kapalı ortamlarda saklandığında önceki çalışmada olduğu gibi en az 16 ay boyunca hiçbir sinyal kayması gözlenmemiştir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33 Değişken N₂ ve CO₂ atmosferi altında kaydedilen farklı kristal yapıların yoğunluğa dayalı kinetik tepkisi

İlk çalışmadan farklı olarak farklı fazlardaki n-tipi yarı iletken altlıklar olan TiO₂ üzerinde HPTS/TOAOH iyon çifti formunun spektral davranışı ve emisyon tabanlı CO₂ duyarlılığı araştırılmıştır. Ti'nin oksitlenmesi ve kristalleşmesi ile sonuçlanan elektriksel ve kimyasal reaksiyonların art arda gerçekleştiği farklı ısıl işlemlere maruz bırakılan dört farklı TiO₂ bazlı numune, altlık olarak kullanılmıştır. TiO₂'nin farklı kristal yapıları ile boya arasındaki ışık kaynaklı etkileşimler ayrıntılı olarak incelenmiştir. HPTS, elektrokimyasal olarak üretilmiş TiO₂ ince filmler üzerine kaplandığında emisyon yoğunluğunu değiştirdiği görülmektedir. HPTS boyasının CO₂ hassasiyeti de TiO₂ üzerindeki geniş bir gaz konsantrasyon aralığı için test edilmiştir. HPTS'nin uzun vadeli kararlılığı önemli bir konu olduğundan, foto kararlılık testleri

ise halen devam etmektedir. Sunulan malzemelerin bozulma süreleri ve tersine çevrilebilirlikleri de CO₂ yokluğunda ve varlığında farklılık göstermektedir. TiO₂ altlıkların, daha önce kullanılan polimerik altlıklara kıyasla hem CO₂ duyarlılığı hem de dayanıklılık açısından HPTS için daha avantajlı olabileceği gösterilmiştir (Wolfbeis vd., 1988) ve farklı fazlardaki tepkisi de hassasiyet, tepki süresi ve kullanım ömrü açısından değerlendirilebilmiştir.



BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

Anodik TiO₂ nanoyapılar, basit ve uygun maliyetli elektrokimyasal yöntem sayesinde farklı elektrolitlerle titanyum yüzeyinde başarıyla üretilmiştir. Anotlama parametrelerinin nanoyapılı TiO₂ filmlerinin yüzey özelliklerini, faz yapısını ve absorbans performanslarını nasıl etkilediği üzerine çalışılmıştır. UV ışığı altında MM'nin bozulmasını takiben fotokatalitik testler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları, yüzeyin mikro yapısının elektrolit tipinden, voltajdan, süreden doğrudan etkilenebileceğini açıklamaktadır. XRD sonuçları ile nanoyapılı TiO₂ filmlerinin tamamının kristal yapı karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesini sağlamıştır. SEM sonuçlarına göre, nanoyapılı TiO₂ filmlerin farklı yüzey morfolojilerini inceleme imkanı bulunmuştur. Elde edilen anotlama sonuçlarına dayanarak nanoyapılı TiO₂'lerin CO₂ gazına karşı duyarlılıkları hesaplanmıştır.

P10, P30, P60, P80 için sırasıyla 11,9, 13,3, 11,2 ve 6,5 I₀/I₁₀₀ değerlerinin elde edildiği HPTS boyasının CO₂'ye karşı tepkisini ölçülmüştür ve P10-P80'in yanıt süreleri P10, P30, P60 ve P80 için sırasıyla 7,2, 9,3, 8,9, 12,0 s olarak bulunmuştur. Aynı malzemeler için 158, 161, 179 ve 177 saniyelik rejenerasyon süreleri kaydedilmiştir. Amorf numunesi %0,0-55,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için doğrusal yanıt sergilemiştir. %0,0-55,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için R² değeri 0,939 seviyesindedir. Anataz numunesi %0,0-50,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için doğrusal yanıt sergilemiştir. R² değeri ise 0,9307'dir. Anataz-rutil numunesi ve rutil numunesi %0,0-60,0 pCO₂ konsantrasyon aralığı için doğrusal yanıt sergilemiştir. R² değerler sırasıyla 0,965 ve 0,9289'dur. Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil için algılama yüzeyleri için sırasıyla 4,67, 4,55, 4,66 ve 3,91 ns olarak bulunan ortalama bozulma sürelerinden ziyade, oldukça bol olan kısa ömürlü bileşenleri yine bu çalışmada dikkate alınan veriler olmuştur. CO₂'nin %100'ünün varlığı, aynı malzemeler için 3,77, 3,32, 4,78 ve 2,96 ns'lik bozulma süreleriyle sonuçlanmıştır. Amorf, Anataz, Anataz-Rutil ve Rutil için 201, 450, 605 ve 277 saniyelik rejenerasyon süreleri kaydedilmiştir. Sunulan malzemelerin bozulma süreleri ve tersine çevrilebilirlikleri de CO₂ yokluğunda ve varlığında test edilmiştir. TiO₂ altlıkların, daha önce kullanılan

polimerik altlıklara kıyasla hem CO₂ duyarlılığı hem de dayanıklılık açısından HPTS için daha avantajlı olabileceği gösterilmiştir.

Bu bilgilere dayanarak, gelecekteki planlamalar şu şekilde yapılabilir:

- Elektrokimyasal Yöntemin Geliştirilmesi: Anodik TiO₂ nanoyapılarının üretiminde kullanılan elektrokimyasal yöntem daha da optimize edilebilir. Bu, daha etkili ve verimli nanoyapıların elde edilmesini sağlayabilir.
- Optimizasyon ve Performans İyileştirmesi: Yüzey özellikleri, faz yapısı ve absorbans performansları üzerinde etkili olan anotlama parametreleri daha detaylı bir şekilde optimize edilebilir. Bu, malzemenin özelliklerini geliştirerek fotokatalitik aktiviteyi artırabilir.
- Fotokatalitik Uygulamalarda İlerleme: UV ışığı altında gerçekleştirilen MM'nin bozulması sonucu yapılan fotokatalitik testler, malzemenin fotokatalitik aktivitesini değerlendirmiştir. Bu tür testlerin daha geniş uygulama alanlarına yönelik olarak geliştirilmesi düşünülebilir.
- CO₂ Algılama Teknolojilerinin Geliştirilmesi: Anodik TiO₂'nin CO₂ gazına karşı duyarlılığının hesaplanması, malzemenin gaz algılama yeteneklerini göstermektedir. Bu özellik, gelecekteki sensör teknolojileri için kullanılabilir.
- İleri Karakterizasyon Yöntemleri: Nanoyapılı TiO₂ filmlerinin daha ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmesi için ileri analiz yöntemleri kullanılabilir. Bu, malzemenin daha derinlemesine anlaşılmasına ve optimize edilmesine olanak tanır.

Bu planlamalar, anodik TiO₂ nanoyapılarının üretimi, karakterizasyonu ve uygulama alanları üzerinde daha fazla bilgi ve gelişme sağlayabilir.

Sonuç olarak bu çalışma, anodik TiO_2 nanoyapılarının basit ve uygun maliyetli elektrokimyasal yöntemlerle başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir. Çalışma, nanoyapıların üretiminde kullanılan anotlama parametrelerinin, yüzey özellikleri, faz yapısı ve absorban performansları üzerinde doğrudan etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular, malzemenin üretim süreçlerindeki kontrolün önemini vurgulamaktadır.

Ayrıca, yapılan fotokatalitik testler ve CO_2 gazına duyarlılık hesaplamaları, nanoyapılı TiO_2 'nin çeşitli uygulama alanlarında kullanım potansiyeline işaret etmektedir. Fotokatalitik aktivite, malzemenin güneş ışığı altında kirlilikleri giderme veya su arıtma gibi çevresel uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermektedir. CO_2 algılama yeteneği ise nanoyapılı TiO_2 'nin gaz sensör teknolojilerinde kullanılma potansiyelini vurgulamaktadır.

Bu başarılar, gelecekte nanoyapılı TiO_2 'nin daha geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmasına olanak tanıyabilir. Malzemenin üretim süreçlerinin daha da optimize edilmesi ve ileri karakterizasyon yöntemlerinin kullanılması, bu alandaki potansiyeli artırabilir. Bu çalışma, nanomateriyal araştırmalarında ve çevresel uygulamalarda umut vadeden bir geleceğe işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abu-Hani, A. F., Mahmoud, S. T., Awwad, F. ve Ayeshe, A. I. (2017). Design, fabrication, and characterization of portable gas sensors based on spinel ferrite nanoparticles embedded in organic membranes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 1179-1187. doi:10.1016/j.snb.2016.10.016
- Ahmed, M., El-Katori, E. E. ve Gharni, Z. H. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 19-29. doi:10.1016/j.jallcom.2012.10.038
- Alivov, Y., Pandikunta, M., Nikishin, S. ve Fan, Z. (2009). The anodization voltage influence on the properties of TiO₂ nanotubes grown by electrochemical oxidation. *Nanotechnology*, 20(22), 225602. doi:10.1088/0957-4484/20/22/225602
- Altomare, M., Pozzi, M., Allietta, M., Bettini, L. G. ve Selli, E. (2013). H₂ and O₂ photocatalytic production on TiO₂ nanotube arrays: Effect of the anodization time on structural features and photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136, 81-88. doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.054
- Arıer, Ü. Ö. A. ve Tepehan, F. Z. (2011). Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology*, 206(1), 37-42.
- Ashizawa, H., Yamaguchi, S., Endo, M., Ohara, S., Takahashi, M., Nanri, K. vd. (2003). Development of a nitrogen dioxide gas sensor based on mid-infrared absorption spectroscopy. *The Review of Laser Engineering*, 31(2), 151-155.
- Bakker, E. ve Telting-Diaz, M. (2002). Electrochemical sensors. *Analytical chemistry*, 74(12), 2781-2800.
- Baldini, F., Chester, A. N., Homola, J. ve Martellucci, S. (2006). *Optical chemical sensors*. Springer Science & Business Media.
- Bayati, M., Golestani-Fard, F. ve Moshfegh, A. (2010). How photocatalytic activity of the MAO-grown TiO₂ nano/micro-porous films is influenced by growth parameters? *Applied Surface Science*, 256(13), 4253-4259.
- Benčina, M., Iglič, A., Mozetič, M. ve Junkar, I. (2020). Crystallized TiO₂ nanosurfaces in biomedical applications. *Nanomaterials*, 10(6), 1121. doi:10.3390/nano10061121
- Berger, L. I. (2020). *Semiconductor materials*. CRC press.

- Bigiani, L., Maccato, C., Carraro, G., Gasparotto, A., Sada, C., Comini, E. vd. (2018). Tailoring vapor-phase fabrication of Mn₃O₄ nanosystems: from synthesis to gas-sensing applications. *ACS Applied Nano Materials*, 1(6), 2962-2970. doi:10.1021/acsanm.8b00584
- Bochenkov, V. ve Sergeev, G. (2010). Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 3, 31-52.
- Bondarenko, A. S. ve Ragoisha, G. A. (2005). Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9(12), 845-849. doi:10.1007/s10008-005-0025-7
- Burgess, L. W. (1995). Absorption-based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 29(1-3), 10-15.
- Cadena, C., Anthony, J. L., Shah, J. K., Morrow, T. I., Brennecke, J. F. ve Maginn, E. J. (2004). Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *Journal of the American Chemical Society*, 126(16), 5300-5308.
- Cao, S., Han, T., Peng, L. ve Liu, B. (2019). Hydrothermal preparation, formation mechanism and gas-sensing properties of novel Mn₃O₄ nano-octahedrons. *Materials Letters*, 246, 210-213. doi:10.1016/j.matlet.2019.02.127
- Chava, R. K., Oh, S.-Y. ve Yu, Y.-T. (2016). Enhanced H₂ gas sensing properties of AuIn₂O₃ core-shell hybrid metal-semiconductor heteronanostructures. *CrystEngComm*, 18(20), 3655-3666.
- Chen, L., He, S.-Y., Zhou, L.-D., Huang, F., Hu, J., Ruan, J.-L. vd. (2019). The dependence of fluorescent decay time of ZnO: Ga crystal on instantaneous non-equilibrium carriers induced by charged particles. *Journal of Luminescence*, 214, 116520. doi:ARTN11652010.1016/j.jlumin.2019.116520
- Chen, S. G., Hu, J. W., Zhang, M. Q., Rong, M. Z. ve Zheng, Q. (2006). Improvement of gas sensing performance of carbon black/waterborne polyurethane composites: effect of crosslinking treatment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1), 361-369.
- Chen, X. ve Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.

- Chernozem, R. V., Surmeneva, M. A. ve Surmenev, R. A. (2016). *Influence of anodization time and voltage on the parameters of TiO₂ nanotubes*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Ch  vrier, J.-B., Baert, K., Slater, T. ve Verbist, A. (1995). Micromachined infrared pneumatic detector for gas sensor. *Microsystem Technologies*, 1, 71-74.
- Cleaver, K. D. (2001). The analysis of process gases: a review. *Accreditation and quality assurance*, 6, 8-15.
- Cl  ment, Q., Melkonian, J.-M., Dherbecourt, J.-B., Raybaut, M., Grisard, A., Lallier, E. vd. (2015). Longwave infrared, single-frequency, tunable, pulsed optical parametric oscillator based on orientation-patterned GaAs for gas sensing. *Optics Letters*, 40(12), 2676-2679. doi:10.1364/OL.40.002676
- Comini, E. (2006). Metal oxide nano-crystals for gas sensing. *Analytica chimica acta*, 568(1-2), 28-40.
- Dalmis, R., Azem, N. F. A., Birlik, I. ve   elik, E. (2019). SiO₂/TiO₂ one-dimensional photonic crystals doped with Sm and Ce rare-earth elements for enhanced structural colors. *Applied Surface Science*, 475, 94-101. doi:10.1016/j.apsusc.2018.12.234
- Dalmis, R., Birlik, I., Ak Azem, N. F. ve Celik, E. (2021). Comparison of Sm 3+ and Tb 3+ dopant effects on the silica-based three-dimensional inverse opal photonic crystal coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 7815-7826.
- Dalmis, R., Birlik, I., Azem, N. F. A. ve   elik, E. (2019). Modification of the sedimentation method for PMMA photonic crystal coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577, 194-201.
- Dalmis, R., Keskin, O. Y., Azem, N. F. A. ve Birlik, I. (2019). A new one-dimensional photonic crystal combination of TiO₂/CuO for structural color applications. *Ceramics international*, 45(17), 21333-21340. doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.119
- Dalmis, R., Yılmaz, O. ve Dikici, T. (2021). A new concept for the eco-friendly structural colorization of anodic titania: Photonic crystal structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 631, 127748. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.127748
- David, T. M., Dev, P. R., Wilson, P., Sagayaraj, P. ve Mathews, T. (2022). A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural

- formation of TiO₂ nanotubes. *Electrochemical Science Advances*, 2(4), e202100083.
- DeVore, J. R. (1951). Refractive indices of rutile and sphalerite. *JOSA*, 41(6), 416-419.
- Dhall, S., Mehta, B., Tyagi, A. ve Sood, K. (2021). A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. *Sensors International*, 2, 100116.
- Dikici, T., Yurddaskal, M., Demirci, S. ve Celik, E. (2017a). The effects of growth conditions on the surface properties and photocatalytic activities of anatase TiO₂ films prepared via electrochemical anodizing and annealing methods. *Journal of Porous Materials*, 24(6), 1535-1544. doi:10.1007/s10934-017-0393-2
- Dikici, T., Yurddaskal, M., Demirci, S. ve Celik, E. (2017b). The effects of growth conditions on the surface properties and photocatalytic activities of anatase TiO₂ films prepared via electrochemical anodizing and annealing methods. *Journal of Porous Materials*, 24, 1535-1544.
- Ding, C., Ma, Y., Lai, X., Yang, Q., Xue, P., Hu, F. vd. (2017). Ordered large-pore mesoporous Cr₂O₃ with ultrathin framework for formaldehyde sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(21), 18170-18177.
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X. vd. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128-146. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Dumitriu, C., Popescu, M., Ungureanu, C. ve Pirvu, C. (2015). Antibacterial efficiencies of TiO₂ nanostructured layers prepared in organic viscous electrolytes. *Applied Surface Science*, 341, 157-165. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.183>
- Duo, S., Zhong, R., Liu, Z., Wang, J., Liu, T., Huang, C. vd. (2018). One-step hydrothermal synthesis of ZnO microflowers and their composition-/hollow nanorod-dependent wettability and photocatalytic property. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120, 20-33. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.019>
- Eranna, G. (2011). *Metal oxide nanostructures as gas sensing devices*. CRC press.
- Eranna, G., Joshi, B., Runthala, D. ve Gupta, R. (2004). Oxide materials for development of integrated gas sensors-a comprehensive review. *Critical Reviews*

- in *Solid State and Materials Sciences*, 29(3-4), 111-188.
doi:10.1080/10408430490888977
- Erol, M., Dikici, T., Toparli, M. ve Celik, E. (2014). The effect of anodization parameters on the formation of nanoporous TiO₂ layers and their photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 66-72.
doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.105
- Fan, X., Elgammal, K., Smith, A. D., Östling, M., Delin, A., Lemme, M. C. vd. (2018). Humidity and CO₂ gas sensing properties of double-layer graphene. *Carbon*, 127, 576-587. doi:10.1016/j.carbon.2017.11.038
- Fanget, S., Hentz, S., Puget, P., Arcamone, J., Matheron, M., Colinet, E. vd. (2011). Gas sensors based on gravimetric detection-A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 804-821. doi:10.1016/j.snb.2011.08.066
- Fattakhova-Rohlfing, D., Zaleska, A. ve Bein, T. (2014). Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. *Chemical reviews*, 114(19), 9487-9558.
- Feng, S., Farha, F., Li, Q., Wan, Y., Xu, Y., Zhang, T. vd. (2019). Review on smart gas sensing technology. *Sensors*, 19(17), 3760.
- Feng, Y., Rijnaarts, H. H., Yntema, D., Gong, Z., Dionysiou, D. D., Cao, Z. vd. (2020). Applications of anodized TiO₂ nanotube arrays on the removal of aqueous contaminants of emerging concern: A review. *Water Research*, 186, 116327. doi:10.1016/j.watres.2020.116327
- Fergus, J. W. (2008). A review of electrolyte and electrode materials for high temperature electrochemical CO₂ and SO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 1034-1041. doi:10.1016/j.snb.2008.07.005
- Franco, M. A., Conti, P. P., Andre, R. S. ve Correa, D. S. (2022). A review on chemiresistive ZnO gas sensors. *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100100.
- Frederikse, H. (1961). Recent studies on rutile (TiO₂). *Journal of applied physics*, 32(10), 2211-2215.
- Gaughlitz, G. (2005). Direct optical sensors: principles and selected applications. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381, 141-155.
- Ghosh, T., Dhabal, S. ve Datta, A. (2003). On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂. *Journal of applied physics*, 94(7), 4577-4582.

- Gonçalves, N., Carvalho, J., Lima, Z. ve Sasaki, J. (2012). Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*, 72, 36-38.
- Greenberg, B. (1989). Bragg's law with refraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 45(3), 238-241.
- Haeusler, A. ve Meyer, J.-U. (1996). A novel thick film conductive type CO₂ sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 34(1-3), 388-395. doi:Doi 10.1016/S0925-4005(96)01847-3
- Hanaor, D. A. ve Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855-874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0
- Haring, A., Morris, A. ve Hu, M. (2012). Controlling morphological parameters of anodized titania nanotubes for optimized solar energy applications. *Materials*, 5(10), 1890-1909.
- Hirano, M., Nakahara, C., Ota, K., Tanaike, O. ve Inagaki, M. (2003). Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 170(1), 39-47.
- Hong, S., Wu, M., Hong, Y., Jeong, Y., Jung, G., Shin, W. vd. (2021). FET-type gas sensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 330, 129240. doi:ARTN 12924010.1016/j.snb.2020.129240
- Hoseinzadeh, T., Ghorannevis, Z., Ghoranneviss, M., Sari, A. ve Salem, M. (2017). Effects of various applied voltages on physical properties of TiO₂ nanotubes by anodization method. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 11, 243-248.
- Hou, X., Ma, H., Liu, F., Deng, J., Ai, Y., Zhao, X. vd. (2015). Synthesis of Ag ion-implanted TiO₂ thin films for antibacterial application and photocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 59-66.
- Howard, C., Sabine, T. ve Dickson, F. (1991). Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(4), 462-468. doi:Doi 10.1107/S010876819100335x

- Hu, Y. ve Yuan, C. (2005). Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols. *Journal of Crystal Growth*, 274(3-4), 563-568. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.10.146
- Hulanicki, A., Glab, S. ve Ingman, F. (1991). Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and applied chemistry*, 63(9), 1247-1250.
- Im, J., Sengupta, S. K., Baruch, M. F., Granz, C. D., Ammu, S., Manohar, S. K. vd. (2011). A hybrid chemiresistive sensor system for the detection of organic vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 715-722.
- Jennings, J. R., Ghicov, A., Peter, L. M., Schmuki, P. ve Walker, A. B. (2008). Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: transport, trapping, and transfer of electrons. *Journal of the American Chemical Society*, 130(40), 13364-13372.
- Ji, H., Zeng, W. ve Li, Y. (2019). Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Nanoscale*, 11(47), 22664-22684.
- Jimenez-Cadena, G., Riu, J. ve Rius, F. X. (2007). Gas sensors based on nanostructured materials. *Analyst*, 132(11), 1083-1099.
- Jin, P.-P., Zou, X., Zhou, L.-J., Zhao, J., Chen, H., Tian, Y. vd. (2014). Biopolymer-assisted construction of porous SnO₂ microspheres with enhanced sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 142-148. doi:10.1016/j.snb.2014.07.085
- Jung, S. J., Ohsawa, H., Nakamura, Y., Yanagida, H., Hasumi, K. ve Okada, O. (1994). Effects of Na₂ CO₃ Addition on the Gas Sensing Characteristics of CuO/ZnO Heterocontact. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(5), L53.
- Kanan, S. M., El-Kadri, O. M., Abu-Yousef, I. A. ve Kanan, M. C. (2009). Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. *Sensors*, 9(10), 8158-8196.
- Kanazawa, E., Sakai, G., Shimano, K., Kanmura, Y., Teraoka, Y., Miura, N. vd. (2001). Metal oxide semiconductor N₂O sensor for medical use. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77(1-2), 72-77. doi:10.1016/S0925-4005(01)00675-X
- Kang, X. ve Chen, S. (2010). Photocatalytic reduction of methylene blue by TiO₂ nanotube arrays: effects of TiO₂ crystalline phase. *Journal of Materials Science*, 45(10), 2696-2702. doi:10.1007/s10853-010-4254-5

- Kapusta-Kołodziej, J., Syrek, K., Pawlik, A., Jarosz, M., Tynkevych, O. ve Sulka, G. D. (2017). Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO₂ and its photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science*, 396, 1119-1129.
- Kar, A., Smith, Y. R. ve Subramanian, V. (2009). Improved Photocatalytic Degradation of Textile Dye Using Titanium Dioxide Nanotubes Formed Over Titanium Wires. *Environmental science & technology*, 43(9), 3260-3265. doi:10.1021/es8031049
- Karambakhsh, A., Afshar, A., Ghahramani, S. ve Malekinejad, P. (2011). Pure commercial titanium color anodizing and corrosion resistance. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20, 1690-1696.
- Karuppusamy, I., Seenuvasaperumal, P., Surendiran, M., Shanmugam, S., Chinnathambi, A., Alahmadi, T. A. vd. (2022). Fabrication of near superhydrophobic Pt–TiO₂ hybrid nanoflake composite as food sensor in food processing industry. *Food and Chemical Toxicology*, 169, 113411. doi:ARTN 11341110.1016/j.fct.2022.113411
- Karvinen, S., Hirva, P. ve Pakkanen, T. A. (2003). Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 626(1-3), 271-277.
- Kasap, S., Koughia, C. ve Ruda, H. E. (2017). Electrical conduction in metals and semiconductors. *Springer handbook of electronic and photonic materials*, 1-1.
- Khan, M. A. H. ve Rao, M. V. (2020). Gallium nitride (GaN) nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*, 20(14), 3889.
- Kim, H.-K., Roh, K. C., Kang, K. ve Kim, K.-B. (2013). Synthesis of nano-Li₄Ti₅O₁₂ decorated on non-oxidized carbon nanotubes with enhanced rate capability for lithium-ion batteries. *RSC advances*, 3(34), 14267-14272.
- Kim, I.-D., Rothschild, A. ve Tuller, H. L. (2013). Advances and new directions in gas-sensing devices. *Acta Materialia*, 61(3), 974-1000.
- Ko, W. C., Kim, M.-S., Kwon, Y. J., Jeong, J., Kim, W. R., Choi, H. vd. (2020). Two-dimensional semiconducting covalent organic nanosheets for highly sensitive and stable NO₂ sensing under humid conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(37), 19246-19253.

- Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
- Korotcenkov, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*, 139(1), 1-23.
- Korotcenkov, G. (2011). *Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies Volume 6: Chemical Sensors Applications*. Momentum Press.
- Korotcenkov, G. (2013). Handbook of gas sensor materials. *Conventional approaches*, 1.
- Kraft, M. (2006). Vibrational spectroscopic sensors fundamentals, instrumentation and applications. In *Optical Chemical Sensors* içinde (117-155): Springer.
- Lai, Y., Sun, L., Chen, Y., Zhuang, H., Lin, C. ve Chin, J. W. (2006). Effects of the structure of TiO₂ nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(7), D123.
- Lai, Y., Zhuang, H., Sun, L., Chen, Z. ve Lin, C. (2009). Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 54(26), 6536-6542.
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer.
- Lee, H., Jung, H.-D., Kang, M.-H., Song, J., Kim, H.-E. ve Jang, T.-S. (2018). Effect of HF/HNO₃-treatment on the porous structure and cell penetrability of titanium (Ti) scaffold. *Materials & Design*, 145, 65-73.
- Lee, J. H., Tsai, C. L., Fann, C. S. ve Wang, S. H. (2002). Design of an acousto-magnetic oxygen sensor. *Journal of medical and biological engineering*, 22(4), 193-198.
- Li, D., Song, H., Meng, X., Shen, T., Sun, J., Han, W. vd. (2020). Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂. *Nanomaterials*, 10(3), 546.
- Li, H., Cao, L., Liu, W., Su, G. ve Dong, B. (2012). Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. *Ceramics international*, 38(7), 5791-5797.

- Li, Y., Wang, Y., Kong, J., Jia, H. ve Wang, Z. (2015). Synthesis and characterization of carbon modified TiO₂ nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight. *Applied Surface Science*, 344, 176-180.
- Lin, T.-Y., Sree, U., Tseng, S.-H., Chiu, K. H., Wu, C.-H. ve Lo, J.-G. (2004). Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 38(25), 4111-4122.
- Liu, B., Wang, L., Ma, Y., Yuan, Y., Yang, J., Wang, M. vd. (2019). Enhanced gas-sensing properties and sensing mechanism of the foam structures assembled from NiO nanoflakes with exposed {1 1 1} facets. *Applied Surface Science*, 470, 596-606.
- Liu, H., Joo, J. B., Dahl, M., Fu, L., Zeng, Z. ve Yin, Y. (2015). Crystallinity control of TiO₂ hollow shells through resin-protected calcination for enhanced photocatalytic activity. *Energy & Environmental Science*, 8(1), 286-296.
- Liu, J., Liu, Z., Zhang, T., Zhai, J. ve Jiang, L. (2013). Low-temperature crystallization of anodized TiO₂ nanotubes at the solid-gas interface and their photoelectrochemical properties. *Nanoscale*, 5(13), 6139-6144.
- Liu, J., Wang, Y., Wang, M., Pei, C., Cui, M., Yuan, Y. vd. (2018). Hydrogenated TiO₂ nanosheet based flowerlike architectures: enhanced sensing performances and sensing mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 543-555.
- Liu, Q., Zhang, A., Wang, R., Zhang, Q. ve Cui, D. (2021). A review on metal-and metal oxide-based nanozymes: properties, mechanisms, and applications. *Nano-micro letters*, 13, 1-53.
- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D. ve Ning, H. (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(7), 9635-9665.
- Liu, X., Chu, P. K. ve Ding, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47(3-4), 49-121.
- Long, H., Zeng, W. ve Zhang, H. (2015). Synthesis of WO₃ and its gas sensing: A review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 4698-4707.
- Luckow, P., Stanton, E. A., Fields, S., Biewald, B., Jackson, S., Fisher, J. vd. (2015). 2015 carbon dioxide price forecast. *Cambridge, Massachusetts*.

- Lü, R., Zhou, W., Shi, K., Yang, Y., Wang, L., Pan, K. vd. (2013). Alumina decorated TiO₂ nanotubes with ordered mesoporous walls as high sensitivity NO_x gas sensors at room temperature. *Nanoscale*, 5(18), 8569-8576.
- Lv, A., Pan, Y. ve Chi, L. (2017). Gas sensors based on polymer field-effect transistors. *Sensors*, 17(1), 213.
- Lynch, D. W., Olson, C. ve Weaver, J. (1975). Optical properties of Ti, Zr, and Hf from 0.15 to 30 eV. *Physical review B*, 11(10), 3617.
- Malins, C. ve MacCraith, B. (1998). Dye-doped organically modified silica glass for fluorescence based carbon dioxide gas detection. *Analyst*, 123(11), 2373-2376.
- Marien, C. B., Cottineau, T., Robert, D. ve Drogui, P. (2016). TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 1-6.
- Marsal, A., Dezanneau, G., Cornet, A. ve Morante, J. (2003). A new CO₂ gas sensing material. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 95(1-3), 266-270.
- Marschall, R. ve Wang, L. (2014). Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today*, 225, 111-135. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.088>
- Massie, C., Stewart, G., McGregor, G. ve Gilchrist, J. R. (2006). Design of a portable optical sensor for methane gas detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(2), 830-836.
- Maulidya, A., Yulizar, Y., Bakri, R., Apriandanu, D. O. B. ve Surya, R. M. (2022). Synthesis and characterizations of Ce₂Zr₂O₇-TiO₂ for increased photocatalytic activity toward degradation of methylene blue. *Ceramics international*, 48(19), 29523-29532.
- Mayer, K. M. ve Hafner, J. H. (2011). Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical reviews*, 111(6), 3828-3857.
- McDonagh, C., Burke, C. S. ve MacCraith, B. D. (2008). Optical chemical sensors. *Chemical reviews*, 108(2), 400-422.
- Meriläinen, P. T. (1990). A differential paramagnetic sensor for breath-by-breath oximetry. *Journal of clinical monitoring*, 6, 65-73.

- Miekisch, W., Schubert, J. K. ve Noeldge-Schomburg, G. F. (2004). Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds. *Clinica chimica acta*, 347(1-2), 25-39.
- Miller, J. B. (2001). Catalytic sensors for monitoring explosive atmospheres. *IEEE sensors journal*, 1(1), 88-93.
- Mirzaei, A., Leonardi, S. ve Neri, G. (2016). Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceramics international*, 42(14), 15119-15141.
- Miyata, T., Tsukada, S. ve Minami, T. (2006). Preparation of anatase TiO₂ thin films by vacuum arc plasma evaporation. *Thin Solid Films*, 496(1), 136-140.
- Mo, S.-D. ve Ching, W. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical review B*, 51(19), 13023.
- Modlin, D. N., Milanovich, F. P. ve Wolfbeis, O. (1991). Instrumentation for fiber optic chemical sensors. *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*, 5, 239-302.
- Mohan, L., Dennis, C., Padmapriya, N., Anandan, C. ve Rajendran, N. (2020). Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO₂ nanotubes for biomedical applications. *Materials Today Communications*, 23, 101103.
- Momeni, M. M., Hakimian, M. ve Kazempour, A. (2015). In-situ manganese doping of TiO₂ nanostructures via single-step electrochemical anodizing of titanium in an electrolyte containing potassium permanganate: a good visible-light photocatalyst. *Ceramics international*, 41(10), 13692-13701. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.158
- Monshi, A., Foroughi, M. R. ve Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World journal of nano science and engineering*, 2(3), 154-160.
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. ve Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075. doi:10.1016/j.solmat.2006.04.007
- Moseley, P. T. (2017). Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: A review. *Measurement Science and Technology*, 28(8), 082001.

- Murugesan, S., Kuppusami, P., Parvathavarthini, N. ve Mohandas, E. (2007). Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO₂ thin films. *Surface and Coatings Technology*, 201(18), 7713-7719. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.004
- Nagl, S. ve Wolfbeis, O. S. (2007). Optical multiple chemical sensing: status and current challenges. *Analyst*, 132(6), 507-511.
- Nakata, K. ve Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- Nikolic, M. V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z. Z. ve Stamenkovic, Z. (2020). Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application. *Sensors*, 20(22), 6694.
- Obvintseva, L. (2008). Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air. *Russian Journal of General Chemistry*, 78(12), 2545-2555. doi:10.1134/S1070363208120347
- Oksuz, A. E., Yurddaskal, M., Kartal, U., Dikici, T. ve Erol, M. (2022). ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of methylene blue: effect of different anodization parameters. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 59(6), 859-868. doi:10.1007/s43207-022-00222-z
- Ongun, M. Z., Oğuzlar, S., Yaman, P. K. ve Öter, Ö. (2021). Tuning CO₂ sensing properties of HPTS along with newly synthesized coordination polymers (CPs). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 263, 120224. doi:ARTN 12022410.1016/j.saa.2021.120224
- Oter, O., Ertekin, K. ve Derinkuyu, S. (2008). Ratiometric sensing of CO₂ in ionic liquid modified ethyl cellulose matrix. *Talanta*, 76(3), 557-563.
- Oter, O., Ertekin, K., Topkaya, D. ve Alp, S. (2006). Emission-based optical carbon dioxide sensing with HPTS in green chemistry reagents: room-temperature ionic liquids. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386, 1225-1234.
- Oter, O. ve Polat, B. (2015). Spectrofluorometric determination of carbon dioxide using 8-hydroxypyrene-1, 3, 6-trisulfonic acid in a zeolite composite. *Analytical Letters*, 48(3), 489-502.

- Ou, G.-n., Zhu, M.-x., She, J.-r. ve Yuan, Y.-z. (2006). Ionic liquid buffers: a new class of chemicals with potential for controlling pH in non-aqueous media. *Chemical Communications*(44), 4626-4628. doi:10.1039/b611810k
- Padvi, M., Moholkar, A., Prasad, S. ve Prasad, N. (2021). A critical review on design and development of gas sensing materials. *Engineered Science*, 15, 20-37.
- Pandey, M. ve Mishra, G. (2019). *Types of sensor and their applications, advantages, and disadvantages*. Paper presented at the Emerging Technologies in Data Mining and Information Security: Proceedings of IEMIS 2018, Volume 3.
- Parrino, F. ve Palmisano, L. (2020). *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*. elsevier.
- Parveen, R. A., Rakkesh, R. A., Durgalakshmi, D. ve Balakumar, S. (2021). Graphene-Ag₂S hybrid nanostructures: A hybrid gas sensor for room temperature hydrogen sensing application. *Materials Letters*, 303, 130470. doi:ARTN 130470 10.1016/j.matlet.2021.130470
- Pasikhani, J. V., Gilani, N. ve Pirbazari, A. E. (2016). The effect of the anodization voltage on the geometrical characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 8, 7-14.
- Payan, A., Fattahi, M., Jorfi, S., Roozbehani, B. ve Payan, S. (2018). Synthesis and characterization of titanate nanotube/single-walled carbon nanotube (TNT/SWCNT) porous nanocomposite and its photocatalytic activity on 4-chlorophenol degradation under UV and solar irradiation. *Applied Surface Science*, 434, 336-350.
- Pishkar, N., Ghoranneviss, M., Ghorannevis, Z. ve Akbari, H. (2018). Study of the highly ordered TiO₂ nanotubes physical properties prepared with two-step anodization. *Results in Physics*, 9, 1246-1249. doi:10.1016/j.rinp.2018.02.009
- Polavarapu, L., Pérez-Juste, J., Xu, Q.-H. ve Liz-Marzán, L. M. (2014). Optical sensing of biological, chemical and ionic species through aggregation of plasmonic nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(36), 7460-7476. doi:10.1039/c4tc01142b
- Pookmanee, P. ve Phanichphant, S. (2009). Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 10(2), 167-170.

- Potje-Kamloth, K. (2002). Chemical gas sensors based on organic semiconductor polypyrrole. *Critical reviews in analytical chemistry*, 32(2), 121-140.
- Rahman, M. A. (2014). A review on semiconductors including applications and temperature effects in semiconductors. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 7(1), 50-70.
- Rao, C., Vivekchand, S., Biswas, K. ve Govindaraj, A. (2007). Synthesis of inorganic nanomaterials. *Dalton Transactions*(34), 3728-3749. doi:10.1039/b708342d
- Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A. ve Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(12), 377-406. doi:10.1016/j.mser.2013.10.001
- Reich, G. (2005). Near-infrared spectroscopy and imaging: basic principles and pharmaceutical applications. *Advanced drug delivery reviews*, 57(8), 1109-1143.
- Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M., Cab, C., De Coss, R. d. ve Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14), 145605. doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605
- Rouessac, F. ve Rouessac, A. (2022). *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. John Wiley & Sons.
- Saravanan, R., Gupta, V. K., Narayanan, V. ve Stephen, A. (2013). Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *Journal of Molecular Liquids*, 181, 133-141. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.02.023
- Saruhan, B., Lontio Fomekong, R. ve Nahirniak, S. (2021). Influences of semiconductor metal oxide properties on gas sensing characteristics. *Frontiers in Sensors*, 2, 657931.
- Scaccabarozzi, A. D., Basu, A., Aniés, F., Liu, J., Zapata-Arteaga, O., Warren, R. vd. (2021). Doping approaches for organic semiconductors. *Chemical reviews*, 122(4), 4420-4492. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00581
- Sethi, D., Jada, N., Kumar, R., Ramasamy, S., Pandey, S., Das, T. vd. (2014). Synthesis and characterization of titania nanorods from ilmenite for photocatalytic annihilation of E. coli. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 140, 69-78. doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.07.007

- Shannon, R. D. ve Pask, J. A. (1965). Kinetics of the anatase-rutile transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(8), 391-398.
- Sharma, S. ve Madou, M. (2012). A new approach to gas sensing with nanotechnology. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1967), 2448-2473.
- Shiraishi, M. ve Inagaki, M. (2003). X-ray diffraction methods to study crystallite size and lattice constants of carbon materials. In *Carbon Alloys* içinde (161-173): Elsevier.
- Si, Y. ve Guo, Z. (2015). Superhydrophobic nanocoatings: from materials to fabrications and to applications. *Nanoscale*, 7(14), 5922-5946. doi:10.1039/C4NR07554D
- Singla, M., Sharma, D. ve Jaggi, N. (2021). Effect of transition metal (Cu and Pt) doping/co-doping on hydrogen gas sensing capability of graphene: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 16188-16201.
- Soloman, S. (2009). *Sensors handbook*. McGraw-Hill, Inc.
- Spannhake, J., Helwig, A., Schulz, O. ve Müller, G. (2008). Micro-fabrication of gas sensors. In *Solid State Gas Sensing* içinde (1-46): Springer.
- Sreekantan, S., Lockman, Z., Hazan, R., Tasbihi, M., Tong, L. K. ve Mohamed, A. R. (2009). Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1-2), 478-483. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.152
- Stetter, J., Korotcenkov, G., Zeng, X., Tang, Y. ve Liu, Y. (2011). Electrochemical gas sensors: fundamentals, fabrication and parameters. *Chem. sensors Compr. Sens. Technol*, 5(12), 1-89.
- Su, S., Wu, W., Gao, J., Lu, J. ve Fan, C. (2012). Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring. *Journal of Materials Chemistry*, 22(35), 18101-18110. doi:10.1039/c2jm33284a
- Sulka, G. D. (2020). Introduction to anodization of metals. In *Nanostructured Anodic Metal Oxides* içinde (1-34): Elsevier.
- Sulka, G. D., Kapusta-Kołodziej, J., Brzózka, A. ve Jaskuła, M. (2010). Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4359-4367. doi:10.1016/j.electacta.2009.12.053

- Sulka, G. D., Kapusta-Kołodziej, J., Brzózka, A. ve Jaskuła, M. (2013). Anodic growth of TiO₂ nanopore arrays at various temperatures. *Electrochimica Acta*, 104, 526-535. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.121
- Sun, Y.-F., Liu, S.-B., Meng, F.-L., Liu, J.-Y., Jin, Z., Kong, L.-T. vd. (2012). Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*, 12(3), 2610-2631. doi:10.3390/s120302610
- Taylor, R. F. ve Schultz, J. S. (1996). *Handbook of chemical and biological sensors*. CRC Press.
- Tenkyong, T., Mary, J. S. S., Praveen, B., Pugazhendhi, K., Sharmila, D. ve Shyla, J. M. (2018). Structural modulation and band gap optimisation of electrochemically anodised TiO₂ nanotubes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 83, 150-158. doi:10.1016/j.mssp.2018.04.032
- Thamaphat, K., Limsuwan, P. ve Ngotawornchai, B. (2008). Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM. *Agriculture and Natural Resources*, 42(5), 357-361.
- Tomchenko, A. A., Harmer, G. P., Marquis, B. T. ve Allen, J. W. (2003). Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 126-134.
- Tong, Z., Liu, S., Li, X., Mai, L., Zhao, J. ve Li, Y. (2018). Achieving rapid Li-ion insertion kinetics in TiO₂ mesoporous nanotube arrays for bifunctional high-rate energy storage smart windows. *Nanoscale*, 10(7), 3254-3261.
- Umar, A., Alshahrani, A., Algarni, H. ve Kumar, R. (2017). CuO nanosheets as potential scaffolds for gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 250, 24-31. doi:10.1016/j.snb.2017.04.062
- Valeur, B. ve Brochon, J.-C. (2012). *New trends in fluorescence spectroscopy: applications to chemical and life sciences*. Springer Science & Business Media.
- Van Viet, P., Phan, B. T., Mott, D., Maenosono, S., Sang, T. T. ve Thi, C. M. (2018). Silver nanoparticle loaded TiO₂ nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 352, 106-112.
- Veiga, C., Davim, J. P. ve Loureiro, A. (2012). Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32(2), 133-148.

- Vera, M. L., Alterach, M. Á., Rosenberger, M. R., Lamas, D. G., Schvezov, C. E. ve Ares, A. E. (2014). Characterization of TiO₂ nanofilms obtained by sol-gel and anodic oxidation. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 4, 10. doi:Artn 1010.5772/58522
- Vera, M. L., Rosenberger, M. R., Schvezov, C. E. ve Ares, A. E. (2015). Fabrication of TiO₂ crystalline coatings by combining Ti-6Al-4V anodic oxidation and heat treatments. *International Journal of Biomaterials*, 2015.
- Vomiero, A., Bianchi, S., Comini, E., Faglia, G., Ferroni, M., Poli, N. vd. (2007). In₂O₃ nanowires for gas sensors: morphology and sensing characterisation. *Thin Solid Films*, 515(23), 8356-8359. doi:10.1016/j.tsf.2007.03.034
- Vorotilov, K., Orlova, E. ve Petrovsky, V. (1992). Sol-gel TiO₂ films on silicon substrates. *Thin Solid Films*, 207(1-2), 180-184. doi:Doi 10.1016/0040-6090(92)90120-Z
- Vurek, G. (1996). Optical sensors for biomedical applications. *Handbook of chemical and biological sensors*.
- Wadhvani, C., Brindis, M., Kattadiyil, M. T., O'Brien, R. ve Chung, K.-H. (2018). Colorizing titanium-6aluminum-4vanadium alloy using electrochemical anodization: Developing a color chart. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 119(1), 26-28. doi:10.1016/j.prosdent.2017.02.010
- Walker, J., Karnati, P., Akbar, S. A. ve Morris, P. A. (2022). Selectivity mechanisms in resistive-type metal oxide heterostructural gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 355, 131242.
- Wang, B., Gu, Y., Chen, L., Ji, L., Zhu, H. ve Sun, Q. (2022). Gas sensing devices based on two-dimensional materials: A review. *Nanotechnology*, 33(25), 252001.
- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. ve Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10(3), 2088-2106.
- Wang, H., Ma, J., Zhang, J., Feng, Y., Vijjapu, M. T., Yuvaraja, S. vd. (2021). Gas sensing materials roadmap. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33(30), 303001. doi:10.1088/1361-648X/abf477
- Wang, H., Ma, J., Zhang, J., Feng, Y., Vijjapu, M. T., Yuvaraja, S. vd. (2021). Gas sensing materials roadmap. *J Phys Condens Matter*, 33(30), 303001. doi:10.1088/1361-648X/abf477

- Wang, J., Fan, H., Zhang, H., Chen, Q., Liu, Y. ve Ma, W. (2016). Anodizing process of titanium and formation mechanism of anodic TiO₂ nanotubes. *Progress in Chemistry*, 28(2/3), 284. doi:10.7536/Pc150813
- Wang, J. ve Lin, Z. (2009). Anodic formation of ordered TiO₂ nanotube arrays: effects of electrolyte temperature and anodization potential. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(10), 4026-4030. doi:10.1021/jp811201x
- Wang, Q., Huang, J.-Y., Li, H.-Q., Zhao, A. Z.-J., Wang, Y., Zhang, K.-Q. vd. (2017). Recent advances on smart TiO₂ nanotube platforms for sustainable drug delivery applications. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 151-165. doi:10.2147/IJN.S117498
- Wang, X., Meng, Y., Li, G.-D., Zou, Y., Cao, Y. ve Zou, X. (2016). UV-assisted, template-free synthesis of ultrathin nanosheet-assembled hollow indium oxide microstructures for effective gaseous formaldehyde detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 559-567. doi:10.1016/j.snb.2015.10.100
- Warren, B. E. (1990). *X-ray Diffraction*. Courier Corporation.
- Watson, J. ve Ihokura, K. (1999). Gas-sensing materials. *Mrs Bulletin*, 24(6), 14-17.
- Weigl, B. H. ve Wolfbeis, O. S. (1995). New hydrophobic materials for optical carbon dioxide sensors based on ion pairing. *Analytica chimica acta*, 302(2-3), 249-254. doi:Doi 10.1016/0003-2670(94)00473-Y
- Weissbluth, M. (2012). *Atoms and molecules*. Elsevier.
- Welsch, G., Boyer, R. ve Collings, E. (1993). *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM international.
- Wilson, A. D. ve Baietto, M. (2011). Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications. *Sensors*, 11(1), 1105-1176.
- Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G. ve Wlodarski, W. (2009). Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO_x doped TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 517(8), 2775-2780.
- Wolfbeis, O. S., Weis, L. J., Leiner, M. J. ve Ziegler, W. E. (1988). Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide. *Analytical chemistry*, 60(19), 2028-2030. doi:DOI 10.1021/ac00170a009
- Wolski, L., Whitten, J. E., Sobczak, I. ve Ziolek, M. (2017). The effect of the preparation procedure on the morphology, texture and photocatalytic properties of

- ZnO. *Materials Research Bulletin*, 85, 35-46.
doi:10.1016/j.materresbull.2016.08.027
- Wu, Q.-H., Li, J. ve Sun, S.-G. (2010). Nano SnO₂ gas sensors. *Current Nanoscience*, 6(5), 525-538. doi:Doi 10.2174/157341310797574934
- Wusiman, M. ve Taghipour, F. (2022). Methods and mechanisms of gas sensor selectivity. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 47(3), 416-435.
- Xia, B., Huang, H. ve Xie, Y. (1999). Heat treatment on TiO₂ nanoparticles prepared by vapor-phase hydrolysis. *Materials Science and Engineering: B*, 57(2), 150-154. doi:Doi 10.1016/S0921-5107(98)00322-5
- Xie, Z., Adams, S., Blackwood, D. ve Wang, J. (2008). The effects of anodization parameters on titania nanotube arrays and dye sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 19(40), 405701. doi:10.1088/0957-4484/19/40/405701
- Xing, J., Li, Y. H., Jiang, H. B., Wang, Y. ve Yang, H. G. (2014). The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H₂ evolution over platinized TiO₂ photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1237-1242. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.041
- Xu, X., Fang, X., Zhai, T., Zeng, H., Liu, B., Hu, X. vd. (2011). Tube-in-Tube TiO₂ Nanotubes with Porous Walls: Fabrication, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties. *Small*, 7(4), 445-449. doi:10.1002/sml.201001849
- Xue, S., Cao, S., Huang, Z., Yang, D. ve Zhang, G. (2021). Improving gas-sensing performance based on MOS nanomaterials: a review. *Materials*, 14(15), 4263.
- Yacobi, B. (2003). Applications of semiconductors. *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*, 107-134.
- Yamazoe, N. (2005). Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1-2), 2-14.
- Yamazoe, N. ve Shimanoe, K. (2009). New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 100-107.
- Yan, G., Zhang, M., Hou, J. ve Yang, J. (2011). Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N⁺ S co-doped TiO₂ nanotube array films under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1-2), 553-557. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.04.063

- Yang, Y., Wang, X. ve Li, L. (2008). Synthesis and photovoltaic application of high aspect-ratio TiO₂ nanotube arrays by anodization. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3086-3089.
- Yeung, K. ve Lam, Y. (1983). A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO₂ films. *Thin Solid Films*, 109(2), 169-178. doi:10.1016/0040-6090(83)90136-0
- Yildirim, B., Dalmis, R., Ertekin, K., Birlik, I. ve Azem, F. A. (2020). Enhancing optical properties of Lu₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ by cost-effective silica-based photonic crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 10267-10278.
- Yilmaz, O., Dalmis, R., Dikici, T. ve Ebeoglugil, M. F. (2023). Development of structural colored TiO₂ thin films by varied etching solutions. *Materials Research Express*, 10(5), 056401. doi:ARTN 05640110.1088/2053-1591/acd0a3
- Yilmaz, O., Ebeoglugil, F., Aydin, I., Dalmis, R. ve Ertekin, K. (2024). An emission based optical CO₂ sensor fabricated on grating-like TiO₂ substrates using HPTS. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 305, 123502.
- Yılmaz, O., Ebeoglugil, F., Demirci, S. ve Dikici, T. (2022). Influence of electrolyte composition on the microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-11.
- Yilmaz, O., Ebeoglugil, M. F., Dalmis, R. ve Dikici, T. (2023). Effect of anodizing time on the structural color and photocatalytic properties of the TiO₂ films formed by electrochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 167, 107768.
- Yin, Z. F., Wu, L., Yang, H. G. ve Su, Y. H. (2013). Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. *Physical chemistry chemical physics*, 15(14), 4844-4858.
- You, X., Chen, F., Zhang, J. ve Anpo, M. (2005). A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide. *Catalysis Letters*, 102(3), 247-250. doi:10.1007/s10562-005-5863-5
- Youssef, I. B., Sarry, F., Nysten, B., Alexieva, G., Strashilov, V., Kolev, I. vd. (2016). Growth and toxic gas sensing properties of poly (urethaneimide) thin films. *Talanta*, 153, 145-151.

- Yu, J., Xiong, J., Cheng, B. ve Liu, S. (2005). Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60(3-4), 211-221. doi:10.1016/j.apcatb.2005.03.009
- Yuan, Y., Choi, S.-O. ve Kim, J. (2016). Analysis of contact area between water and irregular fibrous surface for prediction of wettability. *RSC advances*, 6(77), 73313-73322. doi:10.1039/c6ra15389e
- Yurddaskal, M., Dikici, T., Yildirim, S., Yurddaskal, M., Toparli, M. ve Celik, E. (2015). Fabrication and characterization of nanostructured anatase TiO₂ films prepared by electrochemical anodization and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 651, 59-71. doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.064
- Zalnezhad, E., Hamouda, A., Faraji, G. ve Shamshirband, S. (2015). TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications. *Ceramics international*, 41(2), 2785-2793.
- Zawadzki, W. (2017). Semirelativity in semiconductors: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(37), 373004.
- Zeng, L., Song, W., Li, M., Jie, X., Zeng, D. ve Xie, C. (2014). Comparative study on the visible light driven photocatalytic activity between substitutional nitrogen doped and interstitial nitrogen doped TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 488, 239-247. doi:10.1016/j.apcata.2014.09.041
- Zhang, G. ve Wu, X. (2004). A novel CO₂ gas analyzer based on IR absorption. *Optics and Lasers in Engineering*, 42(2), 219-231. doi:10.1016/j.optlaseng.2003.08.001
- Zhang, H. ve Banfield, J. F. (2000). Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal of Materials Research*, 15(2), 437-448. doi:Doi 10.1557/Jmr.2000.0067
- Zhang, H., Liu, P., Liu, X., Zhang, S., Yao, X., An, T. vd. (2010). Fabrication of highly ordered TiO₂ nanorod/nanotube adjacent arrays for photoelectrochemical applications. *Langmuir*, 26(13), 11226-11232.
- Zhang, L.-C., Chen, L.-Y. ve Wang, L. (2020). Surface modification of titanium and titanium alloys: technologies, developments, and future interests. *Advanced Engineering Materials*, 22(5), 1901258. doi:ARTN 190125810.1002/adem.201901258

- Zhang, W., Ying, L. ve Fuhui, W. (2002). Properties of TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering. *材料科学与技术*, 18(02), 101.
- Zhang, Y., Gu, J. ve Zhang, M. (2018). *Enhanced photocatalytic activity of wool-ball-like TiO₂ microspheres on carbon fabric and FTO substrates*. Paper presented at the E3S Web of Conferences.
- Zhang, Y., Li, D., Qin, L., Zhao, P., Liu, F., Chuai, X. vd. (2018). Preparation and gas sensing properties of hierarchical leaf-like SnO₂ materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 2944-2951. doi:10.1016/j.snb.2017.09.115
- Zhang, Y., Zeng, W. ve Li, Y. (2019). NO₂ and H₂ sensing properties for urchin-like hexagonal WO₃ based on experimental and first-principle investigations. *Ceramics international*, 45(5), 6043-6050. doi:10.1016/j.ceramint.2018.12.075
- Zhao, L., Mei, S., Chu, P. K., Zhang, Y. ve Wu, Z. (2010). The influence of hierarchical hybrid micro/nano-textured titanium surface with titania nanotubes on osteoblast functions. *Biomaterials*, 31(19), 5072-5082.
- Zhou, F., Yan, C., Sun, Q. ve Komarneni, S. (2019). TiO₂/Sepiolite nanocomposites doped with rare earth ions: Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 25-32. doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.031
- Zhou, W. ve Fu, H. (2018). Defect-mediated electron-hole separation in semiconductor photocatalysis. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(6), 1240-1254. doi:10.1039/c8qi00122g
- Zhu, L. ve Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 267, 242-261.
- Zwinkels, J. (2015). Light, electromagnetic spectrum. *Encyclopedia of Color Science and Technology*, 8071, 1-8.