



Poli(sodyum 4-stiren sülfonat) Kaplı SnO₂ Nanoparçacıklarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Filiz Boran^{1*}, İmren Taşkiran², Sevil Çetinkaya³

¹ Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye (ORCID: 0000-0002-4315-9949)

² Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye (ORCID: 0000-0002-6031-6328)

³ Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye (ORCID: 0000-0001-5421-0474)

(İlk Geliş Tarihi 9 Eylül 2019 ve Kabul Tarihi 27 Ekim 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.617383)

ATIF/REFERENCE: Boran, F., Taşkiran, İ. & Çetinkaya, S. (2019). Poli(sodyum 4-stiren sülfonat) Kaplı SnO₂ Nanoparçacıklarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (17), 412-422.

Öz

Bu çalışmada, poli(etilen glikol)(PEG)-Kalay Oksit/poli(sodyum 4-stiren sülfonat) PEG-SnO₂/PSS nanokompozitleri, 2 saat boyunca dimetil formamid (DMF) varlığında hidrotermal işlemle hazırlandı. Bunun için yüzey aktif madde PEG ile birlikte daha önceden sentezlenmiş olan 16,4 nm büyüklüğündeki SnO₂ nanoparçacıkları kullanıldı. PEG-SnO₂/PSS nanokompoziti, PSS ve PEG-SnO₂ ile birlikte DMF varlığında 0°C reaksiyon sıcaklığında 2 saat sürede sentezlendi. Hazırlanan PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin yapısal ve elementel analizi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılım X-Işınları Spektrometresi (EDS), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi teknikleri ile yapıldı. FTIR ve XRD analizleri SnO₂ nanoparçacıklarının PSS polimer yapısına katıldığını gösterirken, SEM ve EDS analizleri SnO₂ nanoparçacıklarının morfolojik yapısının, PSS ile kompozitleri hazırlandığında PSS polimeri ile kapsülendirilerek nanoyapıdan mikroküre yapıya dönüştüğünü gösterdi. Ayrıca, sonuçlar, PEG-SnO₂ yüzeyinin, güçlü π - π etkileşimleri altında PSS ile % 39,53'lük bir kapsülleme oranı ile kaplandığını gösterdi. Bu örneklerin amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform gibi uçucu organik bileşen (VOC) buharlarına karşı gaz duyarlılıkları, oda sıcaklığında, iki probe tekniği ile elektrometre kullanılarak incelendi. PEG-SnO₂ nanoparçacıklarının etanol gazı için yüksek algılama performansı sergilediği görüldü. Saf olarak kullanılan PSS, VOC gazlarının hepsine karşı yüksek oranda duyarlılık gösterdi. Deney sonuçlarına göre, PSS ile kapsülendirilen PEG-SnO₂ nanokompozitinin gaz sensörü malzemesi olarak kullanım potansiyelinin artırılabilirliği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: PSS, SnO₂, Nanoparçacık, Nanokompozit, Hidrotermal yöntem, VOC.

Synthesis, Characterization and Investigation of Gas Sensing Properties of Poly (sodium 4-styrene sulfonate)-Decorated SnO₂ Nanoparticles

Abstract

In this study, polyethylene glycol (PEG)-Tin Oxide/Poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PEG-SnO₂/PSS) nanocomposites were prepared by hydrothermal method in the presence of dimethyl formamide (DMF) for 2 hours. For this purpose, SnO₂ nanoparticles of 16.4 nm size previously synthesized using PEG as a surfactant were used. The PEG-SnO₂/PSS nanocomposite was synthesized with PSS and

* Sorumlu Yazar: Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye, ORCID: 0000-0002-4315-9949, filizbektas@hitit.edu.tr

PEG-SnO₂ in the presence of DMF at a reaction temperature of 0°C for 2 hours. The morphology and elemental analysis of PEG-SnO₂/PSS nanocomposite were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. FTIR and XRD analyzes showed that SnO₂ nanoparticles were incorporated into the PSS polymer structure, while SEM and EDS analysis showed that the morphological structure of SnO₂ nanoparticles was transformed from nanostructures into microsphere by encapsulating them with PSS polymer. Also, the results showed that the PEG-SnO₂ surface was coated with PSS at an encapsulation rate of 39.53% under strong π - π interactions. Gas sensitivities of these samples against volatile organic compound (VOC) vapors such as ammonia, ethanol, acetone, formaldehyde and chloroform were investigated by two probe techniques using electrometer at room temperature. PEG-SnO₂ nanoparticles showed high detection performance for ethanol gas. The pure PSS illustrated a high level of sensitivity to all VOC gases. According to the experimental results, it can be said that the PEG-SnO₂ nanocomposite encapsulated by PSS can be used as a gas sensor material.

Keywords: PSS, SnO₂, Nanoparticle, Nanocomposite, Hydrothermal method, VOC.

1. Giriş

Günümüzde, nano yapıya sahip malzemeler, fiziksel, mekanik, manyetik ve kimyasal özellikler nedeniyle, malzeme mühendisliğinin çeşitli alanlarında büyük öneme sahiptir (Boran, Çetinkaya, & Şahin, 2017). Bu malzemeler arasından mükemmel alıcı ve dönüştürücü işlevlerine sahip metal oksit yarı iletken (MOS) nanomalzemeleri, düşük maliyetli algılama cihazlarının geliştirilmesinde kullanılmakta ve gaz sensörlerinin performansını arttırmak için gaz algılama malzemeleri olarak da yaygın şekilde araştırılmaktadır (Andre vd., 2018; Boran & Çetinkaya, 2017). Toksik bileşikler olarak uçucu organik bileşikler (VOC), özellikle etanol, aseton, amonyak ve metil benzen, insan sağlığına karşı oldukça zararlı olmalarına rağmen çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadırlar (Boran & Çetinkaya, 2016). Kaynama noktaları düşük olduğu için VOC'ler evlerde, ofislerde ve işyerlerinde kullanılan mobilyalardan, deterjanlardan ve çeşitli eşyalardan ortama kolaylıkla salındıklarından dolayı insan sağlığını tehdit etmektedirler. Bu nedenle, VOC gazlarının tespiti gittikçe önem kazanmaktadır. Kalay oksit (SnO₂), tungsten trioksit (WO₃), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂), indiyum oksit (In₂O₃), demir oksit (Fe₂O₃) vb. birçok MOS'ler, VOC'lerin tespiti için kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Metal oksitler arasında SnO₂, yüksek yüzey alanı, geniş bant aralığı (3,65 eV), dielektrik sabiti, çevre dostu ve kolay sentezleme gibi yüksek hassasiyete sahip olması nedeniyle en önemli malzemelerden biridir (Boran & Çetinkaya, 2016; Lucattini vd., 2018; Weschler, 2009).

Polielektrolitler veya poliyonlar, çok sayıda kovalent olarak bağlı iyonize edilebilir alt birimden oluşan moleküllerdir. Doğada bol miktarda bulunurlar ve biyolojik sistemler için çok önemlidirler. Polielektrolitler çoğunlukla farmasötik, kozmetik ve gıda endüstrisinde, kağıt yapımında, süspansiyonların reolojik özelliklerini düzenlemek için kullanılırlar (Adamczyk, Jachimska, Jasiński, Warszyński, & Wasilewska, 2009). Düşük moleküler ağırlıklı yüzey aktif cisimler haricinde, polimerik modifiye ediciler, özellikle güçlendirilmiş polimer kompozitlerde uygulama için çok önemli olan üstün termal stabilite, toksik olmayan ve mekanik özellikler gibi birçok avantaj sergiler. Polimerik modifiye edici olarak Poli (sodyum 4-stirensülfonat) (PSS), nanomalzemeleri kaplamak, nanomalzemelerin fizyolojik olarak ilgili pH ve iyonik kuvvetteki çözeltilerdeki dispersiyon stabiliteelerini arttırmak ve ayrıca seyreltme etkisine karşı koymak için kullanılmaktadır. Ayrıca PSS, kompoziti oluşturulacak malzemelerin yüzeyi ile çok güçlü bir istifleme etkileşimi oluşturabilen bol miktarda bağlı benzen halkası ile çok yaygın olarak kullanılan toksik olmayan ve suda çözünür güçlü bir destekleyici polielektrolitdir. (Du, Yang, Zhao, Wang, & Zeng, 2016; Li, Feng, Wei, Yang, & Ji, 2012; Mirza & Shamshad, 2019; Tran, Yang, & Jeong, 2016). Bu nedenle, PSS'nin polimerik bir değiştirici olarak sulu çözeltide nanomalzemeleri daha iyi dağıtmak ve stabilize etmek için kullanımı çok uygundur. Bununla birlikte, inorganik nanomalzemelerin ve polimerlerin kombinasyonunun, her malzemenin olumlu özelliklerini birleştirmek için etkili bir yol olduğu da bildirilmiştir (Fenoy vd., 2018)

Literatürde PSS ve kompozitlerinin sensör uygulamaları ile ilgili çok fazla çalışma mevcut değildir. Örneğin, Yu vd. (2014), grafen oksit (GO) ve PSS ile GO-PSS kompozit filmlere dayanan kapasitif tip nem sensörleri üreterek GO-PSS sensörünün GO sensörüne kıyasla gelişmiş nem algılama yanıtları sergilediğini göstermişlerdir (Yu vd., 2014). Shi ve arkadaşları (2014) karbon siyahı (CB) ve PSS kullanarak bilyalı öğütme yöntemiyle CB/PSS nanokompozitleri hazırlamışlardır. PSS ile CB'nin özelliklerini iyileştirdiklerini ve ayrıca nanokompozitlerinin hidrofiliklik ve su içinde kararlı koloidal bir dağılım gösterdiklerini bildirmişlerdir (Shi, Li, Li, & Wu, 2014). Zhang ve arkadaşları (2006) silika-kitosan-PSS kompozit filmlerini biyosensör geliştirilmesinde kullanmışlardır (L. Zhang, Xu, & Dong, 2006). Zhang ve Xu (2014) metilen mavisine karşı üstün adsorbanlar geliştirmek amacıyla karbon nanotüplerin (CNT) adsorpsiyon performansının iyileştirilmesi için PSS'yi kullanmışlardır (Z. Zhang & Xu, 2014). Andre ve arkadaşları (2017), oda sıcaklığında amonyağın hassas ve seçici tespiti için döküm ve in situ polimerizasyon yoluyla PSS ve polianilin ile sırayla kaplanmış bir cam mikrofiber kağıdından oluşan gaz algılama platformu geliştirdiklerini bildirmişlerdir (Andre vd., 2017).

Sonuç olarak, SnO₂/PSS nanokompozitlerinin sentezi ve VOC'lere karşı gaz algılama özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çalışmalar henüz bildirilmemiştir. Bu nedenle, negatif yüklü bir polimer olan PSS'nin içerisine SnO₂ yarı iletken nanoyapıların dahil edilmesi, gaz sensör uygulamaları için ümit verici bir matris olabilir. Bu amaçla, çalışmamızda SnO₂ nanoparçacıklarının PSS ile hidrotermal yöntemle SnO₂/PSS nanokompozitleri sentezlenerek karakterizasyonu yapılmış ve VOC gazlarına karşı gaz algılama özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

DMF ve PSS (MA:70000) Merck firmasından temin edildiği gibi kullanıldı. Daha önceden yüzey aktifleştirici olarak kullanılan PEG (MA: 8000 g/mol) ile sentezlenmiş SnO₂ nanoparçacıkları daha sonra herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

2.2. Hidrotermal Yöntem ile SnO₂ Nanoparçacıklarının Sentezi

10 mmol g SnCl₂.2H₂O 'nun oda sıcaklığında, 100 ml deiyonize su ile çözeltisi hazırlandı. Daha sonra, çözeltiliye 4 ml amonyak çözeltisi (%26) ve 2,5 mL hidrazin ilave edildi. Çözelti 20 dakika karıştırıldıktan sonra, 1 saat süreyle ultrasonik banyoda dağıtıldı ve çözeltiliye 0,5 mmol PEG eklendi. Çözeltinin 30 dakika boyunca tekrar ultrasonik banyoda dağıtılması sağlandıktan sonra 12 saat boyunca 100 °C'de teflon otoklavda (120 mL) hidrotermal işlem gerçekleştirildi. Son olarak, otoklav doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu, numune süzülde ve atık suyun pH değeri 7 olana kadar deiyonize su ve etanol ile yıkandı. Son ürün, 60 °C'de 24 saat kurutuldu ve 2 saat boyunca 500 °C'de kalsine edildi. Sonuç olarak 16,4 nm parçacık boyutunda SnO₂ nanoparçacıkları elde edildi ve daha önce yapısı aydınlatılan SnO₂ nanoparçacıkları (Boran, 2016) PEG-SnO₂/PSS nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanıldı.

2.3. PEG-SnO₂/PSS Nanokompozitlerinin Hidrotermal Yöntemle Sentezi

Daha önce hazırlanan PEG-SnO₂ nanoparçacıkları 30 ml DMF içerisinde dağıtıldı. Daha sonra kütlece %21'lik PSS içeren 10 ml DMF çözeltisi karışıma eklendi. Hazırlanan bu karışım 0 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra süzülerek elde edilen ürün, DMF'yi uzaklaştırmak için, 12 saat boyunca 110 °C'de 5 kez kurutuldu. Elde edilen ürün PEG-SnO₂/PSS nanokompoziti olarak adlandırıldı.

2.4. Karakterizasyon

Sentezlenen örnekler KBr disk metodu ile hazırlanarak Mattson 1000 model FTIR spektrometresi (Fourier transform infrared spektrometre) kullanılarak FTIR spektrumları alınmıştır. KBr disk metodunda peletler, 100 mg KBr tuzu içerisine eklenen 2-3 mg örneğin belli bir süreyle öğütülmesinden sonra yaklaşık 7 tonluk yüklem altında hazırlanmıştır. Sentezlenen örneklerin yüzey morfolojileri ZEISS marka Gemini SEM 500-71-08 Model SEM (Taramalı elektron mikroskobu) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Aynı cihaz kullanılarak numunelere Enerji Dağılım X-Işımları analizi (EDS) yapılmış ve bu analiz ile yapıdaki PSS ve SnO₂ miktarı yüzde cinsinden kalitatif olarak belirlenmiştir. Sentezlenen örneklerin XRD analizleri Rigaku DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresi (35 kW, 15 mA, CuK α , 1,541871 Å) kullanılarak 2°/dk. tarama hızında gerçekleştirilmiştir. XRD analizi, çalışmada hazır olarak kullanılan ve parçacık boyutu TEM analizi ile 16,4 nm olarak belirlenen PEG-SnO₂ nanoparçacıklarının ortalama kristalit tane büyüklüğünün hesaplanmasında kullanılmıştır. Ortalama SnO₂ kristalit boyutu, (110), (101), (211) (200), (220), (310) ve (301) yansıma düzlemlerinin pik (2 θ) yarı yüksekliğindeki tam genişlikleri ve 0.89 K faktörü kullanılarak Scherrer denkleminde hesaplandı:

$$d_{XRD}=0,89\lambda/\beta\cos\theta$$

burada λ : X-ray Dalga boyu (1.541871 Å), β : pik yarı yükseklik tam genişlikleri, θ : Bragg açısıdır (Zamand, Pour, Housaindokht, & Izadyar, 2014).

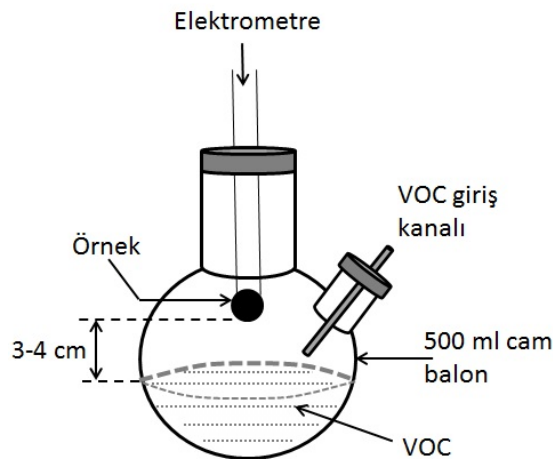
PEG-SnO₂ nanoparçacıklarının PSS ile kapsülleme oranı aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$\% \omega=(\omega_1 \times M_3) / 3M_1 \times 100$$

Burada ω , SnO₂'nin kapsülleme oranıdır, ω_1 kompozitteki Na'un kütle yüzdesidir. M₁, Na'un nispi atom kütesidir, ayrıca M₃, PSS monomerinin molekül ağırlığıdır (Shi vd., 2014).

2.5. VOC Gazlarına Karşı Gaz Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

Doğun VOC buharlarına karşı örneklerin oda sıcaklığındaki duyarlılığı, örneklerin elektriksel dirençleri iki nokta (two probe) tekniği ile Thurlby elektrometre kullanılarak oda sıcaklığında kapalı kaptaki ölçülmesiyle incelendi. Örnekler havanda ezilerek 3 dakika boyunca 7 ton basınç altında pelet oluşturulacak şekilde hazırlanarak VOC yüzeyinden 3-4 cm yükseklikte cam balonun içerisine yerleştirildi ve sensör duyuna bağlandı (Şekil 1). Örnekler uygun zaman aralıklarında doğun VOC buharlarına maruz bırakılarak oda sıcaklığında dirençlerindeki değişimler incelenerek gaz duyarlılıkları belirlendi.



Şekil 1. VOC gaz algılama deney sistemi

Sensör duyarlılıkları aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplandı:

$$%S = \Delta R / \rho_o \times 100$$

$$\Delta R = \rho_o - \rho_b$$

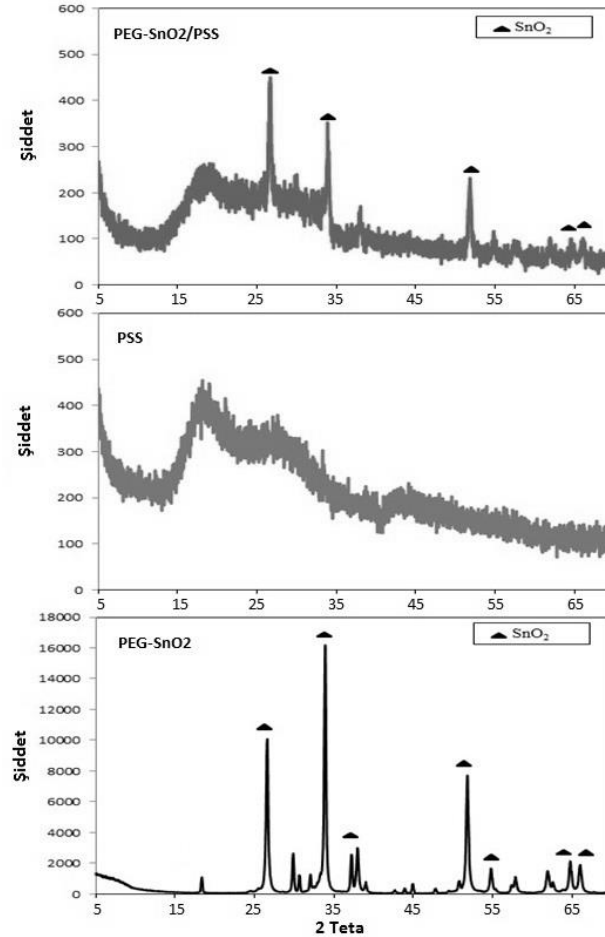
Örnek peletinin havadaki ve VOC buharındaki dirençleri sırasıyla ρ_o ve ρ_b ile gösterilmektedir (Athawale & Kulkarni, 2000; Kondawar, Agrawal, Nimkar, Sharma, & Patil, 2012).

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Hazırlanan PEG-SnO₂/PSS Nanokompozitinin Karakterizasyonu

3.1.1. XRD

PEG kullanılarak sentezlenen SnO₂ örneğinin XRD difraktogramında bütün dağılım pikleri SnO₂'e ait görünmektedir. Ayrıca tepkimeye girmemiş Sn veya SnO gibi safsızlıklardan oluşabilecek yansıma piklerinin görülmemesi örneğin yüksek saflıkta elde edildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, örneklerin yüksek saflıkta olduğunu gösteren SnO₂'in tetragonal kafesinin (110), (101), (211) yansıma düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=26,6^\circ$, $33,9^\circ$ ve $51,9^\circ$ deki 3 piki de Şekil 2'den görülmektedir (Farrukh, Heng, & Adnan, 2010).



Şekil 2. PSS, PEG-SnO₂ ve PEG-SnO₂/PSS'nin XRD difraktogramları.

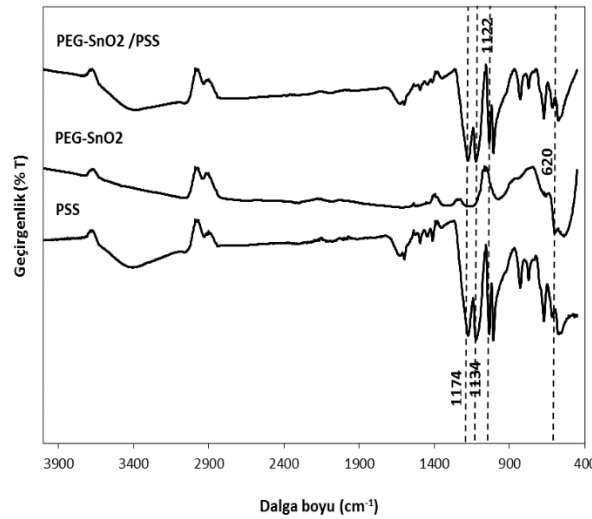
Kristal SnO₂ nanoparçacıklarının açıkça ayırt edilebilen diğer difraksiyon pikleri de sırasıyla (200), (220), (310) ve (301) yansıma düzlemleri ile ilişkilendirilen 2θ : $37,9^\circ$, $54,7^\circ$, $61,9^\circ$ ve $65,9^\circ$ deki pikleri de örneğimizin XRD difraktogramında belirgin bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 2) (Firooz, Mahjoub, & Khodadadi, 2011; Patil, Kajale, Gaikwad, & Jain, 2012; Zhao vd., 2011). Ayrıca, çalışmada parçacık boyutu 16,4 nm olarak belirlenip kullanılan PEG-SnO₂ nanoparçacıklarının ortalama kristalit tane büyüklüğü XRD analiz sonuçlarına göre Tablo 1'de görüldüğü gibi 24,74 nm olarak belirlenmiştir. Kompozitin XRD difraktogramında, hem SnO₂'nin pikleri hem de PSS'nin pikleri, Şekil 2'den açıkça görülebilir. Ayrıca, PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin pik şiddeti, SnO₂ yüzeyi üzerine kaplanan PSS varlığı ile azalmıştır.

Tablo 1. PEG-SnO₂ Nanoparçacıklarının XRD Analiz Sonuçlarından Elde Edilen Parametreleri

(hkl) yansıma düzlemleri	2θ (°)	FWHM (°)	Parçacık boyutu (nm)
(110)	26,6	0,3122	25,88
(101)	33,9	0,2773	29,66
(211)	51,9	0,3527	24,78
(200)	37,9	0,2933	28,28
(220)	54,7	0,3841	23,05
(310)	61,9	0,4787	19,15
(301)	65,9	0,4163	22,36
Ortamala parçacık boyutu (nm):			24,74

3.1.2. FTIR

PSS, PEG-SnO₂ ve PEG-SnO₂/PSS nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 3'de görülmektedir.

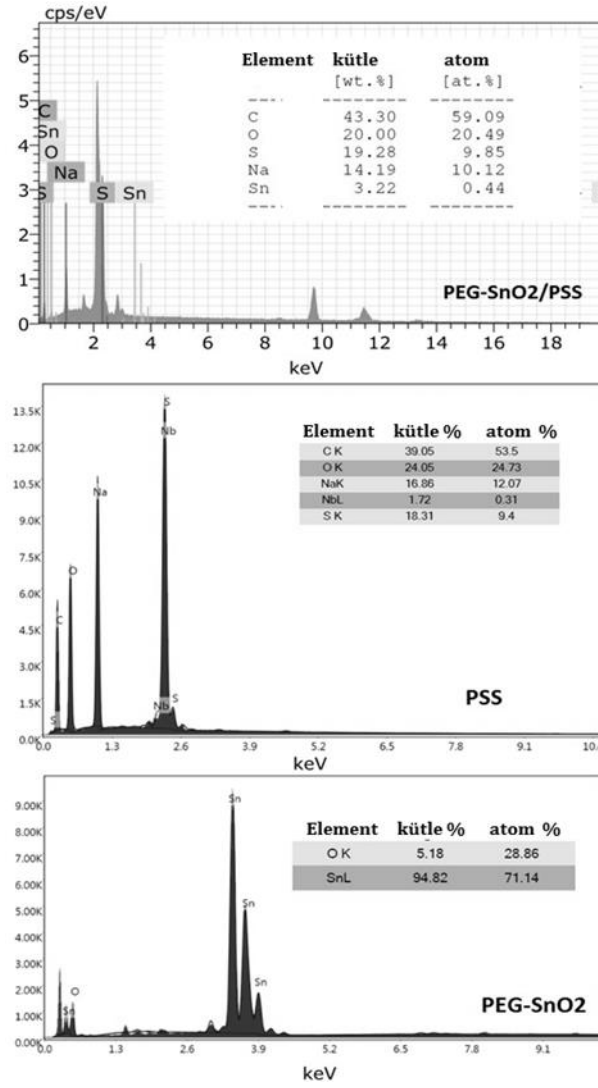


Şekil 3. PSS, PEG-SnO₂ ve PEG-SnO₂/PSS'nin FTIR spektrumları.

3430 cm⁻¹'deki geniş pik örneklerin yüzeyine absorplanan su molekülleri veya hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerinden dolayıdır (Adnan, Razana, Rahman, & Farrukh, 2010). PEG-SnO₂/PSS spektrumunda kaydedilen 1174, 1122 ve 1134 cm⁻¹'deki yeni absorpsiyon bantları, PSS'nin karakteristik absorpsiyon bantlarıdır. 620 cm⁻¹'deki bant, O-Sn-O fonksiyonel grubunun karakteristik bandına aittir (Farrukh vd., 2010).

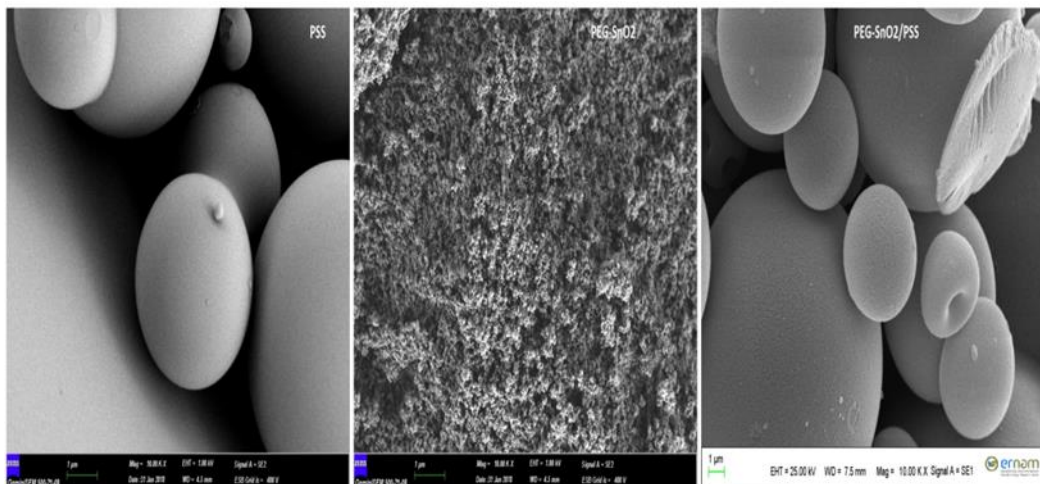
3.1.2. SEM

Şekil 4'de görülen PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin kimyasal bileşimi SEM-EDS tekniği ile incelendi. SnO₂ nanoparçacıklarından Sn ve O piki ve PSS'den gelen C ve S pikleri Şekil 4'de kompozitin yapısında açıkça görülmektedir (Guo & Li, 2016). Bu sonuçlar, PEG-SnO₂/PSS nanokompozitlerinin bileşiminin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Nanokompozitin EDS sonuçları SnO₂ yüzeyinin, % 39,53'lük bir kapsülleme oranı ile güçlü π-π etkileşimleri altında PSS ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4. PSS, PEG-SnO₂ ve PEG-SnO₂/PSS'nin EDS spektrumları.

Şekil 5'de görülen PSS, PEG-SnO₂ nanoparçacıkları ve PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin morfolojisi SEM tekniği ile incelendi. SEM görüntüleri PSS'nin küresel makro tanecik gösterdiği, PEG-SnO₂ nanoparçacıklarının bu taneciklerle kaplandığı ve PEG-SnO₂/PSS kompozitinde PSS morfolojisinin hakim olduğu şekilden anlaşılmaktadır. Ayrıca, SnO₂ nanoparçacıklarının morfolojik yapısının, PSS ile kompozitleri hazırlandığında PSS polimeri ile kaplanarak nanoyapıdan mikroküre yapılaraya dönüştüğü açıkça görülmektedir.



Şekil 5. PSS, PEG-SnO₂ ve PEG-SnO₂/PSS'nin SEM görüntüleri.

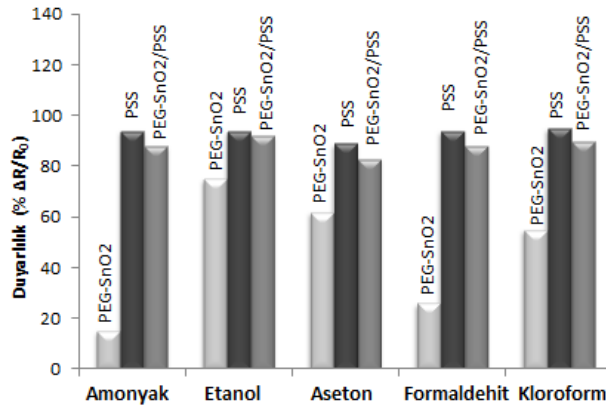
3.2. Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı VOC gazlarına karşı, PEG kullanılarak sentezlenen SnO₂ nanoparçacıklarının, PSS ve PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi doygun VOC buharlarına maruz bırakıldıklarında gösterdikleri duyarlılıkları karşılaştırılarak yapıldı. Bu amaçla amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform çözücüler seçilmiştir. Tablo 2'den de görüldüğü gibi en yüksek duyarlılığın etanol gazı varlığında olduğu gözlemlendi ve bu gaz seçilerek duyarlılığın tekrarlanabilirliği incelendi (Şekil 6).

Tablo 2. PEG-SnO₂ Nanoparçacıklarının, PSS ve PEG-SnO₂/PSS Nanokompozitinin Çeşitli Doymun VOC Buharlarına Karşı Oda Sıcaklığındaki Duyarlılıkları

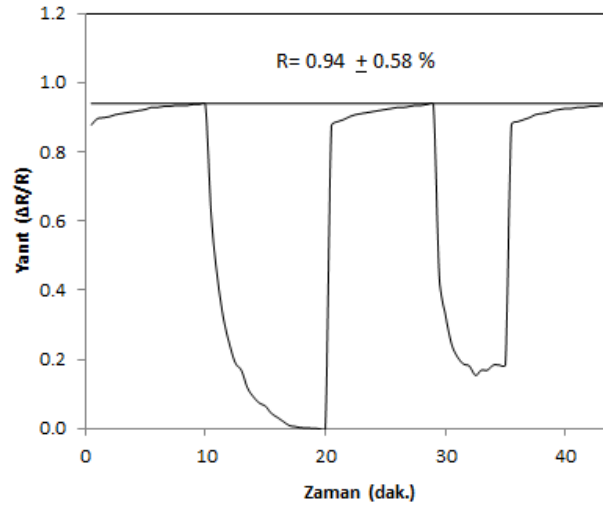
VOC buharları	Örnekler ($\Delta R/R$)*100		
	PEG-SnO ₂ (%)	PSS (%)	PEG-SnO ₂ /PSS (%)
Amonyak	15	94	88
Etanol	75	94	92
Aseton	62	89	83
Formaldehit	26	94	88
Kloroform	55	95	90

Diğer gazlarla karşılaştırıldığında etanol buharına karşı PEG-SnO₂ örneği %75 oranında en yüksek buhar algılamasına sahiptir. PSS örneği ise bütün gazlara karşı yüksek gaz algılama özelliğine sahiptir. PSS ile SnO₂ nanoparçacıkları kapsülendiği zaman PSS'nin SnO₂ nanoparçacıklarının düşük olarak sergilediği gaz algılama özelliklerini iyileştirdiği Şekil 6'dan açıkça görülebilmektedir. PEG-SnO₂/PSS nanokompoziti ise en yüksek etanol buharına karşı % 92'lik duyarlılık göstermektedir.

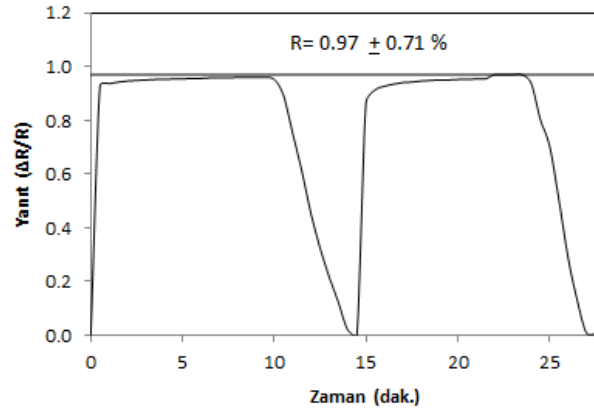


Şekil 6. PEG-SnO₂ nanoparçacıklarının, PSS ve PEG-SnO₂/PSS Nanokompozitinin çeşitli doymun VOC buharlarına karşı oda sıcaklığındaki duyarlılıkları.

Etanol buharına karşı PSS ve PEG-SnO₂/PSS nanokompoziti en yüksek duyarlılığa sahip olduğu gözlemlendikten sonra, aynı örneğin doygun alkol buharı-hava döngüsünde duyarlılığının tekrarlanabilirliği incelendi. Bu amaçla etanol buharı ile doyurulan örnek, havaya açıldıktan sonra dengeye gelinceye kadar beklendi ve tekrar etanol buharına maruz bırakıldı. Bu işlem ard arda tekrarlanarak örneğin kaç kez tepki verebildiği gözlemlendi. PSS ve PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin sırasıyla üç ve iki döngü verdiği görüldü (Şekil 7 ve 8). PSS ve PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin etanol buharı için sırasıyla $0,94 \pm 0,58\%$ ve $0,97 \pm 0,71\%$ değerleriyle iyi derecede tepki kararlılığına (response stability) sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 7. Doygun etanol buharına karşı PSS'nin oda sıcaklığında gaz duyarlılığının tekrarlanabilirliği.



Şekil 8. Doygun etanol buharına karşı PEG-SnO₂/PSS nanokompozitinin oda sıcaklığında gaz duyarlılığının tekrarlanabilirliği.

Literatürde, VOC gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için SnO₂/PSS nanokompozitleri ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Ancak, SnO₂ nanomalzemeleri ile çeşitli organik-inorganik nanokompozitlerin (OIN), polimer nanokompozitlerin (PN) ve polimerlerin (P) gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Athawale ve Kulkarni (2000), polianilin (PAni) türevleri olan poli o-toluidin (Po-Tol) , poli o-anisidin (Po-Anis) , poli N-metil anilin (PNMA) , poli N-etil anilin (PNEA), poli 2,3 dimetil anilin (P2,3-DMA), poli 2,5 dimetil anilin (P2,5-DMA) ve poli difenil amin (PDPA) polimerlerinin oda sıcaklığındaki çeşitli VOC buharlarına karşı gaz duyarlılıklarını incelemişlerdir. Çeşitli polimerlerin yanı sıra, Kondowar ve arkadaşları (2012) PAni ile önceden sentezlenmiş SnO₂ (PANI/SnO₂(A)) ve anilinin polimerizasyonu boyunca kalay klorür kullanarak (PANI/SNO₂(B)) hazırladıkları nanokompozitlerin oda sıcaklığındaki çeşitli VOC buharlarına karşı gaz duyarlılıklarını incelemişlerdir. Deshpande ve arkadaşları (2009) da PAni ile SnO₂ nanokompozitleri (PANI/SnO₂) sentezleyerek amonyak gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Tung ve arkadaşları (2014), poli(3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT) ve poli(iyoik sıvı) (PIL) ile manyetik nanopartikül-kaplı indirgenmiş grafen oksit gaz sensör malzemesi (Fe₃O₄-IGO/PIL) sentezlemişlerdir. Castro ve arkadaşları (2011), poli(laktik asit) (PLA) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) gibi farklı polimer matrisi ile CNT miktarını optimize ederek hiyerarşik olarak yapılandırılmış iletken polimer nanokompozitlerden (CPC) oluşan (PMMA-%1CNT ve PLA-%1CNT) elektronik burun (e-burun) tasarlamışlardır. Literatürde bildirilen bu çalışmaların VOC duyarlılık sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. PSS ile SnO₂ nanoparçacıklarının kapsülmesi ile diğer çalışmalarda kullanılan malzemelere göre doygun VOC buharına karşı gaz algılama özelliklerinin iyileştirildiği açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara göre PSS kullanımı ile diğer birçok malzemenin gaz sensör özelliklerinin iyileştirilebileceği ve PSS'in gaz sensör malzemesi olarak kullanılabilmesi öngörülmüştür.

Tablo 3. Bu çalışmada bildirilen VOC duyarlılığının literatürdeki çeşitli yarı iletkenler için bildirilenlerle karşılaştırılması

Algılama malzemesi	Morfoloji	Çalışma sıcaklığı	Duyarlılık	Tarama derişimi	VOC buharları	Tekrarlanabilirlik	Kaynak
			(ΔR/R)×100			(döngü sayısı)	
PAni	P	oda sıcaklığı	74,66	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)

<i>Po-Tol</i>	P	oda sıcaklığı	60	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)
<i>Po-Anis</i>	P	oda sıcaklığı	57	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)
<i>PNMA</i>	P	oda sıcaklığı	40	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)
<i>PNEA</i>	P	oda sıcaklığı	48,97	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)
<i>P2,3-DMA</i>	P	oda sıcaklığı	61,53	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)
<i>P2,5-DMA</i>	P	oda sıcaklığı	76,25	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)
<i>PDPA</i>	P	oda sıcaklığı	54,45	doygun buhar	etanol	-	(Athawale & Kulkarni, 2000)
<i>PANI/SnO₂(A)</i>	PN	oda sıcaklığı	91,7	15%	amonyak	-	(Kondawar vd., 2012)
<i>PANI/SnO₂(B)</i>	PN	oda sıcaklığı	15,6	15%	amonyak	-	(Kondawar vd., 2012)
<i>PANI/SnO₂</i>	PN	oda sıcaklığı	16	300 ppm	amonyak	3	(Deshpande vd., 2009)
<i>Fe₃O₄-IGO/PIL</i>	OIN	oda sıcaklığı	80	doygun buhar	kloroform	-	(Tung vd., 2014)
<i>Fe₃O₄-IGO/PIL</i>	OIN	oda sıcaklığı	55	doygun buhar	etanol	-	(Tung vd., 2014)
<i>Fe₃O₄-IGO/PIL</i>	OIN	oda sıcaklığı	15	doygun buhar	aseton	-	(Tung vd., 2014)
<i>PMMA-%1CNT</i>	PN	oda sıcaklığı	12	doygun buhar	etanol	-	(Castro vd., 2011)
<i>PLA-%1CNT</i>	PN	oda sıcaklığı	67	doygun buhar	etanol	-	(Castro vd., 2011)
<i>PEG-SnO₂/PSS</i>	PN	oda sıcaklığı	92	doygun buhar	etanol	2	Bu çalışma
<i>PEG-SnO₂/PSS</i>	PN	oda sıcaklığı	90	doygun buhar	kloroform	-	Bu çalışma
<i>PEG-SnO₂/PSS</i>	PN	oda sıcaklığı	88	doygun buhar	amonyak	-	Bu çalışma
<i>PEG-SnO₂/PSS</i>	PN	oda sıcaklığı	83	doygun buhar	aseton	-	Bu çalışma

4. Sonuç

PEG-SnO₂/PSS nanokompoziti daha önce sentezlenen, 24,74 nm boyutundaki SnO₂ nanoparçacıkları kullanılarak başarılı bir şekilde hazırlandı. FTIR ve XRD analizleri SnO₂ nanoparçacıklarının PSS polimer yapısına katıldığını göstermektedir. Morfolojik analizler, SnO₂ nanoparçacıklarının morfolojik yapısının, PSS ile kompozitleri hazırlandığında PSS polimeri ile kaplanarak nanoyapıdan mikroküre yapılara dönüştüğünü göstermektedir. EDS sonuçlarından hesaplanan değerler, SnO₂ yüzeyinin, güçlü π - π etkileşimleri altında PSS ile % 39,53'lük bir kapsülleme oranı ile kaplandığını göstermiştir.

Bu örneklerin uçucu organik bileşen (VOC) buharlarına (amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform) karşı oda sıcaklığındaki gaz duyarlılıklarının incelenmesi sonucu PEG-SnO₂ nanoparçacıklarının %75 oranında etanol gazı için yüksek algılama performansı sergilediği görüldü. Hazırlanan örnekler içerisinde PSS'nin amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform gazlarının hepsine karşı sırasıyla %94, 94, 89, 94 ve 95 oranlarında yüksek duyarlılık gösterdiği ve bu oranlar sırasıyla SnO₂ nanoparçacıklarında % 15, 75, 62, 26 ve 55 iken PSS ile kapsüllemesiyle elde edilen kompozitte sırasıyla % 88, 92, 83, 88 ve 90 oranlarına yükseltilmiştir. PSS ile SnO₂ nanoparçacıklarının kapsüllemesi, PSS'nin SnO₂ nanoparçacıklarının düşük olarak sergilediği gaz algılama özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Bu sonuçlara göre PSS ile metal oksitlerin gaz sensör malzemesi olarak kullanım potansiyelinin artırılabilir. Bu sonuçlara göre PSS ile metal oksitlerin gaz sensör malzemesi olarak kullanım potansiyelinin artırılabilir.

5. Teşekkür

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-616 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

- Adamczyk, Z., Jachimska, B., Jasiński, T., Warszyński, P., & Wasilewska, M. (2009). Structure of poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) in electrolyte solutions: Theoretical modeling and measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 343(1–3), 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.035>
- Adnan, R., Razana, N. A., Rahman, I. A., & Farrukh, M. A. (2010). Synthesis and characterization of high surface area tin oxide nanoparticles via the sol-gel method as a catalyst for the hydrogenation of styrene. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57(2), 222–229. <https://doi.org/10.1002/jccs.201000034>
- Andre, R. S., Chen, J., Kwak, D., Correa, D. S., Mattoso, L. H. C., & Lei, Y. (2017). A flexible and disposable poly(sodium 4-styrenesulfonate)/polyaniline coated glass microfiber paper for sensitive and selective detection of ammonia at room temperature. *Synthetic Metals*, 233(July), 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.08.005>
- Andre, R. S., Pereira, J. C., Mercante, L. A., Locilento, D., Mattoso, L. H. C., & Correa, D. S. (2018). ZnO-Co3O4 heterostructure electrospun nanofibers modified with poly(sodium 4-styrenesulfonate): Evaluation of humidity sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 1022–1029. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.132>
- Athawale, A. A., & Kulkarni, M. V. (2000). Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 67(1), 173–177. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00394-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00394-4)
- Boran, F. (2016). *Grafen- İnorganik Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Gaz Sensör Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora tezi), Cumhuriyet Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Boran, F., & Çetinkaya, S. (2016). Influence of Reaction Time on the Size of SnO 2 Nanospheres and Its Sensing Properties to VOC Gases. *International Journal of Biological and Medical Science*, 1(2), 1–4. Retrieved from <http://iakkurt.dergipark.gov.tr/ijbimes>
- Boran, F., & Çetinkaya, S. (2017). Synthesis, characterization and sensing behavior of WO3 nanocrystalline powder for toluene vapor. *Acta Physica Polonica A*, 132(3). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.572>
- Boran, F., Çetinkaya, S., & Şahin, M. (2017). Effect of surfactant types on the size of tin oxide nanoparticles. *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 546–548. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.546>
- Castro, M., Kumar, B., Feller, J. F., Haddi, Z., Amari, A., & Bouchikhi, B. (2011). Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 159(1), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.073>
- Deshpande, N. G., Gudage, Y. G., Sharma, R., Vyas, J. C., Kim, J. B., & Lee, Y. P. (2009). Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 138(1), 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.012>
- Du, A. K., Yang, K. L., Zhao, T. H., Wang, M., & Zeng, J. B. (2016). Poly(sodium 4-styrenesulfonate) wrapped carbon nanotube with low percolation threshold in poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites. *Polymer Testing*, 51, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.02.008>
- Farrukh, M. A., Heng, B. T., & Adnan, R. (2010). Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO2 nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods. *Turkish Journal of Chemistry*, 34(4), 537–550. <https://doi.org/10.3906/kim-1001-466>
- Fenoy, G. E., Schueren, Benoit Van der Scotto, J., Boulmedais, F., Ceolin, M. R., Bégin-Colin, S., Bégin, D., & Marmisollé, Waldemar A. Azzaroni, O. (2018). Layer-by-layer assembly of iron oxide-decorated few-layer graphene/PANI:PSS composite films for high performance supercapacitors operating in neutral aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*, 283, 1178–1187. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.085>
- Firooz, A. A., Mahjoub, A. R., & Khodadadi, A. A. (2011). Hydrothermal synthesis of ZnO/SnO2 nanoparticles with high photocatalytic activity. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 76(4), 138–140.
- Guo, Q., & Li, M. (2016). Electrodeposition of poly(sodium 4-styrenesulfonate)-silver nanocomposites for electrochemical detection of H2O2. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(9), 7705–7713. <https://doi.org/10.20964/2016.09.14>
- Kondawar, S. B., Agrawal, S. P., Nimkar, S. H., Sharma, H. J., & Patil, P. T. (2012). Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor. *Advanced Materials Letters*, 3(5), 393–398. <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.6361>
- Li, L., Ferng, L., Wei, Y., Yang, C., & Ji, H. F. (2012). Effects of acidity on the size of polyaniline-poly(sodium 4-styrenesulfonate) composite particles and the stability of corresponding colloids in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381(1), 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.004>
- Lucattini, L., Poma, G., Covaci, A., de Boer, J., Lamoree, M. H., & Leonards, P. E. G. (2018). A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust. *Chemosphere*, 201, 466–482. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.161>
- Mirza, A. Z., & Shamshad, H. (2019). Fabrication and characterization of doxorubicin functionalized PSS coated gold nanorod. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(1), 146–150. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.08.009>
- Patil, G. E., Kajale, D. D., Gaikwad, V. B., & Jain, G. H. (2012). Preparation and characterization of SnO2 nanoparticles by hydrothermal route. *International Nano Letters*, 2(1), 2–6. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-17>
- Shi, P. W., Li, Q. Y., Li, Y. C., & Wu, C. F. (2014). Preparation and characterization of poly(sodium 4-styrenesulfonate)-decorated hydrophilic carbon black by one-step in situ ball milling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.060>

- Tran, M. H., Yang, C. S., & Jeong, H. K. (2016). Fast and economical reduction of poly (sodium 4-styrene sulfonate) graphite oxide film by plasma. *Electrochimica Acta*, 196, 769–774. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.004>
- Tung, T. T., Castro, M., Pillin, I., Kim, T. Y., Suh, K. S., & Feller, J. F. (2014). Graphene-Fe₃O₄/PIL-PEDOT for the design of sensitive and stable quantum chemo-resistive VOC sensors. *Carbon*, 74, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.03.009>
- Weschler, C. J. (2009). Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment*, 43(1), 153–169. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.044>
- Yu, H. W., Kim, H. K., Kim, T., Bae, K. M., Seo, S. M., Kim, J. M., ... Kim, Y. H. (2014). Self-powered humidity sensor based on graphene oxide composite film intercalated by poly(sodium 4-styrenesulfonate). *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(11), 8320–8326. <https://doi.org/10.1021/am501151v>
- Zamand, N., Pour, A. N., Housaindokht, M. R., & Izadyar, M. (2014). Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles using reverse microemulsion method. *Solid State Sciences*, 33, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.005>
- Zhang, L., Xu, Z., & Dong, S. (2006). Electrogenenerated chemiluminescence biosensor based on Ru(bpy)₃²⁺ and dehydrogenase immobilized in sol-gel/chitosan/poly(sodium 4-styrene sulfonate) composite material. *Analytica Chimica Acta*, 575(1), 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.05.069>
- Zhang, Z., & Xu, X. (2014). Wrapping carbon nanotubes with poly (sodium 4-styrenesulfonate) for enhanced adsorption of methylene blue and its mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 256, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.020>
- Zhao, B., Zhang, G., Song, J., Jiang, Y., Zhuang, H., Liu, P., & Fang, T. (2011). Bivalent tin ion assisted reduction for preparing graphene/SnO₂ composite with good cyclic performance and lithium storage capacity. *Electrochimica Acta*, 56(21), 7340–7346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.037>