

# Grafen Oksit/Altın/Polianilin Nanokompozitlerinin Eş Zamanlı Çöktürme/Polimerizasyon Yöntemleriyle Sentezi ve Fototermal Performansı

Furkan SOYSAL<sup>1\*</sup>, Zafer ÇIPLAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.

<sup>2</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas.

Sorumlu yazar e-posta\*: fsoysal@aybu.edu.tr

zaferciplak@cumhuriyet.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2558-2014>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2449-5274>

Geliş Tarihi: 17.02.2023

Kabul Tarihi: 18.09.2023

## Öz

### Anahtar kelimeler

Grafen oksit; Altın nanoparçacıkları; Polianilin; Fototermal

Bu çalışmada, grafen oksit (GO) üzerinde tek basamakta altın tuzunun (HAuCl<sub>4</sub>) indirgenmesi ve anilin monomerinin polimerize edilmesiyle GO/Au/Polianilin (PANI) nanokompozitleri farklı bileşimlerde sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve 808 nm dalgaboyuna sahip bir lazer ile fototermal özellikleri incelenmiştir. 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer gücü yoğunluğunda 0.1 mg/mL derişime sahip nanokompozit dispersiyonları arasında 10 dakikalık ısıtma işlemi sonucunda ulaşılan en yüksek sıcaklık GO1-Au-PANI4 nanokompozitinde 62.6 °C, en yüksek fototermal dönüşüm verimi ise 0.384 olmuştur. Bu nanokompozit üzerinde tekrarlı ısıtma soğutma deneyleri gerçekleştirilmiş ve ulaşılan en yüksek sıcaklıkta kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. GO/Au/PANI nanokompozitinin tek basamaklı kolay sentez yöntemi ve yüksek fototermal performansı ile umut verici bir fotoajan olduğu tespit edilmiştir.

## Synthesis and Photothermal Performance of Graphene Oxide/Gold/Polyaniline Nanocomposites via Simultaneous Precipitation/Polymerization Methods

### Abstract

### Keywords

Graphene oxide; Gold nanoparticles; Polyaniline; Photothermal

In this study, GO/Au/Polyaniline (PANI) nanocomposites were synthesized by a single step via reduction of gold salt (HAuCl<sub>4</sub>) on graphene oxide (GO) and polymerization of aniline monomer. Nanocomposites prepared with different compositions were characterized and their photothermal properties were investigated using a laser having a wavelength of 808 nm. Among the nanocomposite dispersions with 0.1 mg/mL concentration, the highest temperature achieved with 10 minutes of heating at a laser power density of 1.5 W/cm<sup>2</sup> was 62.6 °C, and the highest photothermal conversion efficiency was 0.384 in GO1-Au-PANI4 nanocomposite. Repeated heating and cooling experiments were carried out on this nanocomposite and no significant change was observed on the maximum temperature. GO/Au/PANI nanocomposite is found to be a promising photoagent with its easy one-step synthesis method and high photothermal performance.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Son yıllarda dikkat çeken alternatif bir kanser terapi yöntemi olan fototermal terapi, yakın kızılötesi (NIR) (650-950 nm dalgaboyu aralığında) bölgesi ışınlarını absorplayarak ısınan ve yüksek sıcaklık yardımıyla hipertermi mekanizmasıyla tümör hücrelerini yok eden fotoajanlara dayanmaktadır (Zhou vd., 2013; Jaque vd., 2014). Fotoajanların suda iyi dağılımları

ve görece yüksek sıcaklıklara kararlı olarak ısınabilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla, altın başta olmak üzere metal nanoparçacıklar, polimerler ve grafen temelli nanokompozitler incelenmektedir (Jain vd., 2007; Zhou vd., 2013; Jaque vd., 2014).

Wang vd. (2013), Au nanokafes yapısındaki nanoparçacıklardan hazırladıkları dispersiyonu 0.8

W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda 7.5 dakikada 50°C sıcaklığa ısıtmışlardır (Wang vd. 2013). Huang vd. (2013), poli(etilen glikol)-b-poli(ε-kaprolakton)/Au nanoparçacık dispersiyonlarının fototermal özelliklerini incelemişlerdir. 1 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda 5 dakikalık ısıtma periyodu sonunda 40.7°C sıcaklık artışı elde etmişlerdir (Huang vd., 2013). Zhou vd. (2013), 1 mg/mL derişimde F-127 ile fonksiyonelleştirdikleri nano PANI yapıları ile 0.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda 5 dakika ısıtma sonunda 48.2°C sıcaklığa ulaşmışlar ve fototermal dönüşüm verimini 0.485 olarak hesaplamışlardır (Zhou vd., 2013). Wang vd. (2022) Au nanoyıldız/PANI nanokompoziti ile 0.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda 5 dakikalık ısıtma ile 38.9°C sıcaklık artışı elde etmişlerdir (Wang vd., 2022).

Grafen oksit (GO) yüksek yüzey alanına ve mekanik dayanıma sahip iki boyutlu bir malzemedir (Bedeloğlu ve Taş 2016, Gorduk 2021). Fototermal uygulamalarda GO yapılarının fotoajan olarak tek başına kullanılması düşük enerji dönüşümü açısından uygun görülmemektedir (de Melo-Diogo vd., 2018). Robinson vd. (2011), polietilen glikol ile fonksiyonelleştirdikleri GO nanoyapısının yüksek derişimli dispersiyonunu (20 mg/mL) 0.6 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda 8 dakikada 36°C'un altında bir sıcaklığa ısıtabilmişlerdir (Robinson vd., 2011). GO, metal nanoparçacıkların stabilize edilebileceği yüksek yüzey alanına sahip destek malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Altın, gümüş ve bakır gibi metal nanoparçacıklar karbon temelli desteklerin fototermal dönüşümlerini de arttırmaktadır (Chen vd., 2016; Ji vd., 2022). Metal nanoparçacıkların dokuyla doğrudan teması sitotoksisite açısından sorunlara yol açabileceğinden, polimerik biyoajanlar ile kaplanmaları çözüm olarak görülmektedir (Yslas vd., 2015). Bu amaçla kullanılan polianilin (PANI), yüksek NIR absorpsiyonuna sahip olan, düşük maliyetli ve çok yönlü bir polimerdir (Neelgund vd., 2016).

Bu çalışmada, GO/Au/PANI üçlü nanokompoziti farklı bileşimlerde sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve fototermal özellikleri incelenmiştir. GO yüzeyine Au nanoparçacıkları indirgeme ile çöktürülmüş ve eşanlı olarak anilin polimerizasyonu

gerçekleştirilmiştir. Tek basamakta sentezlenebilen nanokompozitler NIR lazer ile ışımaya tabi tutulmuş ve fototermal dönüşüm verimleri hesaplanmıştır. En yüksek fototermal verime sahip örnek üzerinde tekrarlı ısıtma soğutma deneyleri gerçekleştirilerek fototermal kararlılığı gösterilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Materyal

Grafit oksit, Grafen Kimya Sanayi (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Kloroaurik asit (HAuCl<sub>4</sub>) (≥ %99.5), anilin (≥ %99.5), dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) (%70 izopropanolde) ve p-fenilendiamin (FDA) (≥ %99.0) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deiyonize su (direnci ≥18 MΩ.cm) Young Lin aquaMAX (Güney Kore) cihazından elde edilmiştir.

### 2.2 GO/Au/PANI Nanokompozitlerinin Sentezi

0.1 M DBSA çözeltisine 5 mg/mL derişimde olacak şekilde grafit oksit eklenmiş ve 1 saat boyunca ultrasonik banyoda tutularak grafit oksit tabakalarının ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen GO dispersiyonuna 20 mM HAuCl<sub>4</sub> ve 0.1 M DBSA derişimindeki çözelti eklenerek 60 dakika karıştırılmıştır. 0.1 M DBSA derişiminde ayrı bir çözeltiye anilin monomeri eklenmiş ve bu çözelti GO ve HAuCl<sub>4</sub> içeren dispersiyona damla damla eklenerek 48 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve polimerizasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışıma etanol eklenerek GO/Au/PANI nanokompoziti çöktürülmüş, etanol ve su ile defalarca yıkanmış ve vakum etüvünde 60°C'ta kurutulmuştur. Farklı HAuCl<sub>4</sub> ve anilin bileşimleri ile hazırlanan nanokompozitler Çizelge 1'de sunulmuştur.

**Çizelge 1.** Farklı HAuCl<sub>4</sub> ve anilin bileşimleri ile hazırlanan nanokompozitler.

Nanokompozit	mg grafen oksit /mg anilin	mol HAuCl <sub>4</sub> /mol anilin
GO1/Au/PANI4	1/4	1/4
GO2.5/Au/PANI2.5	1/1	1/2.5
GO4/Au/PANI1	4/1	1/1

### 2.3 Karakterizasyon

Nanokompozitlerin karakterizasyonu Ultraviyole-Görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometresi (Shimadzu 1601, Japonya), Fourier-dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrofotometresi (Shimadzu 8400-S, Japonya), X-Işını difraktometresi (XRD) (Rigaku MiniFlex, Japonya) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) (FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin, ABD) ile yapılmıştır.

### 2.4 Fototermal Ölçümler

Nanokompozitlerin fototermal performanslarının belirlenmesi için 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişiminde sulu dispersiyonları hazırlanmış ve mikrosantrifüj tüplerine 1.0 mL hacimde alınarak 808 nm dalgaboyuna sahip bir NIR lazer (Grande G41, ABD) ile 1.0, 1.5 ve 2.0 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluklarında ışımaya tabi tutulmuşlardır. Dispersiyon sıcaklıkları, bir termal kamera (FLIR E50, ABD) ile zamana karşı kaydedilmiştir. Zaman sabiti yöntemi kullanılarak fototermal dönüşüm verimi ( $\eta$ ) Denklem (1) ile hesaplanmıştır (Tan vd., 2016):

$$\eta = \frac{hA(T_{maks}-T_c)-Q_{su}}{I(1-10^{-\lambda})} \quad (1)$$

Burada  $h$  ısı aktarım katsayısı,  $A$  ısı aktarımına dik alan,  $T_{maks}$  dispersiyonun en yüksek sıcaklığı,  $T_c$  ortam sıcaklığı,  $Q_{su}$  suyun aldığı ısı,  $I$  lazer gücü ve  $\lambda$  dispersiyonun 808 nm'deki absorpsiyon değeridir. Fototermal dönüşüm veriminin hesaplanması için dispersiyonlar 10 dakika boyunca lazerle ısıtılmış daha sonra lazer kapatılarak soğuma evresinde zaman karşı sıcaklık değerleri kaydedilmiştir.  $hA$  değerinin bulunması için boyutsuz sıcaklık  $\theta$ , Denklem (2) ile tanımlanmıştır:

$$\theta = \frac{T-T_c}{T_{maks}-T_c} \quad (2)$$

Soğuma evresi verileri kullanılarak çizilen  $(-\ln\theta, t)$  grafiğinin eğimi zaman sabiti  $\tau$ 'yu vermektedir. Denklem (3) kullanılarak  $hA$  değeri hesaplanmıştır:

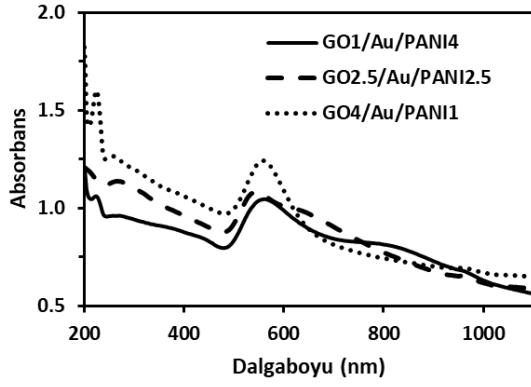
$$hA = \frac{mC_p}{\tau} \quad (3)$$

Burada  $m$  ve  $C_p$ , sırasıyla suyun kütlesi ve ısı kapasitesidir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

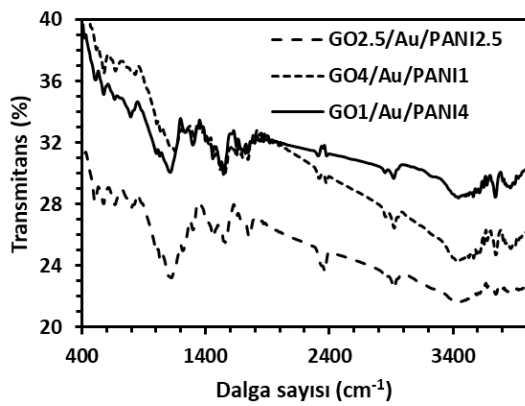
GO/Au/PANI nanokompozitlerinin sentezi, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>'ün indirgenmesi ve eş anlı olarak anilinin oksidatif polimerizasyonu ile tek basamakta gerçekleştirilmiş, GO üzerinde oluşan polimer zincirleri arasında Au nanotanecikleri üretilmiştir. Böylece Au nanoparçacıkları ve PANI arasında güçlü bir etkileşim oluşturulmuştur. PANI'nın fonksiyonel bir protonik asit olan DBSA ile katılanması, nanokompozitin suda kararlı dispersiyonlar oluşturmasını sağlamıştır. Ayrıca sentez ortamının DBSA içermesi, Au nanotaneciklerinin stabilizasyonuna yardımcı olmuştur (Haba vd., 1999).

Şekil 1'de 0.1 mg/mL derişimindeki GO/Au/PANI nanokompozitlerinin UV-Vis spektrumları verilmiştir. 230 nm dalgaboyundaki pik GO'ye ait C—C bağlarının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişini göstermektedir (Xu vd., 2011). Bununla birlikte, C=O bağlarının  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi PANI'nın benzenoid pikiyle çakışmaktadır. DBSA ile katılanmış PANI'nın karakteristik pikleri olan benzenoid (325-360 nm), PANI zincirlerinin protonlanma basamağını gösteren bant (400-430 nm) ve polaron bandı (780-800 nm) görülmektedir. (Han vd., 2002). Bu piklerin ve absorpsiyon bantlarının absorpsiyonlarının farklı olması başlangıç monomer oranları arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. En yüksek anilin oranına sahip GO1/Au/PANI4 örneğinde pik absorpsiyonları beklendiği gibi en yüksek çıkmıştır. Her üç örnekte de 570 nm civarında Au nanotaneciklerine özgü yüzey plazmon rezonans bandı görülmektedir (Doyen vd., 2013).



Şekil 1. GO/Au/PANI nanokompozitlerinin UV-Vis spektrumları

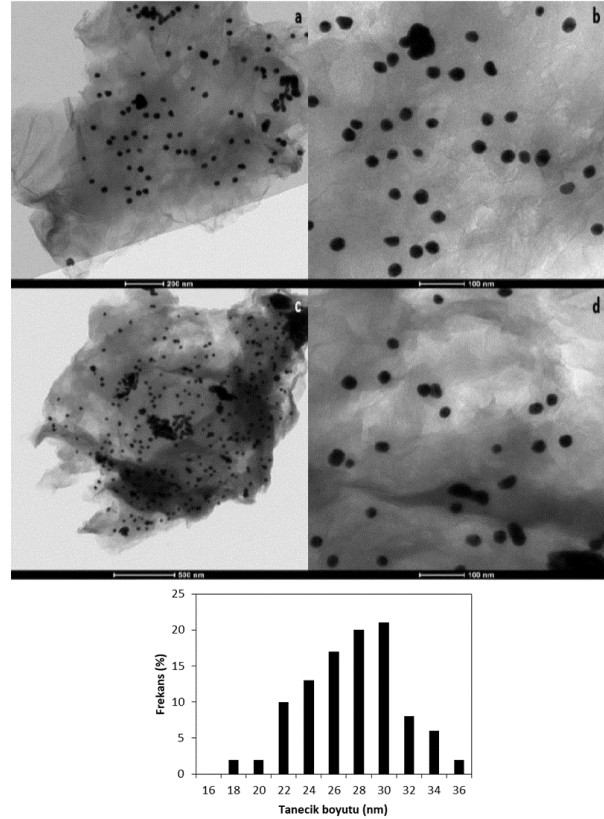
Şekil 2’de GO/Au/PANI örneklerinin FTIR spektrumları görülmektedir. GO’ya ait O-H gerilme titreşimleri  $3400\text{ cm}^{-1}$ , C=O gerilme titreşimi  $1720\text{ cm}^{-1}$ , aromatik C=C titreşimi  $1604\text{ cm}^{-1}$  dalgasayısında gözlenmiştir (Yang vd., 2010). DBSA ile katkılanmış PANI’ya ait protonlanmış imin ve aminlere ait hidrojen bağları ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ), kinon halka deformasyonu ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ), benzenoid halka deformasyonu ( $1480\text{ cm}^{-1}$ ), C—N ve C—N+ gerilme titreşimleri ( $1297\text{ cm}^{-1}$  ve  $1241\text{ cm}^{-1}$ ), —NH<sup>+</sup>= gerilme titreşimi ( $1120\text{ cm}^{-1}$ ) ve S=O titreşimi ( $1003\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir (Misoon ve Seok 2012; Feng vd., 2015). Bu karakteristik piklerin belirgin şekilde varlığı PANI’nın başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir.



Şekil 2. GO/Au/PANI nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

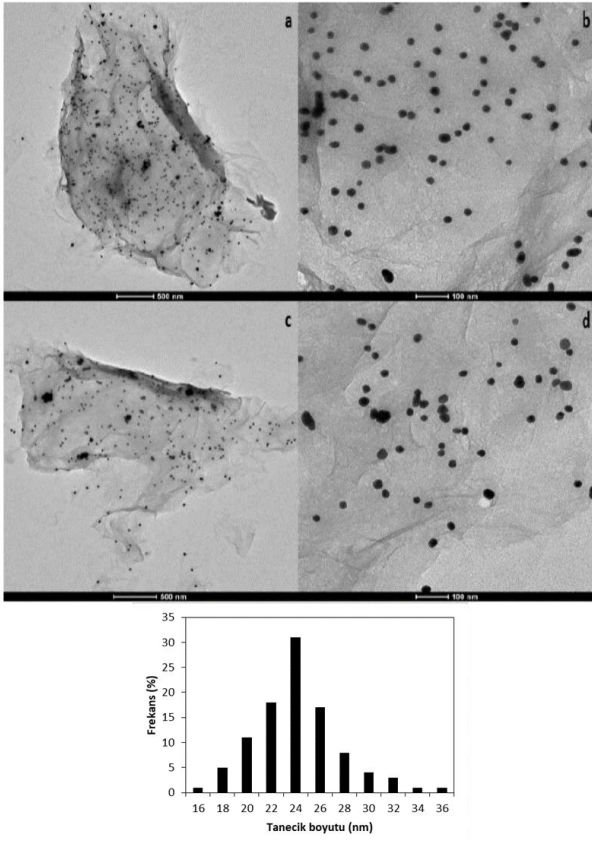
Şekil 3’te GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. GO tabakalarının PANI ile tamamen kaplanmış olduğu gözlenmektedir. Polimerzasyon ve HAuCl<sub>4</sub> indirgenmesinin eş anlı

olarak gerçekleşmesi ile Au nanotanciklerin polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bununla birlikte, yerel Au aglomerasyonları da gözlenmektedir.



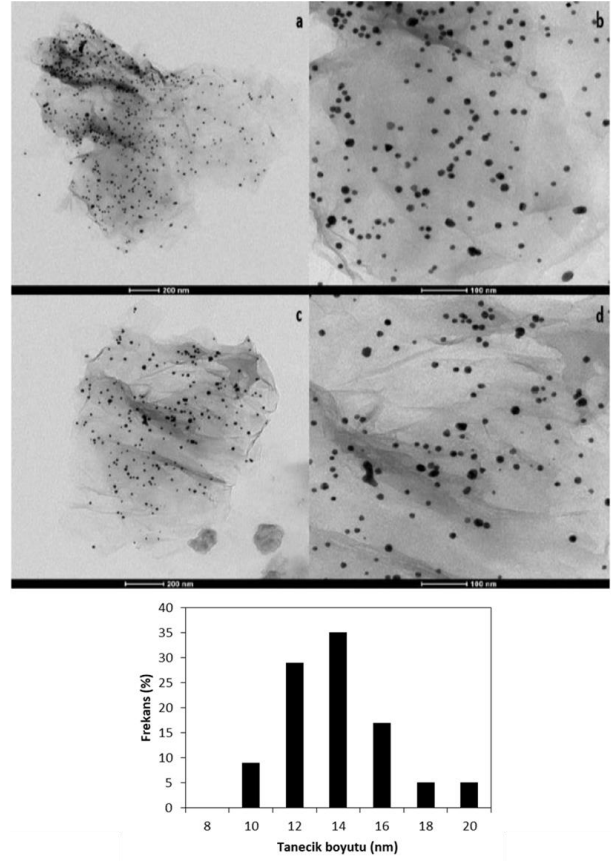
Şekil 3. GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin TEM görüntüleri

Monomer miktarının önemli ölçüde azaldığı GO4/Au/PANI1 nanokompozitinde (grafit oksit/anilin 1:1) ise PANI kalınlığının büyük ölçüde azaldığı ve GO nanotabakalarının yüzeyindeki kırışıklıkların belirginleştiği görülmektedir (Şekil 4). HAuCl<sub>4</sub> derişiminin azaltılması ile tanecik boyut dağılımında büyük bir değişiklik olmamıştır (18-32 nm). GO1/Au/PANI4 örneğinde meydana gelen yerel aglomerasyonların giderildiği ve Au nanotanciklerin PANI yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. GO4/Au/PANI1 örneğinde de benzer şekilde Au nanotanciklerinin homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir.



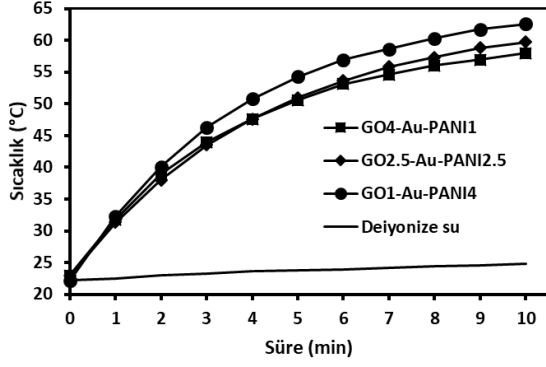
Şekil 4. GO4/Au/PANI1 nanokompozitinin TEM görüntüleri

GO4/Au/PANI1 ve GO1/Au/PANI4 örneklerine göre daha yüksek monomer ve metal tuzu derişimi temel alınarak hazırlanan GO2.5/Au/PANI2.5 nanokompozitinde, metal nanotaneceklerinin hem daha küçük parçacık boyutunda hem de daha dar bir parçacık boyut aralığında (10-20 nm) sentezlendiği görülmektedir (Şekil 5). H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> derişiminin elde edilen Au nanoparçacıklarının parçacık boyutu ve boyut dağılımını doğrudan etkilemektedir. Bununla birlikte, yüksek H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> derişiminin başlangıç indirgenme hızını artırdığı ve daha çok sayıda Au<sup>0</sup> çekirdek oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Bu sayede çok sayıda küçük boyutlu ve dar parçacık boyut aralığında nano yapıların sentezlenebildiği sonucuna varılmıştır. TEM görüntülerinde en fazla nanoparçacığın GO2.5/Au/PANI2.5 örneğinde görüntülenmesi bu hipotezi desteklemektedir.

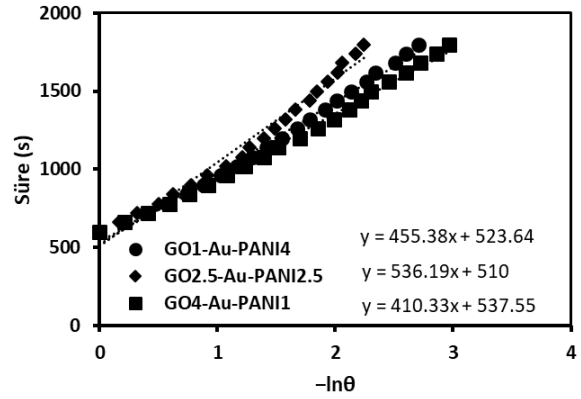


Şekil 5. GO2.5/Au/PANI2.5 nanokompozitinin TEM görüntüleri

Sentezlenen nanokompozitlerinin fototermal özelliklerinin belirlenmesi için öncelikle en yüksek derişim belirlenmiştir. Nanokompozitler PANI ile kaplı olduğu için PANI sitotoksitesi esas alınmıştır. Literatürde 0.15 mg/mL değerinin altındaki PANI kolloidlerinin biyolojik uygulamalarda güvenle kullanılabileceği rapor edilmiştir (Kucekova vd., 2014). Bu nedenle en yüksek derişim 0.1 mg/mL olarak belirlenmiştir. Şekil 6'da 0.1 mg/mL derişiminde GO/Au/PANI nanokompozitlerinin 1 mL'lik dispersiyonlarının 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda ısınma eğrileri verilmiştir. Karşılaştırma için aynı lazer güç yoğunluğunda 1 mL deiyonize su da ısıtılmış ve sadece 2.6°C sıcaklık artışı kaydedilmiştir. GO1/Au/PANI4, GO2.5/Au/PANI2.5 ve GO4/Au/PANI1 örnekleri 10 dakikalık lazer ışıması sonucunda sırasıyla 62.6, 59.7 ve 58.0°C'a ısınmışlardır. En yüksek PANI içeriğine sahip olan GO1/Au/PANI4 örneğinin en yüksek sıcaklığa ulaşması beklenen bir sonuçtur.



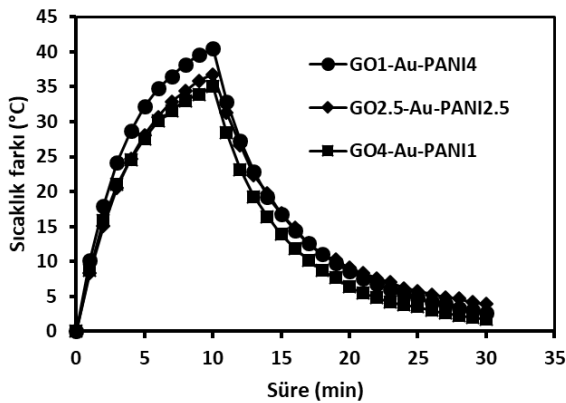
Şekil 6. 0.1 mg/mL derişiminde GO/Au/PANI nanokompozitlerinin 1 mL'lik dispersiyonlarının 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda ısınma eğrileri



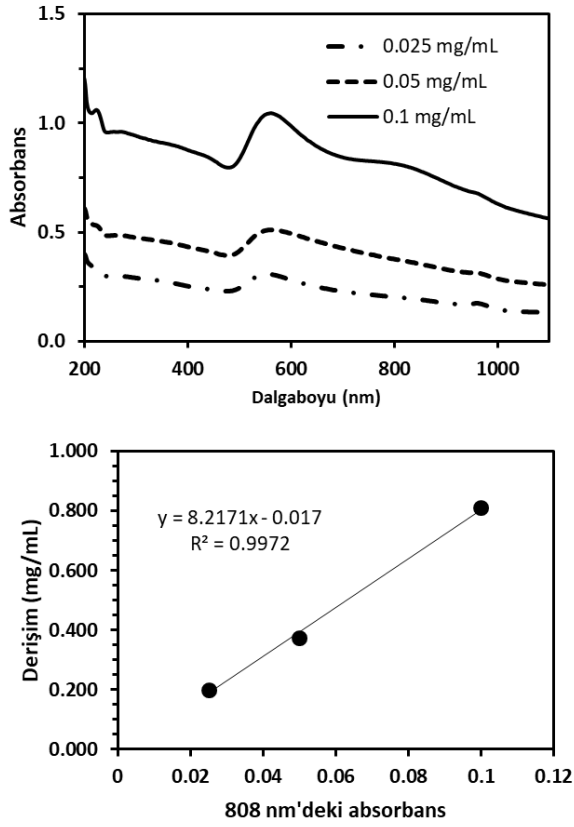
Şekil 8. GO/Au/PANI nanokompozitlerinin zaman sabitleri

Fototermal dönüşüm verimlerinin hesaplanması amacıyla 0.1 mg/mL derişimindeki GO/Au/PANI dispersiyonları 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda ısıtma işleminin ardından lazer kapatılarak soğumaya bırakılmış ve sıcaklıkları kaydedilmiştir (Şekil 7).  $(-\ln\theta, t)$  grafiğinin eğiminden hesaplanan zaman sabitleri GO1/Au/PANI4 için 455.38, GO2.5/Au/PANI2.5 için 536.19 ve GO4/Au/PANI1 için 410.33 s olarak hesaplanmıştır (Şekil 8). Daha sonra Denklem (3) kullanılarak  $hA$  değerleri ve Denklem (1) kullanılarak fototermal dönüşüm verimleri hesaplanmıştır. GO1/Au/PANI4, GO2.5/Au/PANI2.5 ve GO4/Au/PANI1 örnekleri için fototermal dönüşüm verimleri sırasıyla 0.384, 0.298 ve 0.380 bulunmuştur.

1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda en yüksek sıcaklığa ulaşan ve en yüksek fototermal dönüşüm verimine sahip olan GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin dispersiyon kararlılığının denemesi için 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerdeki UV-Vis spektrumları ile 808 nm'deki absorbans değerine karşı derişim grafikleri çizilmiştir (Şekil 9). Absorbans-derişim davranışı lineer bulunmuş ( $R^2=0.9972$ ) ve nanokompozitin sulu dispersiyonunun kararlı olduğu tespit edilmiştir.



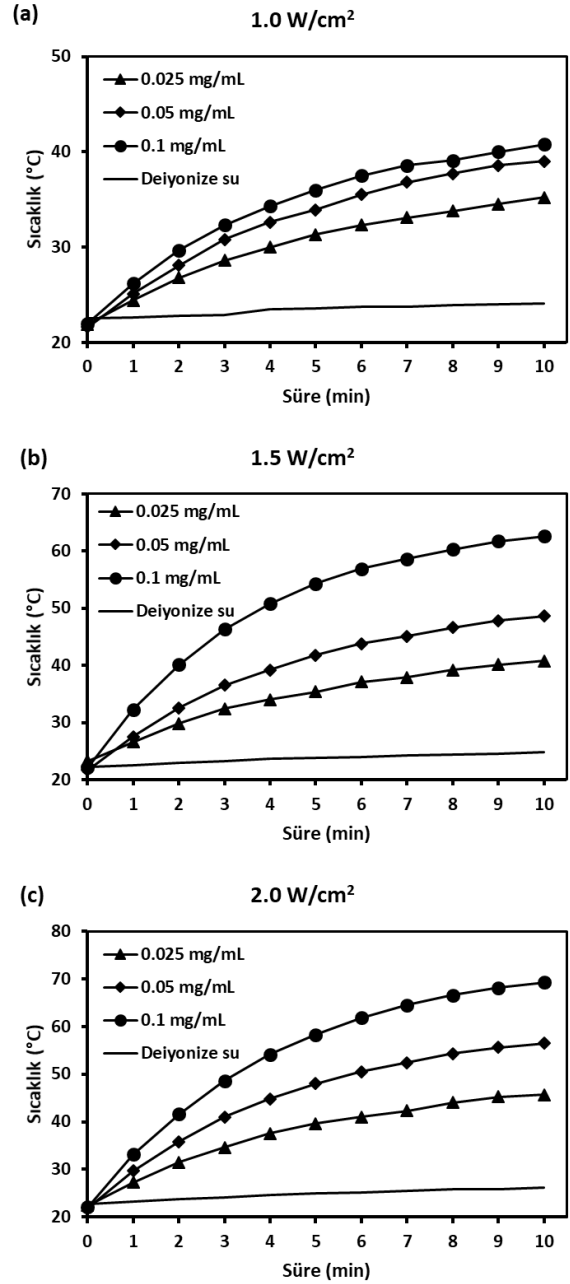
Şekil 7. 0.1 mg/mL derişiminde GO/Au/PANI nanokompozitlerinin 1 mL'lik dispersiyonlarının 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda ısınma ve soğuma eğrileri



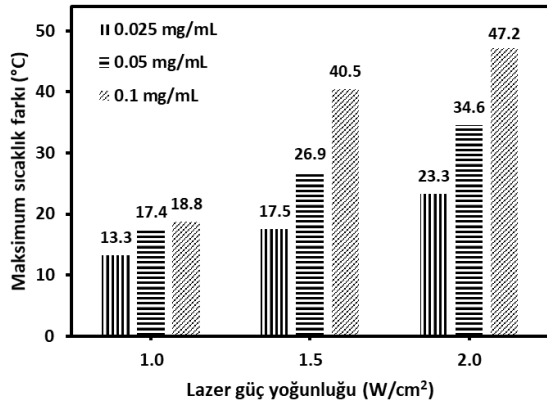
**Şekil 9.** GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerdeki UV-Vis spektrumları ile 808 nm'deki absorpsan değeriine karşı derişim grafikleri

GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin fototermal özelliklerinin daha ayrıntılı incelenmesi amacıyla 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerinde 1.0, 1.5 ve 2.0 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğu değeriinde ısınma davranışı incelenmiştir (Şekil 10). Aynı derişimde lazer güç yoğunluğu artırıldığında elde edilen en yüksek sıcaklık değeri de artmıştır. Beklenildiği gibi aynı lazer güç yoğunluğunda derişim arttırdıkça ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri artmıştır. 1.0 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda 10 dakikalık ısıtma periyodunda deiyonize su sadece 1.6°C ısınırken GO1/Au/PANI4 nanokompoziti 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerdeki dispersiyonları sırasıyla 13.3, 17.4 ve 18.8°C ısınmışlardır. 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda deiyonize su 2.6°C ısınmış, GO1/Au/PANI4 0.025 mg/mL derişimindeki dispersiyonu 17.5°C, 0.05 mg/mL derişimindeki dispersiyonu ise 26.9°C ısınmıştır. Uygulanan en yüksek lazer güç yoğunluğu olan 2.0 W/cm<sup>2</sup> değeriinde 10 dakika ısıtma periyodunda deiyonize su 3.3°C ısınmıştır. Bu koşullarda GO1/Au/PANI4

nanokompozitinin 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerdeki dispersiyonları sırasıyla 23.3, 34.6 ve 47.2°C ısınmışlardır (Şekil 11).

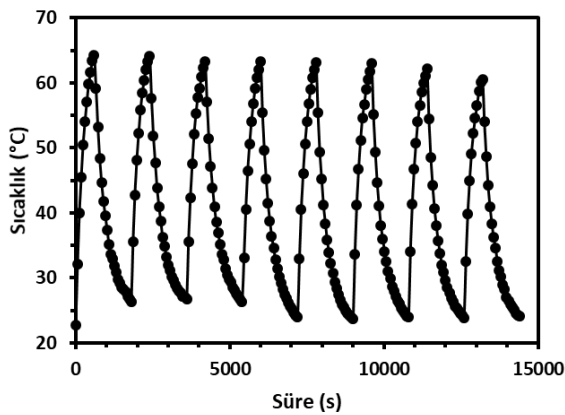


**Şekil 10.** GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin (a) 1.0, (b) 1.5 ve (c) 2.0 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğu değeriinde ısınma eğrii



**Şekil 11.** GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerinde ve 1.0, 1.5 ve 2.0 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğu değerlerinde elde edilen en yüksek sıcaklık farkları

GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin döngüsel fototermal kararlılığının ortaya konulabilmesi amacıyla, 0.1 mg/mL derişimindeki dispersiyon 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda ardışık olarak sekiz kez 10 dakika ısıtma ve 20 dakika soğuma periyoduna tabi tutulmuştur. Bu koşullarda elde edilen en yüksek sıcaklıklar sırasıyla 64.3, 64.1, 63.3, 63.3, 63.2, 63.0, 62.2 ve 60.6°C olarak kaydedilmiş ve kayda değer bir azalma olmamıştır (Şekil 12). Bununla birlikte dispersiyon ardışık ısıtma ve soğuma döngülerinde kararlılığını korumuş, herhangi bir topaklanma, çökme ve benzeri durum meydana gelmemiştir.



**Şekil 12.** GO1/Au/PANI4 nanokompozitinin 0.1 mg/mL derişiminde ve 1.5 W/cm<sup>2</sup> lazer güç yoğunluğunda ardışık ısıtma soğuma eğrileri

#### 4. Sonuç

GO/Au/PANI nanokompoziti, Au tuzunun indirgenmesi ve anilin oksidatif polimerizasyonu ile eş anlı olarak tek basamakta gerçekleştirilerek fototermal etkinliği ve kararlılığı yüksek bir nanokompozit geliştirilmiştir. Nanokompozit bileşiminde bulunan Au hem sentez aşamasında hem de fototermal enerji dönüşümünün iyileştirilmesinde rol oynamıştır. Nanokompozitteki PANI bileşiminin artmasıyla 808 nm dalgaboyundaki lazer ışınının absorpsiyonu artmış ve böylece nanokompozit daha yüksek sıcaklıklara ulaşmıştır. DBSA katkılı PANI suda iyi dağıldığı ve kararlı bir dispersiyon oluşturduğu için döngüsel fototermal deneylerde kararlı bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde GO/Au/PANI nanokompoziti fototermal ısıtma uygulamalarında kullanılabilir, kolay üretilebilir bir fotoajandır.

#### 5. Kaynaklar

- Bedeloğlu, A., ve Mahmut, T.A.Ş., 2016. Grafen ve grafen üretim yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **16(3)**, 544-554. <https://doi.org/10.5578/fmbd.32173>
- Chen, H., Liu, Z., Li, S., Su, C., Qiu, X., Zhong, H., Guo, Z., 2016. Fabrication of graphene and AuNP core polyaniline shell nanocomposites as multifunctional theranostic platforms for SERS real-time monitoring and chemo-photothermal therapy. *Theranostics*, **6(8)**, 1096. <https://doi.org/10.7150/thno.14361>
- de Melo-Diogo, D., Lima-Sousa, R., Alves, C. G., Costa, E. C., Louro, R. O., Correia, I. J., 2018. Functionalization of graphene family nanomaterials for application in cancer therapy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **171**, 260-275. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.030>
- Doyen, M., Bartik, K., Bruylants, G., 2013. UV-Vis and NMR study of the formation of gold nanoparticles by citrate reduction: Observation of gold-citrate aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, **399**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.040>



- Feng, X., Chen, N., Zhou, J., Li, Y., Huang, Z., Zhang, L., Ma, Y., Wang, L., Yan, X., 2015. Facile synthesis of shape-controlled graphene–polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials. *New Journal of Chemistry*, **39(3)**, 2261-2268. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01843E>
- Gorduk, O. 2021. Voltammetric determination of vanillin in commercial food products using electrochemically fabricated graphene oxide modified electrode. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **21(1)**, 84-96. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.819216>
- Haba, Y., Segal, E., Narkis, M., Titelman, G. I., Siegmann, A., 1999. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. *Synthetic Metals*, **106(1)**, 59-66. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00100-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00100-9)
- Han, M. G., Cho, S. K., Oh, S. G., Im, S. S., 2002. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. *Synthetic Metals*, **126(1)**, 53-60. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00494-5](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00494-5)
- Huang, P., Lin, J., Li, W., Rong, P., Wang, Z., Wang, S., Wang, X., Sun, X., Aronova, M., Niu, G., Leapman, R.D., Nie, Z., Chen, X., 2013. Biodegradable gold nanovesicles with an ultrastrong plasmonic coupling effect for photoacoustic imaging and photothermal therapy. *Angewandte Chemie*, **125(52)**, 14208-14214. <https://doi.org/10.1002/ange.201308986>
- Jain, P. K., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A., 2007. Au nanoparticles target cancer. *Nano today*, **2(1)**, 18-29. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70016-6](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70016-6)
- Jaque, D., Maestro, L. M., del Rosal, B., Haro-Gonzalez, P., Benayas, A., Plaza, J. L., Martin Rodriguez, E., Solé, J. G., 2014. Nanoparticles for photothermal therapies. *Nanoscale*, **6(16)**, 9494-9530. <https://doi.org/10.1039/C4NR00708E>
- Ji, M., Liu, H., Cheng, M., Huang, L., Yang, G., Bao, F., Huang, G., Huang, Y., Hu, Y., Cong, G., Yu, J., Zhu, C., Xu, J., 2022. Plasmonic metal nanoparticle loading to enhance the photothermal conversion of carbon fibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, **126(5)**, 2454-2462. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10792>
- Kucekova, Z., Humpolicek, P., Kasparkova, V., Perecko, T., Lehocký, M., Hauerlandova, I., Saha, P., Stejskal, J., 2014. Colloidal polyaniline dispersions: antibacterial activity, cytotoxicity and neutrophil oxidative burst. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **116**, 411-417. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.01.027>
- Misoon, O., Seok, K., 2012. Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. *Electrochimica Acta*, **59**, 196-201. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.058>
- Neelgund, G. M., Bliznyuk, V. N., Oki, A., 2016. Photocatalytic activity and NIR laser response of polyaniline conjugated graphene nanocomposite prepared by a novel acid-less method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **187**, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.009>
- Robinson, J. T., Tabakman, S. M., Liang, Y., Wang, H., Sanchez Casalongue, H., Vinh, D., Dai, H., 2011. Ultrasmall reduced graphene oxide with high near-infrared absorbance for photothermal therapy. *Journal of the American Chemical Society*, **133(17)**, 6825-6831. <https://doi.org/10.1021/ja2010175>
- Tan, J., Namuangruk, S., Kong, W., Kungwan, N., Guo, J., Wang, C., 2016. Manipulation of amorphous-to-crystalline transformation: Towards the construction of covalent organic framework hybrid microspheres with NIR photothermal conversion ability. *Angewandte Chemie International Edition*, **55(45)**, 13979-13984. <https://doi.org/10.1002/anie.201606155>
- Wang, Y., Black, K. C., Luehmann, H., Li, W., Zhang, Y., Cai, X., Wan, D., Liu, S., Li, M., Kim, P., Li, Z., Wang, L.W., Liu, Y., Xia, Y., 2013. Comparison study of gold nanohexapods, nanorods, and nanocages for photothermal cancer treatment. *ACS Nano*, **7(3)**, 2068-2077. <https://doi.org/10.1021/nn304332s>
- Wang, Y., Yang, Y., Yang, L., Lin, Y., Tian, Y., Ni, Q., Wang, S., Ju, H., Guo, J., Lu, G., 2022. Gold Nanostar@ Polyaniline Theranostic Agent with High Photothermal Conversion Efficiency for Photoacoustic Imaging-Guided Anticancer

Phototherapy at a Low Dosage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14(25)**, 28570-28580.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c05679>

Xu, Z., Gao, H., Guoxin, H., 2011. Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle–graphene hybrid film. *Carbon*, **49(14)**, 4731-4738.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.078>

Yang, N., Zhai, J., Wan, M., Wang, D., Jiang, L., 2010. Layered nanostructures of polyaniline with graphene oxide as the dopant and template. *Synthetic Metals*, **160(15-16)**, 1617-1622.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.05.029>

Yslas, E. I., Ibarra, L. E., Molina, M. A., Rivarola, C., Barbero, C. A., Bertuzzi, M. L., Rivarola, V. A., 2015. Polyaniline nanoparticles for near-infrared photothermal destruction of cancer cells. *Journal of Nanoparticle Research*, **17**, 1-15.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-015-3187-y>

Zhou, J., Lu, Z., Zhu, X., Wang, X., Liao, Y., Ma, Z., Li, F., 2013. NIR photothermal therapy using polyaniline nanoparticles. *Biomaterials*, **34(37)**, 9584-9592.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.08.075>