

Polipirol/dekstran kompozit filminin platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu

Süleyman Yalçınkaya ^{*1}, Şirin Duran¹

¹Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay, *ORCID: 0000-0003-3743-5932*, *0000-0002-3447-5288*

Geliş Tarihi:16.12.2023

Kabul Tarihi:28.12.2023

Özet

Bu çalışmada polipirol monomeri dekstran biyopolimeri ile 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde platin elektrot yüzeyinde ince film halinde kompozit olarak sentezlenmiştir. Sentez işlemi için elektrokimyasal yöntem kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ince filmin karakterizasyonu için FT-IR, H-NMR, SEM, UV-VİS, TG-DTA analizleri ve elektrokimyasal açıdan davranışlarının incelenmesi için dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemleri sonucunda sentezlenen kompozit için muhtemel bir kimyasal yapı önerilmiştir. Çözünürlük testleri sonucunda genel olarak çözünmediği ancak DMSO çözücüsünde az miktarda çözüldüğü tespit edilmiştir. Elektrokimyasal analizler sonucunda elektroaktif olduğu ve iyi bir redox davranışı gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dekstran, Elektrokimyasal Sentez, Kompozit, Polipirol.

Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrolle/dextran composite film on platinum electrode surface

Abstract

In this study, a thin film composite of polypyrrole monomer with dextran biopolymer was synthesized on the surface of platinum electrode in 0,3 M oxalic acid solution. For the synthesis process, it was carried out by the technique of cyclic voltammetry using the electrochemical method. FT-IR, H-NMR, SEM, UV-VIS, TG-DTA analyses were used for the characterization of the synthesized thin film and cyclic voltammetry techniques were used to examine its electrochemical behavior. A possible chemical structure was proposed for the composite synthesized as a result of the characterization processes. As a result of the solubility tests, it was found that it was generally insoluble, but slightly dissolved in the DMSO solvent. As a result of electrochemical analysis, it was determined that it was electroactive and showed good redox behavior.

Keywords: Dextran, Electrochemical Synthesis, Composit, Polypyrrolle.

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Süleyman Yalçınkaya, suleyman1444@hotmail.com.

Künye Bilgisi: Yalçınkaya, S., Duran, Ş. (2023). Polipirol/Dekstran Kompozit Filminin Platin Elektrot Yüzeyine Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. *Artibilim: Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 27-40. **Doi: 10.55198/artibilimfen.1405861**

1. Giriş

İletken polimerler mükemmel elektriksel iletkenliğe, kimyasal, termal ve mekanik özellikler gibi avantajlı yönere sahip olması sebebi ile son yıllarda çok sık çalışılan polimerlerdir. Yapısal olarak homojenlik göstermeleri, elektriksel iletkenliklerinin ve elektro aktifliklerinin yüksek olması temel özelliklerini belirler [1]. Dolayısı ile bu durum kullanım alanlarının genişlemesine yol açmıştır. Fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri biyolojik parçaların birleştirilmesinde sağladığı kolaylık iletken polimerlere başka bir avantajlı özellik katmaktadır. İletken polimerler bir biyopolimer ile muamele edilerek elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile bir metal yüzeyine ince film halinde kompozit olarak sentezlenebilirler. Sentezlenen bu kompozitler son yıllarda bazı kimyasal işlemler uygulanarak iletken jel elde etmede kullanılabilmektedirler [2]. Ayrıca iletken polimerlerin ve kompozitlerinin mükemmel optik ve elektrokimyasal özellikleri, mikroelektronik, gaz sensörleri, güneş pilleri ve korozyondan korunma gibi çeşitli alanlarda kullanılmalarına olanak sağlamıştır [3]. Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi ile iletken polimerler metal yüzeyinde ince film olarak sentezlenebilmektedir. Bu yöntem, iletken polimer sentezinde çok önceden bilinen ve uygulanan bir yöntemdir. Elektrokimyasal yöntemin temeli dışarıdan uygun potansiyel uygulanarak monomer oksidasyonu gerçekleştirilmesidir. Bunun için yaygın olarak galvanostatik (sabit potansiyel) ve dönüşümlü voltametri gibi teknikler kullanılır. Dönüşümlü voltametri bir takım avantajlar (sentez sırasında filmin bozulan kısımları onarılabilir) sağladığı için günümüzde iletken polimer film geliştirmede daha yaygın olarak tercih edilmektedir [4]. Yapılan bir çalışmada elektrokimyasal yöntem ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak poli(pirol-ko-o-aminofenol)/kitosan kompozitleri sentezlenmiştir. Kompozitlerin iletken polimerler ve kitosan sayesinde hem iletken özellikte, hem termal olarak kararlı olduğu belirlenmiştir. Korozyon uygulamaları için uygulamada alternatif olabileceği veya sensör uygulamalarında destek materyali olarak kullanılabileceği önerilmiştir. Ayrıca kompozit filmin elektrokimyasal yöntem kullanılarak aktif metallere (demir, bakır v.b) kaplanabileceği ve bu metallerin korozyondan korunmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilebileceği ifade edilmiştir [5]. Yapılan bir başka çalışmada elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen polipirol/kitosan bazlı kompozit filmin biyolojik uyumluluk ve korozyon performansı tespiti için yapılan ölçümlerde eşit miktarda polipirol ve kitosan içeren örneklerin en iyi biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun dışında korozyon çalışmaları sonucunda biyoaktif özellik gösteren kompozit malzemenin aynı zamanda 316 L SS implantlarında kullanılabilecek bir malzeme olduğu tespit edilmiştir [6]. Yapılan bir diğer çalışmada ise platin elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği ile poli (pirol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit filmlerin yüzeyine Schiff bazı metal kompleksleri tutturularak katekol tayininde kullanılabilecek modifiye kompozit film sensör elektrotlar elde edilmiştir [7].

Biyopolimerler biyo kütle tarafından doğal olarak üretilen ve doğal ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalandığında, çevresel kirliliğe neden olmadan bileşenlerine ayrılan ve bu nedenle yeşil malzemeler olarak adlandırılan polimerlerdir. Biyopolimerler iletken polimerler ile muamele edilerek elektrokimyasal yöntemlerle ince film olarak kaplanabilmesinin yanında kimyasal yöntem ile de kompozit oluşturabilmektedir [8]. Çalışmada kullanılan dekstran biyopolimeri su ile hızlıca reaksiyona girebilen, kururken camsı form alan, inert, biyobozunur ve toksik olmama gibi özelliklere sahiptir. Doğal ve yenilenebilir bir biyolojik makromolekül olan dekstran sadece mükemmel

biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda iyi biyoyumluluğa sahiptir. Dekstran ve türevleri ilaç salım sistemlerinde ilaç taşıyıcı (nanopartikül/nanojel/mikroküre/misel taşıyıcı) olarak kullanılmaktadırlar [9]. Bunun yanında literatürde yapılan bazı çalışmalarda dekstranın kuvvetli asitlerde bile kararlı yapısını koruyabildiği, yüzeye tutunabilmesinin diğer doğal polimerlere göre daha iyi olduğu ve metallerin korozyonuna karşı inhibitör özelliği gösterdiği belirlenmiştir [10]. Yapılan bir çalışmada elektroforetik kaplama tekniği kullanarak dekstran-kafeik asit (dekstran-CA) ve tetraanilin (TANi) bazlı kompozitler magnezyum ve alaşımlarının yüzeyine kaplamıştır. Elektrokimyasal analizler sonucunda kompozit kaplamaların magnezyum ve alaşımlarının korozif ortamda korozyona uğrama hızlarını önemli ölçüde düşürdüğünü belirlemişlerdir. Mg alaşımının sityuoyumluluğunun ve korozyon direncinin iyileştirilmesi için yapılan çalışmada elde edilen biyoyumlu dekstran-kafeik asit (dekstran-CA) ve elektroaktif tetraanilin (TANi) bazlı kompozit filmleri elektroaktif tetraanilin varlığında Mg alaşımının korozyon direncini artırdığı ve filmin hücre uyumluluğunu da geliştirdiği tespit edilmiştir [11]. Ayrıca dekstran ve türevleri klinik uygulamalar, yapay kan, kozmetik sanayi, gıda sektörü, kâğıt üretimi, petrolün geri dönüşümü ve petrol sondajları gibi önemli alanlarda kullanılır [12].

Bu çalışmada polipirol/dekstran kompozit ince filmi 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde platin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozit filminin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, SEM, UV-VİS, TG-DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kompozit filmin elektrokimyasal kararlılığı yine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyal

Çalışmada Merck marka pirol monomeri ile Sigma marka yüksek mol kütleli dekstran biyopolimeri kullanılmıştır. Çözünürlük testleri için analitik saflıkta olan NMP, DMSO, DMF, CH₃Cl çözücülerini ve saf H₂O ile çalışılmıştır. Sentez yapılabilmesi amacı ile elektrolit ortam olarak 0,3 M okzalik asit çözeltisi ile çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak platin elektrot (1 cm²), referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3 M) elektrodu kullanıldı. Elektrokimyasal sentez için CHI 604E marka elektrokimyasal analiz cihazı, FT-IR analizleri için Shimadzu IRAffinity-1S marka spektrometre, UV-Vis analizleri için optizen alfa marka spektrometre, ¹H-NMR analizleri için Bruker avens (300 mHz) marka model NMR cihazı, Tg-DTA analizleri için Metler Toledo marka termal analiz cihazı ve SEM görüntüleri için Jeol Scanning Electron Microscope-5500LV marka cihaz kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Platin yüzeyinde polipirol/dekstran kompozit filminin sentezi ve karakterizasyonu

Kompozit filmin sentezinden önce dekstran biyopolimerinin elektrolit ortamdaki davranışı 0,3 M okzalik asit ve 0,1 g dekstran içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltamogramı alınarak belirlendi. Bu işlem için Ag/AgCl referans elektrot (3 M KCl), çalışma ve karşıt elektrotlar olarak platin elektrot (1 cm²) kullanıldı. Üç tam döngü alınarak 50 mV tarama hızı uygulandı. Böylece platin elektrotun karakterizasyon amaçlı okzalik asit çözeltisinde ve dekstran içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları elde edildi.

Polipirol/dekstran kompozit filminin platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu

Kompozit örneğinin sentezi için temiz bir behere 0,3 M okzalik asit çözeltisi alındı. Çözeltiye 0,1 g dekstran eklenerek magnetik karıştırıcı ile tamamen çözünmesi sağlandı. Monomer miktarı 0,1 M olacak şekilde 0,1 g dekstran içeren çözeltiye polipirol monomeri eklendi. Film gelişimi için yine aynı şekilde üç elektrot yöntemi ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,2V- 1.0 V potansiyel aralığında 50 tam çevrim alındı ve yine aynı şekilde 50 mV tarama hızı uygulandı. Platin elektrot yüzeyinde elde edilen kompozit film saf su ile birkaç defa yıkanıp 50⁰ C de etüvde kurutulularak çözünürlük testleri ve diğer karakterizasyon işlemleri yapılmak üzere hazırlanmış oldu.

Çözünürlük testleri NMP, DMSO, DMF, CH₃Cl çözücüleri ve saf H₂O ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal yöntem ile platin elektrot yüzeyinde sentezlenen ince film örneğinin çok az miktarda olması kantitatif olarak çözünürlüğünü belirlemede zorluklara neden olmaktadır. Dolayısıyla nitel olarak renk değişimlerinden çözünürlükleri daha kolay kontrol edilebilmektedir [13]. Çalışmamızda çözünürlükler hem nitel olarak renk dönüşümlerinden hem de nicel olarak belirlendi. Nicel olarak çözünürlük testleri: çözünürlük:> 0.2g/100mL: çözüldü; 0.1-0.2 g/100 mL : kısmen çözüldü; <0.1g/100mL : az çözüldü şeklinde değerlendirildi [7]. Çözünürlük testlerinden elde edilen sonuçlara göre kompozit örneğinin en iyi çözüldüğü çözücü olan DMSO UV-Vis analizi için çözücü olarak kullanıldı. Kompozit filmin ultrasonik banyo yardımıyla DMSO çözücüsünde çözeltisi hazırlanarak UV-Vis analizi gerçekleştirildi. FT-IR analizi için platin elektrot yüzeyine kaplanan kompozit film bir neşter yardımıyla yüzeyden sıyrılarak alındı. Analizler FT-IR spektrometresi ile ATR yöntemi kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında yapıldı. SEM görüntüleri Jeol Scanning Electron Microscope-5500LV cihazı kullanılarak direkt metal yüzeyinde gerçekleştirildi. Sentezlenen kompozit filmin elektrokimyasal kararlılığının belirlenebilmesi amacı ile yine dönüşümlü voltametri tekniği ile üç elektrot yöntemi CHI 604E marka model cihaz ile uygulandı. Platin elektrot yüzeyine kaplanan polipirol/dekstran filminin elektrokimyasal davranışı 0,1 M KCl çözeltisinde incelendi. Bu amaçla kompozit ile kaplanmış platin elektrot 0,1 M KCl çözeltisine daldırılarak 10 tam çevrim alındı ve 50 mV tarama hızı uygulandı. Kompozit örneği ¹H-NMR analizinden önce kurutulularak metal yüzeyinden alındıktan sonra döteryumlu dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) çözücüsünde çözüldü. Ultrasonik banyoda 24 saat bekletilerek ¹H-NMR analizi gerçekleştirildi. Kompozit filmin TGA ve DTA analizleri 0 °C -550 °C sıcaklık aralığında ve 10⁰ C/dak tarama hızı uygulanarak azot atmosferinde gerçekleştirildi [14].

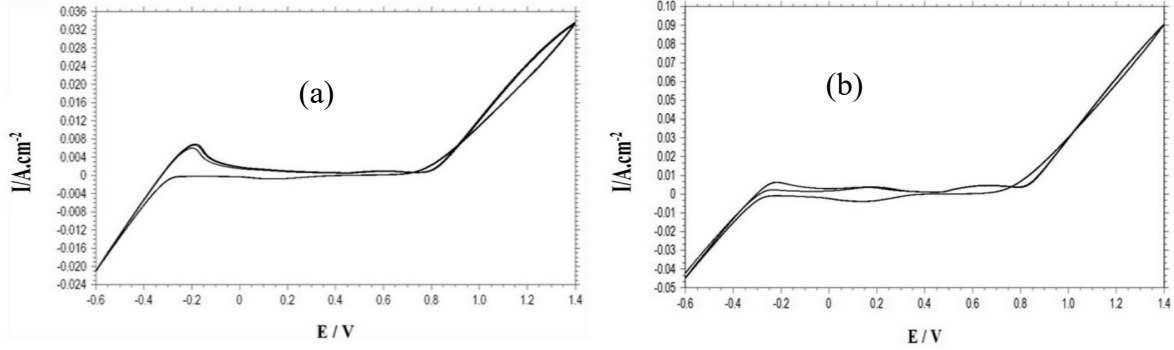
3. Bulgular

3.1. Kompozit filmin elektrokimyasal sentez sonuçları

Platin elektrotun okzalik asit ve dekstran içeren okzalik asit içerisinde dönüşümlü voltamogramları alındı. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 1' de verildi.

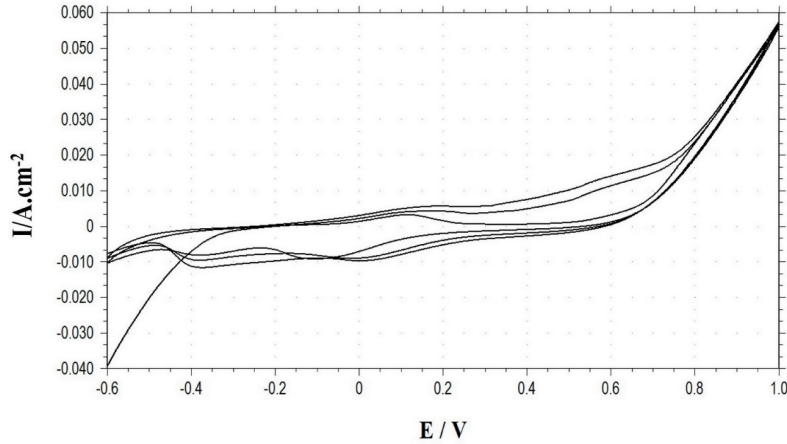
Platin elektrotun okzalik asit çözeltisindeki voltamogramı incelendiğinde dekstran içeren okzalik asit çözeltisi içerisinde alınan voltamograma benzediği görüldü. Her iki voltamogramda -0.6 V ve - 0.2 V potansiyel aralığında hidrojen gaz çıkışından dolayı akım değişimleri gözlemlendi. Ayrıca her iki voltamogramda yine aynı şekilde 0,8 V dolaylarında akımda hızlı bir artış gözlemlendi. Gözlenen akım artışı oksijen gaz çıkışı ile ilgilidir [15]. Her iki voltamogramda da sadece oksijen ve hidrojen gaz çıkışlarına ait şiddetli akım değişimlerinin görülmesi dekstran biyopolimerinin yeterince elektroaktif

olmadığını ve bu sebeple tek başına elektrokimyasal yöntem ile platin elektrot yüzeyinde film oluşturamayacağını gösterdi.



Şekil 1. Platin elektrota ait 0,3 M okzalik asit çözeltisinde (a) ve 0,1 g dekstran içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar

0,1 M pirol monomeri ve 0,1 g dekstran içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında 3 döngü alınarak elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 2’de verildi.



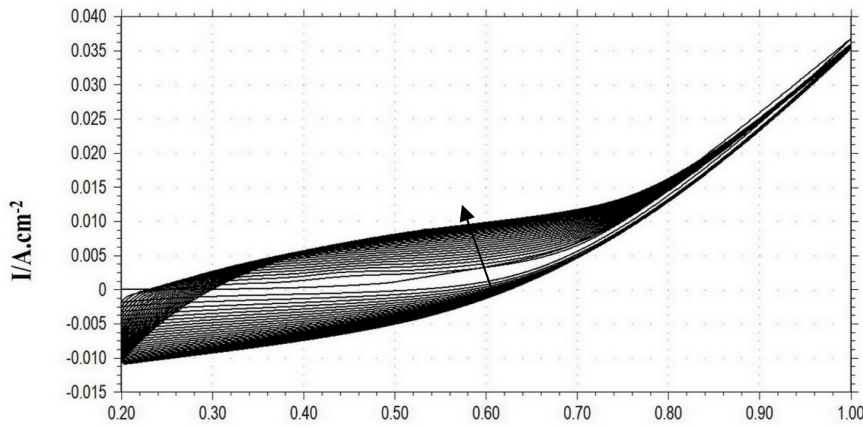
Şekil 2. Platin elektrot yüzeyinde 0,1 M polipirol/dekstran içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

Şekil 2’deki voltamogram incelendiğinde -0.6 V ile -0.2 V arasında ilk çevrimde karşılaşılan ve hidrojen gaz çıkışına ait olduğu bilinen akım değişimlerinin şiddeti ikinci çevrimden sonra büyük oranda azaldığı görülmektedir. Bu durum ikinci çevrimden sonra bile metal yüzeyinin hızlı bir şekilde polipirol/dekstran filmi ile kaplandığını göstermektedir. Ayrıca monomer oksidasyonun da 0.4 V civarında başladığı görülmektedir.

Platin elektrot yüzeyinde polipirol/dekstran kompozit filme gelişimine ait voltamogram Şekil 3.’te verildi. Bilindiği gibi polipirol ve türevleri metal yüzeyine elektrokimyasal yöntemle ince film

Polipirol/dekstran kompozit filminin platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu

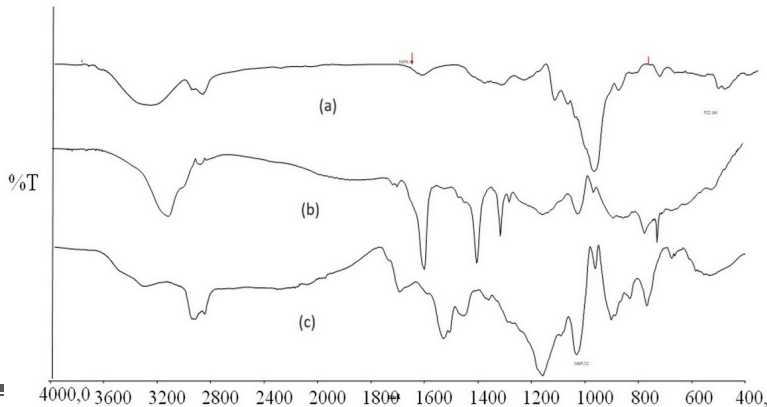
olarak kaplanabilmektedir. Ancak sentez sırasında yüksek potansiyellere çıkılması oluşan filmin bozulmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla polipirol/dekstran kompozit film gelişimi için sentezlenen filmin bozulmasına engel olmak amacı ile literatür bilgilerinden ve yapılan ön denemelerden yola çıkılarak 0.2 V – 1.0 V potansiyel aralığı belirlendi [14]. Şekil 3’ te verilen polipirol/dekstran kompozit film gelişimine ait voltamogram incelendiğinde film gelişimi sırasında ilk çevrimden sonra akım değerlerinin arttığı görüldü. Bu durum polipirol polimerinin yüksek iletkenlik özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ilk çevrimden sonra -0.2V – 0.7V arasında anodik ve katodik yönlerde gözlenen akım değişimleri polipirol/dekstran kompozit filminin redoks davranışından kaynaklıdır [16]. Sonuç olarak metalin yüzeyinde homojen ve kararlı polipirol/dekstran kompozit filmi elde edilmiş oldu.



Şekil 3. Platin elektrot yüzeyinde 50 mV/s tarama hızında alınan polipirol/dekstran kompozit örneğinin film gelişimi

3.2. Kompozit filmlerine ait FT-IR analiz sonuçları

Dekstran biyopolimeri, polipirol homopolimeri ve polipirol/dekstran kompozit filmlerinin FT-IR analiz sonuçlarına ait spektrum Şekil 4’te verilmiştir.



Şekil 4. Dekstran(a), polipirol(b), polipirol/dekstran kompozit (c) filmlerine ait FT-IR analiz sonuçları

Dekstran biyopolimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde yaklaşık olarak 3294 cm^{-1} dolaylarında görülen geniş ve şiddetli pik dekstranın yapısında bulunan O-H gerilmeleriyle ilgilidir. 2900 cm^{-1} - 2975 cm^{-1} civarında gözlemlenen ikili pikler ile 1345 cm^{-1} bölgesindeki pik yine dekstran yapısında bulunan C-H gerilmelerine aittir. Ayrıca 1263 cm^{-1} dolaylarında ortaya çıkan pik dekstranın yapısında bulunan C-OH bağlarının C-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Dekstran spektrumunda bulunan diğer önemli pikler 1150 cm^{-1} , 1006 cm^{-1} ve 915 cm^{-1} , 762 cm^{-1} sırasıyla glikozit birimlerinin α (1-6) ve α (1-3) bağlantılarıyla ilgilidir [17].

Polipirol homopolimeri ve polipirol/dekstran kompozit örnekleri için FT-IR spektrumları kıyaslandığında hem benzerlikler hem farklılıklar olduğu görüldü. 3127 cm^{-1} bölgesinde N-H gerilmelerinden kaynaklanan geniş ve keskin bir pik polipirol spektrumunda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca 1599 cm^{-1} dolaylarındaki pik polipirol halkasındaki C=C [18] ve 1410 cm^{-1} bölgesindeki pik ise C-H [19] gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1312 cm^{-1} civarında görülen C-N gerilmelerine ait keskin pik ile 1021 cm^{-1} dolaylarında görülen pik bozulmuş polipirol halkalarına aittir. Polipirol/dekstran kompozitinin spektrumunda 3300 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} dolaylarında iki omuz şeklinde mevcut olan yayvan pikler polipirol halkasının N-H gerilmeleri ile dekstranın O-H gerilmelerine ait piklerin çakışmasından kaynaklı olarak meydana gelmektedir. Bu piklerin çakışması ve daha yüksek değerlere kayması kompozit oluşumunda hidrojen bağlarının oluştuğunun da önemli bir kanıtı olarak değerlendirilebilir [20]. Ayrıca polipirol spektrumunda gözlemlenmeyen ancak dekstranın spektrumunda görülen C-H gerilmelerine ait 2900 cm^{-1} ve 2975 cm^{-1} civarında gözlemlenen ikili piklerin kompozitin 2870 cm^{-1} ve 2942 cm^{-1} civarında şiddetli bir şekilde ortaya çıkması kompozitin oluştuğuna dair önemli birer kanıttır. Ayrıca dekstranın spektrumunda 1345 cm^{-1} ve 1263 cm^{-1} değerlerinde görülen ve sırasıyla dekstranın yapısında bulunan C-H ile C-O gerilmelerine ait pikler polipirol/dekstran kompozitinin oluşumuyla ilgili önemli birer kanıt niteliğindedir. Bu pikler sırasıyla 1380 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} dolaylarında kompozitin spektrumunda görülmüştür. Bunun dışında dekstranın yapısında bulunan α (1-6) glikozit bağlanmalarına ait 1006 cm^{-1} değerindeki pik kompozit spektrumunda buna yakın bir yerde keskin bir pik halinde ortaya çıkmıştır. Polipirol spektrumunda 1154 cm^{-1} civarındaki pik dekstranın spektrumunda α (1-6) glikozit bağlanmalarına ait 1150 cm^{-1} piki ile çakışarak kompozitin spektrumunda 1161 cm^{-1} 'de geniş ve keskin bir pik olarak gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar polipirol/dekstran kompozit filminin platin elektrot yüzeyinde sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

3.3. Kompozit filmin çözünürlük testleri ve UV-Vis analiz sonuçları

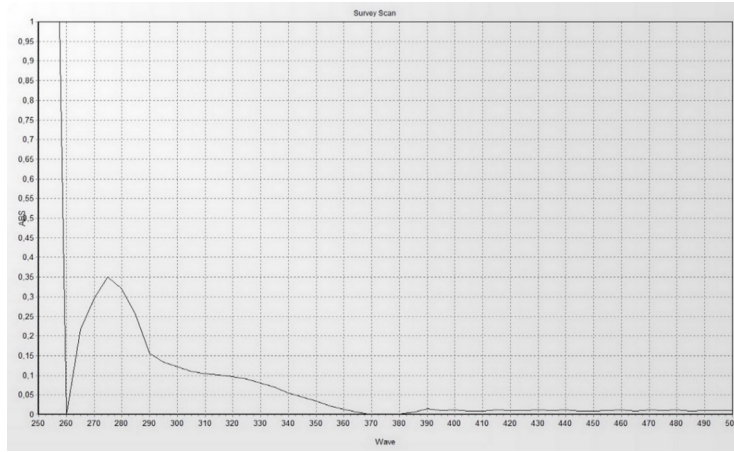
Farklı çözücülerde gerçekleştirilen çözünürlük testlerine ait sonuçlar Çizelge 1.' de verildi. Çözünürlük testleri sonucunda çözeltide oluşan renklemeler ve farklılıklar gözlemlendi. Bunun yanında alınan örneklerin çözünen miktarları (Çözünürlük:> $0.2\text{g}/100\text{mL}$: çözüldü; $0.1-0.2\text{ g}/100\text{ mL}$: kısmen çözüldü; $<0.1\text{g}/100\text{mL}$: az çözüldü) değerlendirildi.

Polipirol/dekstran kompozit filminin platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu

Tablo 1. Kompozit filmin çözünürlük testi sonuçları

Çözücü	NMP	Klorofom	Saf Su	DMF	DMSO
Polipirol/dekstran	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi	Çözünmedi	Kısmen çözündü Açık siyah

Çözünürlük testleri sonucunda 0,1 M monomer mol oranına sahip çözeltide hazırlanan polipirol/dekstran kompozitine ait UV-VİS spektrum Şekil 5.'te verilmiştir.



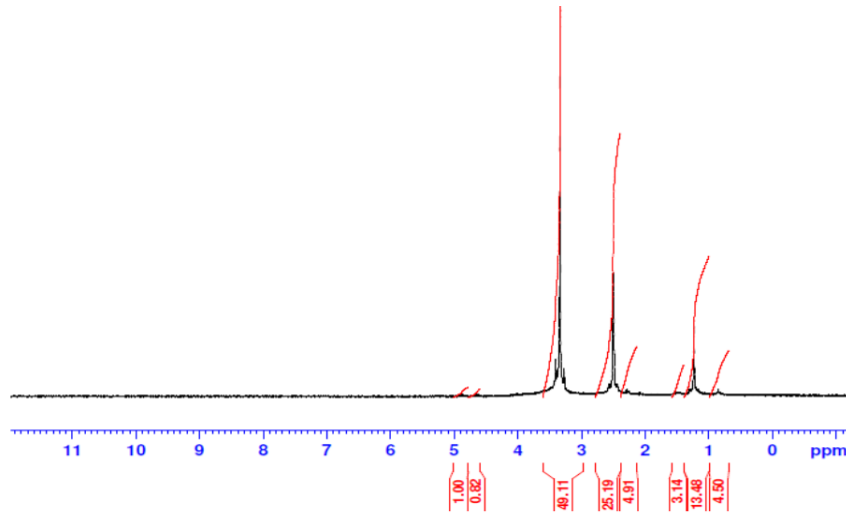
Şekil 5. Polipirol/dekstran kompozit filmine ait UV-Vis analiz sonuçları

Literatürde polipirol polimerine ait UV –VIS spektrumunda polipirol halkalarının indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarından kaynaklanan ve II-II* geçişlerine karşılık geldiği bilinen pikler karakteristik olarak sırasıyla 260 nm dolaylarında keskin bir pik şeklinde ve 400 nm ile 600 nm arasında geniş bir bant şeklinde gözlemlenir. Polipirol/dekstran kompozit filmine ait spektrum incelendiğinde 260 nm dolaylarında gözlenen pikin 280 nm dolaylarına kaydığı görüldü. Ayrıca 400 nm-600 nm arasında ortaya çıkan geniş bandın ise 300 nm -370 nm arasında oluştuğu gözlemlendi. Piklerdeki bu değişimler dekstran biyopolimerinin polipirol polimeri ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak UV-VİS analizleri FT-IR analizlerini destekler nitelikte olup kompozit varlığına dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır.

3.4. Kompozit filmlerinin ¹H-NMR analiz sonuçları

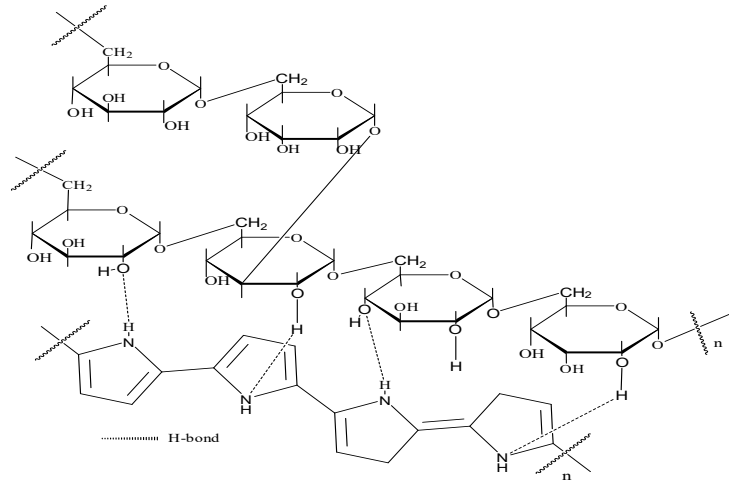
Sentezlenen polipirol/dekstran kompozit filmine ait ¹H-NMR spektrumu alınmış ve Şekil 6 'da verilmiştir.

Polipirol/dekstran kompozitinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde çözücü pikleri dışında 2,3 ppm ve 4,8 ppm dolaylarında az miktarda çözünmüş [glikozit bağlarının α (1-6) ve α (1-3)] dekstran birimlerinin protonlarına ait olduğu düşünülen küçük pikler mevcuttur [21]. Bunun dışında özellikle polipirol halkalarının protonlarına ait 6 ppm-7 ppm dolaylarında çıkması beklenen piklerin olmayışı kompozitin yeterli oranda çözünmemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6. Polipirol/dekstran kompozitinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

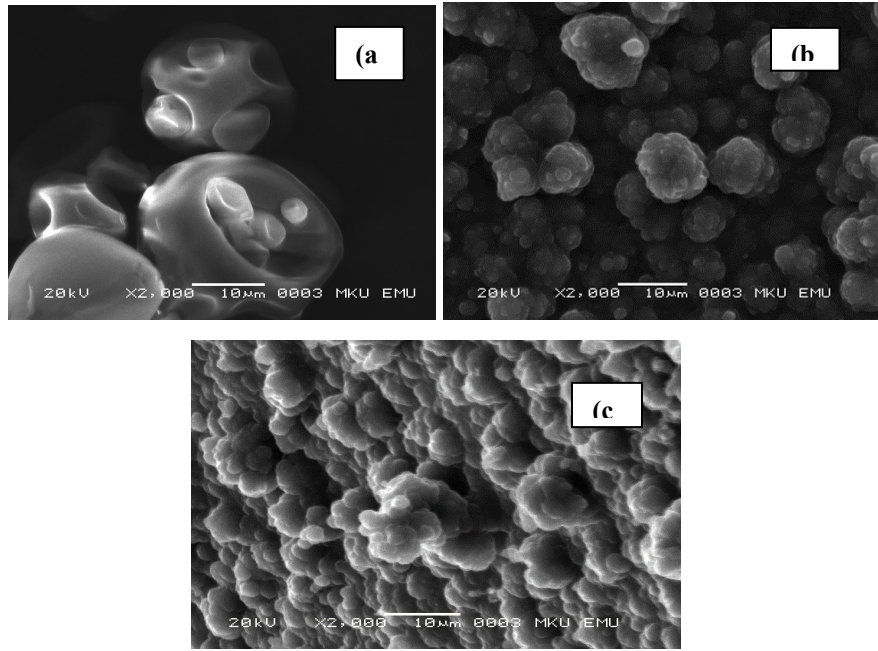
Sentezlenen ve spektroskopik analiz sonuçları gerçekleştirilen polipirol/dekstran kompozit filmi için muhtemel kimyasal yapı önerilmiştir ve önerilen muhtemel yapı Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Polipirol/dekstran kompozitinin muhtemel yapısı

3.5. Kompozit filmine ait SEM analiz sonuçları

Dekstran, polipirol ile polipirol/dekstran kompozit filmlerinin yüzey karakterizasyonu için SEM analizi gerçekleştirildi. Elde edilen görüntüler Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Dekstran (a), polipirol (b), polipirol/dekstran (c) polimerlerine ait SEM görüntüleri

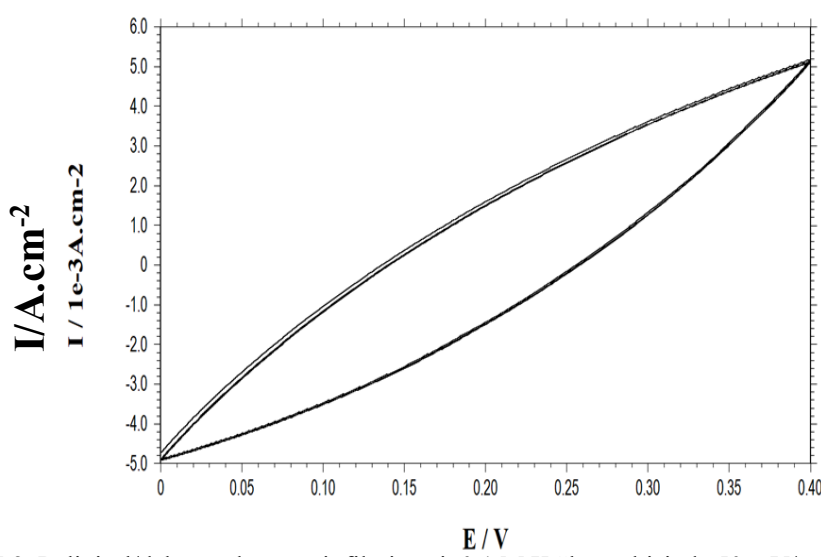
Şekil 8’ de verilen görüntüler karşılaştırıldığında birbirlerinden oldukça farklı olduğu açıkça görülmektedir. Dekstran biyopolimerinin yapısı incelendiğinde küreler halinde kümelendiği görülmektedir. Polipirol polimerinin yüzeyine bakıldığında karnabahar şeklinde olduğu görülürken yapıya dekstran biyopolimerinin eklenmesi ile yapının daha düz hale geldiği ve sık yapılı kümelenmelerin hafif bozulduğu ve azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak SEM görüntüleri dekstran polipirol yapısına katıldığını ve dolayısıyla kompozitin oluştuğunu desteklemektedir.

3.6. Kompozit filmin elektrokimyasal davranışı

Platin elektrot yüzeyine kaplanan polipirol/dekstran kompozit filminin elektrokimyasal davranışı 0,1 M KCl çözeltisinde üç elektrot yöntemi ile belirlenmiştir. Filme ait dönüşümlü voltamogram Şekil 9’ de verilmiştir.

Bir filmin elektrokimyasal olarak kararlı ve iyi bir redoks özelliği gösterdiğini söyleyebilmek için ileri ve geri çevrimlerde akım düşüşü gözlenmemiş olması gerekmektedir. İleri ve geri çevrimlerde

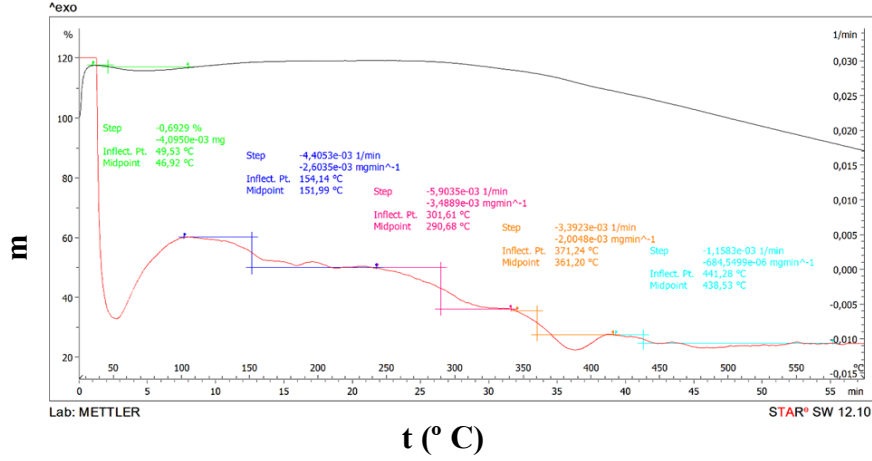
akımda düşüşlerin gözlenmesi filmin kararlı olmadığını ve bozulmaya başladığını ifade eder. Polipirol/dekstran kompozit filmine ait voltamogram incelendiğinde her çevrimden sonra akım düşüşlerinin çok az olduğu görülmektedir. Akım düşüşlerinin az olması kompozit filminin iyi bir redoks özelliği gösterdiğini ve dolayısıyla elektrokimyasal olarak oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 9. Polipirol/dekstran kompozit filmine ait 0,1 M KCl çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

3.7. Kompozit filmin TG(-) ve DTA(-) analiz sonuçları

Polipirol/dekstran kompozit filmine ait TG-DTA analizleri azot atmosferinde gerçekleştirilmiş olup elde edilen termogramı Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Polipirol/dekstran kompozit örneğine ait TG (-) ve DTA (-) termogramı

Polipirol/dekstran kompozit filminin platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu

Polipirol/dekstran kompozit filmine ait termogram incelendiğinde farklı sıcaklıklarda birden fazla kütle kayıplarının gerçekleştiği gözlemlendi. Termogramdaki kütle kayıplarına bakıldığında ilk göze çarpan nokta 50 °C ile 100 °C arasında görülen ve filmin yapısında tutunmuş olarak kalan nemin uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik piklerdir [22]. Bunun dışında polipirol/dekstran kompozitinin termogramında sırasıyla yaklaşık olarak 154 °C, 300 °C ve 380 °C civarlarında üç farklı düşük kütle kaybına ait zayıf pikler gözlemlendi. Bu piklere karşılık gelen kütle kayıpları sırasıyla sentez sırasında kompozit yapısına tutunmuş olan küçük moleküllerin (okzalat gibi) uzaklaşması, serbest halde bulunan polimer moleküllerinin ve kompozit yapısının bozulması ile ilgilidir [23]. Bu sonuçlar pirol/dekstran kompozitinin sentezlendiğini göstermekte olup spektroskopik analiz sonuçlarını desteklemektedir.

4. Tartışma ve sonuç

Kompozit film gelişimine ait voltamogramlar film gelişimi sırasında polipirol polimerinin yüksek iletkenlik özelliğinden kaynaklı olarak ilk çevrimden sonra akım değerlerinin arttığı ve neredeyse tüm çevrimlerde aynı şiddette olduğu görülmüştür. Polipirol/dekstran redoks davranış göstererek ilk çevrimden sonra metalin yüzeyinde homojen ve kararlı kompozit film halinde sentezlenmiştir. Sonuçta polipirol/dekstran kompozitinin ince film halinde platin elektrot yüzeyinde sentezlendiği görülmüştür. FT-IR sonuçlarına göre polipirol homopolimerine ait karakteristik pikler ile dekstrana ait piklerin kompozit filmin spektrumunda gözlemlenmiştir. Bu da polipirol ve dekstranın metal yüzeyinde kompozit film oluşturduğunu kanıtlamıştır. UV-VİS analiz sonuçları sayesinde polipirol homopolimerine ait piklerin, monomerin yapısına dekstranın katılması ile farklı değerlerde ortaya çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak UV-Vis analizleri FT-IR analizlerini destekler nitelikte olup kompozit oluşumuna dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır. SEM analiz sonuçlarına göre dekstranın yapısının küreler halinde olduğu, polipirol homopolimerinin karnabahar şeklinde olduğu ancak polipirol ile dekstranın oluşturduğu kompozitin düz ve sık yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak dekstran biyopolimerinin polipirol yapısına katılarak polipirol/dekstran kompoziti oluşturduğu kanıtlanmıştır. Sentezlenen kompozit filmin elektrokimyasal kararlılığı incelenerek iyi bir redoks özelliği gösterdiği, kararlı yapıda ve elektroaktif olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen ve spektroskopik analiz sonuçları gerçekleştirilen polipirol/dekstran kompozit için muhtemel kimyasal yapı önerilmiştir.

Bu çalışmada elektroaktif özellikte, elektrokimyasal olarak kararlı yapıda, biyoyumlu polipirol/dekstran kompozit filmi platin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak sentezlenen kompozit filmi özellikle sensör uygulamalarında destek materyali olarak ya da metallerin korozyonun önlenmesi gibi alanlarda iyi bir alternatif malzeme olarak önerilebilir.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için sağladığı maddi destekten dolayı Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (HMKÜ-BAP) birimine (Proje No: 21.D.023) teşekkür ederiz.

Araştırma ve yayın etiği beyanı: Yazarlar Araştırma ve yayın etiğine uyulduğunu beyan eder.

Etik kurul onayı: Çalışmamızda etik kurul onayına gerek yoktur.

Yazar katkıları: Bu çalışma Şirin Duran' ın Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yapılan doktora tez konusundan üretilmiştir.

Çıkar çatışması: Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynakça

- [1] Folorunso, O., Olukanmi, P., Thokozani, S. (2023) . Conductive polymers'electronic structure modification for multifunctional applications. *Materialstudy*, 35,106308.
- [2] Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M. (2010). Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly (pyrrole-*co-o*-anisidine-*co-o*-toluidine). *Current Applied Physics*, 10(3), 783-789.
- [3] Ghoreishi, S. M., Shabani-Nooshabadi, M., Behpour, M., Jafari, Y. (2012) Electrochemical synthesis of poly(poli(o-anisidine) and its corrosion studies as a coating on aluminum alloy 3105. *Progress in Organic Coatings*, 74(3), 502-510.
- [4] Filazi, İ., Özyılmaz A.T. (2022). PANi/PPy and PANi Films on ZnNi alloy coated carbon steel; Electrochemical syntheses and corrosion performances. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 5(1):15-21.
- [5] Yalçinkaya, S., Duran, Ş. (2023). Poli (pirol-ko-o-amino fenol)/kitosan kompozit filmlerinin farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*, 6(1), 619 – 634.
- [6] Kumar, A. M., Suresh, B., Das, S., Obot, I. B., Adesina, A. Y., Ramakrishna, S. (2017). Promising 3 bio-composites of polypyrrole and chitosan : Surface protective and in vitro biocompatibility performance on 316L SS implants. *Carbohydrate Polymers*, 173,121-130.
- [7]Yalçinkaya, S., Çakmak, D. (2021). Immobilization of CoII-(N,N'-bis(salicydene)-2aminobenzylamine) on poly(pyrrole-*co-o*-anisidine)/chitosan compositefilms: application to electrocatalytic oxidation of catechol. *Electroanalysis*, 33(3), 755-765.
- [8] Yalçinkaya, S., Duran, Ş. (2022). Chemical synthesis and characterization of poly (pyrrole-*co-o* aminophenol) /chitosan composite. *Polymer Bulletin*, 79, 10037–10052.
- [9] Chen, F., Huang, G., Huang H. (2020). Preparation and application of dextran and its derivatives as carriers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145 (2020) 827–834.
- [10] Zhang, Q. H., Hou, B. S., Li, Y. Y., Zhu, Z. Y.,Lei, Y., Wang, X., Liu, H. F., Zhang, G. A. (2021). Dextran derivatives as highly efficient green corrosion inhibitors for carbon steel in CO2-saturated oil field produced water: Experimental and theoretical approaches. *Chemical Engineering Journal*, 424:130-519.
- [11] Li, X., Shi, H., Cui, Y., Pan, K., Wei, W., Liu, X. (2020). Dextran-caffeic asid/tetraaniline composite coatingsfor simultaneous improvement of cytocompatibility and corrosion resistance of magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, 149-105928.
- [12] Bucak Demirbilek, C., Özdemir Dinç, C. (2021). Alizarin red boyar maddesinin dietilaminodekstran/epiklorohidrin (DEAE-D/ECH) kriyojeli ile sulu çözeltiden gideriminin araştırılması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(3) 383-390.

Polipirol/dekstran kompozit filminin platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu

- [13] Gui Li, X., Xia Wang, L., Rong Huang, M., Quing Lu Y., Fang Zhu, M., Manner A., Springer, J. (2001). Synthesis and Characterization of Pyrrole and Anisidine Copolymer. *Polymer*, 42(14) 6095-6103.
- [14] Yalçınkaya, S., Demetgül, C., Timur, M. (2010). Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole/chitosan composite on platinum electrode: Its electrochemical and thermal behaviors. *Carbohydrate Polymers*, 79, 908-913.
- [15] Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B., Erbil, M. (2004). The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol. multilayer coating. *Corrosion Science*, 46(11), 2743-2754.
- [16] Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil M. (2008). Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-panse). *Progress in Organic Coatings*, 62 (2), 236-244.
- [17] Iconaru, S. L., Predoi, M.V., Motelica-Heino, M., Predoi, D., Buton, N., Megier, C., George Stan, E.G. (2020). Dextran-Thyme magnesium-doped hydroxyapatite composite antimicrobial coatings. *Coatings*, 10(57), 1001-0057.
- [18] Yalçınkaya, S., Demirbilek, C., Ozdemir Dinç, C., (2015). Preparation and characterization of polypyrrole/dextran sulphate composite:its electrochemical and thermal behaviors. *Polymer Bulletin*, 72:2843-2855.
- [19] Ozyılmaz, A. T., Filazi, I., Surmelioglu, C., Ozyılmaz, G. (2022). Optimization of anticorrosive PANi and PPy synthesis conditions on ZnNiMo coated copper electrode surface with box behnken design. *Investigation methods for physicochemical systems*, 58 (4), 883–897.
- [20] Meera Moydeen A., Syed Ali Padusha M., Thamer, B.M., Anis Ahamed, N., Al-Enizil, A.M., El-Hamshary, H., El-Newehyl, M.H. (2019). Single-nozzle Core-shell electrospun nanofibers of PVP/dextran as drug delivery system. *Fibers and Polymers*, 20(10), 2078-2089.
- [21] Siddiquia, N. N., Amana, A., Silipo Ul, A., Qadera, S. A., Molinarob, A. (2014). Structural analysis and characterization of dextran produced by wild and mutant strains of *Leuconostoc mesenteroides*. *Carbohydrate Polymers*, 99,331-338,
- [22] Ozkazanç, E. (2012). Polypyrrole/copper(II) acetlyacetate composites prepared by in situ chemical oxidative polymerization. *Synthtetic Metals*, 162, 1016-1023.
- [23] Yalçınkaya, S., Çakmak, D. (2017). Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-oanisidine)/chitosan composite films. *Journal of Molecular Structure*, 1135, 32-43.