



Grafen oksit-gümüş-polianilin nanokompozitlerinin fototermal performanslarının incelenmesi

Investigation of photothermal performances of graphene oxide-silver-polyaniline nanocomposites

Zafer ÇIPLAK^{1*}, Furkan SOYSAL²

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.

zaferciplak@cumhuriyet.edu.tr

²Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

fsoysal@aybu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 17.02.2023
Kabul Tarihi/Accepted: 13.07.2023

Düzeltilme Tarihi/Revision: 06.06.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.10705
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada $AgNO_3$ 'ün oksidasyon ajanı olarak kullanılması ile polianilin (PANI) polimerizasyonu grafen oksit (GO) nanotabakalarının yüzeyinde gerçekleştirilmiş olup tek basamaklı ve basit bir yöntem ile GO-Ag-PANI üç bileşenli nanokompoziti elde edilmiştir. GO nanotabakalarının yüzeyinde eş anlı olarak gerçekleşen PANI polimerizasyonu ve Ag nanotanecek oluşum prosesleri sonucunda GO yüzeyi homojen bir şekilde PANI ile kaplanmış olup Ag nanotanecekleri PANI polimerik matrisinde başarıyla üretilmiştir. Hazırlanan nanokompozit sulu çözeltide yok yüksek kolloidal kararlılık, NIR bölgesinde kuvvetli absorpsiyon yeteneğine sahiptir. 808 nm dalga boyunda uygulanan farklı lazer güç yoğunluğu (1.0, 1.5 ve 2.0 W/cm²) ve fotoajan derişimine (0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL) bağlı olarak GO-Ag-PANI sulu dispersiyonu çok yüksek maksimum sıcaklık farkı değerleri sergilemiş olup, yüksek fototermal dönüşüm verimi (45.9%) ortaya koymuştur. Ayrıca tekrarlı ısıtma-soğutma döngüsüne tabi tutulan nanokompozitin çok yüksek fotokararlılığa da sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek fototermal performans sergileyen GO-Ag-PANI üç bileşenli nanokompoziti fototermal uygulamalar konusunda büyük potansiyele sahiptir.

Anahtar kelimeler: grafen oksit, Ag nanotanecekleri, polianilin, fototermal

Abstract

In this study, polyaniline (PANI) polymerization was carried out on the surface of graphene oxide (GO) nanosheets by using $AgNO_3$ as an oxidation agent, and GO-Ag-PANI three-component nanocomposite was obtained with a one-step and simple method. As a result of the simultaneous PANI polymerization and Ag nanoparticle formation processes on the surface of the GO nanosheets, the GO surface was homogeneously coated with PANI, and Ag nanoparticles were successfully produced in the PANI polymeric matrix. The prepared nanocomposite has high colloidal stability and strong absorbance in the NIR region. Depending on the photoagent concentration (0.025, 0.05 and 0.1 mg/mL) different laser power densities (1.0, 1.5 and 2.0 W/cm²) were applied at a wavelength of 808 nm, the aqueous dispersion of GO-Ag-PANI exhibited extraordinary maximum temperature difference values and showed a high photothermal conversion efficiency (45.9%). In addition, it was determined that the nanocomposite, which was subjected to repeated heating-cooling cycles, had very high photostability. GO-Ag-PANI three-component nanocomposite with high photothermal performance has great potential for photothermal applications.

Keywords: graphene oxide, Ag nanoparticles, polyaniline, photothermal

1 Giriş

Fototermal tedavi uygulamaları, kanser tedavisi konusunda sağlıklı dokular için yüksek toksiklik, yan etkiler, maliyet gibi dezavantajlara sahip geleneksel kemoterapi uygulamalarına alternatif olan bir tedavi yaklaşımı olmakla birlikte, yüksek etkinlik ortaya koyan antibakteriyel uygulamalar için büyük önem taşımaktadır [1]. Günümüzde düşük derişimde yüksek maksimum sıcaklık farkı (ΔT_{mak}), üstün ısı verim (η), yüksek ısı kararlılık ortaya koyan fototermal ajanlara büyük bir ihtiyaç duyulmaktadır. Fototermal tedavi uygulaması konusunda lazer, mikrodalga, manyetik alan gibi bir dış enerji kaynağından elde edilen enerjinin yüksek bir verim ile ısıya dönüşmesini sağlayan nanomalzemeler son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir. Bu dış enerji kaynaklarının başında gelen yakın infrared ışını (NIR; $\lambda = 700-1200$ nm) ısıması dokulara daha derin nüfuz edebilme, biyolojik doku içerisinde minimum birikim ve üstün kararlılık gibi avantajları nedeniyle son yıllarda biyomedikal uygulamalarda ilgi çeken bir konudur [2],[3]. Fototermal uygulamalarda kullanılacak

nanomalzemeler, lazer gibi bir dış enerji kaynağından elde edilen enerjiyi etkin bir şekilde ısı enerjisine dönüştürülebilmeli ve yüksek fototermal dönüşüm verimine sahip olmalıdır [4].

Grafen oksit (GO) iki boyutlu (2D) yapısı, geniş yüzey alanı, yapısında var olan karboksil, epoksi, hidroksil gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplardan ileri gelen hidrofilik özelliği, biyoyumluluğu ve toksik olmama gibi nitelikleri nedeniyle fototermal uygulamaları da içeren biyomedikal uygulamalar konusunda büyük ilgi görmektedir. Grafen oksitin hidrofilik özelliği ve geniş yüzey alanı iletken polimerler gibi fototermal ajanlar, metal/metal oksit nanotanecekler, biyomoleküller vb. gibi yapılar tarafından etkin ve homojen bir şekilde kaplanmasına olanak tanımaktadır [5],[6]. Bu nedenle saf grafen, indirgenmiş grafen oksit gibi hidrofobik niteliğe sahip diğer grafen ailesi üyeleri ile karşılaştırıldığında, grafen oksit nanokompozit üretiminin kolaylığı, nanokompozit yapısındaki kompozit bileşenleri arasında yüksek etkileşim ve kararlılık gibi büyük avantajlara sahiptir [7],[8].

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Yakın infrared bölgede yüksek ve kararlı bir absorbands ortaya koyan iletken polimerler (polianilin, polipirrol v.b.) fototermal uygulamalar konusunda büyük bir potansiyele sahiptir [9]. İletken polimerler inorganik fototermal ajanlar ile karşılaştırıldığında yüksek fototermal dönüşüm verimi ortaya koyarlar. İletken polimerler uzun vadeli fototermal kararlılığa neden olması ve toksiklik problemi oluşturmaması gibi avantajları nedeniyle umut vaat eden fototermal terapi ajanlarıdır. Polianilin (PANI) düşük maliyetli ve kolay üretilen bir iletken polimer olup, yüksek fototermal performans ortaya koyabildiği için son yıllarda fototermal uygulamalar konusunda ilgi odağı olmuştur [10],[11]. PANI diğer iletken polimerlere göre daha yüksek iletkenliğe ve daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, PANI'nın sitotoksik olmaması biyolojik uygulamalarda diğer iletken polimerlere göre avantaj sağlamaktadır [12]. GO içeren metal oksit nanotanicik-iletken polimer temelli nanokompozitleri üstün fiziksel özellikleri nedeniyle sensörlerden süperkapasitörlere kadar pek çok uygulamada kullanılmaktadır [13],[14]. Soysal ve arkadaşları, GO-Fe₃O₄-PANI nanokompozitini üretmişler, elde edilen nanokompozitin 0.1 mg/mL derişiminde 1.5 W/cm² lazer gücünde 5 dakika ışınlama sonrasında 48 °C maksimum sıcaklık farkı ortaya koyduğunu bulmuşlardır [15].

Uzun yıllardır antibakteriyel özellikleri yaygın olarak incelenen Ag nanotanicikleri fototermal uygulamalar konusunda da ilgi gören bir nanomalzemedir. Ag nanotaniciklerini içeren inorganik ya da organik malzeme temelli nanokompozitler fototermal uygulamalar konusunda önemli potansiyele sahiptir [16]. Carrillo-Torres ve arkadaşları, içi boş (hollow) AgAu bimetalik nanotaniciklerini üretmişler, elde edilen nanotaniciklerin 2 W/cm² lazer gücünde 15 dk ışınlama sonrasında yaklaşık 20 °C maksimum sıcaklık farkı (ΔT_{mak}) ortaya koyduğunu saptamışlardır [17]. Li ve arkadaşları, dallanmış AgAu bimetalik nanotaniciklerinin yüzeyini polidopamin ile kaplamışlar ve polidopamin kaplama kalınlığının fototermal dönüşüm verimi üzerine etkisini incelemişlerdir [18]. 34 nm polidopamin kaplanması ile maksimum 72.9% fototermal dönüşüm verimine ulaşmışlardır. Qi ve arkadaşları, katyonik guar sakızı hidrojelü üzerinde polidopamin@Ag nanokompozitini üretmişler ve elde edilen kompozitin 38.1% fototermal dönüşüm verimine sahip olduğunu belirlemişlerdir [19]. Ag nanotanicikleri fototermal etkinlikleri yanında polimer matrisi içerisinde bulunması durumunda bariyer etkisi ile PANI yapısının mekanik kararlılığın da korunmasına katkıda bulunmaktadır.

Bu çalışmada literatürde ilk kez, grafen oksit nanotabaklarının yüzeyinde eş anlı olarak AgNO₃'ün indirgenmesi ile Ag nanotaniciklerinin üretilmesi ve anilin monomerinin AgNO₃ ile oksidasyonu ile PANI polimerizasyonu tek basamaklı bir üretim yaklaşımı ile GO-Ag-PANI nanokompoziti üretilmiştir. PANI için katkılایıcı ajan olmanın yanında nanokompozit üretiminde stabilizör rolünü de üstlenen dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) kompozitin hidrofilik özelliğe sahip olmasını sağlamış ve su içerisinde homojen dispersiyonlarının elde edilebilmesine olanak tanımıştır. Nanokompozit sentezinde Ag nanotaniciklerinin öncül kimyasalı olan AgNO₃ aynı zamanda anilin monomerinin oksidasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Bu üretim yaklaşımı Ag nanotaniciklerinin küçük tanecik boyutu ve dar tanecik boyut dağılımında PANI matrisinde üretilmesine olanak tanıyarak kompozit bileşenleri arasında kuvvetli etkileşim elde edilmesine olanak tanımıştır.

Diğer taraftan bu sentez yaklaşımı, AgNO₃'ün zayıf bir oksidasyon ajanı olması nedeniyle PANI polimerizasyon süresinin 2 hafta gibi uzun bir süre olmasını gerektirirken, bu sürenin kısaltılması adına fenilen diamin, anilin oksidasyonu için hızlandırıcı görevi üstlenerek tepkime süresinin 24 saate kısaltılmasına olanak tanımıştır. GO-Ag-PANI nanokompoziti NIR dalgaboyunda kararlı ve yüksek absorbandsa sahip olması nedeniyle yüksek fototermal performans göstererek, fototermal uygulamalar için umut vaat eden bir malzeme olduğunu ortaya koymuştur.

2 Deneysel metot

2.1 Malzemeler

Grafite oksit (GrO), Grafen Kimya Sanayi (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Gümüş nitrat (AgNO₃) ($\geq$ %99.5), anilin ($\geq$ %99.5), dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) (%70 izopropanolde) ve p-fenilendiamin (FDA) ($\geq$ %99.0) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Hazırlanan sulu çözeltilerde deiyonize su (DI) (direnci $\geq$ 18 M Ω .cm) kullanılmıştır.

2.2 GO-Ag-PANI nanokompozitinin sentezi

5 mg/mL derişiminde GrO sulu dispersiyonuna, asit derişimi 0.1 M olacak şekilde DBSA eklenerek 1 saat ultrasonik banyoda tutulmuş ve grafen oksit (GO) dispersiyonu elde edilmiştir. Farklı bir beherde sulu AgNO₃ çözeltileri hazırlanmış ve asit derişimi DBSA ile 0.1 M değerine ayarlanmıştır. AgNO₃ çözeltileri GO dispersiyonuna sonik banyoda damla damla eklenmiştir. Farklı bir beherde anilin monomerinin 0.1 M DBSA içeren sulu çözeltileri hazırlanmış ve GO dispersiyonuna sonik banyoda damla damla eklenmiştir. Son olarak anilin oksidasyonunu hızlandırıcı görevi üstlenen FDA (FDA/anilin 1:100 (n/n)) çözeltileri (0.1 M DBSA derişiminde) hazırlanarak sonik banyoda GO dispersiyonuna damla damla eklenmiştir. Bu işlemden sonra karışım manyetik karıştırıcıya alınmış ve polimerizasyon tepkimesi oda sıcaklığında 48 saat sürdürülmüştür. Anilin oksidasyon ile polimerize olurken, AgNO₃ indirgenerek Ag nanoparçacıklarını oluşturmuştur. Tepkime sonrasında, nanokompozit yapısında bulunan DBSA ile katılanmış polianilinin (PANI) çöktürülmesi için etanol eklenmiş ve çökelek santrifüjlenerek etanol ve DI ile çok kez yıkanmıştır. Daha sonra ürün vakum etüvünde 60 °C'ta kurutulmuştur. Elde edilen farklı Ag ve PANI içeriğine sahip nanokompozitlerin bileşimleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Farklı bileşimlerde elde edilen nanokompozitler

Table 1. Nanocomposites obtained with various compositions.

Nanokompozit	Anilin/GrO (mg anilin/mg grafite oksit)	AgNO ₃ /Anilin (mol AgNO ₃ /mol anilin)
GO-Ag2.5-PANI1	1/1	2.50/1
GO-Ag1.25-PANI2	2/1	1.25/1
GO-Ag1.25-PANI4	4/1	1.25/1

2.3 Karakterizasyon

Nanokompozitlerin karakterizasyonunda 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) ($2\theta = 5^\circ - 90^\circ$, tarama hızı 2°/dakika, $\lambda = 0.154$ nm dalgaboyunda Cu K α ışınması), taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI Quanta 400F, ABD) (20 kV hızlandırıcı voltaj) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin, ABD) (120 kV hızlandırıcı voltaj) kullanılmıştır.

2.4 Fototermal ölçümler

Nanokompozitlerin fototermal performanslarının belirlenmesi için 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişiminde dispersiyonları hazırlanmış ve polipropilen mikrosantrifüj tüplerine 1.0 mL hacimde alınarak 808 nm dalgaboyuna sahip NIR lazer (Grande G41, ABD) ile 1.0, 1.5 ve 2.0 W/cm² güç yoğunluklarında ışımaya tabi tutulmuşlardır. Dispersiyon sıcaklıkları anlık olarak bir termal kamera (FLIR E50, ABD) ile kaydedilmiştir. Zaman sabiti yöntemi kullanılarak fototermal dönüşüm verimi (η) Denklem (1) ile hesaplanmıştır [20]:

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

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 λ dispersiyonun 808 nm'deki absorpsiyon değeridir. Fototermal dönüşüm veriminin hesaplanması için dispersiyonlar 10 dakika boyunca ışımaya tabi tutulmuş daha sonra lazer kapatılarak soğuma evresinde zamanla sıcaklık değerlerinin kaydedilmesine devam edilmiştir. hA değerinin bulunması için Denklem (2) kullanılmıştır:

$$hA = \frac{mC_p}{\tau} \quad (2)$$

Burada m suyun kütlesi, C_p suyun ısı kapasitesi ve τ zaman sabitidir. Zaman sabiti, boyutsuz sıcaklığın doğal logaritmasına karşı zaman grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır. Boyutsuz sıcaklık, θ , Denklem (3) ile tanımlanmıştır [20]:

$$\theta = \frac{T - T_c}{T_{mak} - T_c} \quad (3)$$

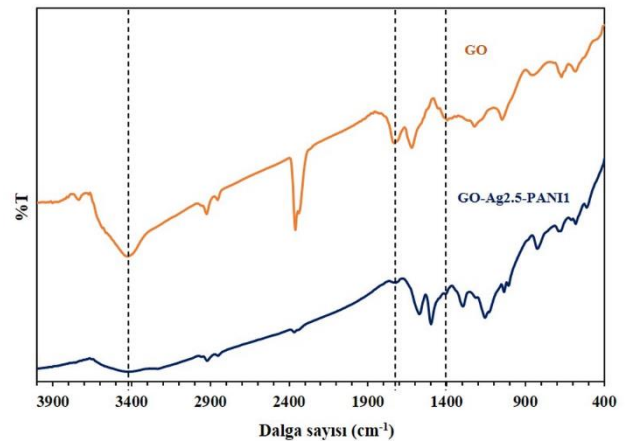
3 Bulgular

GO-Ag-PANI nanokompoziti, GO yüzeyinde Ag nanotanciklerinin üretilmesi ve PANI polimerizasyonun eş anlı olarak tek basamakta gerçekleşmesi için AgNO₃'ün oksidasyon ajanı olarak kullanılması ile elde edilmiştir. Amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) gibi güçlü oksidasyon ajanları (standart indirgenme potansiyeli; S₂O₈²⁻/S₂O₄²⁻, E⁰ = 2.01 V) anilin monomerinin polimerizasyonu için yaygın olarak kullanılan kimyasal bileşenlerdir. Ancak gümüş (standart indirgenme potansiyeli; Ag⁺/Au⁰, E⁰ = 0.80 V) anilin polimerizasyonu için zayıf bir oksidasyon ajanıdır. Bu nedenle uygulanan sentez koşullarında PANI oluşumu son derece yavaş gerçekleşmekte, üretim prosesinin hızlandırılması için yüksek sıcaklık, ultrasonikasyon, gibi alternatif yaklaşımların uygulanması gerekmektedir. Bu tür zorlu yöntemlerin dışında bazı kimyasal yaklaşımlar ile tepkime hızının artırılması yine mümkün hale gelmektedir [21],[22]. Tepkime karışımına düşük miktarda fenilen diamin (FDA) (anilin monomerine göre molce %1) eklenmesi tepkime süresini aylar seviyesinden saatler seviyesine düşürebilmektedir. Polianilin sentezi üç temel basamaktan oluşmaktadır: (1) başlama, (2) zincir uzaması ve (3) bitirme. Yeterli asidik ortam zincir uzamasını sağlarken polimerizasyonun oluşumuna katkı sağlamaz. Zincir uzama basamağı önündeki en büyük engel başlama aşamasının yavaşlığıdır. Polimerizasyonun başlama aşamasında öncelikle anilin moleküllerinin birleşmesi ile semidin dimeri ve sonrasında çekirdek adı verilen N-fenilfenazinin trimeri oluşmaktadır. Bu çekirdeğe bir başka anilin molekülünün

eklenmesi ile PANI zincirinin uzamasını tetikleyen tetramer başlangıç merkezi oluşmaktadır. FDA, başlangıç merkezlerinin oluşumunu değiştirirerek sayılarını artırır. Bu şekilde polimerizasyon hızı çok daha üst seviyelere ulaşabilmektedir [21],[23].

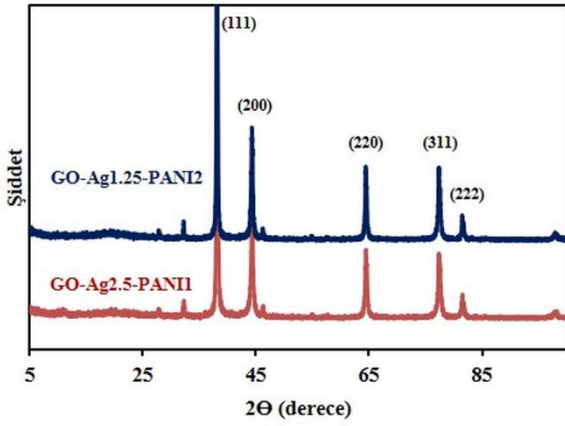
Şekil 1'de GO ve GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitlerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumu GO yapısına ait karakteristik bantlar olan 3410 cm⁻¹ (O-H), 1721 cm⁻¹ (C=O), 1621 cm⁻¹ (C-C/C=C), 1396 cm⁻¹ (O-H), 1220 cm⁻¹ (C-O-C), 1042 cm⁻¹ (C-O) pikleri ortaya koymuştur [24],[25]. GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitin FTIR spektrumunda PANI emeraldin tuzu polimerik yapısının karakteristik bantları olan 1573 cm⁻¹ kinon halkası ve 1496 cm⁻¹ benzenoid halka deformasyonları, 1296 cm⁻¹ (C-N), 1212 cm⁻¹ (C-N⁺), 1126 cm⁻¹ (-NH⁺=) ve 817 cm⁻¹ (C-H) bantları olarak ifade edilmektedir [26]. Ayrıca C-H (2917 cm⁻¹), S=O (1033 cm⁻¹), ve >CH₂ (1003 cm⁻¹) bandı titreşimleri katkılmalı ve stabilizör olan DBSA moleküllerinden ileri gelmektedir. Bu bantlar polimer ile DBSA arasındaki etkileşimi göstermektedir. Bununla birlikte GO-Ag2.5-PANI1 kompozitin FTIR spektrumu polimere ait karakteristik piklerin yanında GO yapısında bulunan O-H gerilme titreşimlerini ve karboksil C=O gerilme titreşimini de ortaya koymuştur. Bu durum GO nanotabakalarının yüzeylerinin PANI polimerik yapısı ile kaplanmış olduğuna yönelik önemli bir bulgudur. GO yapısındaki 3410 cm⁻¹'de gözlenen (O-H) titreşimleri, 1721 cm⁻¹'de gözlenen (C=O) titreşimleri, 1396 cm⁻¹'de gözlenen (O-H) bu titreşimleri, GO-Ag2.5-PANI1 için sırasıyla 3402, 1702 ve 1402 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Bu durum GO ve PANI arasındaki güçlü etkileşimi işaret etmektedir.

Şekil 2'de GO-Ag-PANI örneklerinin XRD desenleri sunulmuştur. Nanokompozitlerin kırınım desenleri Ag nanotanciklerinin polimer matrisindeki varlığını ortaya koymaktadır. 38.07°, 44.26°, 64.41°, 77.33° ve 81.41° de bulunan pikler Ag nanotanciklerinin (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerini ifade etmektedir. Bununla birlikte 2 θ = 20° civarında zayıf ve yayvan halde bulunan pik amorf yapıdaki polimeri tanımlamaktadır.



Şekil 1. GO ve GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin FTIR spektrumu

Figure 1. FTIR spectra of GO and GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite



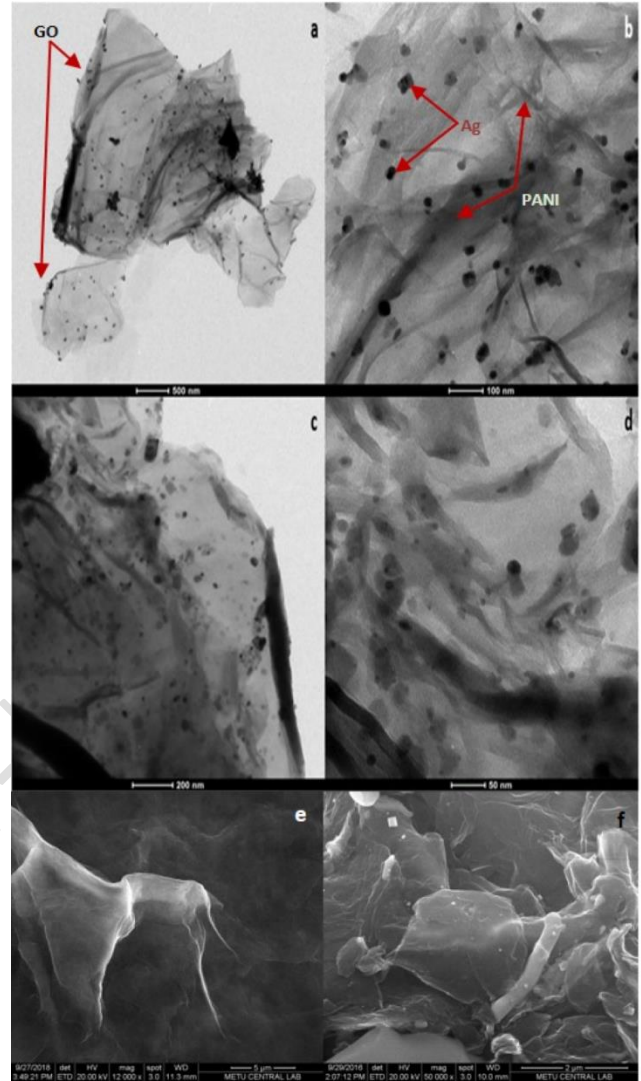
Şekil 2. GO-Ag2.5-PANI1 ve GO-Ag1.25-PANI2 nanokompozitlerinin XRD kırınım desenleri

Figure 2. XRD diffraction patterns of GO-Ag2.5-PANI1 and GO-Ag1.25-PANI2 nanocomposites

FDA hızlandırıcısı yardımıyla AgNO_3 'ün doğrudan oksidasyon ajanı olarak uygulandığı bu yöntem ile başlangıç merkezi olarak adlandırılan tetramerlerin oluşum hızı artırılarak polimerizasyon prosesinin hızlandırılması amaçlanmaktadır. GO, yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplar ve aromatik yapısı nedeniyle anilin monomeri ile kuvvetli etkileşim kurma yeteneğine sahip olan iki boyutlu bir nanomalzemedir. Polimerizasyon öncesinde anilin monomerinin GO yüzeyinde homojen olarak dağılmasının tetramer oluşumu için gerekli olan aktif merkez sayısını önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu nedenle tetramer oluşum hızının saf çözelti ortamı ile karşılaştırıldığında, DBSA ortamındaki GO yüzeyi üzerinde çok daha üst seviyelere ulaşarak, polimerizasyon prosesinin başlamasına önemli katkısı bulunduğu düşünülmektedir.

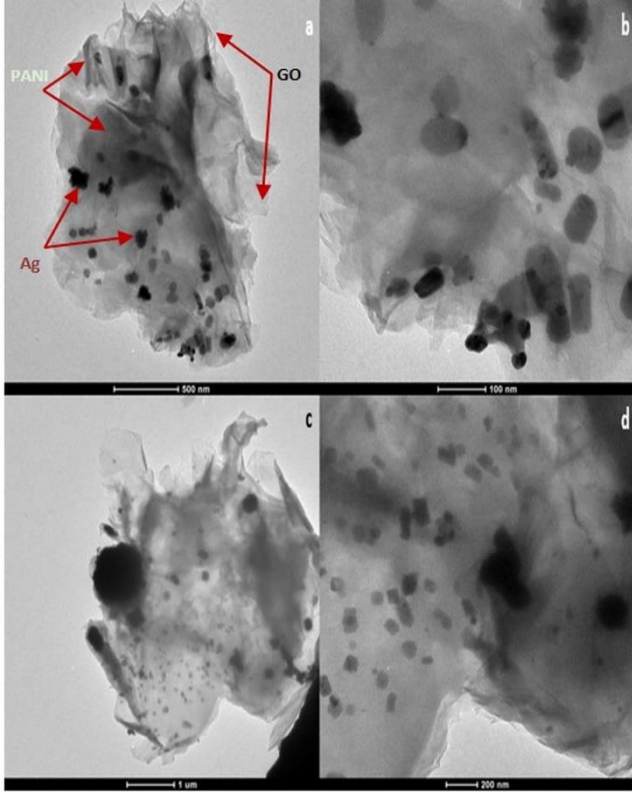
Şekil 3 a) - d)'de GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri kıvrımlı GO tabakalarının yüzeylerinin tamamen ince bir polimer tabakası ile kaplandığını göstermektedir. Ayrıca Ag nanotaneçiklerinin bu polimer tabakasının her bölgesinde polimer ile iç içe geçmiş halde bulunduğu görülmektedir. Metal nanotaneçikler, polimer matrisinin bulunduğu her yerde matrise gömülü halde bulunmaktadır. Bunun nedeni Ag tuzunun indirgenerek Ag nanotaneçigi oluşumu ve anilinin oksidasyonu ile polimerizasyonun gerçekleşmesi proseslerinin eş anlı olarak benzer hızlarda gerçekleşmesidir. GO ve monomer arasındaki π - π etkileşimi ve elektrostatik çekme kuvvetlerinden ileri gelen kuvvetli ilişki, GO yüzeyinin anilince tek düze bir şekilde kaplanmasına ve benzer şekilde polimerizasyon oluşumu için gerekli tetramer başlangıç merkezlerinin GO yüzeyinin neredeyse tamamında oluşmasına neden olmuştur. Bu nedenlerle GO yüzeyinin polimer ile homojen bir şekilde kaplandığı düşünülmektedir. GO-Ag1.25-PANI2 örneğinde anilin monomerinin miktarının artırılması GO yüzeyinin homojen olarak kaplanması konusunda değişime yol açmazken, kaplanma kalınlığını arttırdığı gözlenmektedir (Şekil 4). Şekil 3 e)'de işlem görmemiş GO örneğinin SEM görüntüsü, tipik iki boyutlu, kıvrımlı bir yapıyı göstermektedir. Şekil 3 f)'de ise GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin SEM görüntüsü verilmiştir.

Buradaki görüntüde de Ag nanotaneçiklerinin PANI tabakası ile iç içe geçmiş halde olduğu görülmektedir.



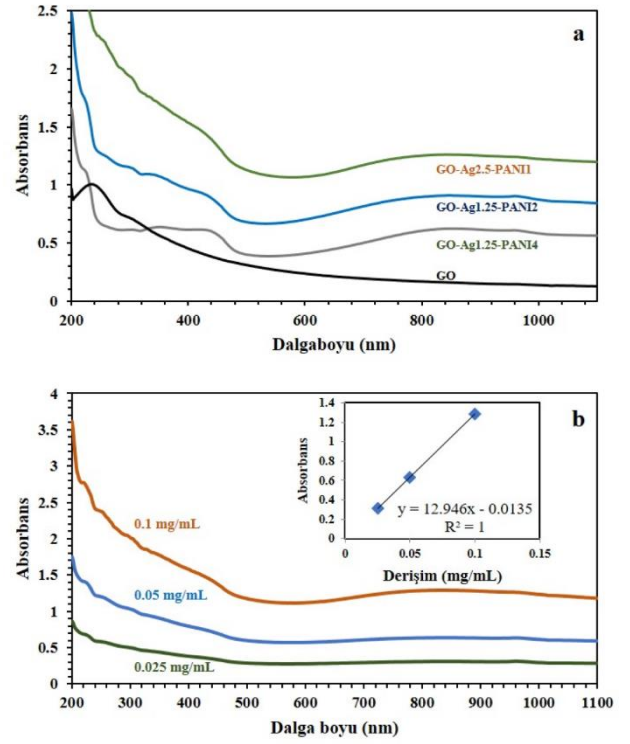
Şekil 3. a), b), c), d) GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin TEM görüntüleri, e) işlem görmemiş GO örneğinin SEM görüntüsü, f) GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin SEM görüntüsü

Figure 3. a), b), c), d) TEM images of GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite, e) SEM image of untreated GO sample, f) SEM image of GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite



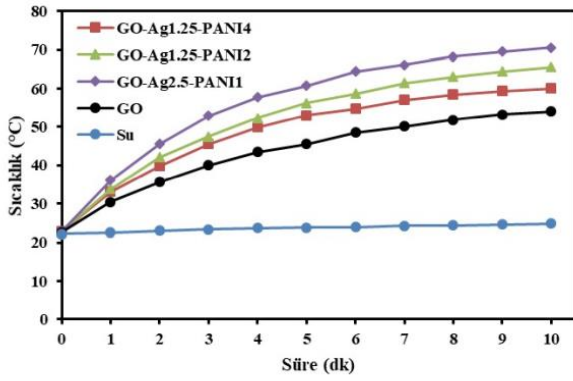
Şekil 4. GO-Ag1.25-PANI2 nanokompozitinin TEM görüntüleri
Figure 4. TEM images of GO-Ag1.25-PANI2 nanocomposite

Şekil 5-a'da GO ve GO-Ag-PANI örneklerinin UV spektrumları sunulmuştur. GO'nun 232 ve 298 nm'de görülen pikleri, aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir [15]. Nanokompozitlerin UV spektrumunda ise GO yüzeyini kaplayan PANI yapısına ait olan üç karakteristik bandı ortaya koymuştur. Bu pikler (325-360 nm) benzenoid bölümlerindeki elektron geçişlerinden kaynaklanan piktir, (400-430 nm) pH <7'de ortaya çıkan emeraldin tuzu zincirlerinin protonlanma bandıdır, (780-800 nm) DBSA ile katkılama neticesinde oluşan polaronların varlığından kaynaklanan absorpsiyon bandıdır [27]. PANI yapısına özgü piklerin varlığı PANI'nın GO nanotabakalarının yüzeyini etkin şekilde kapladığının bir başka göstergesidir. Fototermal ajanlardan beklenen bir başka temel özellik sulu dispersiyonlarının çok yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Şekil 5-b'de GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin farklı derişimlerinin (0.025 - 0.1 mg/mL) UV spektrumu sunulmuş olup örnek derişiminin 808 nm dalga boyundaki absorbans değeri ile ilişkisi verilmiştir. Örnek derişiminin artması ile 808 nm dalga boyundaki absorbansın lineer olarak arttığı ($R^2 = 1$) saptanmıştır. Bu durum GO-Ag-PANI nanokompozitinin su ortamındaki dispersiyonun çok yüksek kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5. a) GO, GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 nanokompozitlerinin UV spektrumu, b) GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin farklı derişimlerinin (0.025 mg/mL, 0.05 mg/mL, 0.1 mg/mL) UV spektrumu
Figure 5. a) UV spectra of GO, GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2, and GO-Ag1.25-PANI4 nanocomposites, b) UV spectra of GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite with various concentrations (0.025 mg/mL, 0.05 mg/mL, 0.1 mg/mL)

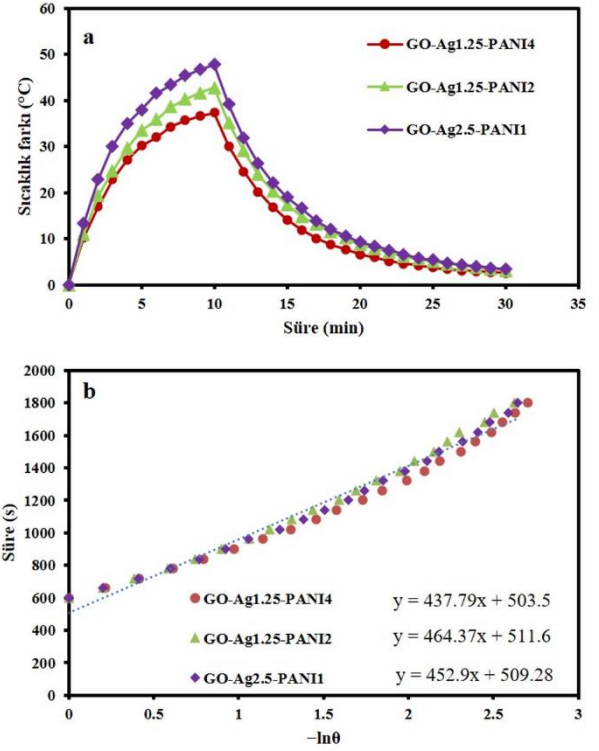
808 nm dalga boyundaki 1.5 W/cm² lazer güç yoğunluğuna sahip lazer ışımasıyla 10 dk süreyle etkileştirilmiş olan 0.1 mg/mL derişimdeki GO, GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 nanokompozitlerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri Şekil 6'da verilmiştir. 10 dk süren ışıma sonucunda GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 örneklerini içeren çözeltilerin sıcaklıklarının 70.6 °C, 65.6 °C ve 60.1 °C'ye ulaştığı saptanmıştır. Fototermal etkinliği nanokompozitlere kıyasla görece düşük olan GO ise 54.1 °C'ye ısınmıştır. Diğer taraftan fototermal ajan içermeyen DI suyun sıcaklığı 10 dk ışıma sonucunda yalnızca 2.6 °C artarak 24.8 °C'ye ulaşmıştır. Bu durum GO-Ag-PANI nanokompozitlerinin üstün fototermal performansına yönelik önemli bulgudur.



Şekil 6. 1.5 W/cm² güç yoğunluğuna sahip olan 808 nm dalga boyuna sahip lazer ışını ile etkileştirilen 0.1 mg/mL derişimdeki GO, GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 nanokompozitlerinin sıcaklık değişim profilleri

Figure 6. Temperature variation profiles of GO, GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 nanocomposites at 0.1 mg/mL concentration interacted with a laser beam of 808 nm wavelength with a power density of 1.5 W/cm²

Şekil 7' de 1.5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ısıtılan 0.1 mg/mL derişimdeki GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 nanokompozitlerinin sulu çözeltisine ait ısınma ve soğuma periyodu ile $t(-\ln\theta)$ grafiği verilmiştir. $(-\ln\theta, t)$ grafiğinin eğiminden hesaplanan zaman sabitleri GO-Ag2.5-PANI1 için 452.9, GO-Ag1.25-PANI2 464.37 ve GO-Ag1.25-PANI4 427.79 olarak belirlenmiştir. Daha sonra Denklem (2) kullanılarak hA değerleri ve Denklem (1) kullanılarak fototerml dönüşüm verimleri hesaplanmıştır. GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 nanokompozitlerinin fototerml dönüşüm verimleri sırasıyla 45.9%, 41.2% ve 37.5% olarak hesaplanmıştır. GO-Ag-PANI nanokompozitleri üstün fototerml performans ortaya koymakla birlikte sentez için kullanılan anilin miktarının artmasının maksimum sıcaklık artışı ve fototerml dönüşüm verimini azalttığı saptanmıştır. Bu durumun kompozit yüzeyinde bulunan hidrofobik özelliğe sahip olan PANI polimerik yapısının kalınlığının artması ile kompozitin su içerisinde koloidal kararlılığını azaltmasından ileri geldiği tahmin edilmektedir. Bu nedenle derişim-fototerml performans, derişim-lazer güç yoğunluğu ve fototerml kararlılığın incelenmesi konularında en yüksek ΔT_{mak} ve fototerml dönüşüm verimini ortaya koyan GO-Ag2.5-PANI1 nanokompoziti kullanılmıştır.

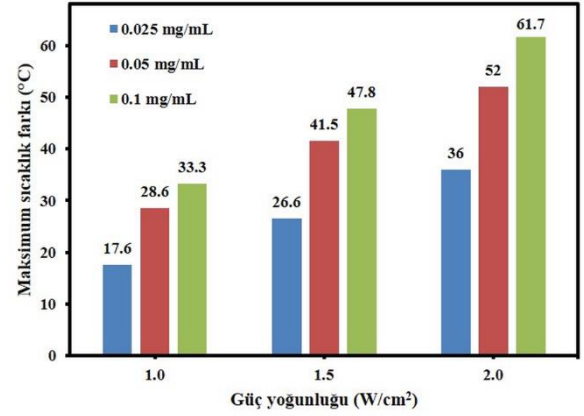


Şekil 7. a) 1.5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ısıtılan 0.1 mg/mL derişimdeki GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2 ve GO-Ag1.25-PANI4 nanokompozitlerinin sulu çözeltisine ait ısınma ve soğuma periyodu, b) örneklerin ısınma ve soğuma periyodundan elde edilen $t(-\ln\theta)$ grafiği

Figure 7. a) Heating and cooling periods of the aqueous solution of 0.1 mg/mL concentration GO-Ag2.5-PANI1, GO-Ag1.25-PANI2, and GO-Ag1.25-PANI4 nanocomposites irradiated with a laser at a power density of 1.5 W/cm² and a wavelength of 808 nm, b) $t(-\ln\theta)$ plot obtained from the heating and cooling periods of the samples

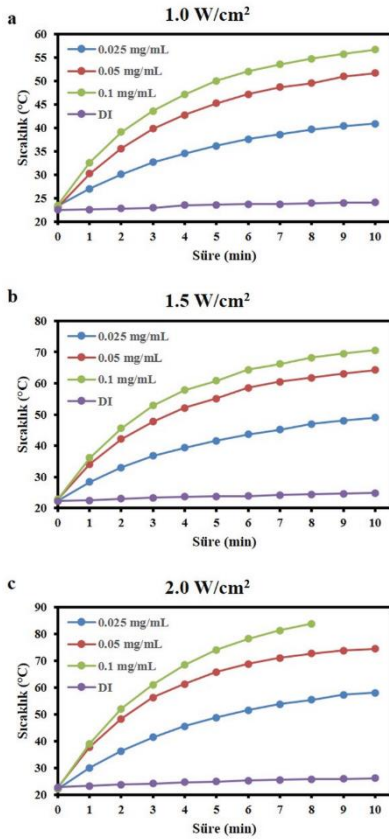
Fototerml ajanların en önemli uygulamalarının başında kanser tedavisi ve antibiyotik dirençli bakterilerin tedavisini içeren biyomedikal uygulamalar gelmektedir. Fototerml ajanların sahip olabileceği sitotoksiste, birikim ve vücuttan uzaklaştırılması gibi problemler, fototerml uygulamalarda düşük derişimlerde kullanımlarını gerektirmektedir. Ayrıca yüksek güç yoğunluğunda lazer ısıması tümör ya da hastalıklı dokunun yanında sağlıklı dokulara da zarar verebilmektedir. Bu nedenlerle fototerml uygulamalarda fototerml ajanın düşük derişimlerde kullanımı yanında düşük lazer güç yoğunluklarında da üstün performans ortaya koyabilmesi önemli bir faktördür. Şekil 8'de GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin farklı güç yoğunluğuna sahip lazer ışımlarında derişime bağlı sıcaklık profilleri verilmiştir. Uygulanan lazer güç yoğunluğunun artması, nanokompozit örneğinin sulu dispersiyonun maksimum sıcaklık farkının artmasına neden olmaktadır. Yüksek fototerml dönüşüme sahip olan GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin lazer güç yoğunluğunun artması ile absorpladığı enerjinin artması sıcaklık artışını daha da üst seviyelere çıkarmaktadır. Bununla

birlikte örnek derişiminin artması da ΔT_{mak} değerlerinin artmasına neden olmuştur. Yüksek dispersiyon kararlılığına sahip olan GO-Ag2.5-PANI1 çözeltisinin derişimin artması, 808 nm dalga boyundaki absorpsansı kayda değer şekilde artırdığı için nanokompozit örneğinin daha yüksek miktarda enerjiyi absorplamasına yol açarak elde edilen ΔT_{mak} değerlerini kayda değer ölçüde yükselttiği anlaşılmaktadır. 1.0 W/cm² lazer güç yoğunluğunda GO-Ag2.5-PANI1 nanokompoziti 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerdeki dispersiyonları sırasıyla 17.6, 23.6 ve 33.3 °C ısınmışlardır. Diğer taraftan fototermaal ajan içermeyen DI su yalnızca 1.6 °C ısınmıştır. 1.5 W/cm² lazer güç yoğunluğunda ise 10 dakika ısıma sonrası DI su 2.6 °C ısınırken nanokompozit çözeltisi 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerinde sırasıyla 26.6, 41.5 ve 47.8 °C ΔT_{mak} değeri ortaya koymuşlardır. Uygulanan en yüksek lazer güç yoğunluğu olan 2.0 W/cm² değerinde 10 dakika ısıtma periyodunda deiyonize su 3.3 °C ısınmıştır. Diğer taraftan GO-Ag2.5-PANI1 nanokompoziti 0.025 ve 0.05 mg/mL derişimlerinde 10 dk ısıtma sonunda sırasıyla 36 ve 52 °C ısınırken, 0.1 mg/mL derişim değeri 8 dk ısıtma sonunda 61.7 °C ısınmıştır. Bu koşulda polipropilen mikrosantrifüj tüpü ısınma etkisi fiziksel olarak hasar görmeye başladığı için ısıtma işlemi 8 dk'da tamamlanmıştır (Şekil 9).



Şekil 9. GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimlerinde ve 1.0, 1.5 ve 2.0 W/cm² lazer güç yoğunluğu değerlerinde elde edilen en yüksek sıcaklık farkları

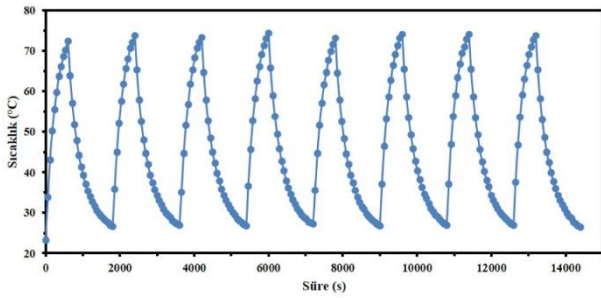
Figure 9. The highest temperature differences obtained at 0.025, 0.05 and 0.1 mg/mL concentrations and 1.0, 1.5 and 2.0 W/cm² laser power density values of GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite



Şekil 8. 0.025, 0.05 ve 0.1 mg/mL derişimdeki GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozit dispersiyonlarının a) 1.0 W/cm², b) 1.5 W/cm² ve c) 2 W/cm² lazer güç yoğunluğunda ısıtılmasından elde edilen sıcaklık profilleri

Figure 8. Temperature profiles obtained from irradiation of GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite dispersions at 0.025, 0.05 and 0.1 mg/mL concentrations at a) 1.0 W/cm², b) 1.5 W/cm² and c) 2 W/cm² laser power density

GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin fototermaal kararlılığı, fototermaal uygulamalar konusundaki potansiyeline yönelik bir diğer parametredir. GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin döngüsel fototermaal kararlılığının ortaya konulabilmesi amacıyla, 0.1 mg/mL derişimindeki dispersiyon 1.5 W/cm² lazer güç yoğunluğunda ardışık olarak sekiz kez 10 dakika ısıtma ve 20 dakika soğuma periyoduna tabi tutulmuştur (Şekil 10). Art arda tekrar eden 8 döngünün ardından GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin performansını tamamen koruduğu ve mükemmel fotokararlılığına sahip olduğu saptanmıştır. Yapılan fototermaal ölçümler su içerisinde yüksek dispersiyon kararlılığına sahip olan GO-Ag-PANI üç bileşenli nanokompozitinin yüksek ΔT_{mak} , yüksek fototermaal dönüşüm verimi ve üstün fototermaal kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen bu üstün fototermaal performansta geniş yüzey alanına sahip ve oksijenli gruplarca zengin GO nanotabakalarının polimerizasyon tepkimesi için Ag⁺ iyonları ve anilin monomeri için çok sayıda aktif merkez sağlamaktadır. PANI NIR bölgesinde yüksek absorpsansa sahip bir fototermaal ajan olmakla beraber yüksek iletkenliğe sahip olan Ag nanotaniclerinin polimer matrisi içerisinde bulunması, PANI polimerik yapısının fototermaal dönüşüm veriminin daha üst seviyeye çıkmasına katkı sağlamıştır.



Şekil 10. GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitin 0.1 mg/mL derişimde ve 1.5 W/cm² güç yoğunluğunda ardışık ısınma/soğuma eğrileri

Figure 10. Consecutive heating/cooling curves of aqueous solution of GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite at 0.1 mg/mL concentration irradiated at a power density of 1.5 W/cm²

4 Sonuçlar

GO-Ag-PANI üç bileşenli nanokompoziti tek basamakta AgNO₃'ün anilin monomeri için oksidasyon ajanı olarak kullanılması ile kolay bir şekilde üretilmiştir. DBSA katkılıcı asidinin sulu çözeltisinde gerçekleşen polimerizasyon tepkime ile eş anlı olarak Ag nanotancikler GO yüzeyinde ve PANI matrisi içerisinde başarıyla üretilmiştir. GO-Ag2.5-PANI1 nanokompoziti 808 nm dalga boyunda kuvvetli absorbansa sahip olup sulu çözeltisi çok yüksek kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur. GO-Ag2.5-PANI1 derişim ve lazer güç yoğunluğuna bağlı çok yüksek $\Delta T_{\max}$ değerleri sergilemiş olup çok yüksek fototermal dönüşüm verimi (45.9%) ortaya koymuştur. Ayrıca tekrarlı ısıtma -soğutma döngüleri GO-Ag2.5-PANI1 nanokompozitinin üstün fotokararlılığa da sahip olduğunu ortaya koymuştur. Üstün fototermal özelliklere sahip olan GO-Ag-PANI nanokompoziti fototermal uygulamalar için umut vaat eden, düşük maliyetli ve kolay üretilen bir fototermal ajandır.

5 Conclusion

Three-component nanocomposite GO-Ag-PANI was easily produced in a single step using AgNO₃ as the oxidizing agent for the aniline monomer. Polymerization reaction took place in the aqueous solution of DBSA doping acid and Ag nanoparticles were successfully produced on the GO surface and in the PANI matrix, simultaneously. GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite has strong absorbance at 808 nm wavelength and its aqueous solution has revealed that it has very high stability. GO-Ag2.5-PANI1 not only exhibited very high $\Delta T_{\max}$ values depending on the concentration and laser power density, but also resulted in a very high photothermal conversion efficiency (45.9%). In addition, repeated heating-cooling cycles revealed that GO-Ag2.5-PANI1 nanocomposite also has superior photostability. Having superior photothermal properties, GO-Ag-PANI nanocomposite is a promising, low-cost, and easily produced photothermal agent for photothermal applications.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Yazar 1 ve Yazar 2 fikrin oluşturulması, tasarımın yapılması kaynak ve malzemelerin temini, veri toplama, analizlerin gerçekleştirilmesi, literatür taraması, yazım ve eleştirel inceleme başlıklarında eşit olarak katkı sunmuşlardır.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır

8 Kaynaklar

- [1] Li C, Cheng Y, Li D, An Q, Zhang W, Zhang Y, Fu Y. "Antitumor applications of photothermal agents and photothermal synergistic therapies". *International Journal of Molecular Sciences*, 23(14), 7909, 2022.
- [2] Chen J, Ning C, Zhou Z, Yu P, Zhu Y, Tan G, Mao C. "Nanomaterials as photothermal therapeutic agents". *Progress in Materials Science*, 99, 1-26, 2019.
- [3] Wen H, Tamarov K, Happonen E, Lehto V P, Xu W. Inorganic "Nanomaterials for photothermal-based cancer theranostics". *Advanced Therapeutics*, 4(2), 2000207, 2021.
- [4] Kim J, Kim J, Jeong C, Kim W J. "Synergistic nanomedicine by combined gene and photothermal therapy". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 16, 3519-3529, 2015.
- [5] Mindivan F. "Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) dolgu PVC kompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(1), 43-48, 2019.
- [6] Saygılı Canlıdınç R. "Grafen/Grafen oksit temelli adsorbanların katı faz özütlemeye tekniğinde kullanılabilirliği hakkında literatür araştırması". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(7), 1319-1327, 2020.
- [7] Shafiee A, Iravani S, Varma R S. "Graphene and graphene oxide with anticancer applications: Challenges and future perspectives". *MedComm*, 3(1), e118, 2022.
- [8] Laraba S R, Luo W, Rezzoug A, Zahra Q U A, Zhang S, Wu B, Chen W, Xiao L, Yang Y, Li Y. "Graphene-based composites for biomedical applications". *Green Chemistry Letters and Reviews*, 15(3), 724-748, 2022.
- [9] Wang Y, Meng H M, Song G, Li Z, Zhang X B. "Conjugated-polymer-based nanomaterials for photothermal therapy". *ACS Applied Polymer Materials*, 2(10), 4258-4272, 2020.
- [10] Yu C, Xu L, Zhang Y, Timashev P S, Huang Y, Liang X J. "Polymer-based nanomaterials for noninvasive cancer photothermal therapy". *ACS Applied Polymer Materials*, 2(10), 4289-4305, 2020.
- [11] Korupalli C, Kalluru P, Nuthalapati K, Kuthala N, Thangudu S, Vankayala R. "Recent advances of polyaniline-based biomaterials for phototherapeutic treatments of tumors and bacterial infections". *Bioengineering*, 7(3), 94, 2020.
- [12] Zhou J, Lu Z, Zhu X, Wang X, Liao Y, Ma Z, Li F. "NIR photothermal therapy using polyaniline nanoparticles". *Biomaterials*, 34(37), 9584-9592, 2013.
- [13] Eltayeb NE, Khan A. "Preparation and properties of newly synthesized Polyaniline@ Graphene oxide/Ag nanocomposite for highly selective sensor application". *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10459-10467, 2020.
- [14] Çıplak Z, Yıldız A, Yıldız N. "Green preparation of ternary reduced graphene oxide-au@ polyaniline nanocomposite for supercapacitor application". *Journal of Energy Storage*, 32, 101846, 2020.
- [15] Soysal F, Çıplak Z, Getiren B, Gökalp C, Yıldız N. "Synthesis of GO-Fe3O4-PANI nanocomposite with excellent NIR absorption property". *Colloids and Surfaces A*:

- Physicochemical and Engineering Aspects*, 578, 123623, 2019.
- [16] Nartop P. "Biyosentetik gümüş nanopartiküllerinin *Pyraecanthia coccinea* bitkisinin gövde eksplantlarının yüzey sterilizasyonunda kullanımı". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(6), 759-761, 2017.
- [17] Carrillo-Torres R C, García-Soto M J, Morales-Chávez S D, Garibay-Escobar A, Hernández-Paredes J, Guzmán R, Barboza-Flores M, Álvarez-Ramos M E. "Hollow Au-Ag bimetallic nanoparticles with high photothermal stability". *RSC Advances*, 6(47), 41304-41312, 2016.
- [18] Li M, Huang L, Wang X, Song Z, Zhao W, Wang Y, Liu J. "Direct generation of Ag nanoclusters on reduced graphene oxide nanosheets for efficient catalysis, antibacteria and photothermal anticancer applications". *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 444-451, 2018.
- [19] Qi X, Huang Y, You S, Xiang Y, Cai E, Mao R, Pan W, Tong X, Dong W, Ye F, Shen J. "Engineering robust Ag-decorated polydopamine nano-photothermal platforms to combat bacterial infection and prompt wound healing". *Advanced Science*, 9(11), 2106015, 2022.
- [20] Tan J, Namuangruk S, Kong W, Kungwan N, Guo J, Wang C. "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, 2016.
- [21] Bober P, Stejskal J, Trchova M, Prokes J, Sapurina I. "Oxidation of aniline with silver nitrate accelerated by p-phenylenediamine: A new route to conducting composites", *Macromolecules*, 43(24), 10406-10413, 2010.
- [22] Bláha M, Trchová M, Bober P, Morávková Z, Prokeš J, Stejskal J. "Polyaniline: Aniline oxidation with strong and weak oxidants under various acidity". *Materials Chemistry and Physics*, 194, 206-218, 2017.
- [23] Behniafar H, Malekshahinezhad K, Alinia-pouri A. "One-pot methods for preparing polyaniline/Ag nanocomposites via oxidative polymerization of aniline", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(2), 1070-1076, 2016.
- [24] Chu H J, Lee C Y, Tai N H. "Green reduction of graphene oxide by *Hibiscus sabdariffa* L. to fabricate flexible graphene electrode". *Carbon*, 80(1), 725-733, 2014.
- [25] Sadhukhan S, Ghosh T K, Rana D, Roy I, Bhattacharyya A, Sarkar G, Chattopadhyay D. "Studies on synthesis of reduced graphene oxide (RGO) via green route and its electrical property", *Materials Research Bulletin*, 79, 41-51, 2016.
- [26] Feng X, Chen N, Zhou J, Li Y, Huang Z, Zhang L, Yan X. "Facile synthesis of shape-controlled graphene-polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials", *New Journal of Chemistry*, 39(3), 2261-2268, 2015.
- [27] Han MG, Cho SK, Oh SG, Im SS. "Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution", *Synthetic Metals*, 126(1), 53-60, 2022.