

# Studi Pengaruh Konsentrasi *Dopan* pada Polianilin Nanofiber: Sintesis dan Karakterisasi Spektroskopi *Infra-Red*

Ngurah Ayu Ketut Umiati<sup>1,2</sup>, Kuwat Triyanta<sup>1</sup>, dan Kamsul Abraha<sup>1</sup>

[ngurahayuketutumiami@yahoo.com](mailto:ngurahayuketutumiami@yahoo.com)

<sup>1</sup>Jurusan Fisika FMIPA UGM, Sekip Utara Yogyakarta, 55281

<sup>2</sup>Jurusan Fisika Fakultas Sains dan Matematika Universitas Diponegoro,  
Jalan Prof. Soedarto, SH Tembalang Semarang 50275

**Abstrak** – Polianilin merupakan polimer terkonjugasi yang mempunyai sifat unik diantaranya memiliki sifat kimia doping-dedoping melalui reaksi asam basa sederhana reversibel. Reaksi asam basa sederhana reversible inilah yang memungkinkan untuk mengontrol solubilitas, konduktivitas dan aktivitas optiknya. Telah dilakukan polimerisasi interfasial pada monomer aniline dengan ammonium peroxydisulfat sebagai oksidan, toluen sebagai fasa air serta sebagai dopan digunakan HCl dengan konsentrasi yang bervariasi. Hasil yang didapat berupa polianilin nanofiber kemudian dikarakterisasi gugus fungsional yang ada melalui *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR). Dari analisa FTIR ini dapat diperoleh informasi karakteristik dan justifikasi konduktivitas Polianilin

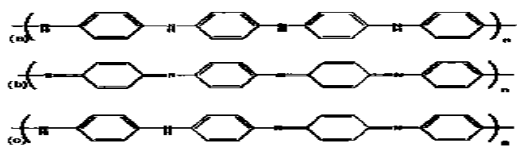
Kata Kunci : Polianilin nanofiber, FTIR

## I. PENDAHULUAN

Polianilin (PANI) adalah salah satu bahan polimer konduktif yang paling banyak dikaji akhir-akhir ini karena memiliki sifat fisika dan kimia yang khas sehingga memiliki potensi aplikasi dalam bidang elektronik dan optik (fotonik). Tidak seperti material terkonjugasi lainnya, polianilin memiliki sifat kimia doping/dedoping melalui reaksi asam dan basa yang sederhana dan dapat balik yang memungkinkan untuk mengontrol solubilitas, konduktivitas listrik dan aktivitas optiknya [1]. Dibandingkan bahan polimer konduktif lainnya, polianilin lebih menarik perhatian karena stabilitasnya terhadap lingkungan yang sangat baik, lebih mudah disintesis dan dapat bereaksi dengan spesies-spesies kimia pada suhu ruang. Ketika bahan polianilin bereaksi dengan agen-agen protonasi dan deprotonasi, konduktivitasnya berubah demikian juga sifat optiknya. Konduktivitasnya bergantung pada kemampuan mentransportasikan pembawa-pembawa muatan sepanjang *backbone* polimer dan meloncat antara rantai-rantai polimer [2].

Polianilin tersusun dari pasangan monomer-monomer anilin yang oksidatif, yang menghubungkan atom nitrogen dan rantai benzena. Polianilin memiliki struktur ikatan ganda terkonjugasi, cincin *benzoid*, antara struktur *quinoid imine* dan *benzenoid amine*. Struktur utama polianilin terdiri dari cincin-cincin benzenoid dengan *backbone* imina dan cincin-cincin quinoid dengan *backbone* amina (NH berikatan ganda). Cincin-cincin benzenoid bereaksi dengan agen-agen oksidatif dan cincin-cincin quinoid bereaksi dengan agen-agen pereduksi. Ketika diekspose dengan gas-gas oksidatif, hidrasi atau media asam, cincin-cincin benzenoid berubah menjadi quinoid, sifat ini dapat balik (reversible). Jika diekspose dengan gas oksidatif, seperti NO<sub>2</sub>, polianilin menjadi berdoping dan meningkatkan konduktivitasnya. Sebaliknya jika diekspose dengan gas reduktif (seperti NH<sub>3</sub>), polianilin menjadi takberdoping (*undoped*) dan menjadi lebih resistif (isolator) [3]. Bergantung pada tingkat oksidasinya, polianilin dapat disintesis dalam beberapa bentuk isolatifnya seperti *leucomeraldine base* (LB) yang tereduksi penuh, *emeraldine base* (EB) yang teroksidasi setengah dan

*pernigraniline base* (PB) yang teroksidasi penuh. Struktur kimia ketiga kondisi (keadaan) oksidasi dari polianilin ditunjukkan pada Gambar 1.



Gbr 1. Perbedaan keadaan oksidasi dari Pani. (a) leucoemeraldine base, (b) pernigraniline base (c) Emeraldine base [4]

Dari tiga bentuk ini, EB yang paling stabil dan yang paling luas diteliti dari famili ini, karena konduktivitasnya dapat diatur melalui doping dari  $10^{-10}$  S/cm hingga 100 S/cm sedangkan bentuk LB dan PB tidak dapat dibuat konduktif. Bentuk emeraldine base (EB) terdiri dari unit-unit  $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-]$  tereduksi dan  $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}-]$  teroksidasi dengan jumlah yang sama. Bentuk emeraldine salt (ES) yang konduktif dicapai dengan mendoping EB dengan asam protonik dimana proton-proton ditambahkan ke situs-situs  $-\text{N}=\text{}$  sementara jumlah elektron di dalam rantai tetap. Bentuk konduktif dari polianilin (emeraldine salt) memprotonasi nitrogen imina pada *backbone* polimer dan menginduksi pembawa-pembawa muatan. Ketika terdoping penuh dengan asam kuat, konduktivitas listrik polianilin meningkat kuat dibandingkan dengan bentuk tak berdoping (emeraldine base) [5]. Konduktivitas bahan polimer konduktif dapat ditingkatkan beberapa kali lipat dengan mendopingnya dengan agen-agen oksidatif/reduktif atau radikal-radikal donor/akseptor.

Doping adalah proses dimana polimer yang berupa isolator atau semikonduktor diekspose dengan agen transfer muatan (*dopant*) dalam fasa gas/larutan atau melalui oksidasi-reduksi elektrokimia yang sesuai. Proses ini akan meningkatkan kemampuan polimer menghantarkan listrik akibat peningkatan konsentrasi pembawa muatan di dalam polimer. Polianilin murni dalam keadaan tak berdoping, merupakan semikonduktor lemah (*poor semiconductor*) dengan konduktivitas sekitar  $10^{-8}$  S/m. Namun demikian, ketika didoping,

konduktivitasnya dapat meningkat jauh bergantung pada tingkat doping yang diberikan. Doping dengan asam tertentu dapat meningkatkan konduktivitas karena doping membentuk struktur polaron/bipolaron yang akan meningkatkan muatan polianilin akibat relokalisasi yang meningkat.

Perubahan resistansi pada film polianilin terjadi melalui reaksi reduksi dan oksidasi (redoks). Misalnya, reaksi reduksi dengan amonia akan meningkatkan resistansinya akibat deprotonasi atau dedoping, yaitu pelepasan ion proton ( $\text{H}^+$ ) yang diikuti dengan pengikatan ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) pada struktur polianilin. Semakin besar konsentrasi amonia maka nilai absorbansi polianilin akan semakin besar juga. Amonia yang diserap lapisan polianilin akan mempengaruhi nilai absorbansi yang dihasilkan terhadap variasi konsentrasi. Secara umum lapisan polianilin dapat merespon gas amonia pada konsentrasi tinggi. Sifat optik (absorpsivitas) polianilin bergantung pada kondisi doping atau protonasi. Pada kondisi berdoping atau terprotonasi polianilin memiliki bentuk *emeraldine salt* dan berada dalam fasa konduktor, sedangkan pada kondisi tak berdoping atau deprotonasi polianilin berbentuk *emeraldine base* dan berada dalam fasa isolator.

Akhir-akhir ini pengembangan bahan nano (nanomaterial) juga merambah ke bahan polimer konduktif seperti polianilin. Pengembangan bahan polimer nanostruktur (nanoparticle, nanowire, nanotube, nanofiber) mengalami kemajuan pesat sejak dua atau tiga tahun terakhir. Sejauh ini bahan polianilin telah dapat disintesis dalam bentuk nanostruktur, diantaranya nanofibers (nanoserat) [1, 2, 5-9], nanowires [10], nanotubes [5], nanocomposites dan nanoparticles. Pengembangan bahan polianilin nanostruktur dimaksudkan untuk meningkatkan kinerja bahan dalam aplikasinya pada berbagai bidang, salah satu yang paling menjanjikan adalah pada sensor kimia. Sejauh ini polianilin nanostruktur, khususnya nanoserat (nanofiber), banyak dikembangkan sebagai sensor kimia, terutama sensor gas atau uap kimia [7, 8] dan biosensor [11]. Bahan polianilin nanostruktur juga diaplikasikan pada memori *nonvolatile*

[12], FET [6], *rechargeable batteries* [5]. Pada aplikasi sensor kimia, khususnya sensor gas, bahan polianilin nanostruktur (nanoparticle, nanowire, nanotube, nanofiber) memiliki kelebihan dibandingkan polianilin *bulk*. Khususnya, nanoserat polianilin sangat efektif sebagai sensor kimia karena dengan struktur nano serat bahan memiliki luas permukaan terpapar yang jauh lebih besar sehingga proses difusi molekul-molekul uap atau gas ke dalam struktur nanoserat polianilin akan berlangsung lebih cepat dan lebih efektif, akibatnya kedalaman penetrasi molekul gas atau uap ke dalam nanoserat jauh lebih besar dibanding dengan struktur *bulk* [2, 7, 8]. Dengan demikian, secara signifikan akan dapat meningkatkan sensitivitas dan responsivitas sensor.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis polianilin nanostruktur. Khusus untuk sintesis nanoserat polianilin dapat dibuat dengan metode-metode seperti *electrospinning* [6], metode "seeding" [13], polimerisasi interfisial [7], dan reaksi cepat (*rapidly-mixed reaction*) [14]. Metode *electrospinning* relatif lebih mahal dan lebih rumit, karena dibutuhkan sumber potensial tinggi dan peralatan lainnya. Metode "seeding", polimerisasi interfisial, dan reaksi cepat merupakan metode kimia yang relatif sangat sederhana, hanya membutuhkan peralatan sederhana seperti gelas kimia, syringe, dan kertas saring.

*Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR), merupakan tehnik yang digunakan untuk melihat spectrum infra merah dari absorpsi, emisi atau hamburan Raman bahan padat, cair maupun gas. Prinsip utama dari spektrum infra merah adalah penyerapan radiasi infra merah oleh suatu senyawa. Untuk setiap senyawa memiliki penyerapan radiasi infra merah yang khas sehingga cara ini digunakan untuk identifikasi senyawa tertentu. Radiasi infra merah yang digunakan berada pada kisaran panjang gelombang  $4000 - 690 \text{ cm}^{-1}$ . Frekuensi atau panjang gelombang absorpsi bergantung pada masa atom relatif atom-atom dalam gugus fungsional molekul, tetapan gaya dari ikatan antar atom dan struktur geometri molekul secara keseluruhan. Pemanfaatan FTIR ini berdasarkan pada letak pita

karakteristik vibrasi dari gugus atom tertentu yang selalu muncul pada frekuensi yang sama atau berdekatan meskipun struktur molekulnya berbeda. Pita karakteristik ini memberikan informasi penting tentang struktur geometri molekul yang diselidiki.

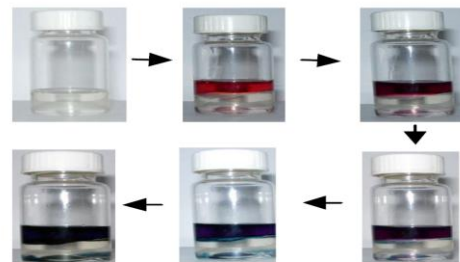
Dalam penelitian yang dilakukan ini diamati pengaruh dopan pada sintesis polianilin nanofiber pada gugus fungsional yang ada melalui karakterisasi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) *Spectroscopy*.

## II. EKSPERIMEN

### A. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan diantaranya ; Anilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) - Merck, Asam Klorida (  $\text{HCl}$  ) - Merck, Toluena ( $\text{C}_7\text{H}_8$  atau  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) - Merck, Aquadestilata, serta Ammonium peroxydisulfat (  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ) - Merck . Semua bahan yang digunakan merupakan *pure analyze* dan diperoleh di LPPT UGM..

### B. Sintesa Polianiline Nanofiber



Gbr. 2. Tahapan proses polimerisasi interfisial setelah pencampuran fasa organik dengan fasa air.

Metode sintesa yang dilakukan adalah polimerisasi interfisial sistem dua fasa larutan organik dan fasa air [15, 16]. Langkah-langkah yang dilakukann adalah dengan membuat 2 larutan yang berbeda fasa, yaitu fasa organik dan fasa air. 1 M monomer anilin ditambahkan pada Toluena sehingga volumenya 50 ml sebagai fasa organik. Sebagai dopan digunakan HCl dengan variasi molar (0,5 M, 1,5 M dan 2 M) yang dilarutkan pada aquadestilata sehingga volumenya menjadi 50 ml. Ammonium peroxydisulfat sebanyak 0,6 gram kemudian ditambahkan pada larutan HCl tersebut sebagai fasa air. Larutan yang berbeda fasa tersebut kemudian dicampurkan

menjadi satu tanpa diaduk, kedua larutan tersebut berpisah karena berbeda fasa. Sesaat setelah pencampuran terbentuk polianilin pada batas dua fasa larutan. Proses dibiarkan semalaman (kurang lebih 10-12 jam) agar terjadi polimerisasi lengkap. Produk berupa endapan polianilin dikumpulkan dan dimurnikan dengan metode filtrasi. Endapan yang sudah bersih dikeringkan dengan oven pada suhu 65-70°C selama 12 jam untuk menguapkan sisa-sisa air yang masih ada.

### C. Metode analisa

Polianilin serbuk yang diperoleh kemudian dianalisa gugus fungsional yang ada dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red (FTIR) Spectroscopy*. Analisa dilakukan di laboratorium Kimia Organik FMIPA UGM dengan menggunakan SHIMADZU FTIR

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

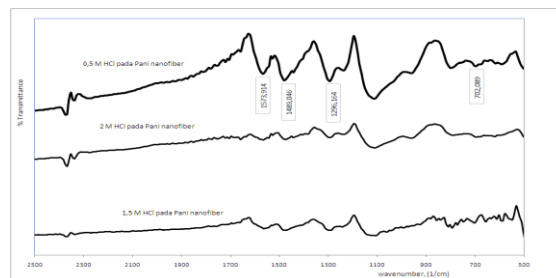
Pada polimer konduktif, radiasi sinar infra merah yang masuk berinteraksi dengan eksitasi getaran bahan dan juga pembawa bebas pada struktur elektroniknya. Disini terjadi berbagai macam interaksi diantaranya absorpsi pembawa bebas (*free-carrier adsorption*), eksitasi yang melintasi energi gap, transisi eksitasi, atau hamburan cahaya oleh elektron bebas dan yang dipantulkan dalam spektrum FTIR.

metode pengukuran sangat mempengaruhi hasil spektrum. Kualitas spektrum IR bergantung pada sediaan dan kondisi alat.

Prinsip utama spektrum infra merah adalah penyerapan radiasi infra merah oleh suatu senyawa. Untuk setiap senyawa memiliki penyerapan radiasi infra merah yang khas sehingga dapat digunakan untuk identifikasi senyawa tertentu. Radiasi inframerah yang paling banyak digunakan berada pada panjang gelombang 4000-690  $\text{cm}^{-1}$  yang disebut dengan daerah inframerah tengah.

Frekuensi atau panjang gelombang absorpsi bergantung pada massa atom relatif atom-atom dalam gugus fungsional molekul, tetapan gaya dari ikatan antar atom dan struktur geometri molekul secara keseluruhan. Pemanfaatan FTIR ini didasarkan pada letak pita karakteristik

vibrasi dari gugus atom tertentu yang selalu muncul pada frekuensi yang sama atau berdekatan meskipun struktur molekulnya berbeda. Pita karakteristik ini memberi informasi penting tentang struktur geometri molekul yang diselidiki.



Gbr. 3. Spektroskopi FTIR dari Polianiline nanofiber doping HCl

Karakterisasi spektroskopi inframerah bertujuan untuk melihat gugus fungsional sampel polianilin yang disintesis. Gambar 3 memperlihatkan spektrum infra merah sampel polianilin dengan puncak-puncak absorpsi karakteristik polianilin yang bersesuaian dengan gugus fungsional polianilin. Dari hasil analisis FTIR diperoleh puncak karakteristik polianilin pada 1573,914  $\text{cm}^{-1}$ , 1489,046  $\text{cm}^{-1}$ , 1296,164  $\text{cm}^{-1}$ , 1126,484  $\text{cm}^{-1}$ , 810,103  $\text{cm}^{-1}$  dan 702,089  $\text{cm}^{-1}$ . Lebih terperinci karakteristik masing-masing gugus fungsional dapat dilihat pada tabel 1 berikut.

Tabel 1. Karakteristik gugus fungsional dari Polianilin nanofiber doping HCl

wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Karakteristik ikatan gugus fungsional
702,089	- C - H aromatik monosubstitusi benzena - C - Cl, dari asam klorida menunjukkan keberadaan dopan HCl
810,103	C - H (para) aromatik, cincin <i>paradisubstituted aromatic</i> yang mengindikasikan formasi polimer. [16]
1126,484	<i>Stretch</i> C=N cincin quinoid terprotonasi diyakini sebagai puncak karakterisasi dan justifikasi konduktivitas polianilin. [5]
1296,164	Vibrasi <i>stretching</i> C - N [17]
1489,046	Cincin-cincin (N-B-N) benzoid sebagai <i>backbone</i> polianilin [5, 17]
1573,914	Vibrasi <i>stretching</i> C = C dari cincin quinoid N = Q = N sebagai <i>backbone</i> polianilin [5, 17]

Dari hasil spektroskopi juga terlihat jelas bahwa polianilin dengan doping HCl konsentrasi rendah mempunyai ketajaman *stretch* C=N yang lebih dibandingkan dengan yang lain. Di sini menunjukkan bahwa pada konsentrasi dopan berpengaruh pada konduktivitas polianilin, tentunya hal ini harus ditindaklanjuti dengan karakteristik lain diantaranya UV-vis serta uji konduktivitas bahan.

#### IV. KESIMPULAN

Polianilin nanofiber telah disintesis dengan metode polimerisasi interfasial menggunakan toluen sebagai fasa organik, ammonium peroxydisulfat sebagai peng-oksidasi dan HCl sebagai dopan. Keberadaan gugus fungsional polianilin telah diamati dengan menggunakan analisa spektroskopi FTIR. Dari hasil analisa menunjukkan bahwa konsentrasi dopan berpengaruh pada konduktivitas polianilin, tentunya hal ini harus ditindaklanjuti dengan karakteristik lain diantaranya UV-vis serta uji konduktivitas bahan

#### DAFTAR PUSTAKA

- Huang, J., et al., *Polianiline Nanofibers : Facile Synthesis and Chemical Sensor*. J. Am. Chem. Soc, 2003. **125**: p. 314-315.
- Virji, S., et al., *Polyaniline Nanofiber Gas Sensor : Examination of Respon Mechanism*. Nano Letters, 2004. **4(3)**: p. 491-496.
- Bishop, A. and P. Gouma, *Leucoemeraldine based polianiline in PolyVinylpyrrolidone Electrospun Composites and BioComposites : Apreliminary Study of Sensing Behaviour*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2005. **10**: p. 34-40.
- Krishna, J.B.M., et al., *Electrical properties of polianiline doped with metal ions*. J. Phys. D: Appl. Phys, 2009. **42 095404**: p. 7pp.
- Cheng, F., et al., *Conducting Poly(aniline) Nanotubes and Nanofiber : Controlled Synthesis and Application in Lithium/Poly(aniline) Rechargeable Batteries*. Chem.Eur.J., 2002. **12**: p. 3082-3088.
- Pinto, N.J., et al., *Electrospun polianiline/polyethylen oxide nanofiber field effect transistor*. Applied Physics Letters, 2003. **83(20)**: p. 4224-4226.
- Huang, J., et al., *Nanostructured Polianiline Sensors*. Chem.Eur., 2004. **10**: p. 1314-1319.
- Li, G., et al., *Effect of morphology on the Response of Polianiline-based Conductometric Gas Sensor : Nanofibers vs Thin Films*. Electrochem.Solid State Lett, 2004. **7(10)**: p. H44-H47.
- Huang, J., *Syntheses and applications of conducting polymer polianiline nanofibers*. Pure Appl. Chem, 2006. **78(1)**: p. 15-27.
- Im, Y., et al., *Single Metal and conducting polymer nanowires sensors for chemical and DNA detections*. J. phys : Conf. Series, 2006. **38**: p. 61-64.
- Morrin, A., et al., *An Amperometric Enzym Biosensor Fabricated from Polianiline Nanoparticles*. Electroanalysis, 2005. **17(5-6)**: p. 423-430.
- Tseng, R.J., et al., *Polyaniline Nanofiber/Gold Nanoparticles Non volatile Memory*. Nano Letters, 2005. **5(6)**: p. 1077.
- Zhang, X., W.J. Goux, and S.K. Manohar, *Synthesis of polianiline Nanofibers by "nanofiber Seeding"*. J.Am.Chem.Soc, 2004. **126**: p. 4502-4503.
- Saranavan, S., et al., *Investigation on electrical and structural properties of polianiline doped with camphor sulphonic acid*. J. Phys Chem. Solids, 2006. **67**: p. 1496.
- Zhao, M., X. Wu, and C. Cai, *Polianiline Nanofibers: Synthesis, Characterization, and Application to Direct Electron Transfer of Glucose Oxidase*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**: p. 4987 - 4996.
- Kulkarni, M., et al., *Synthesis and Characterization of Polianiline Naofibres by Rapid Liquid-liquid Interfacial Polymerization Method*. Chemistry & Chmical Technology, 2011. **5(1)**: p. 55 - 58.
- Zhang, S., S. Kan, and J. Kan, *Chemical Synthesis and Characterization of Polianiline Nanofiber Doped with Gadolinium Chloride*. J. Appl. Polym. Sci., 2006. **100**: p. 946 - 953.