Pengaturan Tingkat Oksidasi Polimer Konduktif PANi-HCl Melalui Pendopongan

Mariana B. Malino^{*)}

^{*)}Jurusan Fisika, FMIPA Universitas Tanjungpura Pontianak
Jln. Ahmad Yani Pontianak Kalimantan Barat
E-mail: mariana.malino9@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini mengkaji tentang tingkat oksidasi berdasarkan data spektrofotometri FT-IR polimer konduktif polianilin, PANi yang didoping oleh HCl hasil elektropolimerisasi galvanostatis. Polimerisasi dilakukan pada arus konstan 3 mA dengan variasi konsentrasi dopan 1M, 1,5 M, 2 M, 2,5 M dan 3 M. Hasil penentuan dan analisis terhadap tingkat-tingkat oksidasi PANi yang terdoping menunjukkan bahwa tingkat oksidasi PANi berubah terhadap konsentrasi dopan HCl dan berdasarkan tingkat oksidasi tersebut dapat diduga bahwa PANi yang menghasilkan konduktivitas listrik tertinggi adalah yang didoping oleh HCl 1 M dengan tingkat oksidasi 0,5.

Kata Kunci: Polimer Konduktif, Polianilin, Polimerisasi, Pendopongan, Tingkat Oksidas

1. Pendahuluan

PANi merupakan kelompok polimer konduktif yang termasuk paling banyak dikaji dan dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi karena terkait sifat PANi yang mempunyai mekanisme konduksi yang unik, mempunyai konduktivitas listrik yang relatif tinggi dan stabilitas lingkungan yang baik. [10][1].

Sejumlah peneliti telah melaporkan bahwa pendopongan terhadap PANi mampu meningkatkan konduktivitas listrik PANi yakni dengan koorporasi ion-ion dopan ke tulang punggung konjugasi PANi [3][7][8][9].

Berbeda halnya pada proses pendopongan tipe-p dan -n yang diterapkan pada poliasetilen, polipirol, politipena dan basa leukomeraldin, konduktivitas pada bentuk basa emeraldin PANi berubah oleh tingkat pendopongan proton (H^+) sehingga PANi seperti bahan semikonduktor terdoping-p. Proses pendopongan tidak melibatkan penambahan atau pengurangan elektron untuk membentuk aras konduktif.

Muatan yang ditambahkan ke tulang punggung melalui pendopongan atau eksitasi-foto pada aras dasar tergenerasi, berada dalam aras polaron

dan soliton sementara pada aras tidak tergenerasi, muatan yang dimasukkan melalui pendopongan rendah atau eksitasi-foto disimpan sebagai polaron dan bipolaron, misalnya pada PANi. Pendopongan tinggi pada polimer tidak tergenerasi untuk memperoleh aras logam menyebabkan interaksi polaron-polaron untuk membentuk kisi polaron atau pita energi yang terisi sebagian [6].

PANi yang diperoleh dari polimerisasi oksidatif anilin, tersusun atas satuan pengulangan tereduksi berstruktur B - NH - B - NH dan teroksidasi yang berstruktur B - N = Q = N -, dengan B menyatakan cincin benzoida dan Q menyatakan cincin kuinoid. Bentuk basa polianilin dalam bentuk basa ditunjukkan dalam Gambar 1, dengan x menyatakan tingkat oksidasi dan berada dalam rentang 0 hingga 1[11].

Gambar 1. Bentuk Umum Basa Polianilin

Bentuk teroksidasi separuh yakni dengan $x = 0,5$, disebut basa emeraldin. Bentuk yang teroksidasi penuh dinamakan pernigranilin ($x = 1$) dan yang tereduksi

penuh adalah leukomeraldin. Struktur-struktur basa PANi tersebut ditunjukkan dalam Gambar 2[2].

Gambar 2. Struktur Polianilin Dalam Berbagai Aras Oksidatif yakni a) Leukomeraldin b) Emeraldin dan c) Pernigranilin

Pemaparan basa polianilin terhadap asam Bronsted menyebabkan protonasi gugus imina dan menghasilkan bentuk konduktif PANi dalam bentuk Garam Emeraldin, GE, seperti ditunjukkan dalam Gambar 3[4].

Gambar 3. Struktur Polianilin Konduktif dalam Bentuk Garam Emeraldin

2. Metode Penelitian

Bahan-bahan yang dipakai dalam penelitian adalah: monomer anilin ($C_6H_5NH_2$) produksi Mercks, asam klorida (HCl) 37% produksi Mercks dan metanol (CH_3OH) produksi Mercks.

Penelitian dilakukan dengan variasi konsentrasi dopan HCl yakni 0,5M, 1M, 1,5M, 2M, 2,5M dan 3M dan dilaksanakan dengan mengacu pada [5]. Analisis spektrum GE PANi hasil polimerisasi diperoleh berdasarkan hasil pengukuran menggunakan spektrometer FT-IR. berdasarkan kurva hasil rekam data FT-IR, ditentukan

tingkat oksidasi PANi berdasarkan hubungan[9]:

$$TO = \frac{L_Q}{L_Q + L_B} (100\%) \quad (1)$$

dengan L_Q adalah luasan kurva di bawah puncak kuinoid, L_B adalah luasan kurva di bawah puncak benzoid dan TO adalah tingkat oksidasi yang dinyatakan sebagai perbandingan luasan kuinoid terhadap jumlah luasan kuinoid dan luasan benzoid.

3. Pembahasan

Hasil rekam data pengukuran serapan PANi menggunakan spektrofotometer FT-IR ditunjukkan dalam Gambar 3 sampai 7. Gugus fungsi-gugus fungsi yang dapat dibaca dari spektrum FT-IR untuk PANi yang didoping oleh 1 M HCl dengan mengacu pada buku manual antara lain, serapan anilin yang muncul di $3224,98 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus penanda nitrogen di $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan dari regangan asimetri NH_2 .

Gugus fungsi-gugus fungsi yang terkait dengan penentuan tingkat oksidasi adalah cincin-cincin benzoid yang bersumber dari amina ($NH-$) dan cincin-cincin kuinoid yang bersumber dari imina ($=N-$). Sebagaimana diketahui bahwa pembawa muatan yang berperan sebagai pengkonduksi arus listrik dalam PANi adalah polaron, yang bersumber gugus-gugus imina yang terdoping.

Gambar 4. Hasil spektroskopi FT-IR untuk PANi yang didoping oleh 1 M HCl

Kemunculan gugus benzoid,B, ditandai dengan serapan di $1489,05 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan regangan (*stretching*) cincin B.

Gugus kuinoid, Q, menampakkan serapan di $1141,86 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan mode $N=Q=N$ (ikatan ganda nitrogen-kuinoid-nitrogen) dan di $1566,20 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan regangan $N=Q=N$.

Gambar 5. Hasil spektroskopi FT-IR untuk PANi yang didoping oleh 1.5 M HCl

Gambar 4 menunjukkan bahwa gugus anilin muncul di $3201,63 \text{ cm}^{-1}$ dan regangan asimetri NH_2 di $3441,01 \text{ cm}^{-1}$. Serapan berupa pita dangkal di $1481,33 \text{ cm}^{-1}$ ditandai sebagai hasil regangan cincin B. Puncak-puncak serapan gugus kuinoid muncul di $1134,14$ sebagai mode $N=Q=N$, di $3039,61 \text{ cm}^{-1}$ sebagai hasil regangan $=NH$ dan di $1565,01 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan hasil regangan $N=Q=N$.

Gambar 6. Hasil spektroskopi FT-IR untuk PANi yang didoping oleh 2 M HCl

Serapan penanda keberadaan anilin tidak lagi ditemui dalam Gambar 5, 6 dan 7 dan hal tersebut diduga karena monomer anilin telah habis bereaksi dengan HCl yang konsentrasinya relatif lebih tinggi dibandingkan hasil sintesis dalam Gambar 3 dan 4. Regangan

asimetri NH_2 muncul di $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ untuk konsentrasi HCl 2 M, di $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ untuk konsentrasi HCl 2,5 M dan di $3433,29 \text{ cm}^{-1}$ untuk konsentrasi HCl 3 M. Regangan cincin B muncul di $1481,33 \text{ cm}^{-1}$ untuk konsentrasi HCl 2 M dan di $1489,05 \text{ cm}^{-1}$ untuk konsentrasi HCl 2,5 M dan HCl 3 M. Mode $N=Q=N$ dalam Gambar 5, 6 dan 7, terlihat di $1141,86 \text{ cm}^{-1}$ sedang regangan $N=Q=N$ menghasilkan serapan di $1573,91 \text{ cm}^{-1}$ untuk konsentrasi HCl 2 M dan 2,5 M dan di $1566,20 \text{ cm}^{-1}$ untuk konsentrasi HCl 3 M.

Gambar 7. Hasil spektroskopi FT-IR untuk PANi yang didoping oleh 2.5 M HCl

Tabel 1 menunjukkan bahwa bahwa garam emeraldin, GE, yang berpotensi sebagai penghasil polaron terbentuk pada saat PANi didoping oleh HCl 1 M. Berdasarkan Gambar 1 juga dapat dilihat bahwa serapan kuinoid menghasilkan pita yang dalam dan melebar. Hal tersebut mengindikasikan keberadaan sejumlah besar konsentrasi polaron yang terbentuk saat PANi didoping oleh HCl 1 M.

Gambar 8. Hasil spektroskopi FT-IR untuk PANi yang didoping oleh 3 M HCl

Aras teroksidasi emeraldin dalam keadaan basa, terdiri dari amina (NH-) dan imina (=N-) dan imina yang terdoping akan membentuk bipolaron (dikation) garam emeraldin, GE. bipolaron tersebut lebih lanjut akan mengalami penyusunan ulang untuk membentuk kisi polaron terdelokalisasi yang dipercaya bertanggungjawab terhadap sifat konduktif PANi.

Tabel 1. Tingkat oksidasi GE PANi berdasarkan hasil spektroskopi FT-IR

Konsentrasi (M)	$L_Q(\text{cm}^2)$	$L_B(\text{cm}^2)$	$TO = \frac{L_Q}{L_Q + L_B} (\%)$
1	0,30	0,30	50,0
1,5	0,05	0,14	26,3
2	0,42	0,39	52,2
2,5	0,14	0,28	33,7
3	0,24	0,20	54,6

Berdasarkan data dan penentuan tingkat oksidasi PANi, pembentukan kisi polaron diduga paling banyak terjadi ketika PANi terdoping 50% oleh proton yang bersumber dari hasil pelepasan 1 muatan positif dopan HCl sehingga menghasilkan ion Cl^- yang kemudian bergabung ke dalam tulang punggung PANi dan konsentrasi HCl 1M menyebabkan atom-atom nitrogen imina terprotonasi sempurna. Peningkatan konsentrasi HCl menyebabkan tingkat oksidasi berkurang sehingga menyebabkan beberapa kedudukan (*sites*) imina tidak terprotonasi atau juga tingkat oksidasi bertambah sehingga menghasilkan amina yang tidak berperan dalam proses konduksi listrik.

Jadi konsentrasi dopan mempengaruhi tingkat oksidasi PANi yang dihasilkan, demikian pula kemungkinan konduktivitas listrik PANi. Berdasarkan data hasil penelitian, dapat diduga bahwa konduktivitas listrik tertinggi diperoleh dari PANi yang didoping oleh HCl 1 M. Dugaan tersebut sejalan dengan hasil yang diperoleh [3].

4. Kesimpulan

Beberapa hal yang dapat disimpulkan dari hasil penelitian ini antara lain:

1. Konsentrasi dopan yang diambil sebagai variabel penelitian, mempengaruhi tingkat oksidasi PANi yang dihasilkan
2. PANi teroksidasi sebagian yakni dalam bentuk basa emeraldin, BE, yang terprotonasi sempurna sehingga menghasilkan garam emeraldin, GE, diperoleh dari PANi yang didoping HCl 1 M
3. Kurva serapan kuinoid pada PANi yang didoping HCl 1 M menunjukkan pita dalam dan melebar yang mengindikasikan keberadaan konsentrasi polaron yang besar sehingga dapat diduga bahwa konduktivitas listrik tertinggi diperoleh dari PANi yang didoping HCl 1 M

5. Referensi

- [1] Ibrahim, Medhat and Eckhard Koglin. *Spectroscopic Study of Polyaniline Emeraldine Base: Modelling Approach*. Acta Chim. Slov. 52(2005) 159-163
- [2] Kang, E.T., K.G. Neoh and K.L. Tan., 1998. Polyaniline: Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox State. Prog. Polym. Sci. Vol. 23, 277-324(1998)
- [3] MacDiarmid, Alan G. 2002. *Synthetic Metals: a Novel Role for Organic Polymers*. Synthetic Metals 125(2002) 11-12
- [4] McGovern, Scott T., Geoffrey M. Spinks and Gordon G. Wallace. 2005. *Micro-humidity sensors based on a processable polyaniline blend*. Sensors and Actuators B 107 (2005) 657-665
- [5] Malino, Mariana., 2010.
- [6] Mark J.E., 2007. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed., Springer Science Business Media, LLC. New York
- [7] Mickova, Irena, Abdurauf Prusi, Toma Gr_ev and Ljubomir Arsov. 2006. *Electrochemical Polymerization of Aniline in Presence of Partikel-nano TiO_2* . Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, Vol. 25, No. 1, pp. 45-50 (2006)

- [8] Sadek *et al*, 2007, *A Layered Surface Acoustic Wave Gas Sensor Based on a Polyaniline/ In_2O_3 Nanofibre Composite*, Paper 2425, University of California
- [9] Sajeev, C. U.S., Joseph Mathai, S. Saravanan, Rajeev R. Ashokan, S. Venkatachalam and M. R. Anantharaman. *On the Optical and Electrical Properties of RF and A.C. Plasma Polymerized Aniline Thin Films*. Bull. Mater. Sci., Vol. 29, No. 2(2006) pp. 159-163
- [10] Teoh, Geik Ling, Kong Yong Liew and Wan A.K. Mahmood. *Preparation of polyaniline- Al_2O_3 Composites Nanofibers with Controllable Conductivity*. Materials Letters 61 (2007) 4947-4949
- [11] Urbanczyk, Marian, Wiesław Jakubik, Erwin Maciak and Agnieszka Stolarczyk. 2004. *Investigations of Polyaniline Thin Films as a Toxic Gas Sensors in Saw and Electric System-Preeliminary*. Molecular and Quantum Acoustics vol. 25, (2004)