

Mengkaji Kesan Kekonduksian Pengenapan Politiofena / Polipirol / Polianilina (PT /PPY /PANI) di Atas Kaca Indium Timah Oksida (ITO)

(Studying the Conductivity Effect of Polythiophene / Polypyrrole / Polyaniline (PT /PPY /PANI) Deposition on Indium Tin Oxide (ITO) Glass)

Siti Amira Othman^{a*} & Shahidan Radiman^b

^a Fakulti Sains Gunaan dan Teknologi, Universiti Tun Hussein Onn Malaysia, Pagoh, Johor, Malaysia

^b Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selangor, Malaysia

*Corresponding author: sitiamira@uthm.edu.my

Received 19 June 2021, Received in revised form 21 September 2022

Accepted 21 October 2022, Available online 30 March 2023

ABSTRAK

Keluarga polimer konduksi banyak digunakan dalam bidang pengesanan berasaskan polimer. Di antara polimer yang sering digunakan adalah polianilina (PANI), polipirol (PPY) dan politiofena (PT). Pengesanan beroperasi berdasarkan penghasilan isyarat oleh molekul analit yang kemudiannya menghasilkan pengukuran sama ada secara kualitatif dan kuantitatif. Selain itu, kegunaan polimer konduksi dalam bidang biopengesanan telah menyerlahkan kepentingannya terutamanya dalam bidang bioperubatan, persekitaran, kawalan mutu makanan dan banyak lagi. Walaupun begitu, terdapat isu yang sering timbul seperti dalam mengawal dan menghasilkan isyarat bahan yang digunakan. Malah, bahan dan kaedah yang sesuai juga perlu dikaji. Maka, kajian ini dilakukan untuk mengkaji kesan kekonduksian penempatan Politiofena / Polipirol / Polianilina (PPY/ PT/PANI) di Atas Kaca Indium Timah Oksida (ITO). Monolapisan polianilina (PANI) dienapkan di atas permukaan kaca indium timah oksida (ITO) menggunakan kaedah Langmuir blodgett (LB). Permukaan monolapisan zarah PANI telah dilapisi dengan lapisan polipirol (PPY) dan politiofena (PT). PPY dan PT dilarutkan dalam metanol terlebih dahulu dan kemudiannya ditambah dengan asid p-toluena sulfonik (PTSA) bagi memberi kesan yang sama seperti PANI terutama pada struktur rantai belakangnya. Spektrum UV-Vis dan FTIR membuktikan kewujudan puncak yang terhasil daripada proses keterlarutan dan pendopan terhadap PPY dan PT. Didapati saiz molekul polimer yang tidak sekata terhasil daripada imej PPY/PANI kerana terdapat kebarangkalian lebih PPY yang sedia ada bergumpal sesama sendiri. Apabila PT dienapkan ke atas lapisan PPY/ PANI, gabungan ketiga- ketiga polimer telah membentuk rongga di atas permukaan lapisan PT/PPY/ PANI. Ia dijelaskan dengan analisis FTIR PT/PPY/PANI yang mempamerkan kewujudan ikatan antara polimer gabungan tersebut. Rintangan bahan semakin berkurang apabila ketiga-tiga polimer digabungkan bersama yang menjelaskan nilai kekonduksian yang diperolehi semakin tinggi.

Keywords: Polipirol; politiofena; polianilina; monolapisan; langmuir blodgett

ABSTRACT

The conducting polymer family is widely used in the field of polymer-based sensors. Among the polymers that are often used are polyaniline (PANI), polypyrrole (PPY) and polythiophene (PT). Sensors operate based on the production of signals by analyte molecules which then produce measurements either qualitatively or quantitatively. In addition, the use of conducting polymers in the field of biosensing has highlighted its importance, especially in the fields of biomedicine, environment, food quality control and more. Even so, there are issues that often arise such as controlling and producing signals of the materials used. Appropriate materials and methods also need to be studied. Therefore, this study was conducted to examine the conductivity effect of the deposition of Polythiophene / Polypyrrole / Polyaniline (PPY/ PT/PANI) on Indium Tin Oxide (ITO) Glass. Polyaniline monolayer (PANI) was deposited on the surface of indium tin oxide (ITO) glass using the Langmuir Blodgett (LB) technique. The monolayer surface of PANI particles has been coated with a layer of polypyrrole (PPY) and polythiophene (PT). PPY and PT were dissolved in methanol and then added with p-toluene sulfonic acid (PTSA) to give the same effect as PANI, especially on their back chain structure. The UV-Vis and FTIR spectra prove the existence of peaks resulting from the solubility and doping process against PPY and PT. It was found that the uneven size of the polymer molecules results from the PPY / PANI image because there is a probability that the existing PPY clumps with each other.

When PT was applied to the PPY / PANI layer, a combination of the three polymers formed a cavity on the surface of the PT / PPY / PANI layer. It was explained by the analysis of FTIR PT / PPY / PANI which exhibits the existence of bonds between the combined polymers. The material resistance decreases when the three polymers were combined which explains the higher conductivity value obtained.

Kata kunci: Polypyrrole; polythiophene; polyaniline; monolayer; langmuir blodgett

PENGENALAN

Di kalangan keluarga polimer, polimer konjugat seperti polianilina, polipirol dan politiofena menerima banyak tumpuan disebabkan keunikan ciri elektriknya. Polimer konjugat didefinisikan sebagai polimer yang boleh melakukan perubahan dalam ikatan tunggal dan ganda duanya (C-C=C atau C-N) (Wallace et al. 2000). Polimer ini mempunyai ikatan konjugat π sebaik bahan bukan organik untuk aplikasi pengesanan kerana keunikan songsangan redoks diikuti oleh kepelbagaian sifat yang unik seperti perubahan warna, mudah disintesis dan peka pada suhu bilik (Zijie Qiu et al. 2020).

Kebanyakan penyelidik menghasilkan filem multilapisan yang baik menggunakan teknik LB (Velázquez et al. 2016). Filem multilapisan dengan molekul yang hanya mempunyai sebilangan kecil komponen hidrofilik dan terapung pada permukaan air (Hou et al. 2019). Secara amnya, bahan seperti rantai panjang asid lemak dan alkohol telah digunakan sebagai filem dalam proses pembentukan bahan (Hubbe et al. 2020). Bahagian molekul hidrokarbon $-CH_2-$ adalah bertanggungjawab untuk menolak molekul air manakala kumpulan berkutub $-COOH-$ atau $-OH-$ mempunyai tarikan yang cukup kuat kepada air untuk mengikat molekul dalam subfasa akues (Martin et al. 2002). Pada permukaan air-udara, molekul amfifilik mengambil tempat dengan rantai kumpulan hidrokarbon berada dalam udara dan kumpulan kepala hidrofilik berada dalam fasa akues (Anca Margineanu 2019).

Manakala ada penyelidik melaporkan bahawa filem LB disediakan dengan memindahkan monolapisan molekul amfifilik pada permukaan air ke atas substrat pepejal (Saxena et al. 2003). Molekul amfifilik dilarutkan dalam pelarut organik yang larut air, disebarkan ke atas permukaan air dan ditekan dengan sawar bagi membentuk monolapisan pada permukaan udara-air. Kemudian monolapisan dipindahkan ke atas pepejal substrat dengan menggerakkan substrat secara menegak atau melintang (Shcherbina et al. 2014). Prosedur ini digunakan bagi memperolehi filem nipis ultra dengan struktur dan ketebalan yang dapat dikawal pada peringkat molekul (Alexander et al., 2018). Filem LB berasaskan polimer konduksi banyak digunakan dalam biopengesanan seperti dalam pengesanan ion, pengesanan optik dan sebagai peralatan elektronik molekul (Alam et al. 2022). Sifatnya yang unik seperti mempunyai kestabilan dalam proses redoks kimia, mempunyai muatan kapasiti yang tinggi, mempunyai kestabilan terhadap suhu persekitaran dan mempunyai sifat elektrokimia yang baik telah menjana kepada aplikasi polimer yang lebih berkesan (Dhawan et al. 1997).

Teknik lapis demi lapis (LBL) membolehkan filem dibina di atas substrat yang pelbagai bentuk dan dapat mengawal kandungan dan ketebalan filem pada peringkat molekul (Cho et al. 2003). Teknik ini menyediakan satu laluan yang mudah untuk membentuk filem komposit yang dapat dicapai melalui dua kaedah (1) penjerapan polielektrolit pada permukaan cas yang berlawanan iaitu positif dan negatif dan (2) sintesis *in situ* bahan yang dikawal pada kawasan tertentu multilapisan filem nipis polielektrolit (Dai et al. 2002).

Elektroenapan polipirol melalui kaedah lapis demi lapis daripada larutan yang sama komposisinya dapat menghasilkan multilapisan elektrod polimer (Maria et al. 2009). Multilapisan yang terbentuk telah memperlambatkan proses pengangkutan ion (Kepas et al. 2005). Analisis impedans menunjukkan kadar pembauran ion dalam multilapisan elektrod polimer adalah perlahan disebabkan oleh halangan perpindahan ion antara lapisan. Kajian awal tentang mekanisme elektroenapan polipirol menunjukkan terdapat persamaan dengan elektroenapan logam (Yaozhi Liu 2018). PPY sering dikaitkan dengan kekonduksian elektrik, elektroaktiviti dan kestabilan persekitaran yang tinggi. Cabaran dalam fabrikasi filem PPY adalah ia tidak larut dalam kebanyakan pelarut dan kadar keupayaan pemrosesan yang rendah (Fou et al. 1995).

Selain itu, untuk menghasilkan sifat kekonduksian dalam polimer, elektron mestilah diujakan daripada jurang valensi kepada konduksi dengan mengganggu ikatan π nya (Horowitz 1999). Ini boleh dilakukan melalui dop yang mana pengoksidaan atau penurunan dengan pusat ion yang sesuai atau ketegangan fizikal yang mengganggu konjugasi dan menghasilkan penderma atau penerima (Paul et al. 2014). Pergerakan pembawa cas selalunya dalam bentuk polaron atau bipolaron dengan dop jenis-p (Igor et al. 2019).

Dalam kajian ini, proses penempatan lapis demi lapis PT/PPY/PANI dilakukan bagi mengkaji sifat kekonduksian lapisan enapan. Pencirian dilakukan dengan menggunakan spektroskopi ultra ungu- cahaya nampak (UV-Vis), spektroskopi inframerah transformasi fourier (FTIR), mikroskop daya atom (AFM), mikroskop elektron imbasan pelbagai tekanan (VPSEM) dan Alat Empat Titik.

BAHAN DAN KAEDAH

Terdapat tiga jenis polimer yang digunakan dalam kajian ini iaitu polianilina emeraldina bes (PANI) dengan jisim molekul 10,000 dan nombor produk: 476706 (10g). Kedua, polipirol (PPY) dengan nombor produk: 577030 (5g). Ketiga, poli(tiofena-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2 isopropanol dengan nombor produk: 699799 (25ml).

PEMBENTUKAN MONOLAPISAN PANI MENGGUNAKAN
KAEDAH LB

PANI dilarutkan ke dalam pelarut seperti metanol, etanol dan propanol yang berkepekatan 0.1M bagi mengkaji kesan keterlarutan PANI dalam pelarut yang berbeza. Selain itu, kepelbagaian kepekatan PANI juga telah dikaji sebelum memulakan kajian di mana 0.1M PANI telah dipilih. Kajian dilakukan dengan membentuk monolapisan polianilina (PANI) terlebih dahulu dalam palung Langmuir Blodgett (LB) (Model LB 312DMC). 0.1M PANI dilarutkan dalam 0.1M metanol dan diletakkan dalam rendaman ultra bunyi selama 1 jam dan kemudiannya dituras. Larutan turasan PANI disuntik di atas permukaan subfasa (pH 1) yang mengandungi campuran asid *p*-toluena sulfonik (PTSA). Masa 30 minit diperlukan bagi membolehkan pelarut tersejat. Sawar digerakkan ke dalam dan ke luar untuk mengawal tekanan permukaan yang dihasilkan. Tekanan perpindahan dikekalkan pada 12 mNm^{-1} dengan kelajuan sawar adalah 10 mmmin^{-1} . Kemudian kaca Indium tin oksida (ITO) ($1.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$) dicelup ke dalam larutan subfasa bagi mengenakan monolapisan PANI yang terhasil. Permukaan gelas ITO dibersihkan dengan membasuhnya menggunakan aseton dan etanol selama 20 minit dalam rendaman ultra bunyi yang kemudiannya dibilas menggunakan air ternyah ion. Monolapisan PANI yang dipindahkan ke atas substrat dikeringkan pada suhu bilik. Eksperimen dilakukan pada suhu bilik. Pencirian terhadap lapisan filem PANI yang terenal di atas kaca ITO dilakukan dengan menggunakan UV-Vis., FTIR, AFM dan VPSEM.

PROSES LAPIS DEMI LAPIS (LBL) PPY DAN PT KE ATAS PANI

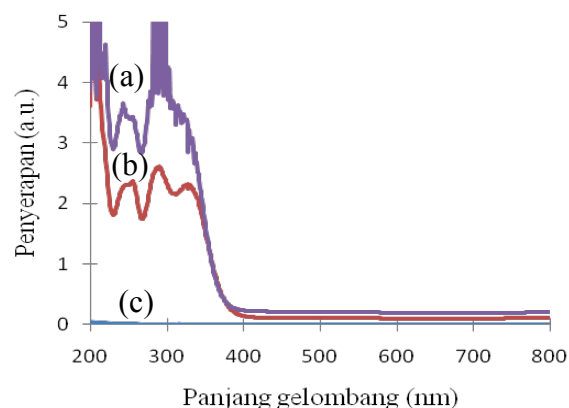
PPY dan PT dilarutkan dalam metanol, etanol dan propanol yang berkepekatan 0.1M bagi mengkaji kesan keterlarutan PPY dan PT dalam pelarut yang berbeza. Selain itu, kepelbagaian kepekatan PPY dan PT juga telah dikaji sebelum memulakan kajian di mana 0.1M PPY dan PT telah dipilih. 0.1M PPY dan 0.1M PT dilarutkan dengan menggunakan 0.1M metanol di dalam dua bekas yang berasingan. Kedua-dua larutan diletakkan dalam mandian ultrabunyi selama 1 jam dan kemudiannya dituras. Asid *p*-toluena sulfonik (PTSA) yang berkepekatan 0.1M ditambah kepada larutan turasan PPY dan PT. Monolapisan PANI yang telah dienap di atas kaca ITO dalam kajian sebelum ini dicelupkan ke dalam larutan PPY dengan kelajuan 10 mms^{-1} . Setelah lapisan PPY/PANI dikeringkan, ia dicelupkan pula ke dalam larutan PT. Lapisan PT/PPY/PANI yang terhasil di atas permukaan ITO kemudiannya dikeringkan pada suhu bilik.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

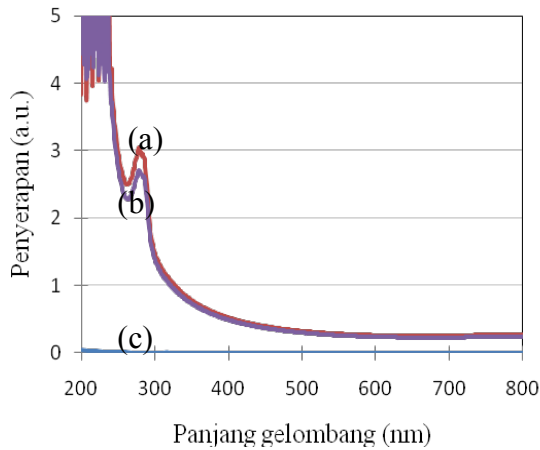
KETERLARUTAN PPY DAN PT DALAM PELARUT ALKOHOL

Sebelum memulakan proses pencelupan ke atas PPY dan PT, penghasilan larutan celupan dilakukan terlebih dahulu. Kedua-dua jenis polimer tersebut dilarutkan dalam metanol yang bertindak sebagai pelarut. Ini bagi memberikan kadar keterlarutan yang sama seperti yang dilakukan kepada PANI. Keterlarutan polimer dalam sesebuah pelarut adalah sukar disebabkan ikatan rantainya yang kuat. Beberapa penyelidik menjelaskan bahawa pelarut seperti asid hidroklorik (HCl) juga boleh digunakan untuk melarutkan polimer tetapi jika kepekatan HCl yang digunakan adalah tinggi, ia akan mempengaruhi morfologi zarah yang terbentuk. Ini terjadi disebabkan oleh kesan yang diberikan oleh kumpulan alkil polimer (Hartel et al. 2005)

Rajah 1 menunjukkan spektrum UV-Vis. PPY dalam dan tanpa metanol. Metanol tidak menunjukkan sebarang puncak disebabkan kadar penyerapannya yang lemah pada sesetengah panjang gelombang. Metanol adalah pelarut organik. Pelarut organik mempunyai kadar penyerapan yang tertentu dan tidak semua pelarut sesuai digunakan dengan spektroskopi UV (Douglas et al. 1971). Kadar penyerapan meningkat apabila PPY dilarutkan dalam metanol. Terdapat tiga puncak yang terhasil apabila PPY dilarutkan dalam metanol iaitu pada panjang gelombang 250 nm, 280 nm dan 310 nm. Kewujudan puncak tersebut berlaku disebabkan oleh gangguan dan perubahan pada rantai polimer PPY yang secara tidak langsung mengujakan elektron valensi ke peringkat yang lebih tinggi. Rajah 2 mempamerkan spektrum UV-Vis. PT dalam dan tanpa metanol. Terdapat kewujudan puncak pada panjang gelombang 250 nm dan 280 nm apabila PT dilarutkan dalam metanol. Ini disebabkan oleh perpindahan $\pi-\pi^*$ yang terhasil apabila ikatan hidrogen metanol menyerang rantai belakang PT.



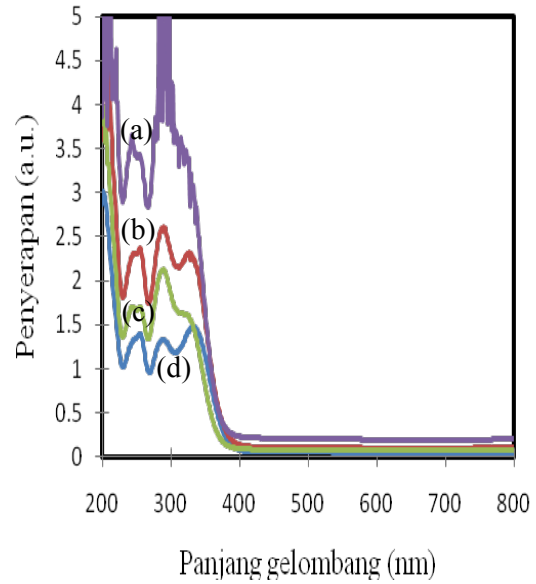
RAJAH 1. Spektrum UV-Vis. (a) PPY/ metanol (b) PPY (c) metanol



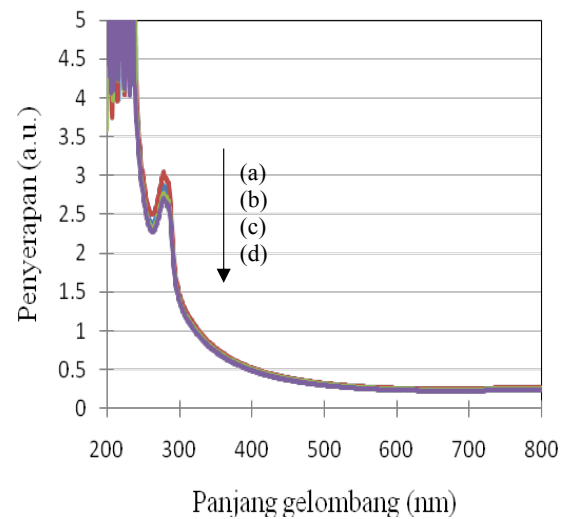
RAJAH 2. Spektrum UV-Vis. (a) PT/ metanol (b) PT (c) metanol

Rajah 3 dan 4 menunjukkan spektrum PPY dan PT dilarutkan dalam pelarut yang berbeza. Didapati metanol memberikan nilai penyerapan yang besar berbanding apabila PPY dan PT dilarutkan dalam pelarut lain. Penyerapan berkaitan dengan kepekatan spesis yang melakukan penyerapan. Semakin banyak spesis yang larut semakin tinggi kadar penyerapan disebabkan proses redoks yang berlaku pada rantaian polimer tersebut. Kesemua pelarut alkohol yang diuji dalam rajah 3 dan 4 berkeupayaan untuk melarutkan PPY dan PT kerana mempunyai kumpulan hidroksil pada rantaian karbon pendeknya. Alkohol yang mempunyai bilangan karbon lima atau lebih (contoh: pentanol) adalah tidak larut dalam air disebabkan dominasi rantai karbonnya yang menghadkan keterlarutan (Singh 1997a).

Polimer konduksi kurang larut dalam pelarut organik disebabkan oleh tindakbalas antara rantai yang kuat dengan rantai makromolekul dan bentuknya yang kaku. Dengan menggantikan kumpulan sisi alkil pada karbon nombor empat atau lebih polimer konduksi (Singh 1997b), keterlarutan dapat dicapai. Ini adalah kerana kumpulan sisi ini membantu dalam tindakbalas di antara rantai. Polimer yang disintesis sering menghasilkan kecacatan dalam taut silang dan kesukaran untuk larut. Kesimpulannya, pemilihan pelarut adalah penting kerana pemilihan yang salah akan menyebabkan kecacatan pada lapisan dan kesukaran untuk larut yang akhirnya membentuk mendakan.



RAJAH 3. Spektrum UV-Vis. PPY dalam jenis pelarut yang berbeza (a) Metanol (b) Etanol (c) Propanol (d) Air

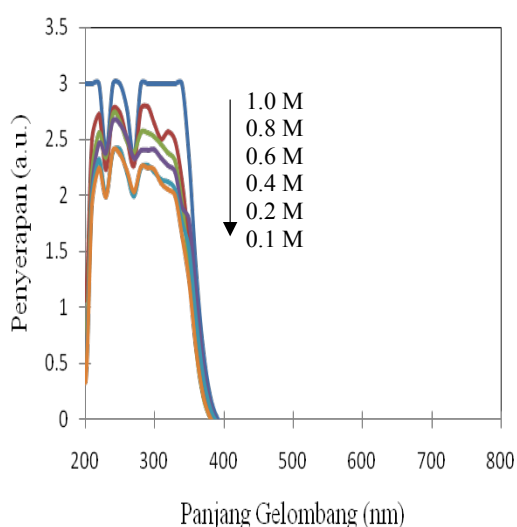


RAJAH 4. Spektrum UV-Vis. PT dalam jenis pelarut yang berbeza (a) Metanol (b) Etanol (c) Propanol (d) Air

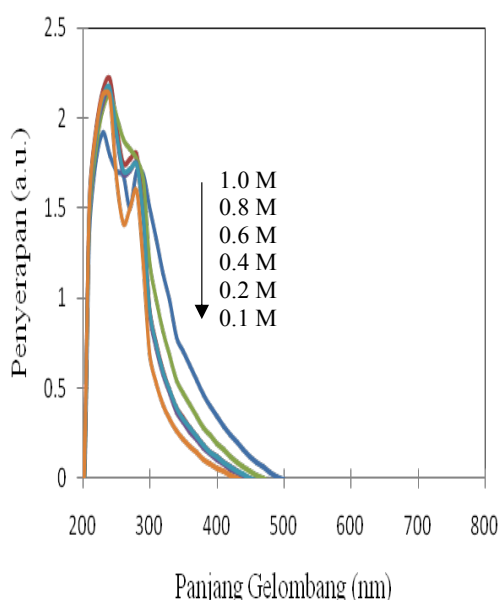
KEPEKATAN PPY DAN PT

Kepekatan PPY dan PPT yang digunakan dalam kajian ini juga dikaji kerana ia dapat mempengaruhi morfologi permukaan yang terbentuk. Rajah 5 dan 6 menunjukkan spektrum UV-Vis PPY dan PT apabila kepekatan PPY dan PT yang berbeza digunakan. Terdapat perubahan pada puncak

penyerapan apabila polimer yang berkepekatan rendah iaitu 0.1M memberikan kadar penyerapan yang tinggi. Ini berlaku kerana dalam sistem yang mempunyai kepekatan monomer yang tinggi, pembentukan oligomer dan monomer adalah lebih cepat (Zhou et al. 2007). Maka, pada satu jangka masa tertentu, molekul polimer akan bergumpal sesama sendiri dan menyebabkan partikel polimer yang terbentuk mempunyai saiz yang lebih besar. Berbanding dengan sistem yang mempunyai kepekatan monomer yang rendah, kadar penggumpalan molekul polimer adalah lebih lambat dan saiz molekul yang terhasil adalah lebih kecil.



RAJAH 5. Spektrum UV-Vis. PPY dalam kepekatan yang berbeza



RAJAH 6. Spektrum UV-Vis. PT dalam kepekatan yang berbeza

KESAN PENDOPAN ASID P-TOLUENA SULFONIK TERHADAP PANI

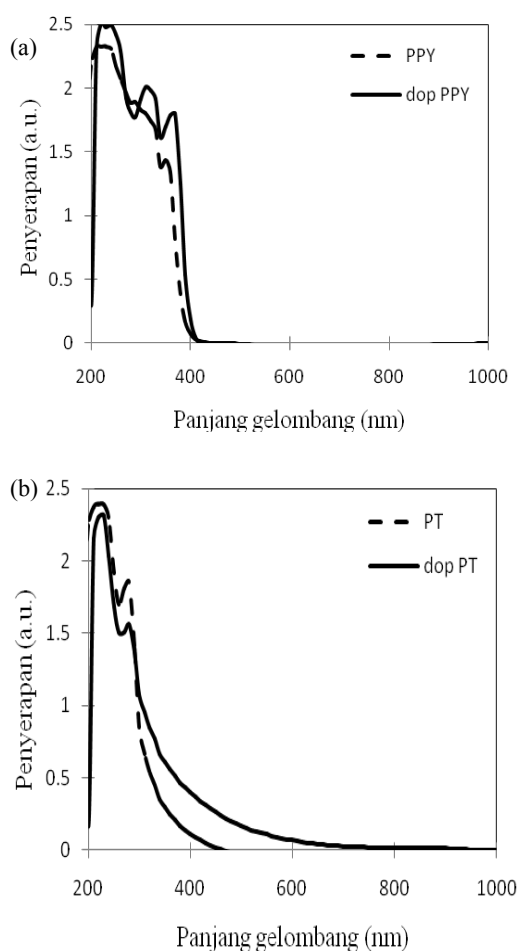
Rajah 7 mempamerkan spektrum UV-Vis. PPY dan PT apabila bahan dop (PTSA) ditambah ke atasnya. Persamaan bagi kedua-dua graf ialah kewujudan puncak di sekitar panjang gelombang 200 nm ke 400 nm. Bagi graf (b), terdapat dua puncak yang ketara pada panjang gelombang 240 nm dan 310 nm yang merujuk kepada ikatan kovalen dan perubahan π - π^* yang terhasil daripada gegelung fenil dalam PT [14]. Berlaku anjakan puncak untuk gegelung fenil daripada 310 nm kepada 320 nm yang mengesahkan kehadiran bahan dop pada gegelung fenil disebabkan oleh pembentukan ikatan amina yang kedua. Manakala bagi graf (a) pula, terdapat tiga puncak ketara pada 210 nm, 350 nm dan 380 nm. Puncak yang terhasil didapati lebar disebabkan oleh perpindahan elektron daripada lingkaran valensi kepada lingkaran konduksi PPY (Singh 1997c).

Perubahan dalam keamatan jalur berlaku apabila kepekatan rantai polimer konduksi dalam medium berkurang. Penyerapan meningkat apabila bahan dop ditambah kepada PPY. Ini menjelaskan bahawa bahan dop PTSA membolehkan molekul PPY yang terikat bersama kumpulan sulfonat membentuk rantaian panjang dan seterusnya meningkatkan kadar penyerapan. Bahan dop seperti PTSA mempunyai kumpulan alkil yang panjang dan membantu dalam proses keterlarutan PPY dengan melonggarkan pembentukan lingkaran supaya memudahkan pembawa cas bergerak di sepanjang rantai dan penyerapan yang tinggi diperolehi (Joh et al. 1997).

Dalam proses pendopan polimer, keupayaan bahan dop menyebabkan gangguan pada rantai belakang polimer. Peringkat pendopan dinyatakan stabil untuk suatu jangka masa yang lama (Singh 1997d). Penambahan bahan dop anion dikawal oleh pergerakan kation yang berlaku dalam rantai. Polimer terdop adalah larut dalam air disebabkan tindakbalas asid sulfonik pada rantai belakang polimer. Apabila PPY dalam peringkat pengujaan, anion hadir untuk menyeimbangkan cas positif yang dicipta pada rantaian belakang polimer bagi mengekalkan elektroselanjajadi bahan. Perubahan ini menghala kepada pergerakan ion dan mekanisme pengangkutan ion bercas. Apabila polimer berada dalam peringkat konduktif, pengangkutan cas berlaku secara seragam dalam fasa polimer.

Proses dop konjugat polimer menyebabkan berlaku pengeluaran atau penambahan elektron kepada rantaian polimer (Singh 1997c). Proses pengoksidaan atau penurunan dapat dicapai sama ada secara kimia atau elektrokimia. Dalam kes tertentu, cas yang berbeza diperlukan di dalam bahan dan dopan boleh memberi kesan kepada bahan. Proses dop berperanan sebagai penderma atau penerima bagi sebarang perubahan pada rantai polimer. Fakta ini membuktikan bahawa darjah susunan dan struktur geometri polimer mengalami perubahan semasa pendopan.

Pengangkutan cas dalam filem PPY dan PT disebabkan oleh elektron dalam multilapisan polielektrolit mengandungi lapisan aktif redoks yang boleh disebarikan pada beberapa lapisan (Schlenoff et al. 1998). Ini secara tidak langsung meningkatkan pengangkutan melalui loncatan elektron di antara tapak yang berhampiran. Teknik LBL dapat meningkatkan kestabilan dan keaktifan enzim, menghasilkan bahan hibrid dan permukaan terubahsuaikan serta meningkatkan perpindahan cas dan keaktifan biologinya (Onda et al. 1999). Teknik LBL memainkan peranan penting dalam perkembangan filem berkomposit yang mana menyumbang kepada penghasilan permukaan elektrod-elektrolit yang seragam dan mempunyai luas permukaan yang besar (Siqueira et al. 2008). Jenis filem sebegini sesuai digunakan terutamanya dalam bidang biopengesanan.



RAJAH 7. Spektrum UV-Vis. (a) PPY dan dop PPY (b) PT dan dop PT

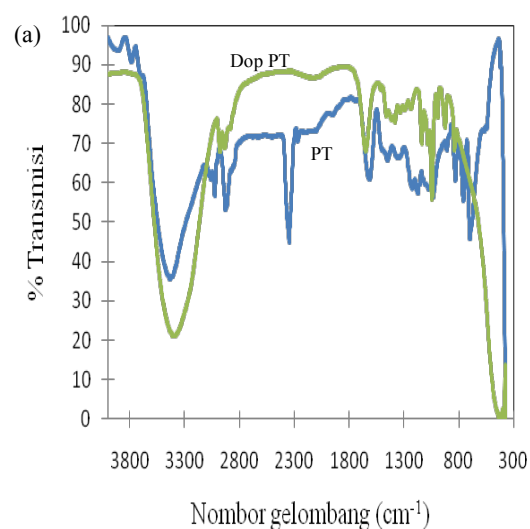
Rajah 8 menunjukkan spektrum FTIR bagi PPY dan PT serta PPY dan PT yang terdop. Bagi rajah 8(a), puncak yang diperhatikan pada nombor gelombang 2975, 1650, 1136, 1079, 990 dan 695 cm^{-1} merujuk kepada sifat getaran C-S PT. Terdapat anjakan puncak pada nombor gelombang 2928

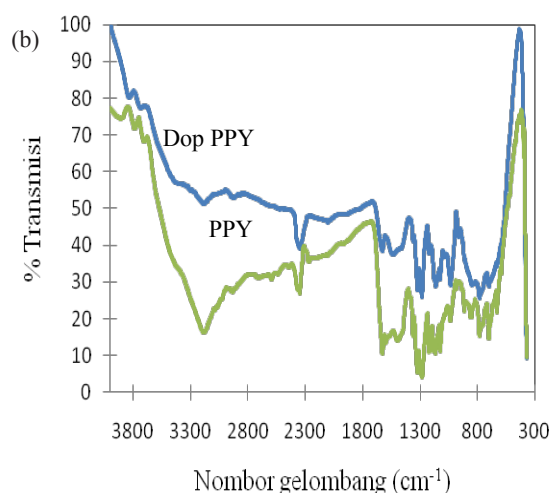
cm^{-1} kepada 2934 cm^{-1} yang menjelaskan bahawa PT berada dalam keadaan terdop (Singh 1997b). Bagi rajah 8(b) pula, analisis FTIR membuktikan juga terdapat anjakan puncak daripada 2344 cm^{-1} kepada 2347 cm^{-1} akibat gangguan pada rantai C-N PPY disebabkan penambahan bahan dop. Manakala puncak pada 1281, 1220, 1165, 1123, 1033 dan 699 cm^{-1} merujuk kepada nombor gelombang PPY. Spektrum FTIR bagi PT dan PPY ditunjukkan dalam Jadual 1.

JADUAL 1. Spektrum FTIR PT dan PPY

Situasi	No. gelombang (cm^{-1})	
	PT	PPY
Regangan rantai C-C	1379	1319
Regangan C-H	1043	963
Getaran C=C	1450	1535
Getaran C-N		1360

Spektroskopi FTIR digunakan untuk mengkaji kandungan filem multilapisan polielektrolit nanozarah polipirrol dan 12- anion molibdofosforik (PPY- PMO_{12}), spektrum FTIR filem tersebut dilaporkan berada dalam julat frekuensi 1600 ke 600 cm^{-1} (Yang et al. 2006). Puncak pada 1536 dan 1466 cm^{-1} adalah berkaitan dengan kumpulan aromatik C=C dan C-C. Regangan untuk C-N dan C=N dipamerkan pada puncak 1291 dan 1189 cm^{-1} . Kadar bahan yang terjerap dan morfologi filem bergantung kepada pelbagai parameter seperti pH, kekuatan ionik dan kepekatan bahan yang dijerap (Lu et al. 1995). Tindakbalas elektrostatis, ikatan hidrogen dan beberapa tindakbalas yang lain berlaku di antara cas lapisan yang bertentangan. Filem yang terhasil adalah lebih stabil dan mempunyai kadar rintangan yang tinggi. Teknik LBL telah digunakan dalam menyediakan filem berasaskan protein, asid nukleik dan polisakarida (Tang et al. 2006).

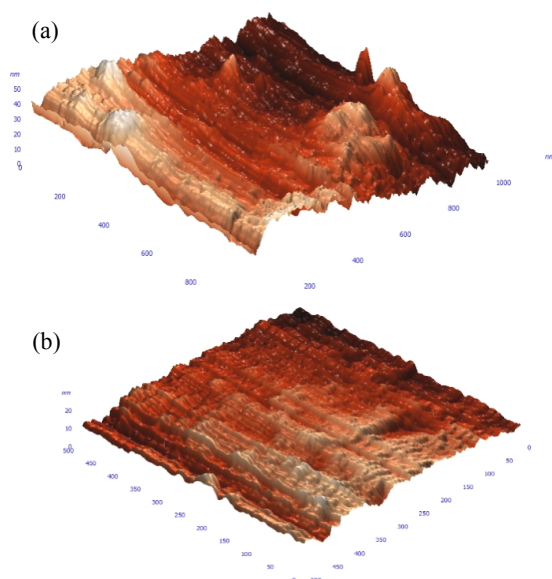




RAJAH 8. Spektrum FTIR (a) PT dan dop PT (b) PPY dan dop PP

KEKASARAN PERMUKAAN AKIBAT PROSES LAPIS DEMI LAPIS (LBL)
PPY DAN PT KE ATAS MONOLAPISAN PANI

Apabila lapisan PPY dienapkan ke atas monolapisan PANI melalui teknik pencelupan, kewujudan kekasaran diperhatikan seperti pada rajah 9(a). Kejadian ini disebabkan oleh tindakbalas antara polimer konduksi. Sebaik sahaja proses penganapan lapisan PPY dilakukan, molekul PPY mula mengambil tempat bagi membolehkan tindakbalas di antara dan sesama polimer campuran berlaku. Kesan pemanjangan rantai alkil pada rantaian belakang PANI dan PPY sebelum ini akibat penambahan bahan dop PTSA menyebabkan perubahan pada struktur benzenoid polimer. Terdapat ketidakeragaman pada struktur kekasaran disebabkan oleh taburan dan proses pertumbuhan yang tidak sekata. Ini dijelaskan melalui rajah 9(a) yang menunjukkan terdapat saiz butiran serta gumpalan yang besar yang tidak sekata. Teknik penganapan lapis demi lapis membolehkan pelbagai bahan di susun-atur melalui penjerapan ionik yang berturutan pada permukaan (Decher 1997).



RAJAH 9. Imej AFM (a) PPY/PANI (b) PT/PPY/PANI di atas kaca ITO

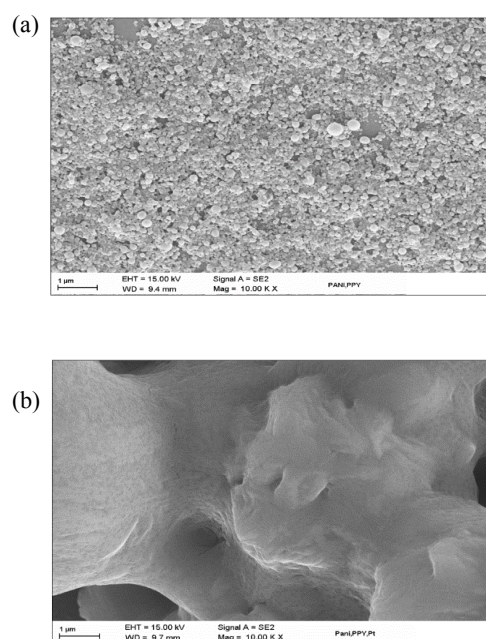
Penganapan lapisan PPY yang kemudiannya diikuti oleh PT telah mengurangkan nilai kekasaran permukaan daripada 8.997 nm kepada 2.912 nm (Jadual 2). Molekul-molekul polimer sebelum ini yang bergumpal telah membentuk rantai yang tidak selanjat. Ketidakselanjatan rantai tersebut diperbaiki dengan penganapan PT ke atas lapisan polimer tersebut. Struktur permukaan menjadi tersusun dengan rantai polimerik yang semakin bertambah (Rajah 9(b)).

MORFOLOGI PERMUKAAN PT/PPY/PANI

Gabungan ketiga-tiga polimer telah menyebabkan satu lapisan yang berongga diperolehi (Rajah 9(b)). Ini adalah kerana semasa proses redoks, ion dan pelarut molekul dimasukkan ke dalam filem berulang-ulang dan secara tidak langsung mengubah morfologi filem kepada permukaan berongga (Tatsuma et al. 1992). Lapisan sebegini adalah sesuai untuk bertindak sebagai sokongan polimer untuk sebarang biomolekul. Polimer yang bertindak sebagai sokongan bukan hanya berperanan sebagai tapak pemegungan untuk enzim, malah menyediakan suatu persekitaran yang memudahkan perpindahan elektron di antara enzim dan permukaan elektrod (Xu et al. 2004).

JADUAL 2. Nilai kekasaran permukaan (R_a) bagi filem yang dienapkan

Filem	R_a (nm)
PPY/PANI	8.997 nm
PT/PPY/PANI	2.912 nm



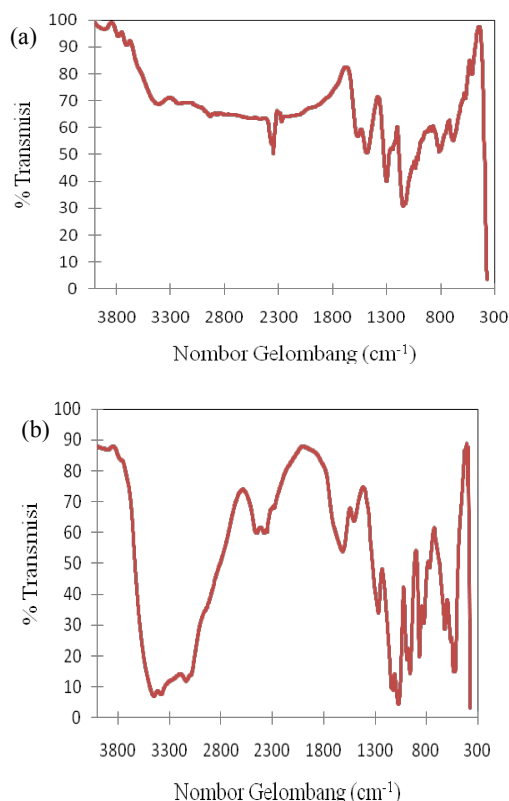
RAJAH 10. Imej VPSEM (a) PPY/PANI (b) PT/PPY/PANI pada kaca ITO

Analisis FTIR telah dilakukan untuk mengkaji kewujudan ikatan yang terbentuk di antara polimer yang telah digabungkan. Rajah 11(a) mempamerkan spektrum

FTIR bagi PPY/PANI. Puncak yang diperhatikan pada nombor gelombang 1485, 812, 682 dan 506 cm^{-1} adalah merujuk kepada PANI. Berlaku anjakan puncak pada nombor gelombang 2345 kepada 2347 cm^{-1} yang mengesahkan bahawa terdapat gangguan pada rantai PPY/PANI apabila elektron valensi diujakan [14]. Manakala puncak yang diperhatikan pada nombor gelombang 3410 dan 1567 cm^{-1} merujuk kepada getaran daripada ikatan N-H PPY. Puncak baru diperhatikan pada nombor gelombang 1145 cm^{-1} yang merujuk kepada penggabungan PPY bersama PANI. Manakala Rajah 11(b) mempamerkan spektrum FTIR bagi PT/PPY/PANI. Berlaku anjakan pada nombor gelombang 2268 kepada 2272 cm^{-1} disebabkan kesan tindakbalas regangan antara rantai karbon polimer. Puncak pada nombor gelombang 3783, 3413, 1299, 1242 dan 418 cm^{-1} adalah merujuk kepada PT.

JADUAL 3. Nilai rintangan kepingan (ρ_s) bagi filem yang diendapkan

Filem	ρ_s (Ω^{-2})
PPY/PANI	$3.6256 \times 10^5 \Omega^{-2}$
PT/PPY/PANI	$2.7192 \times 10^5 \Omega^{-2}$



RAJAH 11. Spektrum FTIR (a) PPY/PANI (b) PT/PPY/PANI

RINTANGAN PT/PPY/PANI

Dari segi nilai rintangan, gabungan ketiga-tiga polimer konduksi tersebut menyebabkan nilai rintangan yang diperolehi semakin berkurang (Jadual 3). Penambahan bahan

dop pada setiap jenis polimer telah meningkatkan proses pemprotonan yang mana mengaruhkan tindakbalas redoks dalaman (pengoksidaan) bagi membentuk kation radikal (Singh 1997b). Ini secara tidak langsung menghasilkan struktur polaron yang mana penting bagi sifat konduksi elektrik polimer. Oleh itu kekonduksian bergantung kepada dua pembolehubah iaitu (1) darjah pengoksidaan dan (2) darjah protonasi. Penggunaan dua dan tiga lapisan polimer mewujudkan keadaan di mana berlakunya pemerangkapan cas disebabkan proses pertukaran ion dan sumbangan kekonduksian elektronik daripada lapisan gabungan. Perpindahan ion dan elektron di antara lapisan-lapisan dinyatakan sebagai lapisan dalam timbunan (Alumaa et al. 2004).

KESIMPULAN

Pengenapan lapis demi lapis PPY dan PT ke atas lapisan PANI telah menghasilkan permukaan yang berongga dengan kekasaran permukaan 2.912 nm. Hubungan ikatan di antara setiap lapisan telah dicirikan menggunakan UV-Vis. dan FTIR yang mengesahkan wujud anjakan pada beberapa puncak nombor gelombang. Selain itu, nilai kekonduksian PT/PPY/PANI bertambah berdasarkan nilai rintangan yang diukur iaitu $2.7192 \times 10^5 \Omega^{-2}$. Daripada kajian ini dapat disimpulkan bahawa pengenapan PT/PPY/PANI ke atas kaca ITO membantu meningkatkan kekonduksian lapisan.

PENGHARGAAN

Penulis ingin mengucapkan setinggi penghargaan kepada Fakulti Sains Gunaan dan Teknologi, Universiti Tun Hussein Onn Malaysia dan Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia untuk kemudahan yang disediakan bagi membolehkan penyelidikan ini dilakukan dengan jayanya.

PENGISYTIHARAN KEPENTINGAN BERSAING

Tiada.

REFERENCES

- Alam, M. W., Islam Bhat S., Al Qahtani H. S., Aamir M., Amin M. N., Farhan, M., Aldabal, S., Khan, M. S., Jeelani, I., Nawaz, A. & Souayah, B. 2022. Recent progress, challenges, and trends in polymer-based sensors: A review. *Polymers*. 14(11): 2164.
- Alexander Holm, Cody J. Wrasman, Kun-Che Kao, Andrew R. Riscoe, Matteo Cargnello & Curtis W. Frank. 2018. Langmuir-blodgett deposition of graphene oxide—identifying marangoni flow as a process that fundamentally limits deposition control. *American Chemical Society* 34 (33): 9683–9691.
- Alumaa, A., Hallik, A., Mäeorg, U., Sammelseg, V. & Tamm, J. 2004. Potentiometric properties of polypyrrole bilayers. *Journal of Electrochimica Acta* 49: 1767- 1774.
- Anca Margineanu. 2019. Chapter 14 - Biological Applications of Nanoparticles in Optical Microscopy, Editor(s): Cornelia Vasile, In *Micro and Nano Technologies, Polymeric Nanomaterials in Nanotherapeutics*. Elsevier. 469-495.

- Cho, J.H., Lee, S.H., Kang, H., Char, K., Koo, J., Seung & B.H. 2003. Quantitative analysis on the adsorbed amount and structural characteristics of spin self- assembled multilayer films. *Journal of Polymer* 44:5455–5459.
- Dai, J.H. & Bruening, M.L. 2002. Catalytic nanoparticles formed by reduction of metal ions in multilayered polyelectrolyte films. *Journal of Nano Letters* 2:497–501.
- Decher, G. 1997. Fuzzy Nanoassemblies - Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Journal of Science* 277: 1232- 1237.
- Dhawan, S.K., Kumar, D., Ram, M.K., Chandra, S. and Trivedi, D.C. 1997. Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia. *Journal of Sensors and Actuators B* 40, 1997: 99-103.
- Douglas, A. S. & Donald, M. W. 1971. *Principles of Instrumental Analysis*. Austin: Holt, Rinehart and Winston Inc.
- Fou, A.C. & Rubner, M.F. 1995. Molecular- level processing of conjugated polymers. 2. Layer- by- Layer manipulation of in-situ polymerized p- type doped conducting polymers. *Journal of Macromolecules* 28:7115–7120.
- Hartel, S., Fanani, M.L. & Maggio, B. 2005. Shape transitions and lattice structuring of ceramide enriched domains generated by sphingomyelinase in lipid monolayers. *Journal of Biophysics* 88: 287–304.
- Horowitz, G. 1999. Field- effect transistors based on short organic molecules. *Journal of Materials Chemistry* 9: 2021- 2026.
- Hou, Q., Wang, X. & Ragauskas, A.J. 2019. Preparation and characterization of nanocellulose–polyvinyl alcohol multilayer film by layer-by-layer method. *Cellulose* 26: 4787–4798.
- Hubbe, M. A., McLean, D. S., Stack, K. R., Lu, X., Strand, A., & Sundberg, A. 2020. Self-assembly of alkyl chains of fatty acids in papermaking systems: A review of related pitch issues, hydrophobic sizing, and pH effects. *BioResources* 15(2): 4591-4635.
- Igor Zozoulenko, Amritpal Singh, Sandeep Kumar Singh, Viktor Gueskine, Xavier Crispin & Magnus Berggren. 2019. Polarons, Bipolarons, and Absorption Spectroscopy of PEDOT. *ACS Applied Polymer Materials* 1(1): 83–94.
- Joh, E., Jang, K.S., Suh, J.S., Kim, H., Kim, K.H., Yo, C.H. & Joo, J. 1997. UV-Vis/ NIR transport studies of chemically synthesized soluble polypyrrole. *Journal of Synthetic Metals* 84: 147- 148.
- Kepas, A & Grzeszczuk, M. 2005. Implications of layer-by-layer electrodeposition of polypyrrole from a solution of the same composition for ion transport in the polymer electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 582: 209- 220.
- Lu, W., Zhao, H. & Wallace, G.G. 1995. Pulsed electrochemical detection of proteins using conducting polymer-based sensors. *Journal of Analytica Chimica Acta* 315: 27- 32.
- Maria Grzeszczuk, Jerzy Kalenik & Anna Kepas- Suwara. 2009. Phase boundaries in layer- by- layer electrodeposited polypyrrole resulted from 2D- 3D growths of polymer sublayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626: 47-58.
- Martin, P. & Szablewski, M. 2002. *Langmuir- Blodgett Troughs. Operating Manual- Ed.-6*. Nima Technology Ltd.
- Onda, M., Ariga, K. & Kunitake, T. 1999. Activity and stability of glucose oxidase in molecular films assembled alternately with polyions. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 87: 69- 75.
- Paul M. DiCarmine, Tyler B. Schon, Theresa M. McCormick, Philipp P. Klein & Dwight S. Seferos. 2014. Donor–Acceptor Polymers for Electrochemical Supercapacitors: Synthesis, Testing, and Theory. *Journal Physical Chemicals C* 118 (16): 8295–8307.
- Saxena, V. & Malhotra, B.D. 2003. Prospects of conducting polymers in molecular electronics. *Journal of Current applied physics* 3,: 293- 305.
- Schlenoff, J.B., Laurent, D., Ly, H. & Stepp. 1998. J. Redox-active polyelectrolyte multilayers. *Journal of Advanced Materials* 10: 347-349.
- Shcherbina, M. A., Chvalun, S. N., Ponomarenko, S. A. & Kovalchuk, M. V. 2014. Modern approaches to investigation of thin films and monolayers: X-ray reflectivity, grazing-incidence X-ray scattering and X-ray standing waves. *Russian Chemical Reviews* 83(12): 1091-1119.
- Singh H. N. 1997a. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 1*. River Street: John Wiley & Sons Ltd.
- Singh H. N. 1997b. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 2*. River Street: John Wiley & Sons Ltd.
- Singh H. N. 1997c. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 3*. River Street: John Wiley & Sons Ltd.
- Singh H. N. 1997d. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 4*. River Street: John Wiley & Sons Ltd.
- Siqueira, Jr., J.R., Gasparotto, L.H.S., Oliveira, Jr., O.N. & Zucolotto, V. 2008. Processing of electroactive nanostructured films incorporating carbon nanotubes and phthalocyanines for sensing. *Journal of Physical Chemistry C* 112: 9050-9055.
- Tang, Z.Y., Wang, Y., Podsiadlo, P. & Kotov, N.A. 2006. Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering. *Journal of Advanced Materials* 18: 3203-3224.
- Tatsuma, T., Gondaira, M. & Watanabe, T. 1992. Peroxidase-incorporated polypyrrole membrane electrodes. *Journal of Analytical Chemistry* 64: 1183- 1187.
- Velázquez, M. M., Alejo, T., López-Díaz, D., Martín-García, B., & Merchán, M. D. 2016. Langmuir-Blodgett Methodology: A Versatile Technique to Build 2D Material Films. In (Ed.), *Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications. IntechOpen*.
- Wallace, G.G., Dastoor, P.C., Officer, D.L. & Too, C.O. 2000. Conjugated polymers: new materials for photovoltaics. *Journal of Chemical Innovation* 30: 14–22.
- Xu Y., Weilin Peng, Xinjian Liu & Genxi Li. 2004. A new film for the fabrication of an unmediated H₂O₂ biosensor. *Journal of Biosensors and Bioelectronics* 20: 533- 537.
- Yang Lan, Enbo Wang, Yonghai Sog, Yanli Song, Zhenhui Kang, Lin Xu & Zhuang Li. 2006. An effective layer-by-layer adsorption and polymerization method to the fabrication of polyoxometalate-polypyrrole nanoparticle ultrathin films. *Journal of polymer* 1480: 1485.
- Yaozhi Liu, Na Xu, Weichao Chen, Xinlong Wang, Chunyi Sun & Zhongmin Su. 2018. Supercapacitor with high cycling stability through electrochemical deposition of metal–organic frameworks/polypyrrole positive electrode *Dalton Transactions* 47: 13472-13478.
- Zhou, S., Tao Wu & Jinqing Kan. 2007. Effect of methanol on morphology of polyaniline. *Journal of European Polymer* 43: 395- 402.
- Zijie Qiu, Brenton A.G. Hammer & Klaus Müllen. 2020. Conjugated polymers – Problems and promises. *Progress in Polymer Science* 100: 101179.