

Analisis Spektrum Serapan Optis Polianilin Hasil Sintesis Polimerisasi Kimia Interfasial

Erni Agustiani, Mariana Bara'allo Malino, Boni Pahlanop Lapanporo

Program Studi Fisika, Fakultas MIPA
Universitas Tanjungpura Pontianak
Email : kha.earneaugusthin@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh variasi konsentrasi dopan asam klorida terhadap spektrum serapan polianilin yang diproses menggunakan polimerisasi kimia interfasial. Polimerisasi dilakukan dengan variasi konsentrasi dopan 0,5M, 1M, 1,5M, 2M dan 2,5M. Spektrum yang diperoleh dari hasil karakterisasi UV-Vis menunjukkan adanya perubahan sifat polianilin dari sifat isolatif menuju kearah konduktif yang diindikasikan oleh pergeseran serapan dari rentang ultraviolet menuju ke arah inframerah dekat dan oleh penyempitan celah energi optis pada polianilin yang telah didoping.

Kata Kunci: Polianilin, polimerisasi, dopan, spektrum serapan, polimer konduktif

1. Pendahuluan

Polimer yang bersifat konduktif secara intrinsik adalah makromolekul terkonjugasi- π yang menampakkan perubahan sifat kelistrikan dan optis ketika didoping/dedoping oleh dopan tertentu (Pron and Patrice, 2002).

Polianilin (PANI) merupakan salah satu bahan polimer yang sering diteliti karena mudah disintesis dan mudah dalam proses doping (Wang, 2007). PANi berdasarkan sifat listriknya dibagi menjadi dua yaitu polianilin konduktif dan polianilin isolatif. Berdasarkan tingkat oksidasinya, polianilin dapat disintesis dalam beberapa bentuk isolatifnya yaitu *leucomeraldine base* (LB) yang tereduksi penuh, *emeraldine base* (EB) yang teroksidasi setengah dan *pernigranilin base* (PB) yang teroksidasi penuh (Salman, 2004).

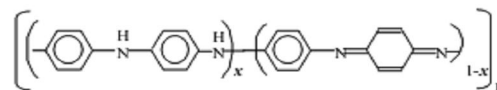
Dari tiga bentuk ini, EB yang paling stabil dan juga paling luas diteliti karena konduktivitasnya dapat diatur dari 10^{-10} S/cm hingga 100 S/cm melalui proses doping. Untuk mendapatkan kinerja PANi yang optimal, maka polimer konduktif yang digunakan sebagai material aktif harus memenuhi beberapa persyaratan yaitu mobilitas hole yang cukup tinggi, memiliki celah pita kurang dari 2,0 eV dan memiliki konduktivitas lebih dari 10 S cm^{-1} (Wibowo, 2007).

Dalam penelitian ini, PANi disintesis dengan menggunakan metode polimerisasi kimia interfasial untuk melihat perubahan spektrum serapan terhadap celah energi optis PANi yang telah didoping.

2. Landasan Teori

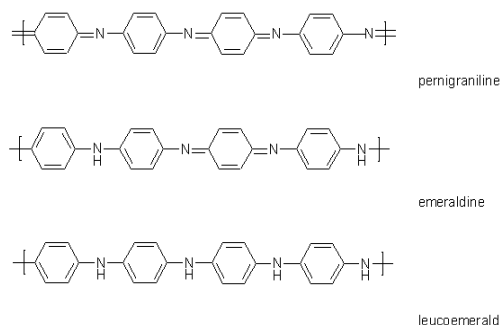
Secara umum molekul polianilin terdiri atas molekul berbentuk cincin *benzoid* dan

quinoid yang dihubungkan satu sama lain oleh atom nitrogen dalam bentuk amina dan imina. Rumus bangun polianilin ditunjukkan pada Gambar 1 (Handojo, 2003).



Gambar 1. Rumus Bangun PANi (Handojo,2003)

Konduktivitas dari polianilin ditentukan oleh dua parameter yaitu berdasarkan tingkat oksidasi dan berdasarkan konsentrasi doping. Berdasarkan tingkat oksidasi dikenal PANi dalam bentuk leukomeraldine, emeraldine dan pernigranilin, sedangkan berdasarkan konsentrasi dopingnya dikenal keadaan garam (terdoping) dan keadaan basa (tanpa doping) (Abia, 2006). Tingkatan teroksidasi PANi tersebut ditunjukkan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Bentuk-bentuk dasar PANi (Kusumawati, 2008)

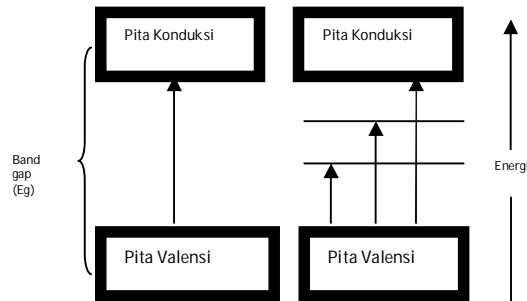
Polimer konduktif PANi memiliki keunikan yakni pH yang dapat diatur dan kemampuan reaksi oksidasi yang bersifat balik sehingga dapat berada dalam beberapa bentuk oksidasi

dengan warna yang berbeda-beda (Ngamna, 2006). Perbedaan bentuk-bentuk PANi ditampilkan dalam Tabel 1.

Tabel 1 Perbedaan Bentuk PANi (Hao, 2003)

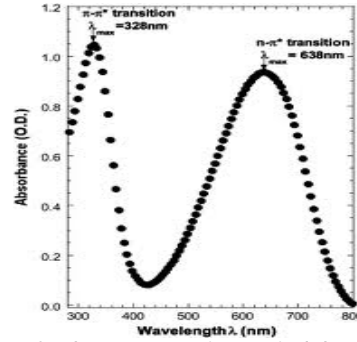
Nama Kondisi	(1-y)	Kondisi Redoks	Konduktivitas (S.cm ⁻¹)	Warna
Leucoemeraldine Base	0	Tereduksi Penuh	<10 ⁻⁵	Kuning atau Transparan
Emeraldine Base	0.5	Setengah Teroksidasi	<10 ⁻⁵	Biru tua
Nigraline Base	0.75	75% Teroksidasi	<10 ⁻⁵	Biru keunguan
Penigraline Base	1	Teroksidasi penuh	<10 ⁻⁵	Ungu
Emeraldine Salt	0.5	Setengah Reduksi-Oksidasi	~15	Hijau

Transisi optis dalam polimer konduktif yang terdoping yang menghasilkan pembentukan aras bipolaron dalam gap pita secara skematis ditunjukkan pada Gambar 3 (Skotheim, 1998)



Gambar 3. Gambaran Transisi optis polimer konduktif (Skotheim,1998).

Pengukuran spektrum serapan optis bahan yang menyerap energi gelombang elektromagnetik dalam wilayah ultraviolet hingga cahaya tampak dilakukan menggunakan teknik spektroskopi UV-Vis. Spektra hasil pengukuran selanjutnya dibandingkan dengan larutan standar yang telah didaftarkan. (Sastrohamidjojo, 1991).



Gambar 4. Spektrum UV-Vis Pani dalam NMP (Pron dan Patrice, 2002)

Daerah ultraviolet vakum (daerah di bawah 200 nm) merupakan daerah yang sukar memperoleh spektrum dan informasi yang dapat diperoleh mengenai struktur molekul organik sangat sedikit. Intensitas absorpsi yang disebabkan oleh jenis transisi $\pi-\pi^*$ selalu lebih kuat 10–100 kali intensitas absorpsi yang disebabkan oleh jenis transisi $n-\pi^*$ atau $n-\sigma^*$ (Sastrohamidjojo,1991). Spektrum senyawa yang mempunyai baik transisi $n-\sigma^*$ maupun $\pi-\pi^*$ terlihat seperti pada Gambar 4. Posisi absorpsi maksimum setiap pita (disebut λ_{maks}) sesuai dengan panjang gelombang cahaya yang diperlukan supaya terjadi transisi (Pron dan Patrice, 2002).

3. Metodologi

Bahan

Bahan-bahan yang dipakai dalam penelitian adalah monomer anilin (C6H5NH2) produksi Mercks, Ammonium peroxodisulfat ((NH4)2S2O8) produksi Mercks, Asam klorida (HCl), Toluena (C7H8 (C6H5CH3)), N-Methylpyrrolidone (NMP) dan Akuades (H2O).

Sintesis PANi

Tahap sintesis PANi dilakukan dengan mengacu pada penelitian yang dilakukan Maddu, dkk., (2008).

Karakterisasi Larutan PANi

Analisis sifat optik PANi dilakukan dengan menggunakan alat UV-Vis Spektrofotometer dengan instrument UV-1700 Series. Panjang gelombang cahaya yang digunakan yaitu antara 250-850 nm. Hasil dari karakterisasi UV-Vis akan digunakan untuk menentukan celah energi dan lebar pita optis pada masing-masing konsentrasi PANi. Penentuan energi transisi dihitung melalui hubungan:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Dengan: h = konstanta Planck (J.s)

c = kecepatan cahaya (m/s)

4. Hasil dan Diskusi

Sintesis PANi

Proses sintesis monomer anilin menjadi polianilin dilakukan secara polimerisasi kimia interfasial. Larutan dibuat dalam dua fasa yang berbeda. Ketika kedua fasa dicampurkan terjadi batas diantara fasa organik dengan fasa cair.

Ketika kedua fasa dicampurkan dalam satu wadah, kedua larutan berwarna bening kemudian sedikit demi sedikit berubah menjadi berwarna biru di bagian permukaan antar kedua fasa. Hal ini menunjukkan mulai terjadinya polimerisasi dan berubah menjadi berwarna hijau setelah fasa organik anilin-toluena bercampur dengan fasa cair yang berisi HCl-ammonium. Pada saat yang sama larutan di bagian atas berubah warna menjadi jingga kemerahan akibat terbentuknya oligomer anilin.

Proses ini kemudian dibiarkan selama 24 jam untuk mendapat hasil polimerisasi yang lebih sempurna.



Gambar 5. Proses polimerisasi

Hasil polimerisasi yang telah difiltrasi berupa endapan berwarna hijau tua. Hasil dapat dilihat pada Gambar 6.

Berat serbuk PANi yang dihasilkan, memiliki jumlah yang tidak jauh berbeda untuk tiap-tiap konsentrasi dopan yang diberikan, begitu juga dengan warna filtrat yang diperoleh saat proses filtrasi antara endapan dengan filtratnya.



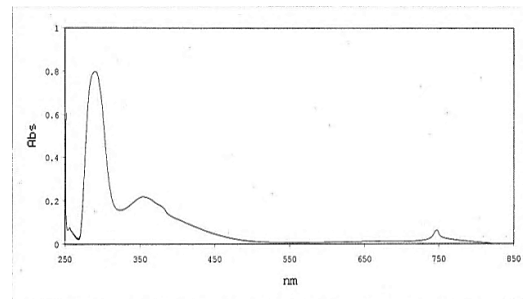
Gambar 6. Endapan PANi

Karakterisasi PANi

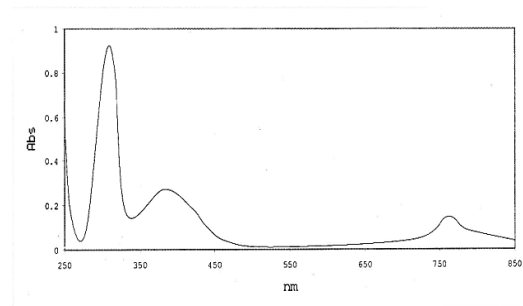
Selama pendopongan, melalui proses oksidasi yang kemudian dikarakterisasi, aras transisi energi baru terbentuk akibat produksi bipolaron yang menghasilkan aras baru di dalam celah energi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7 s.d Gambar 11. Terlihat bahwa energi sebagai fungsi panjang gelombang akan semakin besar dengan semakin pendek panjang gelombang

dari absorpsi foton, disamping itu intensitas pun juga akan semakin besar dengan banyak foton yang diserap.

Proses pendopongan monomer anilin menjadi PANi oleh asam klorida menyebabkan spektrum serapan optis dalam wilayah ultraviolet bergeser kearah cahaya tampak akibat celah energi yang melebar. Pendopongan tersebut menghasilkan aras energi baru di dalam celah energi yang berarti celah energi bisa dikatakan mengalami penyempitan sehingga serapan optis bergeser ke wilayah infra merah-dekat.



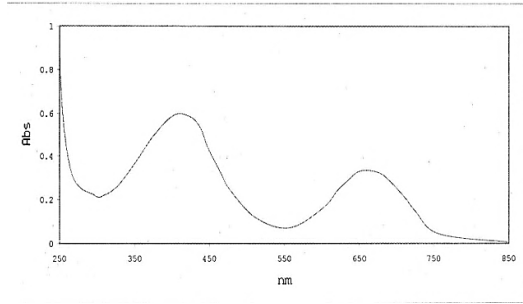
Gambar 7. Spektrum serapan PANi pada konsentrasi dopan HCl 0.5 M



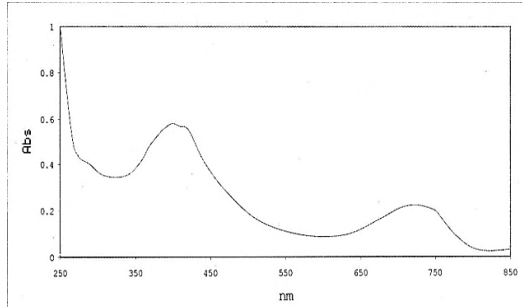
Gambar 8. Spektrum serapan PANi pada konsentrasi dopan HCl 1 M

Dari Gambar 7 s.d Gambar 11 diketahui juga bahwa PANi yang telah didoping menggunakan HCl menciptakan sejumlah celah energi dan menyebabkan spektrum absorpsi semakin lebar.

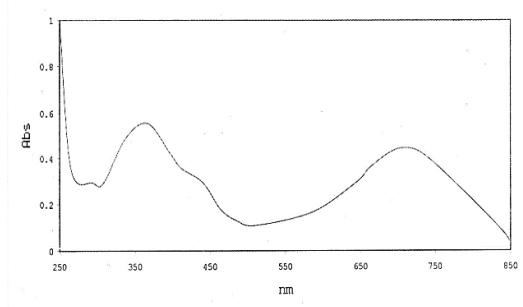
Spektrum serapan yang terbentuk pada panjang gelombang 288 nm, 308 nm, 408 nm, 369 nm dan 396 nm merupakan celah energi yang merupakan hasil transisi dari $\pi-\pi^*$ atau transisi dari pita valensi ke pita konduksi dari sampel PANi.



Gambar 9. Spektrum serapan PANi pada konsentrasi dopan HCl 1,5M



Gambar 10. Spektrum serapan PANi pada konsentrasi dopan HCl 2 M



Gambar 11. Spektrum serapan PANi pada konsentrasi dopan HCl 2,5 M

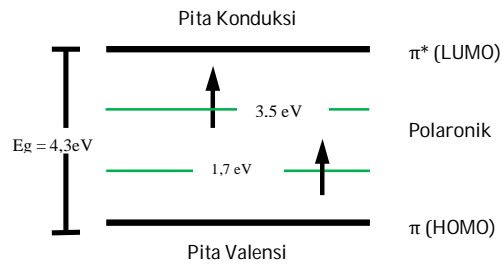
Spektrum serapan pada panjang gelombang 357 nm dan 382 nm merupakan hasil transisi aras polaron ke aras π atau transisi dari polaronik- π^* . Sedangkan spektrum serapan pada panjang gelombang 745 nm, 752 nm, 652 nm dan 718 nm untuk konsentrasi dopan 2 M dan 2,5 M merupakan hasil transisi dari aras π ke aras polaron atau transisi π -polaronik.

Hasil transisi yang terbentuk dari spektrum-spektrum serapan berkaitan dengan aras-aras energi yang berkaitan dengan transisi eksitonik antara orbital HOMO dan LUMO.

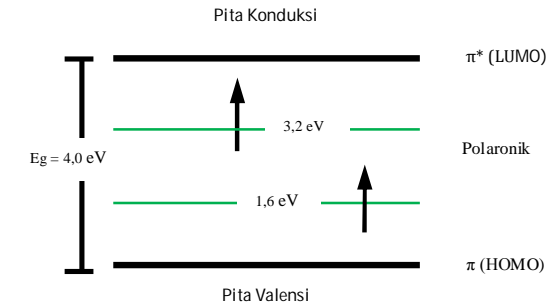
Celah Energi Optis PANi

Celah energi merupakan selisih antara energi terendah pada pita konduksi dengan energi pada pita valensi. Dalam interaksi foton dengan bahan, gelombang elektromagnetik

dipancarkan dalam bentuk paket-paket energi yang disebut sebagai foton.

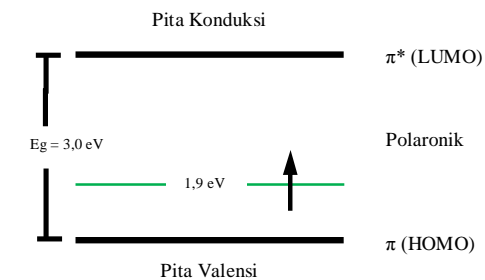


Gambar 12. Gap pita energi PANi 0,5 M

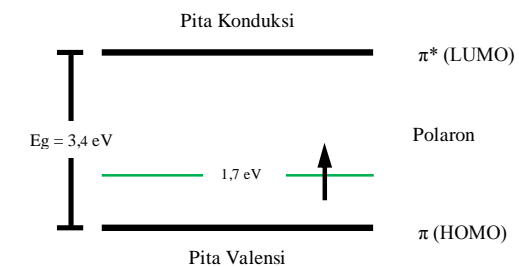


Gambar 13. Gap pita energi PANi 1M

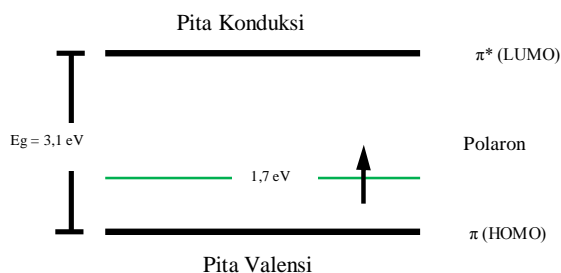
Puncak-puncak serapan yang muncul pada hasil spektroskopi UV-Vis dirangkai dalam bentuk aras-aras energi seperti pada Gambar 12 s.d Gambar 16. Berdasarkan Gambar tersebut, transisi dari aras polaron ke aras π^* tidak muncul pada konsentrasi HCl 1,5 M, 2M dan 2,5 M. Hal ini disebabkan oleh terjadinya tumpang tindih antara transisi π -polaronik dan transisi polaronik- π^* (Gambar 14).



Gambar 14. Gap pita energi PANi 1,5 M



Gambar 15. Gap pita energi PANi 2 M



Gambar 16. Gap pita energi PANi 2,5 M

Transisi π -polaronik menunjukkan kecenderungan pergeseran panjang gelombang yang menunjukkan peningkatan pembawa muatan bebas (polaron) antar pita. Jadi walaupun celah pita energi pada konsentrasi 0,5 M lebih besar dari konsentrasi 1,5 M, konsentrasi pada 0,5 M memiliki pembawa muatan (polaron) yang lebih banyak untuk mencapai pita konduksi ($-\pi^*$) dibandingkan dengan konsentrasi dopan 1,5 M. Sehingga berdasarkan spektrum serapan sampel PANi yang diperoleh konduktivitas yang besar diduga berada pada konsentrasi 0,5 M.

Pendopongan menggunakan dopan HCl terhadap PANi menghasilkan penyempitan celah energi optis pada PANi yang menunjukkan perubahan konduktivitas. Hal ini juga bersesuaian dengan penelitian sebelumnya (Mariana, 2012) yang mensintesis PANi-HCl menggunakan metode elektrokimia.

6. Kesimpulan

Sintesis PANi menggunakan metode polimerisasi interfisial menghasilkan endapan yang berwarna hijau tua. Pemberian konsentrasi dopan HCl yang bervariasi menghasilkan pergeseran panjang gelombang yang menunjukkan peningkatan pembawa muatan bebas (polaron).

Dari hasil spektrum serapan PANi hasil spektroskopi dapat diketahui bahwa pendopongan menggunakan dopan HCl mampu menghasilkan penyempitan celah energi pada PANi dengan celah energi yang terbentuk untuk masing-masing konsentrasi sebesar 4,3 eV, 4 eV, 3 eV, 3,4 eV dan 3,1 eV dan nilai konduktivitas tertinggi diduga terletak pada konsentrasi 0,5 M.

Pustaka

- Abia, A. J., 2006 *Polyaniline dan its Derivatives for Enviromental Analysis*, Tesis, East Tennessee State University, East Tennessee.
- Hao, Q., 2003, *Development of Conductometric Polymer Sensor for Gasous Hydrogen*

Chloride, Disertasi, Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg, Germany.

Kusumawati, D.H., 2008, *Studi Pengaruh Arus Polimerisasi terhadap Konduktivitas Listrik Polianilin yang Disintesis dengan Metode Galvanostatik*, Jurnal Fisika dan Aplikasinya, Vol. 4 No 1.

Maddu, A., S. T. Wahyudidan M. Kurniati, 2008, *Sintesis dan Karakterisasi Nanoserat Polianilin*. Jurnal Nanosains & Nanoteknologi 1(2), Indonesia, 74-78.

Mariana, B.M., 2012, *Analisis Spektrum Optis Polimer Konduktif PANi-HCl*, Jurnal Spektra.

Ngamna, O., 2006, *Syntesis, Characterisation and Application of Inherently Conducing Polymer Nanoparticles*, Disertasi, University of Wollongong, Australia.

Pron, A. dan Patrice, R., 2002, *Processible Conjugated Polymers: from Organic Semiconductor to Organic Metals and Superconductors*, Prog. Polym, Sci, 27 (2002) 135-190.

Salman, M. M., 2004, *Pengaruh Serapan Gas Amonia Terhadap Absorbansi Optik Lapisan Polianilin*, Skripsi, Departemen Fisika, Institut Pertanian Bogor.

Sastrohamidjojo, H., 1991, *Spektroskopi*, Cetakan Kedua, Liberty, Yogyakarta.

Skotheim, A. Terje, 1998, *Handbook of Conducting Polymer*, Marcel Dekker, Inc., USA.

Wang, Y., Jing, X., dan Kong, J., 2007, *Polyaniline Nanofiber Prepared with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. *Synthetic Metal* 157, 269-275.

Wibowo, A., 2007, *Sintesis dan Karakterisasi Polianilin Sebagai Material Aktif Dalam Plastik Solar Cell*, Tesis, ITB, Bandung.