

STUDI REVERSIBILITAS LAPISAN TIPIS POLIANILIN HASIL ELEKTROPOLIMERISASI

Lilian Evi Arisanti, Nugrahani Primary P., Munasir

Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya
e-mail: lilianevi10988@gmail.com, primarypu3@yahoo.com, nasir1769@gmail.com

Abstrak

Polianilin sebagai polimer konduktif memiliki kemampuan transfer elektron dimana sifat tersebut erat kaitannya untuk aplikasi sebagai perangkat elektronik, misalnya untuk elektroda baterai sekunder. Salah satu syarat bahan untuk elektroda baterai yaitu bersifat reversibel. Tingkat reversibilitas dari polianilin dapat dianalisis menggunakan siklik voltametri. Pada penelitian ini, dilakukan uji siklik voltametri polianilin dalam bentuk lapisan tipis yang menempel pada permukaan karbon hasil sintesis secara elektropolimerisasi. Sebelum dilakukan pengujian siklik voltametri, polianilin diuji menggunakan FTIR untuk menganalisis gugus fungsi dari sampel. Analisis FTIR menunjukkan bahwa sampel sudah mempunyai gugus benzoid dan quinoid yang menandakan bahwa material yang terbentuk berupa polianilin, kemudian dilakukan uji siklik voltametri. Studi siklik voltametri dilakukan dengan sistem 3 elektroda dimana elektroda yang digunakan yaitu polianilin sebagai elektroda kerja, platina sebagai elektroda mitra, Ag/AgCl sebagai elektroda referen, dan KCl sebagai larutan elektrolit. Dilakukan variasi jumlah *sweep* (1-20 kali *sweep*) dan tingkat *sweep rate* (0,01-0,15 V/s) sehingga dari pengujian diperoleh bahwa sampel polianilin sudah bersifat irreversibel pada *sweep rate* 0,15 V/s dengan 20 kali *sweep*.

Kata kunci: polianilin, elektroda, siklik voltametri, *sweep rate*

Abstract

Polyaniline as a conductive polymer having electron transfer capability which is closely related to properties of the application as electronic devices, for example for a secondary battery electrode. One of the requirements for battery electrode materials that are reversible. Level of reversibility of polyaniline can be analyzed using cyclic voltammetry. In this study, the cyclic voltammetry test polyaniline in the form of a thin layer on the carbon surface result of electropolymerization synthesis. Before the testing cyclic voltammetry, polyaniline tested using FTIR to analyze the functional groups of the sample. After FTIR analysis showed that the sample had been formed polyaniline then voltammetry cyclic test. Cyclic voltammetry studies with three electrode system, electrodes are used is polyaniline as working electrode, platinum as counter electrode, Ag / AgCl as referent electrode, and KCl as electrolyte solution. then do a sweep number variation (1-20 times the sweep) and the level of sweep rate (from 0.01 to 0.15 V / s) so found the samples was obtained from the testing of polyaniline already irreversible on a sweep rate of 0.15 V / s with 20 times sweep.

Keyword: polyaniline, electrode, cyclic voltammetry, *sweep rate*.

PENDAHULUAN

Sebagai salah satu jenis polimer konduktif polianilin mempunyai kelebihan yaitu : memiliki sistem redoks reversibel, stabilitas yang baik di media udara maupun cair, mudah terprotonasi atau teroksidasi dalam medium larutan asam sehingga dapat dengan mudah disintesis menggunakan metode elektro kimia dengan biaya produksi rendah (Daluiet *al*, 2008)

Dalam aplikasinya, polianilin dapat digunakan sebagai bahan elektroda, kapasitor, elektrolit polimer atau separator, di dalam baterai sekunder. Mengacu pada penelitian sebelumnya yang dilakukan Daluiet *al*, PANi konduktif dalam fase *emeraldine base* (EB) dengan bentuk film (lapisan tipis) digunakan sebagai elektroda.

PANi digunakan sebagai elektroda karena sukar larut namun juga tidak pasif selama proses oksidasi, dan

tidak ada endapan pada elektroda PANi selama proses reduksi. Karakteristik ini sangat penting untuk baterai sekunder, dimana elektroda logam tidak menampilkan sifat tersebut (Kanet *al*, 1998).

Salah satu karakteristik yang penting dari baterai sekunder adalah 'siklus hidup', yaitu jumlah siklus *charge-discharge* sebelum terjadi kerusakan. Untuk baterai sekunder, bahan harus memiliki komposisi kimia yang sesuai, morfologi dan distribusi elektron dalam sel merata. Daya hidup akan sangat bergantung pada kestabilan *discharge* dan sistem reversibel (Rahmanivaret *al*, 2004). Untuk mengetahui reversibilitas elektroda polianilin dilakukan pengujian siklik voltametri.

Dalam pengujian siklik voltametri menggunakan tiga elektroda yakni elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda mitra dimasukkan ke dalam

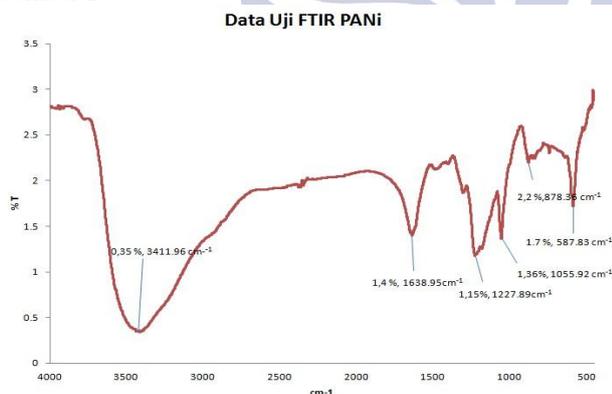
larutan elektrolit dengan memberikan potensial masukan tertentu sehingga dapat diperoleh arus terukur dari suatu reaksi siklis.

METODE

Mengacu pada penelitian Permatasari, 2009, pembuatan lapisan tipis polianilin menggunakan metode elektropolimerisasi, yaitu metode galvanostatik menggunakan elektroda kerja karbon dengan dimensi 100mm x 5mm x 1,65mm dan elektroda pendukung nikel dengan dimensi 70mm x 5mm x 0,1 mm. Asam kuat yang digunakan adalah 40 ml H₂SO₄ 1,5 M sebagai sumber dopan di dalam *bath deposition* bercampur dengan 1,83 ml anilin dan 18,17 ml aseton, sehingga ketika dialiri arus listrik yang dihubungkan pada 2 elektroda tersebut, terjadi polimerisasi yang bisa diamati dengan terbentuknya lapisan tipis di permukaan elektroda kerja (karbon). Proses polimerisasi ini ditahan dengan arus masukan konstan 10 μ A-1 mA selama 30 menit untuk satu sampel. Setelah terbentuk lapisan tipis PANi pada permukaan karbon pada selang waktu tersebut, sampel dikeringkan di dalam oven dengan suhu 70°C selama 8 jam. Setelah sampel kering, dilakukan pengujian FTIR dan siklik voltametri.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil dari karakterisasi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) pada lapisan tipis polianilin seperti ditunjukkan Gambar 2 :

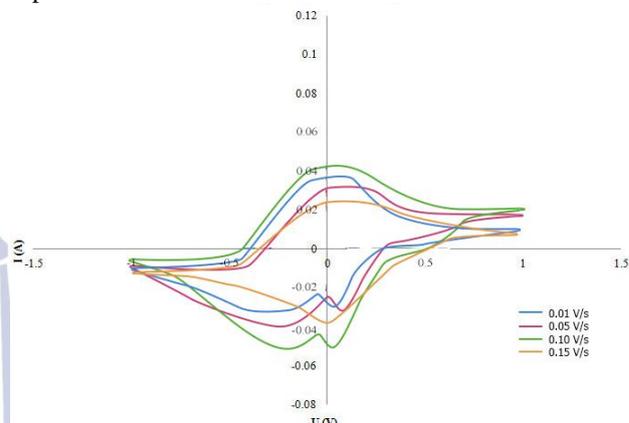


Gambar 2. Hasil karakterisasi FTIR lapisan tipis polianilin

Puncak spektrum pada 587,83 cm^{-1} dan 878,36 cm^{-1} menunjukkan sinyal terjadinya ikatan C-H pada polianilin. Adanya C-N *stretching* ditunjukkan pada serapan 1055,92 cm^{-1} dan 1227,89 cm^{-1} , dan pada serapan 1307 cm^{-1} merupakan ikatan C-N *Stretch of benzenoid ring*. Ikatan C=C *Benzenoid ring stretch (N-B-N)* terjadi pada 1493 cm^{-1} , 1638,95 cm^{-1} menunjukkan terjadinya C=N *Stretch of quinoid ring (N=Q=N)*. Pada pola serapan pita benzoid (B) C=C menyerap lebih kuat sebesar 2,12 %T daripada penyerapan pita kuinoid (Q) C=C pada data tersebut yaitu 1,4 %T. Hal ini menunjukkan bahwa polianilin yang dihasilkan adalah PANi yang sudah dalam fasa garam emeraldin (ES) (Duanita, 2009).

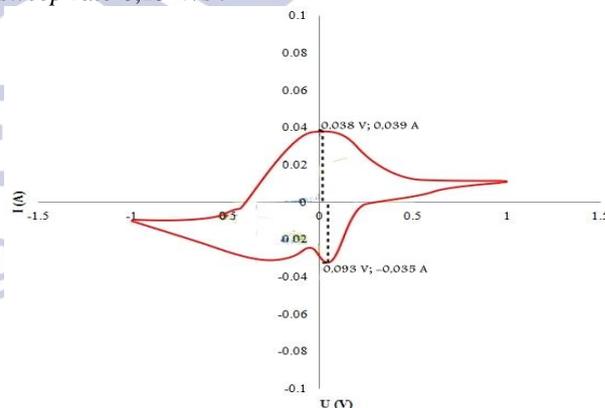
PANi adalah polimer konduktif yang diharapkan dalam penelitian ini sampel PANi bersifat reversibel.

Oleh karena itu dilakukan uji siklik voltametri di dalam elektrolit standard KCl 3M dengan elektroda pembanding Ag/AgCl dan elektroda mitra platina. Polianilin diuji pada rentang *sweep rate* 0,01 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ – 0,15 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ dengan jumlah *sweep* 1-20 kali pada rentang potensial -1,5 V - 1,5 V dan arus masukan 1mA – 10 mA. Berikut adalah grafik hasil pengujian siklik voltametri dengan variasi laju sapuan:



Gambar 3. Grafik Siklik Voltametri dengan 1 kali sweep pada sweep rate 0,01 V/s – 0,15 V/s

Berdasarkan grafik di atas dapat terlihat bahwa terjadi proses oksidasi-reduksi pada sampel PANi yang ditunjukkan dengan adanya *peak* puncak pada grafik. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi transfer elektron pada elektroda PANi yang ditandai dengan perubahan puncak pada voltammogram. *Peak* puncak oksidasi dan reduksi dari voltammogram di atas dapat ditentukan dengan cara mencari titik potong antara potensial maksimum dan minimum terhadap arus. Adapun contoh menentukan nilai arus dan potensial oksidasi-reduksi grafik di atas ditunjukkan pada gambar 4.7 yaitu voltammogram pada *sweep rate* 0,15 V/s :



Gambar 4. Contoh penentuan nilai arus dan potensial oksidasi-reduksi voltammogram PANi dengan *sweep rate* 0,05 V/s 1 kali *sweep*

Dengan cara seperti yang tercantum dalam gambar 4.7, maka dapat dicari nilai arus oksidasi (I_{pc}), potensial oksidasi (E_{pc}), arus reduksi (I_{pa}) dan potensial reduksi (E_{pa}) dari grafik pada Gambar 4 yaitu :

Tabel 1. Nilai Arus dan Potensial Oksidasi-Reduksi PANi dengan *sweep rate* berbeda

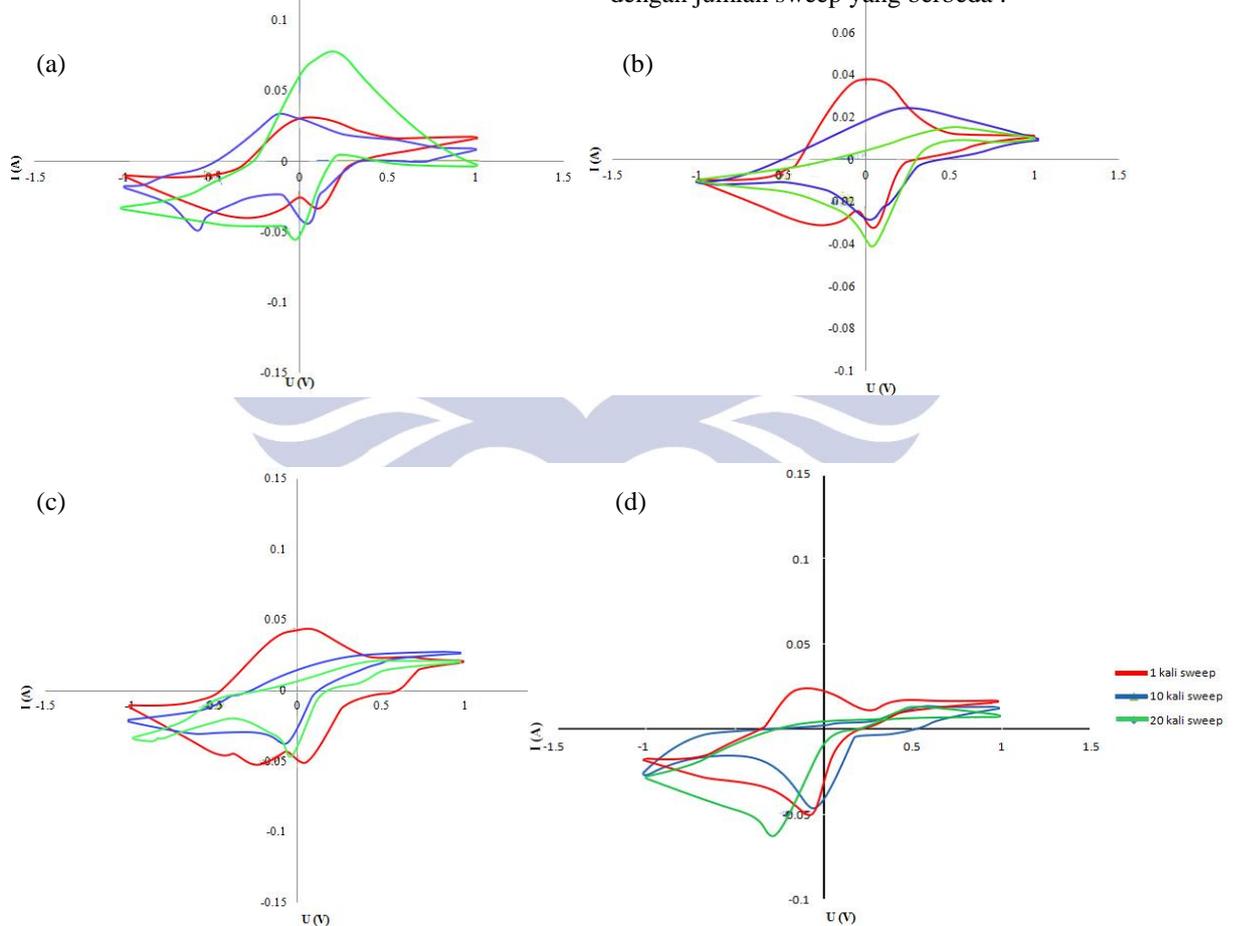
<i>Sweep rate</i> (V/s)	E_{pc} (V)	I_{pc} (A)	E_{paI} (V)	I_{paI} (V)	E_{paII} (V)	I_{paII} (V)
0,01	0,092	0,038	0,147	-0,032	-	-
0,05	0,038	0,039	0,093	-0,035	-	-
0,10	0,089	0,442	0,079	-0,516	-0,269	-0,579
0,15	-0,103	0,023	-0,099	-0,039	-	-

Dari perlakuan variasi nilai *sweep rate* tersebut didapatkan bahwa nilai *sweep rate* mempengaruhi nilai puncak arus oksidasi dan reduksi dimana seharusnya semakin kecil nilai *sweep rate* maka semakin besar nilai puncak arus oksidasi dan reduksi. Namun hubungan tersebut tidak terjadi pada penelitian ini, dimana puncak arus oksidasi pada *sweep rate* 0,10 V/s lebih besar daripada puncak arus oksidasi pada *sweep rate* 0,15 V/s. Hal tersebut menunjukkan bahwa kemampuan PANi dalam transfer elektron semakin kecil dengan laju sapuan yang diperbesar. Namun dari keempat voltamogram di atas, seluruhnya menunjukkan sifat reversibel, sehingga

masih memungkinkan untuk dijadikan elektroda pada baterai sekunder.

Jikadibandingkan dengan penelitian sebelumnya, puncak oksidasi-reduksi PANi penelitian ini tidak sebaik yang dilakukan Dalu*et.al.*, dimana terlihat jelas lembah dan bukit dan dengan penelitian Kellenberger *et.al.*, dimana PANi yang dihasilkan memiliki puncak oksidasi dan reduksi yang reversibel pada *sweep rate* 0,05-0,20 mV/s. Hal tersebut dikarenakan media penumbuhan PANi yang berbeda yakni platinum dan nikel sedangkan pada penelitian ini digunakan karbon, yang mana konduktivitas listrik dari karbon lebih rendah dibandingkan platinum dan nikel sehingga pada penelitian tersebut terjadinya proses polimerisasi PANi lebih stabil dan memperoleh lapisan PANi yang lebih tebal.

Selain variasi *sweep rate* yang berbeda, dilakukan juga variasi jumlah *sweep* pada tiap *sweep rate* di atas. Hal ini digunakan untuk mengetahui titik lelah sampel PANi pada aplikasinya sebagai elektroda baterai sekunder. Berikut adalah hasil pengujian siklik voltametri dengan jumlah *sweep* yang berbeda :



Gambar 5. Grafik siklik voltametri sampel PANi pada *sweep rate* (a) 0,01 V/s (b) 0,05 V/s (c) 0,10 V/s (d) 0,15 V/s

Pada 1 kali *sweep*, pada *sweep rate* 0,01 V/s – 0,15 V/s menunjukkan adanya oksidasi dan reduksi, namun tidak terlihat adanya oksidasi pada *sweep* ke-10 dan ke-

20 pada *sweep rate* 0,10 V/s dan 0,15 V/s. Hal ini menunjukkan bahwa penangkapan elektron oleh elektroda PANi cenderung lemah ketikasudah melakukan 10 kali *sweep* atau lebih pada *sweep rate*

tersebut. Sehingga nilai E^0 pada sweep rate tersebut tidak bisa ditentukan. Sedangkan nilai E^0 PANi pada perlakuan lainnya dapat dihitung menggunakan persamaan (Kellenberger, 2014):

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad \dots (1)$$

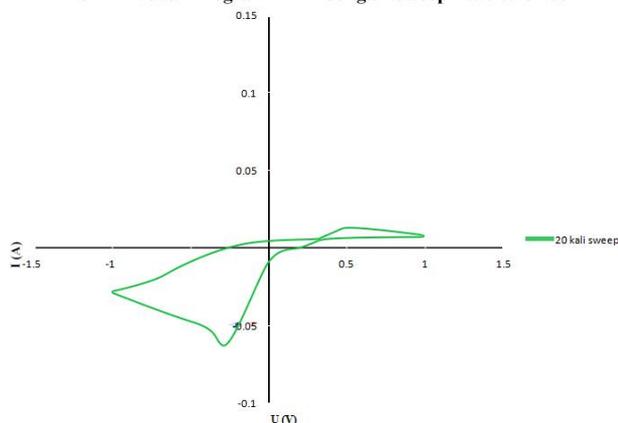
dan didapatkan nilai seperti yang ditunjukkan tabel berikut :

Tabel 3. Nilai E^0 sampel PANi

Sweep rate (V/s)	Jumlahsweep	$E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (V)	
		$E^0 I$ (V)	$E^0 II$ (V)
0,01	1	0,1195	-
	10	0,3645	-
	20	0,0655	-
0,05	1	0,0655	-
	10	0,181	-
	20	0,284	-
0,10	1	0,084	-
	10	-	-
	20	-	-
0,15	1	-0,101	-
	10	-	-
	20	-	-

Dari data-data di atas dapat diperoleh bahwa PANi memiliki kinerja terbaik pada sweep rate 0,01 V/s - 0,05 V/s dengan 20 kali sweep. Hal ini menunjukkan bahwa *life time* PANi yang disintesis secara elektropolimerisasi jika diaplikasikan sebagai elektroda masih cenderung rendah. Namun tidak menutup kemungkinan untuk diaplikasikan pada sweep rate 0,10 V/s dan 0,15 V/s dengan 20 kali sweep dan 10 kali sweep, masing-masing. Hal itu dikarenakan PANi masih menunjukkan sifat reversibel sampai sweep rate 0,15 V/s pada sweep ke-10, sedangkan pada sweep ke-20 sudah menunjukkan sifat irreversibel.

Siklik Voltammogram PANi dengan Sweep Rate 0.15 V/s



Gambar 4.12 Grafik irreversibel sampel PANi pada sweep rate 0,15 V/s pada sweep ke-20

Dari data pengujian PANi menggunakan FTIR, UV-Vis spektroskopi dan siklik voltametri dapat dianalisa bahwa sampel PANi dalam penelitian ini bisa dijadikan sebagai elektroda baterai pada rentang potensial -1,5 V - 1,5 V dengan sweep rate 0,01-0,15 V/s dan jumlah sweep maksimal 20 sweep.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih pada pengelola Lab. Material, Lab. Instrumen Kimia dan Lab IPA Terpadu UNESA yang telah mengizinkan penulis dalam melakukan penelitian.

PENUTUP

Simpulan

Berdasarkan pengujian siklik voltametri pada rentang potensial -1,5 V - 1,5 V dengan arus masukan 1mA - 10 mA, PANi menunjukkan sifat reversibel pada sweep rate 0,01 V/s - 0,15 V/s dengan jumlahsweep 20 kali, tapi sudah bersifat irreversibel pada sweep rate 0,15 V/s dengan 20 kali sweep.

Saran

1. Melakukan penelitian lanjutan untuk mengetahui pengaruh sweep rate dan jumlah sweep lebih dari 0,15 V/s dan 20 kali sweep.
2. Menguji siklik voltametri pada rentang potensial yang berbedakan arus masukan yang berbeda.

DAFTAR PUSTAKA

- Dalui, B.C., I. N. Basumallick, Susanta Ghosh. 2008. Zinc-Poly(Aniline) Rechargeable Battery Assembled With Aqueous Electrolyte. *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 11, 576-580.
- Duanita, Fransisca. 2009. Pengaruh Konsentrasi Asam Sulfat Dan Anilin Terhadap Konduktivitas Listrik Polianilin Hasil Polimerisasi Secara Elektrokimia. Laporan Tugas Akhir. Surabaya : UNESA.
- Kan, Jinqing, Huaiguo Xue, Shaolin Mu. 1998. Effect of inhibitors on Zn-dendrite formation for zinc-polyaniline secondary battery. *Journal of Power Source*, No. 74, 113 - 116.
- Kellenberger, Andrea., Daniela Ambros, Nicoleta Plesu. 2014. Scan Rate Dependent Morphology of Polyaniline Films Electrochemically Deposited on Nickel. *International Journal of Electrochemical Science*. Vol.9, 6821-6833.
- Permatasari, Fitra. 2009. Pengaruh Parameter Waktu dan Arus Terhadap Konduktivitas Listrik PANi yang Disintesis Secara Polimerisasi. Laporan Tugas Akhir. Surabaya : UNESA.
- Rahmanivar M. S., M. F. Mousavi, M. Shamsipur, M. Ghaemi. 2004. What is the limiting factor of the cycle-life of Zn-polyaniline rechargeable batteries?. *Journal of Power Sources*, 296-301.