

## DEPOSISI LAPISAN TIPIS POLIANILIN DENGAN METODE ELEKTROKIMIA

<sup>1)</sup>Niken Agustiarina, <sup>2)</sup>Nugrahani Primary Putri

<sup>1)</sup> Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: nikenagustiarina@mhs.unesa.ac.id

<sup>2)</sup> Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: nugrahaniprimary@unesa.ac.id

### Abstrak

Dalam artikel ini bertujuan menganalisis deposisi lapisan tipis polianilin (PANi) dalam berbagai macam substrat. Misalnya seperti substrat ITO, FTO, Stainless Steel dan QCM. Metode yang dilakukan dalam beberapa penelitian yaitu metode elektrokimia yang terdiri dari metode potensiostatik dan galvanostatik. Berdasarkan hasil analisis dari sintesis PANi, keempat jenis substrat tersebut dapat disintesis lapisan tipis PANi dengan menggunakan Voltametri Siklik (CV). Analisis CV dari lapisan tipis PANi yang diendapkan pada substrat ITO menunjukkan bahwa lapisan tipis tersebut memiliki reversibilitas pewarnaan yang sangat baik dan stabilitas tinggi dalam larutan asam. Pada substrat FTO lapisan tipis tampak relatif halus dengan porositas tinggi karena jaringan kawat nano yang berhubungan. Pada substrat Stainless Steel menunjukkan bahwa terjadi pembentukan radikal anilin pada baja. Sedangkan pada substrat QCM dengan metode potensiostatik menunjukkan bahwa semakin besar potensial yang diukur, maka ketebalan film juga semakin tipis.

**Kata Kunci :** Sintesis Polianilin, Substrat ITO, FTO, Stainless Steel, QCM, Voltametri Siklik, Elektrokimia, Potensiostatik dan Galvanostatik

### Abstract

In this article aims to analyze the deposition of polyaniline thin films (PANi) in various substrates. For example like ITO, FTO, Stainless Steel and QCM substrates. The method used in several studies is electrochemical method which consists of potentiostatic and galvanostatic methods. Based on the analysis of PANi synthesis, the four types of substrates can be synthesized PANi thin layer using Cyclic Voltammetry (CV). CV analysis of the PANi thin films deposited on the ITO substrate showed that the films had excellent staining reversibility and high stability in acidic solutions. On the FTO thin layer substrate appears relatively smooth with high porosity due to the network of connected nanowires. The stainless steel substrate shows that aniline radical formation occurs in steel. Meanwhile, the QCM substrate using the potentiostatic method showed that the greater the measured potential, then the film thickness is also getting thinner.

**Keywords:** Polyaniline Synthesis, ITO Substrate, FTO, Stainless Steel, QCM, Cyclic Voltammetry, Electrochemical, Potentiostatic and Galvanostatic.

### PENDAHULUAN

Polianilina (PANi) sudah banyak dikembangkan pada perangkat-perangkat elektronik seperti sensor, kapasitor, baterai, *organic light emitting diodes* (OLED), dan *organic photovoltaic cells* (OPVC). Hal ini disebabkan karena PANi memiliki beberapa kelebihan seperti mudah difabrikasi, stabilitas yang baik, berbagai macam konduktivitas, dan harga monomer yang murah daripada polimer konduktif yang lain (Said et al, 2017).

Berbagai metode telah dikembangkan untuk sintesis polianilin, yaitu terdapat dua metode diantaranya adalah metode kimia dan elektrokimia. Polianilin yang disintesis dengan metode kimia akan menghasilkan polianilin dalam bentuk serbuk, sedangkan polianilin yang disintesis dengan metode elektrokimia akan

menghasilkan polianilin dalam bentuk lapisan tipis (*thin film*). Metode elektrodposisi adalah metode yang banyak digunakan untuk sintesis material karena metode tersebut memiliki beberapa kelebihan seperti prosesnya yang cepat, mudah, dan juga tidak memerlukan banyak reagen. Dalam proses metode elektrodposisi membutuhkan elektroda-elektroda yang mempunyai sifat konduktif agar dapat menghantarkan arus listrik sehingga terjadi proses oksidasi dan reduksi. Elektroda-elektroda yang biasanya digunakan sebagai proses metode elektrodposisi adalah platina, emas, grafit, dan karbon. Dan polimer konduktif adalah salah satu material yang dapat digunakan sebagai pengembangan bahan elektroda. (A.S. Putri et al, 2015)

Penggunaan lapisan (*film*) konduktif berbasis polimer sudah banyak dikembangkan sebagai aplikasi sel

surya, kapasitor, detektor polutan untuk perairan dan industri, fotovoltaik (Sabatini et al, 2018). Polianilin (PANi) adalah polimer konduktif yang banyak diteliti. Hal ini karena PANi termasuk salah satu jenis polimer konduktif yang menarik. Sesuai dengan aspek kestabilan di udara, PANi memiliki kestabilan yang baik dibandingkan bahan polimer konduktif yang lain seperti: Poliasetilen (PA), Polidiasetilen (PdA), Politiofen (PT) dan Poliperol (PPy) (Wibawanto, 2012). PANi memberikan beberapa keuntungan karena mudah disintesis dengan metode kimia maupun metode elektrokimia, memiliki stabilitas lingkungan yang baik, serta konduktivitas listrik yang dapat disesuaikan (Seo et al, 2018). Dibutuhkan penggabungan dengan material lain seperti logam agar kekurangan tersebut bisa diperbaiki, kekurangan tersebut adalah PANi mempunyai kekuatan mekanik dan stabilitas kimia yang buruk (Majunata et al, 2019). Karena PANi memiliki sifat yang konduktif, dan mempunyai beberapa keuntungan diantaranya yaitu PANi mudah disintesis melalui metode elektrodposisi maupun polimerisasi oksidatif, PANi mudah diatur sifat kelistrikan melalui proses doping-dedoping, dan PANi mempunyai stabilitas termal yang tinggi sehingga PANi dapat diaplikasikan secara luas. Oleh karena itu, metode elektrodposisi digunakan sebagai metode sintesis dalam penelitian yang dilakukan. Selain itu, menggunakan metode elektrodposisi karena mempunyai proses yang cepat, efisien, dan memperoleh polianilin yang *adherent* (Li, Na et al 2013). Berbagai substrat dapat digunakan untuk sintesis polianilin. Seperti yang dilakukan oleh Deniz dan Deligoz (2019) yang melakukan sintesis polianilin pada substrat ITO. Pada substrat FTO yang didasarkan pada penelitian Mello dan Mulato (2018). Dan dapat juga dilakukan pada substrat stainless steel yaitu pada penelitian Subathira et al (2010), yang melakukan sintesis polianilin pada stainless steel dengan perpaduan pirol sebagai *binder*. Dan seperti penelitian Akira Baba (2004) yang menggunakan substrat QCM untuk sintesis polianilin. Sesuai dengan latar belakang yang telah dijelaskan, oleh karena itu dalam artikel ini dilakukan analisis untuk sintesis polianalin pada berbagai macam substrat.

## LANDASAN TEORI

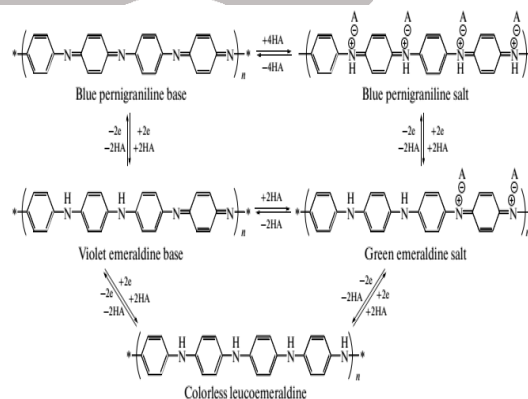
Polianilin (PANi) saat ini banyak dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi karena beberapa sifat yang baik misalnya harga terjangkau, dan karakteristik umum yang dimiliki oleh polianilin dengan sifat listrik dan optik yang baik atau seringkali disebut sebagai polimer konduktif yang artinya adalah polimer yang mempunyai ikatan *backbone* terkonjugasi karena adanya oksidasi maupun reduksi akibat dari sifat yang diberikan akseptor elektron. Polianilin memiliki beberapa karakteristik, yaitu dapat disintesis dengan sederhana (Putri, 2011), mempunyai stabilitas yang lebih baik terhadap lingkungan bila dibandingkan dengan bahan polimer yang selama ini

dikenal seperti: Poliasetilen (PA), Polidiasetilen (PdA), Politiofen (PT), dan *Polyphyrol* (PPy) (Putri, 2014). Karena polianilin memiliki beberapa karakteristik yang baik maka polianilin banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang, misalnya sebagai sensor, elektroda pada baterai (Priya et al, 2012), transistor, elektroda pada kapasitor, pelapis antikorosi, dll (Putri, 2011).

Polianilin (PANi) tersusun atas monomer anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) yang termasuk senyawa turunan dari benzena dimana atom H digantikan gugus  $-NH_2$ . Anilin adalah jenis polimer hidrokarbon hidrofobik karena memiliki sifat susah larut dalam air. PANi memiliki gugus teroksidasi dan tereduksi yang terdiri atas cincin benzoid dan quinoid yang dihubungkan oleh atom hidrogen melalui ikatan amina ( $-NH-$ ) dan imina ( $-N=$ ). Cincin benzoid dapat berubah menjadi cincin quinoid saat bereaksi dengan zat oksidatif, yang dapat menyebabkan konduktivitas PANi menjadi meningkat. Sedangkan, cincin quinoid berubah menjadi benzoid saat bereaksi dengan zat reduktif yang menyebabkan konduktivitas PANi berkurang (Widiyanti et al, 2018).

Sesuai dengan tingkat oksidasinya, polianilin dapat dibedakan menjadi tiga bentuk, yaitu *leucoemeraldine base* (LB) tereduksi penuh, *emeraldine base* (EB) teroksidasi setengah penuh dan *pernigraniline base* (PB) teroksidasi penuh (Bagherzadeh et al, 2017). Pada ketiga tingkat oksidasi tersebut, Polianilin PANi) dapat terjadi reaksi oksidasi-reduksi (redoks) yang reversible, selain itu PANi juga dapat berbentuk basa atau bentuk dari terprotonasinya yaitu emeraldin - HCl sehingga terjadi transfer proton reversible.

Dapat dilihat pada gambar yaitu skema reaksi redoks dan protonasi-deprotonasi polianilin :

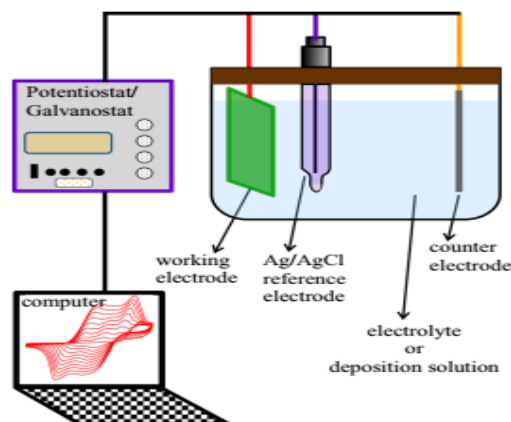


**Gambar 1.** Skema reaksi oksidasi dan reduksi (vertikal) dan reaksi asam dan basa (horizontal) (Boeva and Sergeyev, 2014)

Berbagai macam metode telah dilakukan untuk sintesis polianilin, yaitu terdapat metode kimia dan metode elektrokimia. Polianilin yang disintesis dengan metode kimia akan menghasilkan polianilin dalam bentuk serbuk, sedangkan polianilin yang disintesis

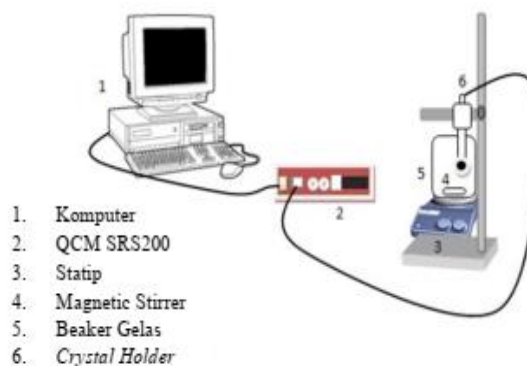
dengan metode elektrokimia akan menghasilkan polianilin dalam bentuk lapisan tipis (*thin film*). Metode elektrokimia ini memiliki kelebihan yaitu lebih efisien daripada metode yang lain. Menghasilkan ukuran partikel yang dapat dikontrol dengan mengatur besarnya beda potensial yang dialirkan. Diantara metode elektrokimia, metode galvanostatik merupakan metode elektropolimerisasi yang bekerja pada arus yang tetap. Seperti penelitian yang dilakukan oleh Putri dan Darminto (2009) yaitu sintesis nanokomposit polianilin- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  menggunakan metode galvanostatik, dengan elektroda plat nikel sebagai anoda dan elektroda karbon sebagai katoda. Elektroda nikel berbentuk plat tipis dan elektroda karbon berbentuk balok tipis. Arus sintesis yang diberikan sebesar 4mA dengan waktu sintesis selama 30 menit. Nanokomposit PANi/HCl/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang terbentuk akan melekat pada elektroda karbon dalam bentuk lapisan yang memiliki ketebalan puluhan mikrometer. Penelitian lain yang dilakukan oleh Wibawanto dan Darminto (2012). Elektroda karbon dan tembaga digunakan untuk sintesis PANi dengan metode galvanostatik yang mendapatkan hasil PANi berupa lapisan (*film*) yang menempel pada karbon. Lapisan PANi membentuk ikatan pada permukaan dengan karbon, sehingga pada lapisan yang terlihat tipis, PANi tersebut akan menempel pada karbon, tapi bila lapisan terlihat tebal dengan batas maksimal pertumbuhan lapisan PANi sebesar 0,36 cm, maka mengakibatkan lapisan PANi akan retak dan pecah. Karena lapisan PANi yang terlihat masih sangat tipis akan menempel begitu kuat dan akan menghasilkan bentuk ikatan permukaan dengan karbon. Kuatnya ikatan pada permukaan lapisan PANi dan karbon ketika masih sangat tipis dapat dilihat dari sukarnya melepaskan lapisan PANi tipis dari ikatan karbon. Karena terlalu kuat ikatan pada permukaan antara PANi dan karbon yang ditumbuhkan dengan metode galvanostatik (Wibawanto dan Darminto, 2012). Sedangkan metode potensiostatik merupakan metode elektropolimerisasi dengan menggunakan pengukuran pada potensial yang tetap. Pada metode potensiostatik, potensial elektroda digunakan untuk mendapatkan reaksi transfer elektron lalu bisa dilihat arus yang didapatkan. Pada metode potensiostatik memiliki tiga elektroda diantaranya yaitu elektroda kerja, elektroda bantu, dan elektroda pembanding. Elektroda kerja memiliki fungsi sebagai tempat terjadinya suatu reaksi kimia, reaksi tersebut adalah reaksi reduksi-oksidasi, yang akan berikatan dengan analit sehingga dapat dilihat adanya potensial serta menjadi tempat transfer elektron dari dan ke analit. Elektroda kerja yang sering digunakan yaitu *glassy* karbon (C), platina (Pt), perak (Ag), dan emas (Au). Elektroda pembanding adalah elektroda setengah sel yang memiliki nilai potensial reduksinya sudah diketahui, dan elektroda pembanding memiliki fungsi untuk mengukur potensial yang terdapat pada elektroda kerja. Seperti yang dilakukan oleh Riyanto (2013), larutan KCL dan Ag/AgCl 3M termasuk elektroda pembanding

yang biasanya digunakan, biasanya juga sering menggunakan *Normal Hydrogen Electrode (NHE)*, *Saturated Calomel Electrode (SCE)*, dan Ag/AgNO<sub>3</sub> (0,01M asetonitril). Dan elektroda bantu sendiri mempunyai peran untuk mengalirkan semua arus yang diperlukan, sehingga dapat titik keseimbangan arus pada elektroda kerja. *Glassy* karbon dan kawat platina adalah salah satu elektroda bantu yang sering digunakan (Riyanto, 2013).



**Gambar 2.** Ilustrasi skematik sistem elektrodeposisi yang digunakan dalam penelitian (Y.E.Firat dan Peksoz, 2016)

Penelitian yang dilakukan Lourentia dan Fredy (2015) melakukan pengujian dengan QCM (Gambar 3) yang dipadukan dengan voltametri siklik, dilakukan dengan cara memasukkan sensor QCM pada aquades, larutan gelatin sapi, dan larutan gelatin babi. Setelah sensor dimasukkan pada ketiga larutan, sistem memberi tindakan voltametri siklik dengan potensial dari 500 mV sampai 1000 mV sebanyak 20 kali siklik pada scan rate 50 mV/s (Lourentia dan Fredy, 2015)



**Gambar 3.** Rangkaian alat sensor QCM yang dikombinasikan dengan Voltametri siklik (Lourentia, 2015)



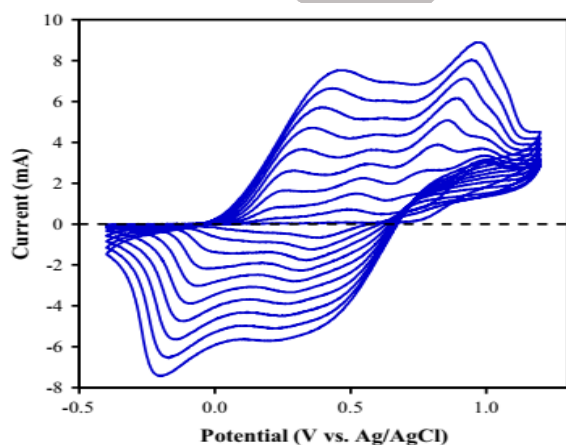
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### A. Substrat ITO

*Indium Tin Oxide* (ITO) adalah bahan yang cocok digunakan sebagai substrat dalam hal sifat optik dan elektrik. Selama beberapa tahun terakhir, beberapa bahan elektrokromik anorganik dan bahan elektrokromik organik telah dipelajari secara luas (N.Velhal et al, 2014 dan V.Meriga et al, 2015). Lapisan polimer konduktif telah banyak digunakan sebagai bahan elektrokromik organik. Diantara polimer konduktif, polianilin (PANi) menunjukkan sifat fisik dan kimia tambahan seperti sebagai stabilitas lingkungan yang sangat baik, pengendapan yang mudah, dan tingkat konduktivitas listrik yang relatif tinggi (Y.Li et al, 2015).

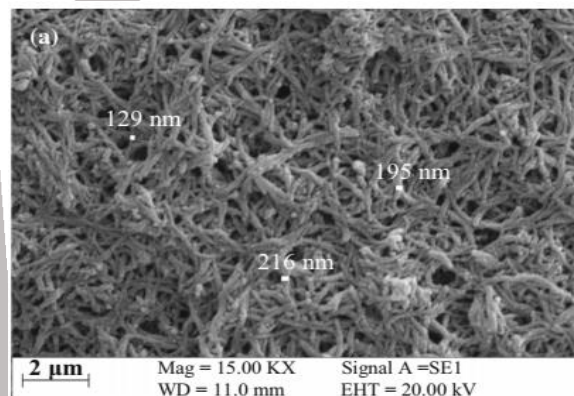
Penelitian yang dilakukan oleh Y.E.Firat dan dan A. Peksoz menggunakan metode galvanostatik untuk sintesis PANi pada substrat ITO. Metode elektrokimia dilakukan dengan Gamry Reference 3000 Potentiostat / Galvanostat. Sistem pengendapan ini memiliki konfigurasi tiga elektroda konvensional yaitu substrat ITO berperan sebagai elektroda kerja, elektroda pembandingnya adalah kawat platinum dan Ag/AgCl digunakan sebagai elektroda bantu. Voltametri siklik (CV) digunakan untuk mengkarakterisasi perilaku elektrokimia dalam larutan air yang terdiri dari 0,25M anilin dan 0,5M HCl (elektrolit 1), dan 0,25M anilin, 0,1M LiClO<sub>4</sub> dan 0,5M HCl (elektrolit 2). Karakterisasi ini memberi penentuan potensi polimerisasi anilin pada permukaan ITO. Voltametri siklik (CV) merupakan salah satu proses elektropolimerisasi, yang berdampak pada morfologi polimer, dan memberikan kemungkinan untuk menentukan ketebalan dan komposisi lapisan pada permukaan substrat. (L.Niu et al, 2005).

Terlihat pada gambar 4, penentuan potensi pertumbuhan PANi pada permukaan ITO diatur dalam CV antara -0,4V dan 1,2V pada tingkat pemindaian 100 mV/s selama sepuluh siklus dalam elektrolit 1.



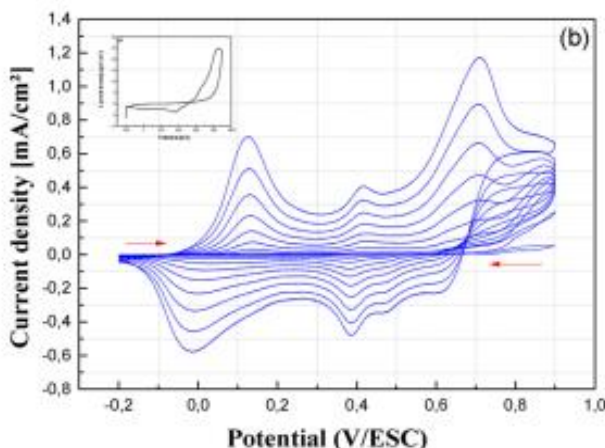
**Gambar 4.** Kurva voltamogram untuk deposisi PANi murni pada substrat ITO dalam larutan 0,25M anilin dan 0,5M HCl selama sepuluh siklus pada 100 mV/s (Y.E.Firat dan A.Peksoz, 2016)

Penelitian Y.E.Firat dan A.Peksoz melakukan karakterisasi SEM sintesis polianilin pada substrat ITO. Gambar SEM dari lapisan tipis PANi diberikan pada Gambar 5. Pada gambar tersebut menunjukkan formasi permukaan dari lapisan tipis PANi yang diendapkan dari elektrolit I. Permukaan film dari elektrolit I memiliki struktur nanofibro dan banyak pori-pori, dan diameter nanofibers berada dalam kisaran 125-220 nm (Zhang, 2009).



**Gambar 5.** Morfologi SEM lapisan PANi yang diendapkan pada elektrolit (Y.E.Firat dan A.peksoz 2016).

Belgerbi telah melakukan penelitian yang juga memakai substrat ITO dalam sintesis PANi. Namun penelitian tersebut menggunakan metode potensiostatik. Dapat terlihat pada gambar 6, kurva voltamogram untuk elektropolimerisasi anilin dengan scan rate 10 mV/s. Selama perekaman voltammogram siklik berturut-turut, sedikit pergeseran ke arah nilai positif dan negatif telah diamati untuk potensi puncak oksidasi dan reduksi. Pergeseran potensi menunjukkan peningkatan intensitas puncak saat ini untuk dua sistem redoks. Ini menunjukkan bahwa deposit PANi sedang terbentuk pada permukaan elektroda dan bahwa lapisan yang diperoleh bersifat konduktif dan aktif secara elektrokimia (J.Y.Lin et al, 2013). Setelah elektropolimerisasi, lapisan hijau terlihat menutupi seluruh permukaan ITO.



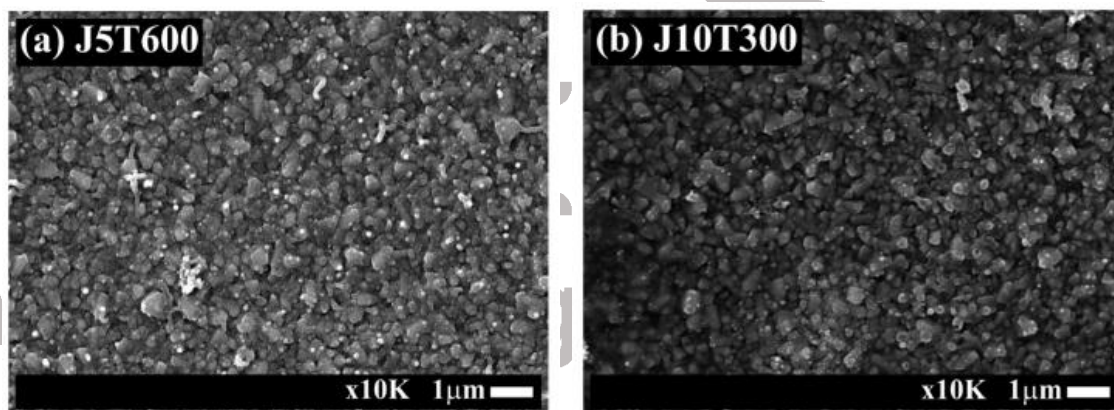
**Gambar 6** Kurva voltamogram untuk elektropolimerisasi anilin dalam 0,1 M anilin H<sub>2</sub>O / (LiClO<sub>4</sub> 0, 1 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0, 5 M) larutan air: sweep rate, 10 mv/s dalam 10 siklus. (Belgherbi et al, 2018).

## B. Substrat FTO

Lapisan tipis *Fluoride-doped Tin Oxide* (FTO) diendapkan pada substrat kaca yang diperoleh dari Sigma-Aldrich dan digunakan sebagai substrat untuk lapisan tipis PANi. FTO dipilih karena sifat-sifatnya yang terkenal, yang meliputi stabilitas waktu, sensitivitas dan kinerja sebagai sensor pH (P.D.Batista et al, 2010). Sebelum diaplikasikan, substrat dibersihkan terlebih dahulu dengan aquades dan aseton menggunakan metode ultra-sonication untuk menghilangkan kontaminan yang terdapat pada permukaan (Mello dan Mulato, 2018).

Penelitian yang dilakukan oleh Mello dan Mulato (2018) menggunakan metode galvanostatik untuk sintesis lapisan tipis PANi. Polimerisasi tersebut dilakukan pada sistem dua elektroda. Elektroda inert platinum digunakan

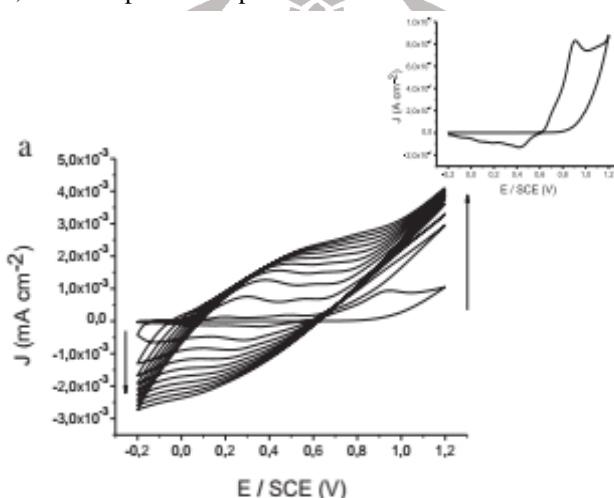
sebagai elektroda lawan dan FTO digunakan sebagai elektroda kerja. Larutan polimerisasi mengandung monomer anilin (0,1 M), HCl (1,0 M) dan aquades. Penelitian tersebut melakukan karakterisasi lapisan tipis PANi dalam tiga kategori, salah satunya adalah karakterisasi SEM. Seperti yang terlihat pada gambar, proses pengendapan lapisan J10T300 terjadi pada lembaran polimer tipis pada beberapa periode, yang meningkatkan efisiensi pengendapannya. Lapisan J10T600 adalah yang paling terdegradasi, sehingga menyebabkan struktur yang benar-benar tidak teratur dapat menyebarkan lebih banyak cahaya yang mengurangi respons pantulan. Morfologi permukaan film tipis PANi ditunjukkan pada Gambar 5. Semua gambar sesuai dengan lapisan dengan muatan beban 300 mC cm<sup>-2</sup>. Mikrograf diperbesar 10.000 kali. Gambar 5 (a) menunjukkan sampel lapisan tipis PANi J5T600 sedangkan Gambar 5 (b) menunjukkan sampel mikro grafis tipis lapisan PANi J10T300. Jenis struktur ini adalah struktur yang baik dengan teknik elektrodposisi galvanostatik. Lapisan yang diproduksi dengan kerapatan arus 0,5 mA cm<sup>-2</sup> ini memiliki matriks polimerik yang lebih baik, sehingga menghasilkan lapisan permukaan substrat yang lebih baik daripada lapisan kedua, yang diproduksi dengan kerapatan arus 1,0 mA cm<sup>-2</sup>. Kualitas-kualitas tersebut secara langsung berkaitan dengan besarnya kepadatan saat ini. Kepadatan arus yang lebih kecil dapat membentuk film yang lebih teratur dengan lapisan permukaan polimer yang baik. Ini juga memungkinkan lebih banyak nukleus polimer untuk menumbuhkan struktur bercabang sendiri. Ini terjadi karena efisiensi pengendapan lebih kecil untuk proses dengan kerapatan arus yang lebih tinggi.



**Gambar 7.** SEM untuk deposisi film tipis PANi dengan metode galvanostatik. Semua sampel memiliki 300 mC cm<sup>-2</sup> dari beban deposisi. Mikrograf diperbesar 10.000 kali. Pada (a) sampel film tipis PANi J5T300, sedangkan pada (b) sampel film tipis PANi J10T300. Variasi dalam kepadatan arus mempengaruhi morfologi film (Mello, M. Mulato.2018).

Penelitian yang dilakukan oleh (Buron et al, 2011) menggunakan substrat FTO sebagai elektroda kerja. Eksperimen elektrokimia menggunakan potensiostat digabungkan ke komputer yang menjalankan perangkat lunak VoltaMaster. Elektropolimerisasi polianilin dilakukan dengan voltametri siklik, dengan scan rate 100mV/s antara -0,2V dan +1,2V/SCE, dengan menerapkan potensial elektrodposisi +900mV/SCE. Film PANi dilapiskan pada permukaan FTO dengan potensial antara -0,2 dan +1,2V/SCE pada kecepatan

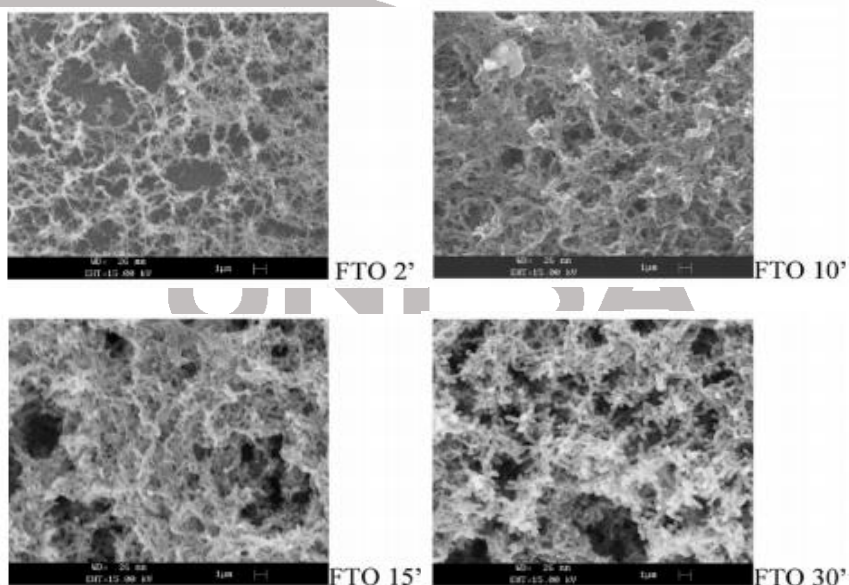
pindai 100mV /s dalam larutan yang mengandung 0,4 mol/L anilin dan 1,2mol/L HCl. Gambar 7 menunjukkan voltamogram siklik (CV) yang diperoleh selama elektropolimerisasi potensiostatik PANi. Pemindaian pertama pada gambar 8 menunjukkan puncak anodik yang sesuai dengan oksidasi monomer anilin pada +0,9V/SCE yang memulai elektropolimerisasi PANi. Pemindaian berikut menunjukkan puncak yang sesuai dengan oksidasi dan reduksi polianilin film (Gambar 8).



**Gambar 8.** Voltamogram siklik pada 100 mVs<sup>-1</sup> pada FTO (Buron et al, 2011).

Pada Gambar 9 menunjukkan mikrograf SEM film PANi, dari larutan encer asam kuat 1.2 M HCl, pada substrat FTO dan dengan waktu elektropolimerisasi yang berbeda. Pelapisan PANi memperlihatkan film polimer

dengan luas permukaan seperti spons, bercabang, berpori dan berstruktur tinggi pada film PANi yang telah di-elektrodposisi (Q.Hao et al, 2010).



**Gambar 9.** Gambar SEM film PANi yang dilapiskan pada substrat FTO (perbesaran: 3000 ×) (Buron et al, 2011).



Struktur film PANi yang dilapiskan pada substrat FTO terdiri dari struktur berpori yang terbuat dari kawat nano yang berhubungan. Diameter kawat nano PANi yang diendapkan pada permukaan FTO diperkirakan 200 nm untuk film paling tebal. Untuk menjelaskan morfologi film PANi, mekanisme elektropolimerisasi harus diperhatikan. Memang, selama elektropolimerisasi anilin dalam larutan asam kuat ( $\text{pH} \leq 0$ ), semua molekul anilin ada dalam bentuk terprotonasi yang memungkinkan kinetika reaksi cepat untuk menghasilkan radikal kation konsentrasi tinggi, dengan kehilangan elektron. Penumpukan material yang cepat secara lokal menyebabkan terjadinya nukleasi homogen spontan yang tidak memerlukan ruang nukleasi preferensial tetapi membutuhkan gradien konsentrasi lokal untuk membangunnya up sebelum dimulainya nukleasi. Proses ini terjadi secara acak dan mengakibatkan terbentuknya PANi yang memanjang kawat nano.

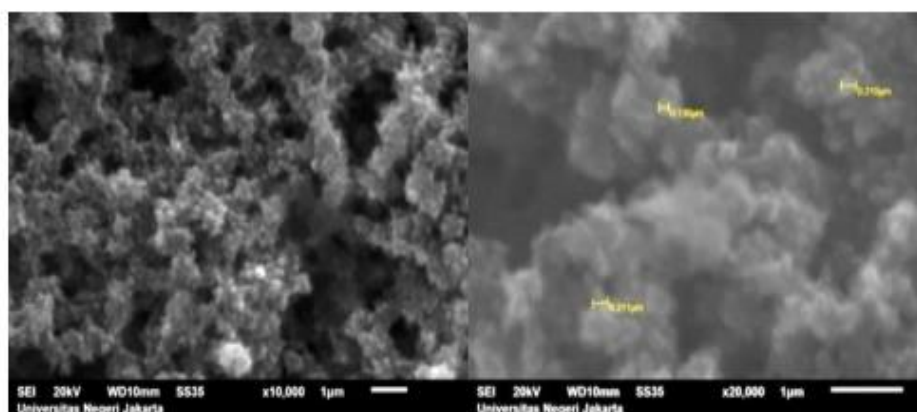
### C. Substrat Stainless Steel

Penelitian yang dikerjakan oleh A.S.Putri (2015) menggunakan substrat stainless steel untuk sintesis PANi. Stainless steel adalah substrat yang memiliki fungsi sebagai substrat kerja untuk sintesis polianilin. Metode yang dipakai untuk sintesis PANi adalah metode elektrodposisi galvanostatik dengan menggunakan alat eDAQ Modular Potensiostat. Elektroda bantu dan elektroda pembanding yang digunakan yaitu Ag/AgCl dan Platina. Dan elektroda kerjanya adalah substrat stainless steel. Menggunakan larutan elektrolit diantaranya yaitu anilin 0,5M sebanyak 30mL dicampurkan dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M. Melakukan elektrodposisi dengan menggunakan arus sebesar 1mA dalam rentang 10mA dan besarnya tegangan 10V pada posisi *standby* dalam waktu 5 menit. Kemudian memasukkan larutan elektrolit ke dalam sel elektrodposisi. Dan memasukkan ketiga elektroda ke dalam lubang pada penutup sel. Lalu menopang penutup

sel tersebut pada statif. Menghubungkan kabel-kabel dari Modular Potensiostat pada masing-masing elektroda yang sesuai dan harus dipastikan terhubung dengan benar. Menyalakn Instrumen eDAQ Modular Potensiostat dan mengatur sesuai parameter yang digunakan pada *Software* eDAQ. Terbentuknya PANi pada substrat dicuci dengan menggunakan aquades. Kemudian PANi disimpan dan mengeringkannya pada desikator. PANi hasil sintesis tersebut mengasikkan warna hijau tua dan berwujud lapisan (*film*) yang melekat secara adhesif pada substrat.

PANi hasil dari sintesis berwarna hijau tua menunjukkan terbentuknya polianilin dalam bentuk garam emeraldin yang mempunyai sifat konduktif. Sifat fisik tersebut menunjukkan bahwa sintesis PANi dengan metode elektrodposisi galvanostatik berhasil dilakukan. Membutuhkan preparasi untuk menghaluskan permukaannya, karena substrat stainless steel mempunyai permukaan yang kasar. Karena kehalusan pada permukaan substrat harus dibutuhkan agar memperoleh permukaan yang adhesif sehingga polianilin yang terbentuk akan melekat dengan kuat pada substrat. Substrat direndam dengan larutan piranha dan dibilas dengan aquades yang berfungsi untuk menghilangkan residu dan pengotor pada substrat (Zhang et al, 2009).

Penelitian A.S.Putri melakukan karakterisasi SEM PANi hasil dari sintesis (Gambar 10). Karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) bertujuan untuk memahami permukaan morfologi dan ukuran partikel sampel yang digunakan untuk data kualitatif. Pada mikrogram SEM sampel menunjukkan bahwa sampel tersusun dari partikel PANi yang sangat teragglomerasi dengan penyaluran berukuran mikron. PANi hasil sintesis mempunyai morfologi permukaan yang memiliki serat dan berpori dengan tingkat porositas yang cukup tinggi. Pada mikrogram SEM dapat terlihat bahwa serat-serat yang saling berhubungan membuat struktur yang memiliki pori dan berbentuk batang.



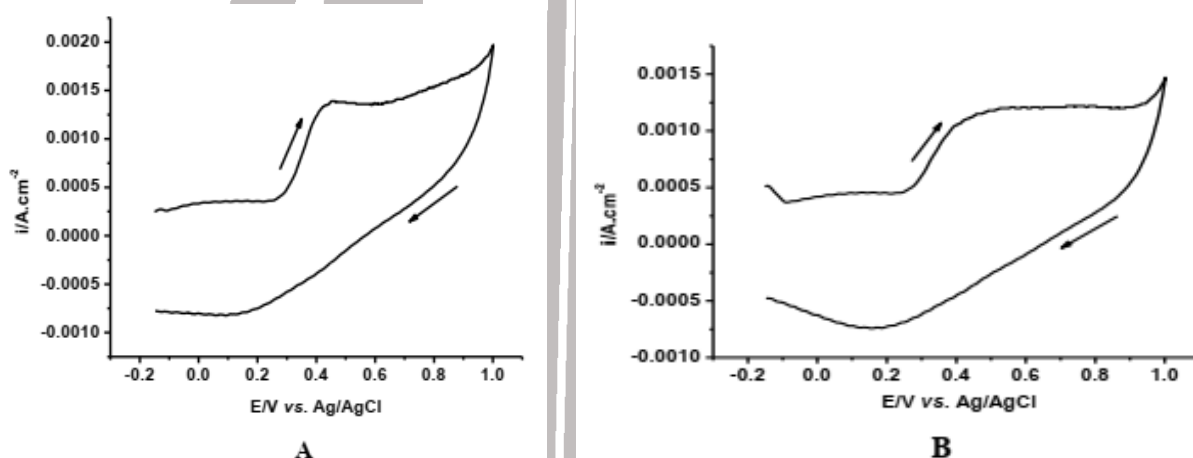
Gambar 10. Mikrogram SEM Polianilin Hasil Sintesis (A.S.Putri et al, 2009)

Hal tersebut sama dengan penelitian Bandgar dan Li yang menjelaskan bahwa PANi berpori dan memiliki serat. Aplikasi elektronik dan sensor dapat dijadikan aplikasi yang berguna karena strukturnya yang berpori dan ukuran partikel yang kecil dan juga adanya pergerakan elektron. Pada struktur tersebut dapat dilihat bahwa pada tahap inisiasi terbentuk film seperti butiran kecil PANi yang padat pada bagian atas permukaan substrat.

Pada tahap selanjutnya, PANi tumbuh dan menyusun struktur terbuka yang berjarak (Li.Na et al, 2013). PANi hasil sintesis mempunyai ukuran sekitar  $0,20\mu\text{m}$  yang mengindikasikan ukuran partikel masih termasuk rentang mikro. Sintesis PANi pada substrat stainless steel selanjutnya adalah penelitian yang

dilakukan oleh A.Y.Obaid et al (2013). Percobaan elektrokimia dilakukan di tiga sel elektroda dengan batang stainless steel sebagai elektroda yang berfungsi. Lembaran platinum digunakan sebagai counter-elektroda dan elektroda referensi adalah Ag/AgCl ( $3\text{ mol/dm}^{-3}$  KCl).

Sebelum melakukan setiap percobaan, elektroda kerja dipoles dengan kertas ampelas basah dengan ukuran grit yang berbeda (180, 400, 800, 1000 dan 1500). Setelah dipoles, elektroda yang bekerja dicuci dengan aquades dan aseton sebelum direndam dalam larutan uji. PANi secara elektrokimia disintesis dari larutan asam berair yang mengandung monomer anilin dengan memutar potensi elektroda kerja antara .10.18 dan 1V.

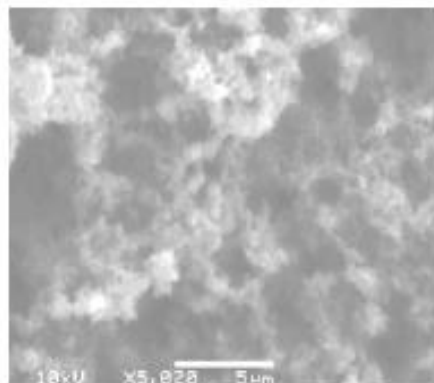


**Gambar 11.** Voltammogram siklik untuk elektrodposisi PANi dari 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A) dan dari 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B) (A.Y.Obaid, 2013)

Kurva voltammogram siklik sintesis PANi dalam dua konsentrasi larutan asam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ditunjukkan pada Gambar 11. Stainless Steel pada kedua konsentrasi asam (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) menunjukkan arus disolusi aktif (Gambar 11) pada pemindaian anodik diikuti oleh puncak anodik luas yang ditambah dengan puncak katodik luas dalam pemindaian terbalik. Pemindaian positif pada kurva menunjukkan bahwa tidak ada arus yang masuk yang dikaitkan dengan reaksi faradaik yang ditemukan pada potensial di bawah 0,19 V sementara peningkatan besar dalam arus anodik dimulai pada potensi di atas 0,30V. Hasil terakhir menyiratkan bahwa pembentukan radikal anilin pada baja yang dipasifikasi dimulai. pada ~ 0,33V, memulai polimerisasi anilin. Pada

sapuan negatif kurva ini, puncak reduksi yang jelas tetapi relatif luas ditemukan di wilayah potensial dari 0,55 hingga 0,00 V. Morfologi PANi yang diendapkan pada H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dalam kisaran potensial dari elektrodposisi diperiksa dengan pemindaian mikroskop elektron SEM (Gambar 12). Lapisan PANi yang diendapkan adalah lapisan seperti sepon, terhubung, dan berbutir dengan porositas tinggi yang dapat dikaitkan dengan tingkat pertumbuhan yang lebih tinggi dengan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gambar yang ditunjukkan menampilkan struktur berserat yang lebih baik karena pengaturan laju pertumbuhan dengan menurunkan batas potensial anodik menjadi 820 mV.





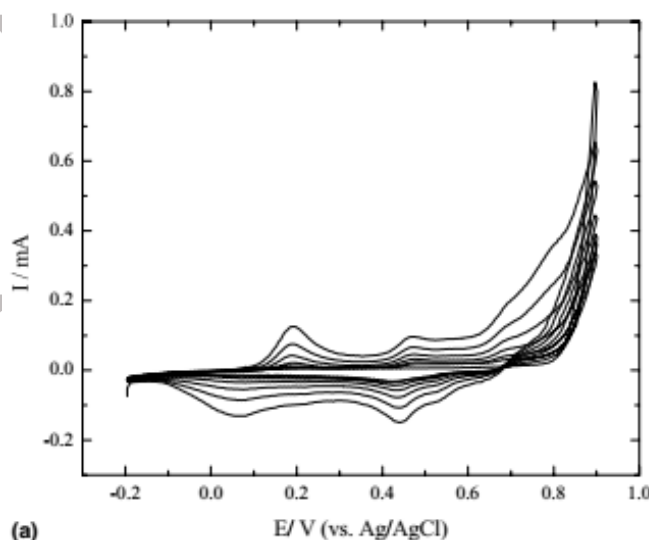
**Gambar 12.** Foto SEM lapisan PANi dalam 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A.Y.Obaid et al, 2013)

#### D. Substrat QCM (*Quartz Crystal Microbalance*)

Substrat *Quartz Crystal Microbalance (QCM)* adalah sensor massa yang sangat sensitif, yang bekerja sesuai prinsip piezoelektrik. QCM dibuat dari bahan kristal silikon oksida (SiO<sub>2</sub>). QCM dapat diaplikasikan sebagai biosensor, yang dimana permukaan QCM harus dilapisi terlebih dulu untuk meningkatkan performa dari QCM. Sensor QCM adalah perangkat sensor akustik yang disesuaikan pada perubahan frekuensi osilasi yang dipengaruhi oleh penyerapan molekul dari fase gas (Suroglu et al, 2009).

Kristal kuarsa digunakan sebagai sensor QCM yang telah dilakukan oleh Sauerbrey pada tahun 1959 yang memperlihatkan bahwa pergeseran frekuensi pada sebuah resonator kristal kuarsa sebanding dengan adanya penambahan massa pada permukaannya. Salah satu kekuatan sensor QCM ini adalah dapat dengan mudah untuk menyesuaikan berbagai analisis dengan menerapkan pelapis berbeda. Ini menjadikan QCM jenis sensor yang serbaguna (Didik.L.A et al, 2019).

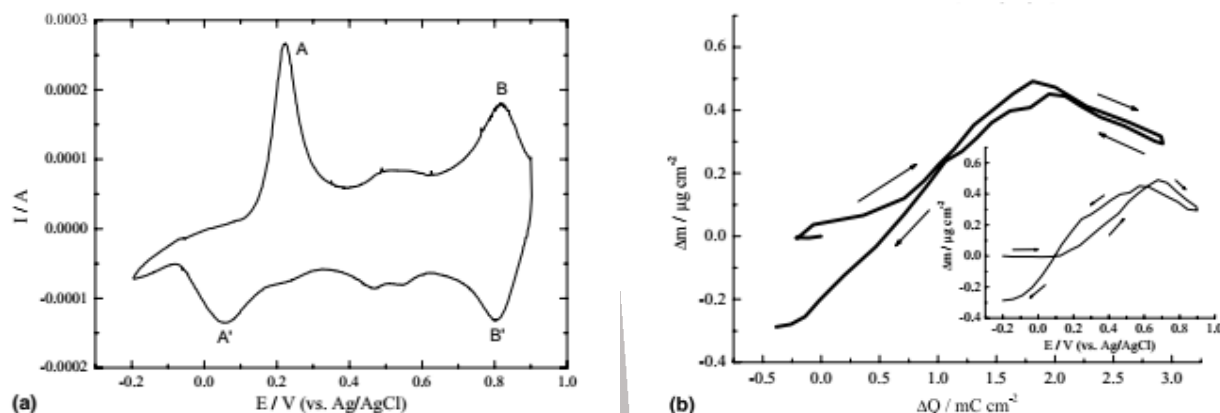
Akira Baba (2004) telah melakukan penelitian dengan menggunakan metode potensiostatik untuk melapiskan PANi pada substrat QCM. Polimerisasi elektrokimia anilin pada substrat QCM menerapkan siklus potensial antara 0,2V dan 0,9 V pada scan rate 20 mV/s. Voltamogram siklik (CV) yang diperoleh selama elektropolimerisasi ditunjukkan pada Gambar. 13 hingga siklus ketujuh. Kondisi serupa dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berair untuk kisaran potensial 20 mV/, telah digunakan oleh banyak kelompok (Rajendra Prasat et al, 2002). Proses redoks pertama (sekitar 0,22 V pada pemindaian positif dan 0,05V pada pemindaian negatif) berhubungan dengan transfer elektron dari / ke film polianilin yang dielektrodeposited. Untuk mengkompensasi muatan film polianilin, anion transpor dari/ke larutan elektrolit, yaitu doping anion dan dedoping harus terjadi (J. Wang et al, 1997).



**Gambar 13.** Voltamogram siklik dari elektropolimerisasi anilin (0,02 M) dalam larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) (Akira Baba et al, 2004).

Arus besar yang diamati pada ujung positif CV disebabkan oleh superposisi dari dua proses berbeda, satu adalah transfer elektron dari film PANi sesuai dengan oksidasi film PANi (E.M. Genies, 1985) dan yang lainnya

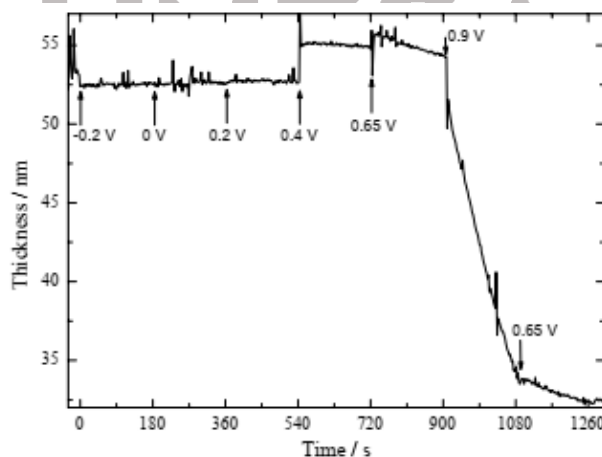
adalah transfer elektron dari monomer anilin ke elektroda yang sesuai dengan oksidasi monomer anilin untuk menghasilkan prekursor untuk film PANi.



**Gambar 14.** (a) Voltametri siklik dari film polianilin yang diendapkan dalam larutan bebas monomer dan (b) respon massanya sebagai fungsi jumlah muatan (siklus kedua). Inset adalah respon massa sebagai fungsi dari potensi. (Akira Baba et al, 2004)

Kurva voltametri siklik dari film PANi yang diendapkan dalam larutan bebas monomer ditunjukkan pada Gambar 14(a). Voltametri siklik dipindai antara 0,2 dan 0,9 V pada kecepatan pindai 20 mV/s dalam larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M bebas monomer. Seperti yang disebutkan sebelumnya, puncak redoks pertama diasumsikan sesuai dengan transfer elektron dari / ke film PANi. Untuk mengkompensasi muatan film PANi, terjadi anion doping / dedoping pada film polianilin. Hal ini juga terlihat pada pengukuran EQCM dimana kenaikan massa sekitar 0,2 V sesuai dengan proses doping ini. Puncak redoks kedua berhubungan dengan proses deprotonasi dan protonasi. Selain pertukaran proton/kation, anion juga dikeluarkan dari film polianilin selama deprotonasi (D. Orata, 1987). Puncak kecil di sekitar 0,5 V mungkin disebabkan oleh reaksi samping dalam film polianilin. Jika seseorang

menghubungkan massa yang disimpan dengan muatan yang ditransfer (Gambar 14(b)), pertama, massa bertambah dengan jumlah muatan yang ditransfer dan kemudian menurun lagi. Nilai  $\Delta m = \Delta Q$  di wilayah ini adalah 0,27 lg / mC. Nilai ini lebih kecil dari nilai  $\Delta m = \Delta Q$  teoritis (0,50 lg / mC). Ini mungkin karena partisipasi proton dalam kompensasi biaya. Pada sekitar 1,8 mC/cm<sup>2</sup> (0,7 V), massa mulai berkurang kembali. Nilai  $\Delta m = \Delta Q$  di wilayah ini adalah 0,18 mC/cm<sup>2</sup>. Ini harus dikaitkan dengan kombinasi protonasi, anion de-doping, dan degradasi (L.Kwanghee, 1995). Degradasi dapat mengakibatkan hilangnya massa setelah potensi siklus seperti yang terlihat pada gambar ini. Dalam percobaan QCM kami, kehilangan massa 60% dari film polianilin yang diendapkan diamati setelah 10 siklus potensial antara -0,2 dan 0,9 V seperti terlihat pada Gambar 15.



**Gambar 15.** Perubahan ketebalan diukur dengan QCM di bawah penerapan potensial (Akira Baba et al, 2004)

Pada Gambar 15 menunjukkan pengukuran QCM potensiostatik untuk beberapa potensi dan ketebalan, kurang lebih diperkirakan dengan kepadatan massa  $1,3 \text{ g/cm}^3$  (J.Stejskal et al, 2002) ketebalan dari pengukuran QCM ditemukan secara konstan antara -0,2V dan 0,2V. Seperti yang dapat dilihat dari Gambar 15, degradasi dan kehilangan substansial bahan diatur pada potensial 0,9 V sehingga tidak dapat memperoleh ketebalan film yang jelas pada potensial 0,9 V. Hilangnya ketebalan film pada potensial 0,9 V ditemukan menjadi 38% setelah 3 menit.

## E. SIMPULAN

Dari hasil dan pembahasan yang sudah dijelaskan. Maka dapat ditarik kesimpulan bahwa analisis sintesis film PANi dapat dilakukan pada berbagai macam substrat dengan metode elektropolimerisasi yang menggunakan Voltametri siklik. Voltametri siklik (CV) merupakan salah satu proses elektropolimerisasi, yang berdampak pada morfologi polimer, dan memberikan kemungkinan untuk menentukan ketebalan dan komposisi lapisan pada permukaan substrat. Ini menunjukkan bahwa deposit PANi sedang terbentuk pada permukaan elektroda dan bahwa lapisan yang diperoleh bersifat konduktif dan aktif secara elektrokimia. Film PANi berhasil dielektropolimerisasi pada berbagai macam substrat. Analisis CV dari film PANi yang diendapkan pada substrat ITO menunjukkan bahwa film memiliki reversibilitas pewarnaan yang sangat baik dan stabilitas tinggi dalam larutan asam. Pada substrat FTO film tampak relatif halus dengan porositas tinggi karena jaringan kawat nano yang berhubungan. Pada substrat Stainless Steel menunjukkan bahwa terjadi pembentukan radikal anilin pada baja. Sedangkan pada substrat QCM dengan metode potensiostatik menunjukkan bahwa semakin besar potensial yang diukur, maka ketebalan film juga semakin tipis.

## Daftar Pustaka

- Akbar, Said Ali, Ainun Mardhiah, Nurdin Saidi, dan Lelifajri. 2017. *Sintesis dan Karakterisasi Polianilin (PANi) dengan Variasi Doping Asam Kuat Menggunakan Metode Elektrodeposisi*. Seminar Nasional II USM, 557-559.
- A, Didik L, Yahdi, and Masruroh. 2019. *J. Ilm. Pendidik. Fis. Al-BiRuNi* **8** 35.
- Baba, Akira, Shengjun Tian, Fenando Stefani, Chuanjun Xia, Zhehui Wang, Rigoberto C, Advincula, Diethelm Johannsmann, Wolfgang Knoll. 2004. *Electropolymerization and doping/dedoping properties of polyaniline thin films as studied by electrochemical-surface plasmon spectroscopy and by the quartz crystal microbalance*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 562 - 95–103.
- Bagherzadeh, R., Gorji, M., Sorayani Bafgi, M. S., & Saveh-Shemshaki, N. 2017. *Electrospun conductive nanofibers for electronics*. In *Electrospun Nanofibers*. Elsevier Ltd.
- <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00018-0>.
- Buron, C.C, B. Lakard, A.F. Monnin, V. Moutarlier, S. Lakard. 2011. *Elaboration and characterization of polyaniline films electrodeposited on tin oxides*, *Synthetic Metals*. 161 2162–2169.
- Belgherbi, O, Dalila Chouder, M.A. Saeed. 2018. *Elaboration and characterization of ITO electrode modified by transition metal dispersed into polyaniline thin films*. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 171 589–599.
- Boeva, Z. A, and V. G. Sergeyev. 2014. *Polyaniline: Synthesis, properties, and application*. *Polym.Sci.Ser.C*, Vol.56, No.1, pp. 144-153.
- Candle, Laurentia dan Fredy Kurniawan. 2015. *Deteksi Gelatin Babi Menggunakan Sensor Emas Termomodifikasi Ni(OH)<sub>2</sub> Nanopartikel dengan Quartz Crystal Microbalance (QCM)*. *JURNAL SAINS DAN SENI ITS Vol. 4, No.2*, 2337-3520.
- Firat, Y.E, A. Peksoz. 2016. *Electrochemical synthesis of polyaniline/inorganic salt binary nanofiber thin films for electrochromic applications*. *J Mater Sci: Mater Electron* DOI 10.1007/s10854-016-5951-x.
- Genies, E. M, C. J. Tsintavis, J. Elektroanal. 1985. *Chem.* 195 109.
- Hao, Q, W. Lei, X. Xia, Z. Yan, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Electrochim.* 2010. *Acta* 55 632.
- Kwanghee, L, A.J. Heeger, Y. Cao, *Synth.* 1995. *Met.* 72 25.
- Lin, J. Y, W. Y. Wang, Y. T. Lin, 2013. *Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells*, *Surf. Coat. Technol.* 231 171–175.
- Li Na, Yinghong Xiao, Chongzheng Xu, Huihui Li, Xiaodi Yang. 2013. *Facile Preparation of Polyaniline Nanoparticles via Electrodeposition for Supercapacitors*. *International Journal Electrochemical Science*. **8** : 1181 – 1188.
- Li, Y, Z. Li, F. Zheng, J. Appl. 2015. *Polym. Sci.* 42785, 1.
- Putri, Annisa Suci, Setia Budi Maria Paristiwati. 2015. *Sintesis dan Karakterisasi Polianilin sebagai Substrat dalam Elektrodeposisi Alloy Fe-Ni*. Universitas Negeri Jakarta : Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.



- Manjunatha, S, Machappa, T., Ravikiran, Y. T., Chethan, B., & Sunilkumar, A. 2019. *Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. Physica B: Condensed Matter*, 561 (March), 170178. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.02.063>.
- Mello, H. J. N. P. D, Marcelo Mulato. 2018. *Influence of galvanostatic electrodeposition parameters on the structure-property relationships of polyaniline thin films and their use as potentiometric and optical pH sensors*, Thin Solid Films 656 14–21.
- Meriga, V, S. Valligatla, S. Sundaresan, C. Cahill, V.R. Dhanak, A.K. Chakraborty, J. 2015. *Appl. Polym. Sci.* 42766, 1.
- Niu, L, Q. Li, F. Wei, S. Wu, P. Liu, X. Cao, J. 2005. *Electroanal. Chem.* 578, 331.
- Deposisi Lapisan Tipis Polianilin Dengan Metode Elektrokimia. ISSN : 2302-4216 © Prodi Fisika Jurusan Fisika 2020 45.
- Obaid1, A.Y, E. H. El-Mossalam1, S.A. Al-Thabaiti1, I. S. El-Hallag2, A.A. Hermas1 and A. M. Asiri. 2014. *Electrodeposition and Characterization of Polyaniline on Stainless Steel Surface via Cyclic, Convulsive Voltammetry and SEM in Aqueous Acidic Solutions*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 1003 – 1015.
- Orate, D, D.A. Buttry, J. Am. Chem. Soc. 1987. 109 3574
- Prajad, K. Rajendra, N. Munichandraiahz, *Electronchem.* 2002. *Solid State Lett.* 12 271.
- Subathira, A., RM. Meyyappan. 2010. *Corrosion Protection of Stainless Steel by Polyaniline/polypyrrole Composite Coating*. *International Journal of Engineering Science and Technology*. 2 : 7105-7111.
- Seo, C. U., Yoon, Y., Kim, D. H., Choi, S. Y., Park, W. K., Yoo, J. S., Baek, B., Kwon, S. Bin, Yang, C.M., Song, Y. H., Yoon, D. H., & Yang, W. S. (2018). *Fabrication of polyaniline-carbon nano composite for application in sensitive flexible acid sensor. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 64, 97101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.03.031>.
- Tejkal, J, R. G. Gilbert, *Pure appl.* 2002, *Chem.* 74 857.
- Velhal, N, N. Patil, S. Jamdade, V. Puri, *Appl.* 2014. *Surf. Sci.* 307, 129.
- V, Sabatini, Pifferi, V., Checchia, S., Rebecani, S., Farina, H., Ortenzi, M. A., & Falciola, L. 2018. *A combined XRD, solvatochromic, and cyclic voltammetric study of poly (3,4-Ethylenedioxythiophene) doped with sulfonated polyarylethersulfones. Towards new conducting polymers. Polymers*, 10(7).
- Wibawanto, Rakhmat Hidayat, Darminto. 2012. *Elektropolimerisasi Film Polianilin dengan Metode Galvanostatik dan Pengukuran Laju Pertumbuhannya, Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, Vol.8, No.1, 120104|120101-120105.
- Zhang, H., Wang, J., Wang, Z., Zhang, F., & Wang, S. 2009. *Electrodeposition of Polyaniline Nanostructures : A Lamellar Structure. Synthetic Metals*, 277-281.

UNESA  
Universitas Negeri Surabaya