

Jurnal Inovasi Fisika Indonesia (IFI) Volume 12 Nomor 3 Tahun 2023, hal 20-25

PENGARUH VARIASI CYCLE ELEKTRODEPOSISI TERHADAP NILAI KONDUKTIVITAS LAPISAN TIPIS POLIANILIN

¹⁾Nabila Aris Muhammad, ²⁾ Nugrahani Primary Putri

¹⁾ Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: nabilaris.19054@mhs.unesa.ac.id

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

Abstrak

Polianilin (PANi) merupakan polimer konduktif yang dapat disintesis dengan metode kimia maupun elektrokimia. Penelitian ini berhasil mensintesis PANi secara elektrokimia dengan metode elektrodeposisi potensiostatik. Kemudian mengidentifikasi sifat elektrokimia, jenis ikatan, dan listrik lapisan tipis PANi pada substrat ITO. Lapisan tipis PANi terbentuk pada substrat ITO dengan variasi *cycle* 1, 5, 10, 15, dan 20. Pada uji FTIR menunjukkan PANi dalam fasa konduktif (*emeraldine salt*) yang dibuktikan dari puncak serapan IR sesuai dengan referensi. Semakin bertambahnya *cycle* nilai arus semakin meningkat yang menunjukkan distribusi elektrolit pada ITO semakin homogen. Nilai konduktivitas PANi dianalisis dengan FPP, dimana hasil terbaik ditunjukkan pada 10 *cycle* dengan nilai $6,25 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. Semakin rendah nilai resistivitas yang didapatkan maka semakin besar konduktivitas PANi.

Kata Kunci: PANi, ITO, morfologi, *cycle*.

Abstract

Polyaniline (PANi) is a conductive polymer that can be synthesized by chemical or electrochemical methods. This research succeeded in synthesizing PANi electrochemically using the potentiostatic electrodeposition method. Then identify the electrochemical properties, types of bonds, and electricity of PANi thin films on ITO substrates. PANi thin films were formed on the ITO substrate with cycle variations of 1, 5, 10, 15, and 20. The FTIR test showed that PANi was in the conductive phase (emeraldine salt) as evidenced by the IR absorption peak according to the reference. As the cycle increases, the current value increases which shows that the electrolyte distribution in ITO is increasingly homogeneous. PANi conductivity values were analyzed with FPP, where the best results were shown in 10 cycles with a value of $6.25 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. The lower the resistivity value obtained, the greater the PANi conductivity.

Keywords: PANi, ITO, morphology, *cycle*.

I. PENDAHULUAN

Bahan polimer konduktif Polianilin (PANi) saat ini sering diteliti karena mempunyai beberapa keunggulan antara lain mudah disintesis, konduktivitas listrik yang baik, dan kestabilan yang tinggi (Putra, 2014). Dengan karakteristik yang baik tersebut PANi dimanfaatkan pada berbagai macam bidang diantaranya sensor, kapasitor, baterai, dan *Organic Light Emitting Diodes (OLED)* (Said *et al.*, 2017). PANi sendiri dapat disintesis secara sederhana (Evecan *et al.*, 2014). Dibandingkan dengan bahan polimer lain seperti: *Poliasetilen (PA)*, *Polidiasetilen (PdA)*, *Politiofen (PT)*, dan *Polypyrole (Ppy)*. PANi yang paling stabil diantara beberapa polimer tersebut (Putri, 2014). Sintesis PANi dapat dilakukan dengan berbagai macam metode, yaitu metode kimia dan elektrokimia. Metode kimia akan menghasilkan PANi dalam bentuk serbuk, sedangkan metode elektrokimia akan menghasilkan PANi berbentuk lapisan tipis (Agustiarina & Putri, 2020). Metode elektrokimia memiliki keunggulan yaitu proses sintesis tanpa zat oksidan dan lebih cepat.

Penumbuhan lapisan tipis PANi sendiri dapat dilakukan dengan beberapa metode diantaranya spray *pyrolysis*, *dip coating*, dan elektrodeposisi potensiostatik (Varadila, 2018). *Spray pyrolysis* merupakan teknik deposisi, dimana mengubah larutan menjadi partikel tipis menggunakan transduser ultrasonik yang digunakan dalam pelapisan pada substrat (Gemilang *et al.*, 2017). *Dip coating* merupakan teknik penarikan substrat yang telah dicelupkan dengan kecepatan konstan, lalu dikeringkan untuk menghilangkan pelarut (Ahmad, 2019). Metode elektrodeposisi merupakan metode elektrokimia polimerisasi dengan bantuan energi listrik melalui elektrolit. Proses elektrodeposisi membutuhkan elektroda yang bersifat konduktif sehingga mampu menghantarkan arus listrik sehingga pada elektrolit dapat terjadi proses oksidasi dan reduksi. Elektroda yang digunakan dapat berupa karbon, grafit, platina, dan emas (Agustiarina & Putri, 2020). Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis lapisan tipis PANi menggunakan metode elektrodeposisi potensiostatik, karena metode ini memiliki proses yang cepat dan efisien (Li *et al.*, 2013).

Dibutuhkan beberapa substrat yang konduktif dalam elektrodeposisi PANi salah satunya yaitu *Indium Tin Oxide* (ITO) yang merupakan bahan *Transparent Conducting Oxide* (TCO) paling banyak digunakan karena nilai resistivitasnya yang rendah dan nilai transmitansi optik yang baik (Chan *et al.*, 2015). ITO termasuk bahan optoelektronik dapat dimanfaatkan dalam penelitian maupun kegiatan industri. Berbagai perangkat optoelektronik seperti sel surya, *light emitting diodes*, fotodioda, dan perangkat elektrokromik (Khusayfan *et al.*, 2013).

Sintesis polianilin dengan metode elektrodeposisi dapat dilakukan dengan variasi *cycle*, deposisi seperti yang dilakukan Eftekhari dan Jafarkhani (2014) dengan menggunakan platina dengan variasi 5 dan 20 *cycle*, memiliki struktur yang halus dan berbentuk melingkar. Kemudian, pelapisan sintesis PANi dengan menggunakan substrat ITO dengan variasi 1, 10, dan 20 *cycle* yang dilakukan oleh Firat dan Peksoz (2016), memiliki struktur nanofiber dan terlapisi lebih baik. Variasi *cycle* dengan menggunakan substrat yang berbeda berpengaruh pada struktur dan bentuk morfologi PANi.

Sesuai dengan penelitian yang dilakukan sebelumnya maka pada penelitian ini akan dilakukan studi tentang pengaruh variasi *cycle* terhadap karakteristik lapisan tipis polianilin diatas substrat ITO menggunakan elektrodeposisi potensiostatik dengan mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu senyawa menggunakan uji FTIR dan menganalisis sifat listrik dengan FPP.

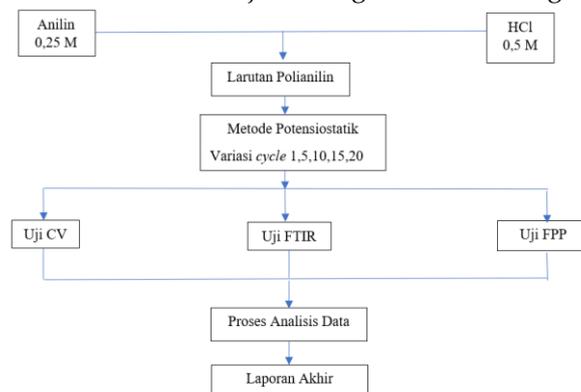
II. METODE

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan berupa aluminium foil, gelas ukur, kaca arloji, labu kimia, spatula, pipet, botol kaca, elektrodeposisi potensiostatik, *Indium Tin Oxide* (ITO), *Four Point-Probe* (FPP), *Cyclic Voltammetry* (CV), dan *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

B. Rancangan Penelitian

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimen berskala laboratorium yang dilakukan melalui 4 proses, yaitu preparasi, sintesis, karakterisasi, dan analisis data berupa data kuantitatif dan kualitatif. Penelitian dilakukan bulan Januari hingga Mei 2023. Penelitian dilakukan di Laboratorium Fakultas MIPA Unesa dan Laboratorium Fakultas Teknik ITS. Berikut ini disajikan diagram alir rancangan penelitian ini:



Gambar 1. Diagram Alir Penelitian

C. Variabel Operasional Penelitian

Terdapat tiga variabel yang digunakan pada penelitian ini yaitu, variabel terikat, bebas, dan respon. Variabel terikat pada penelitian ini adalah nilai *scan rate* sebesar 100 mV/s. Variabel bebas penelitian ini adalah

cycle pada elektrodeposisi, dengan variasi cycle yang digunakan pada alat elektrodeposisi yaitu variasi 1, 5, 10, 15, 20. Variabel respon penelitian ini adalah bentuk morfologi, gugus fungsi, dan sifat elektrokimia dari variasi cycle tersebut.

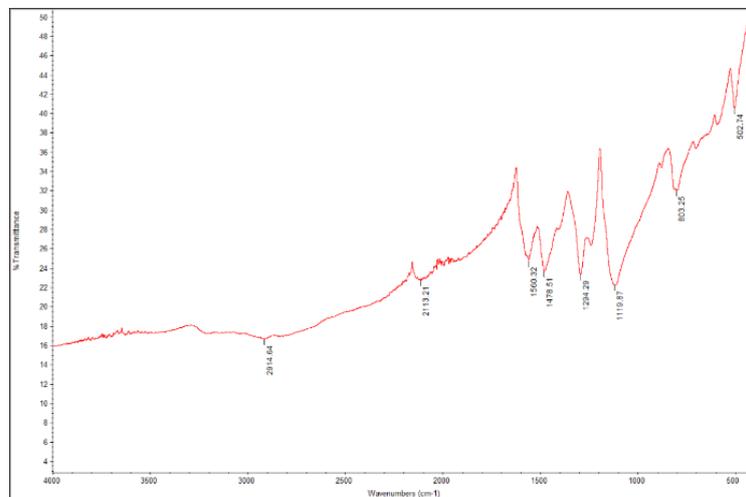
D. Teknik Pengumpulan Data

Larutan homogen yang terbentuk disintesis dengan metode elektrodeposisi potensiostatik, menggunakan elektroda kerja ITO. Selanjutnya dilakukan karakterisasi perilaku elektrokimia dalam larutan yang terbentuk dengan variasi cycle 1, 5, 10, 15, 20 yang bertujuan memberi penentuan potensi polimerisasi anilin pada permukaan ITO. Sampel lapisan tipis polianilin hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk menentukan, mengetahui, dan mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu senyawa dari analisis ikatan-ikatan yang terbentuk yang kemudian dicocokkan dengan data base. Sampel lapisan PANi juga dikarakterisasi menggunakan mikroskop optik bertujuan untuk menganalisa morfologi lapisan tipis PANi pada substrat ITO.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Jenis Ikatan PANi dengan Fourier Transform Infrared (FTIR)

Lapisan tipis PANi yang disintesis dengan elektrokimia pada substrat ITO dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infrared (FTIR) untuk mengetahui dan menentukan gugus fungsi secara kualitatif dan mengetahui pola gelombang pada sampel PANi. Pada penelitian ini sampel dikarakterisasi dengan spektrum FTIR dengan bilangan gelombang 450 cm⁻¹ hingga 4000 cm⁻¹. Hasil FTIR tersebut dapat diamati pada Gambar 1. Berdasarkan gambar tersebut dapat diamati bahwa pola gelombang sampel PANi pada substrat ITO dengan menggunakan elektrokimia dan memiliki puncak yang menunjukkan gugus fungsi.



Gambar 2. Hasil Karakterisasi FTIR Elektrokimia PANi 20 Cycle.

Berdasarkan **Gambar 2** dapat diamati bahwa pola gelombang sampel PANi pada substrat ITO dengan menggunakan elektrokimia dan memiliki puncak yang menunjukkan gugus fungsi. Dalam menentukan gugus fungsi yang diperoleh dari gelombang PANi, maka dilakukan pencocokan gugus fungsi antara hasil uji dan referensi dapat diamati pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Hasil Pencocokan Jenis Ikatan PANi dengan Referensi dengan dopan HCl

* Datasheet (Range)	Panjang Gelombang (cm ⁻¹)		Jenis ikatan
	Referensi	Eksperimen	
3000-2500 cm ⁻¹	2925 ^[2]	2914.64	C-H aliphatic stretching
2400-2000 cm ⁻¹		2113.21	C≡C stretching
1650-1560 cm ⁻¹	1551 ^[3]	1560.32	N=C=N stretching vibration at quinoid
1500-1400 cm ⁻¹	1472 ^[3]	1478.51	N-C-N stretching at benzenoid

* Datasheet (Range)	Panjang Gelombang (cm ⁻¹)		Jenis ikatan
	Referensi	Eksperimen	
1400-1000 cm ⁻¹	1291 ^[3]	1294.29	C-N-C stretching vibration
	1136 ^[1]	1119.87	C-H aromatic in-plane deformation vibration
1000-650 cm ⁻¹	800 ^[2]	803.25	C-H out-of-plane banding
	697 ^[3]	680.15	C-Cl out of plain bending
	497 ^[3]	502.74	C-C out-of-plane banding vibrations in benzenoid units

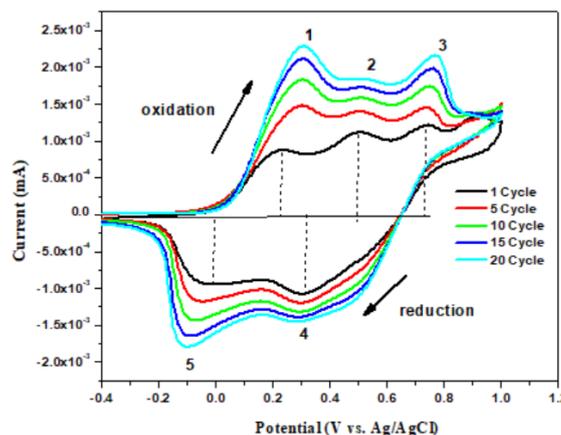
Keterangan: (Korent *et al*, 2020)^[1]
 (Komariyah dan putri, 2022)^[2]
 (Zhang *et al*, 2021)^[3]

Pada jenis ikatan kemudian dengan bilangan gelombang 2113.21 cm⁻¹ tidak ditemukan pada referensi namun puncak tersebut terdapat pada datasheet yang menunjukkan jenis ikatan C≡C stretching. Selain itu, terdapat puncak pada 2914.64 cm⁻¹ dimana hasil tersebut terdapat pada referensi namun tidak ada didata sheet. Jenis ikatan pada puncak gelombang tersebut merupakan C-H aliphatic stretching. Pada bilangan gelombang 1119,87 cm⁻¹ merupakan C-H aromatic in-plane deformation vibration berasal dari Q = NH⁺ - B menunjukkan keadaan fasa PANi emeraldine salt (ES) dimana memiliki konduktivitas tinggi (Korent *et al*, 2020; Kellenberger *et al.*, 2014). Berdasarkan hasil pencocokan antara hasil uji dengan referensi dan datasheet dengan jenis ikatan sama, hal tersebut menunjukkan bahwa ikatan pada lapisan PANi telah sesuai serta fasa yang terbentuk adalah emeraldine salt (ES).

B. Karakteristik Lapisan Tipis PANi dengan Cyclic Voltammetry (CV)

Cyclic Voltammetry (CV) digunakan untuk mengkarakterisasi karakteristik elektrokimia dalam larutan 0.25 M Anilin dan 0.5 M HCl pada variasi cycle 1, 5, 10, 15, 20 dengan rentang potensial -0,4 V sampai +1,2 V. Tingginya potensial yang digunakan dapat menyebabkan tidak terlapisnya PANi pada permukaan elektroda kerja (Chulkin dan Lapkowski, 2020). Pada CV diamati perubahan fase oksidasi-reduksi, dimana terdapat tiga perubahan bentuk fase: leucoemeraldine, emeraldine yang termasuk kondisi konduktif, dan pernigraniline.

Selama proses elektrodeposisi, terdapat pergeseran dari arah puncak positif (oksidasi) menuju negatif (reduksi). Pergeseran nilai tersebut menunjukkan adanya peningkatan intensitas puncak sistem oksidasi dan reduksi. Hal ini menunjukkan pelapisan PANi sedang bekerja dan terbentuk pada permukaan elektroda ITO. Lapisan tersebut bersifat konduktif dan aktif secara kimia (J.Y.Lin *et al*, 2013). Setelah proses pelapisan selesai, lapisan hijau terbentuk dan terlihat menutupi permukaan ITO.



Gambar 3. Kurva Cyclic Voltammetry (CV) sampel PANi dengan scan rate 100 mV/s Variasi Cycle 1 – 20 Cycle.

Berdasarkan **Gambar 3** didapatkan kurva *Cyclic Voltammetry* (CV) yang menunjukkan terdapat tiga puncak oksidasi (**Gambar 3** puncak 1, 2, dan 3). Potensial pada masing-masing puncak yakni +0.3 V, +0.5 V, dan +0.75 V, yang menunjukkan perubahan fase *leucoemeraldine* menjadi keadaan *emeraldine salt*. Perubahan fase tersebut terjadi karena penyisipan *anion*. Kemudian perubahan fasa *emeraldine salt* menjadi *pernigraniline* karena proton terdeportasi. Seiring bertambahnya *cycle* puncak oksidasi (2) memiliki nilai arus yang lebih kecil dibandingkan dengan *cycle* yang lainnya. Hal ini disebabkan karena perubahan fasa LB ke fasa ES (puncak 1) dan perubahan fasa dari ES ke fasa PB (puncak 3). Kemudian pada *cycle* yang lebih besar (puncak 2) oksidasi menunjukkan perubahan dari LB menjadi ES tidak dapat terjadi secara langsung melainkan LB menjadi *emeraldine base* (EB) kemudian terjadi perubahan fasa EB menjadi ES.

Dua puncak reduksi ditunjukkan pada (**Gambar 3** puncak 4 dan 5) yang memiliki nilai potensial semakin kecil. Pada potensial +0,3 V (puncak 4) terjadi fase *pernigraniline* (PB) menjadi *emeraldine* (EB) dan pada potensial -0,10 V (puncak 5) terjadi fase *emeraldine* (EB) menjadi *leucoemeraldine* (LB). Ketika laju pemindaian meningkat, oksidasi dan puncak reduksi akan bergerak menuju potensial positif. Kurva voltammogram menunjukkan bahwa PANi memiliki reaksi oksidasi dan reduksi yang stabil. Kesetimbangan osmotik terjadi ketika ada pertukaran ion kesetimbangan dalam larutan, baik dalam bentuk ion terlarut maupun sebagai molekul pelarut bebas (Putri *et al*, 2023).

C. Konduktivitas Listrik PANi dengan *Four Point Probe* (FPP)

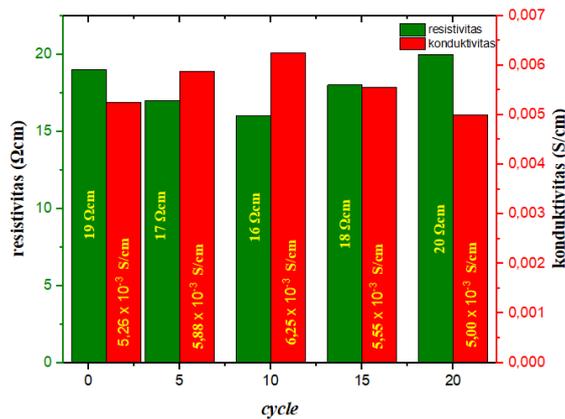
Pengujian FPP digunakan untuk mengetahui nilai arus keluar (I_{out}), dan tegangan keluar (V_{out}). Tegangan masuk (V_{in}) yang digunakan sebesar 4V. Dari data yang didapatkan pada setiap *cycle* dapat dilakukan perhitungan untuk mencari nilai resistivitas sehingga dapat dicari nilai konduktivitasnya dari sampel bahan PANi yang digunakan. Dengan mencari nilai resistivitas menggunakan persamaan (1).

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V_{out}}{I_{out}} \quad (1)$$

Setelah didapatkan nilai resistivitasnya, maka dapat mencari nilai konduktivitas listrik dari sampel PANi dengan menggunakan persamaan (2).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Setelah didapatkan nilai konduktivitas listrik dari masing-masing *cycle* dan diplotkan pada **Gambar 5**, maka didapatkan hubungan antara *cycle* dengan nilai konduktivitas listrik pada permukaan sampel dimana berbanding terbalik.



Gambar 4. Grafik Hubungan antara *Cycle* terhadap Nilai Konduktivitas Listrik

Dimana semakin kecil nilai resistivitas suatu sampel maka semakin besar nilai konduktivitas listrik yang dihasilkan. Hal tersebut disebabkan karena setiap bertambahnya *cycle* yang digunakan maka pada permukaan ITO terdapat butiran halus berwarna hijau yang dapat mengakibatkan terhambatnya arus listrik dialirkan pada bahan tersebut.

PANi memiliki nilai konduktivitas listrik sebesar 10^{-10} S/cm hingga 100 S/cm dengan proses doping (Lapanporo *et al*, 2013). Dapat diamati **Gambar 5** grafik hubungan antara *cycle* dengan nilai konduktivitas listrik didapatkan hasil $5,00 \times 10^{-3}$ S/cm hingga $6,25 \times 10^{-3}$ S/cm dimana hasil tersebut termasuk dalam rentang nilai konduktivitas PANi. Pada sampel PANi yang memiliki nilai konduktivitas listrik terbaik yakni 10 *cycle* yaitu sebesar $6,25 \times 10^{-3}$ S/cm. Pada **Gambar 5** hasil nilai konduktivitas sampel PANi dengan variasi *cycle* cenderung lebih rendah bila diberikan tegangan input sama. Hal ini disebabkan karena bedanya lapisan (*cycle*) yang terlapis pada substrat ITO. Dengan ini dapat dikatakan bahwa sampel 10 *cycle* yang lebih bersifat konduktif dibandingkan dengan *cycle* lainnya.

IV. PENUTUP

A. Simpulan

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis PANi dengan metode elektrodeposisi potensiostatik pada substrat ITO sehingga didapatkan lapisan tipis PANi pada permukaan substrat dengan variasi *cycle*. Dimana semakin bertambahnya *cycle* maka akan semakin homogen lapisan yang terbentuk pada ITO. Hal tersebut ditunjukkan dari grafik kurva CV yang semakin meningkat seiring bertambahnya *cycle*. Pada uji FPP yang telah dilakukan juga bahwa PANi dengan 10 *cycle* memiliki nilai konduktivitas listrik terbaik dimana nilai resistivitas berbanding terbalik dengan konduktivitas

Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, peneliti memberikan saran untuk melakukan uji CV pada penelitian selanjutnya untuk mempelajari sifat kapasitansi dan uji ketahanan pengisian pada lapisan tipis PANi jika dikembangkan pada material elektroda baterai sekunder sejenisnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustiarina, N., Putri, N. 2020. Deposisi Lapisan Tipis Polianialin dengan Metode Elektrokimia. Jurnal Inovasi Fisika Indonesia (IFI). Hal: 31-42.
- Ahmad, M. N. A. 2019. Rancang Bangun Alat Pembuat Lapisan Tipis Metode Dip Coating Berbasis Arduino Uno. JIFP (Jurnal Ilmu Fisika dan Pembelajarannya). Hal: 76-83.
- 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.
- Arisanti, L.E., Putri, N.P., Munasir. 2015. Studi Reversibilitas Lapisan Tipis Polianilin Hasil Elektropolimerisasi. Jurnal Inovasi Fisika Indonesia (IFI). Vol. 4(1): 10-13.
- Belarb, E., Blas-Ferrando, V. M., Haro, M., Maghraoui-Meherzi, H., & Gimenez, S. (2016). Electropolymerized polyaniline: A promising hole selective contact in organic photoelectrochemical cells. Chemical Engineering Science, 154, 143-149.
- Chulkin P, Łapkowski M. 2020. An Insight into Ionic Conductivity of Polyaniline Thin Films. Materials (Basel). 26;13(12):2877.
- Evecan, D., Gurcuoglu, O., dan Zayen, E.O. 2014. Electrochromic Device Application of Tungsten Oxide Film with Polymer Electrolytes. Elsevier.
- 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.
- Gemilang, F.A., Nugraha, Yulianto, B. 2017. Pembuatan Lapisan Tipis Zinc Oxide Menggunakan Metode Ultrasonic Spray Pyrolysis. Digilib ITB. Hal: 12-14.
- Hariansyah, A, P. 2017. Sintesis dan Karakterisasi Komposit Polianilin/Zno sebagai Aplikasi Sensor Gas Etanol. Repository ITS. Hal:60-67.
- Kellenberger, A., Ambros, D. & Plesu, N., 2014. Scan rate dependent morphology of polyaniline films electrochemically deposited on nickel. Int. J. Electrochem. Sci, Volume 9(12), pp. 6821-6833.
- Khusayfan, N.M. and El-Nahass, M.M. 2013. Study of Electro-Optical Structure and Characteristics Indium Tin Oxide Thin Film. Advances in Condensed Matter Physics.
- Korent, A., Soderznik, K.Z., Sturm, S., Rozman, K.Z., Redon, N., Wojkiewicz, J.L., Duc, C. 2020. Facile Fabrication of an Ammonia-Gas Sensor Using Electrochemically Synthesised Polyaniline on Commercial Screen-Printed Three-Electrode Systems. Sensors 2021, 21,169.
- 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
- Putra, R.K. 2014. Karakteristik Struktur, Optik, Dan Listrik Film Tipis Polianilin (Pani) Doping Hcl Yang Ditumbuhkan Dengan Metode Spin Coating. Jurnal Fisika Unnes, 14-21.
- Richard, Y., Widodo, D.S. 2014. Elektropolimerisasi Anilin Secara Potensiostatik dengan Penambahan Dopan. Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi. Vol. 17(1): 12-16.
- Varadila Sahanaya, R. d. 2018. Pengaruh Fraksi Konsentrasi Nanokomposit Fe3o4/Pani Dengan Metode Sol-Gel Spin Coating Untuk Material Elektroda Baterai Lithium. Pillar of Physics. Hal: 49-56.