

STUDI ELEKTROKIMIA POLIANILIN KOMPOSIT ELEKTRODA PASTA KARBON

Surianty¹, Akhiruddin^{1*}, Laksmi Ambarsari²

¹Bagian biofisika, Departemen Fisika, FMIPA-IPB.

²Laboratorium Biomolekul, Departemen Biokimia, FMIPA-IPB.

*e-mail: akhiruddin@ipb.ac.id

ABSTRACT

Polyaniline is widely used as a material for manufacturing electrodes such as biosensor, biofuel cell, and supercapacitor application in nanocomposite forms. In this study, polyaniline has been synthesized in emeraldine salt forms by interfacial polymerization method and synthesized nanocomposite electrode of polyaniline-carbon paste. The polyaniline morphology was characterized by X - Ray Diffraction (XRD) , Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM) and Fourier Transform Infrared (FTIR). In XRD pattern showed crystal type was polyaniline nanofiber semicrystalline. The SEM image showed polyaniline morphology which nanoparticle formed. The TEM result established nano-size indicated by diameter size about 60-80 nm, FTIR result showed that polyaniline which synthesized was conductive polyaniline forms or called emeraldine salt (ES). Electrochemical studies showed that nanocomposite electrode of polyaniline-carbon paste be able to increased the ion transfer efficiency in the composite electrode. Voltammograms of nanocomposite electrode of polyaniline-carbon paste seen at a potential 0,5V aniline oxidation peaks and reduction peaks seen at -0.1 V Both of these curves peaks (oxidation and reduction was not observed clearly).

Keywords: polyaniline, nanoparticle, interfacial polymerization, electrode

ABSTRAK

Polianilin banyak digunakan sebagai material untuk pembuatan elektroda untuk aplikasi biosensor, biofuel cell, untuk aplikasi superkapasitor dalam bentuk nanokomposit . Dalam tulisan ini kami telah mensintesa nanopartikel PANI dalam bentuk garam emeraldine dengan metode polimerisasi antarmuka (interfacial polymerization) dan pembuatan elektroda nanokomposit polianilin pasta karbon. Morfologi PANI dikarakterisasi dengan menggunakan X - Ray Diffraction (XRD) , Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), Fourier Transform Infrared (FTIR), dan. Hasil XRD menunjukkan sifat semikristal nanopartikel polianilin, Hasil SEM menunjukkan bahwa polianilin memiliki morfologi nanopartikel. Hasil TEM menunjukkan ukuran nano dengan diameter antara 60-80nm, hasil uji FTIR mengindikasikan bahwa sampel polianilin yang diperoleh merupakan bentuk polianilin konduktif atau emeraldine salt (ES). Studi elektrokimia menunjukkan bahwa elektroda nanokomposit polianilin pasta karbon bisa meningkatkan efisiensi transfer ion dalam elektroda komposit. Voltamogram yang didapat elektroda nanokomposit PANI- pasta karbon terlihat pada potensial 0,5V puncak oksidasi dari anilin, dan pada puncak reduksi terlihat pada -0,1V Puncak pada kedua kurva oksidasi dan reduksi hampir tidak teramati dengan jelas).

Kata kunci: polianilin, nanoserat, polimerisasi interfasi, elektroda

PENDAHULUAN

Polianilin merupakan polimer konduktif yang banyak dikaji lebih dari dua dekade terakhir karena sifat fisika dan kimianya yang khas sehingga memiliki aplikasi yang luas antara lain dalam bidang mikroelektronik, baterai organik, optik, dan sensor. Aplikasi yang luas ini dikarenakan sifat optis, elektrokimia, dan listrik polianilin yang unik dan memiliki stabilitas termal yang baik. Keunikan sifat polianilin yaitu dapat mengalami perubahan sifat listrik dan optik yang dapat balik (*reversible*) melalui reaksi redoks dan doping-dedoping atau protonasi deprotonasi.¹

Proses polimerisasi anilin dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya yaitu polimerisasi dengan metode kimia biasa dan polimerisasi dengan cara elektrokimia. Dalam penelitian ini nanopartikel polianilin disintesis dengan metode polimerisasi interfisial karena mudah dilakukan dan relatif murah, digunakan cara kimia biasa dengan cara pemberian HCl. Diharapkan dengan pemberian HCl akan membuat polianilin menjadi material konduktif. Konduktivitas listriknya diperoleh dengan cara pemberian *doping*, *doping* yang digunakan adalah senyawa-senyawa yang dapat bertindak sebagai *electron acceptor* atau bersifat asam.

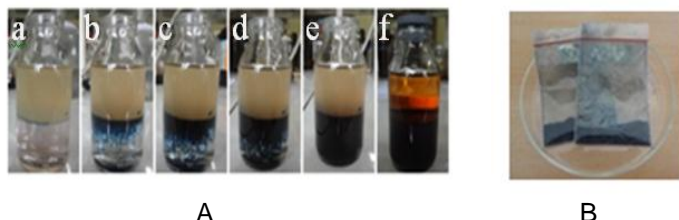
Kombinasi polianilin (PANI) dengan bahan organik atau anorganik lain dapat menghasilkan material baru yang tidak hanya meningkatkan sifat mekanik tetapi juga sifat lain tergantung material yang ditambahkan.² Berbagai upaya dilakukan untuk mengembangkan pembuatan elektroda sebagai biosensor ataupun biofuel cell dengan respon yang cepat dan akurat dengan memperhatikan sifat kedua material komposit. Penambahan karbon pada PANI dilakukan agar tidak ada ruang kosong antara partikel grafit yang satu dengan yang lainnya, sehingga PANI yang ditambahkan masuk dalam rongga kosong antara partikel grafit, hal ini meningkatkan konduktivitas listrik pada elektroda yang dibuat karena jalannya elektron tidak terputus. Grafit pada komposit berfungsi sebagai penguat dan memperkecil gesekan serta meningkatkan ketahanan aus.³ Komposit elektroda pasta karbon telah banyak digunakan untuk aplikasi elektroanalitik sejak diperkenalkan oleh Adams pada tahun 1958, karena sifat konduktif, terbarukan dan untuk fabrikasi secara elektrokimia sangat sederhana dan murah.⁴

METODOLOGI

Sintesis nanoserat polianilin

Dalam penelitian ini, nanoserat polianilin disintesis dengan metode polimerisasi interfisial sistem dua fasa larutan organik/air (*aqueous*) dengan mengadopsi metode yang telah dikembangkan oleh A. Maddu.¹ Langkah-langkah yang dilakukan dijelaskan berikut ini. Pertama, dibuat dua larutan secara terpisah, yaitu larutan toluena 50 ml yang ditambahkan 1 ml monomer anilin 1M sebagai fasa organik dan larutan HCl 1M sebanyak 50 ml yang ditambahkan 0,6 gr oksidan $(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$ sebagai fasa air (*aqueous*). Kedua larutan dicampurkan ke dalam satu wadah kimia tanpa diaduk, kedua larutan terpisah karena berbeda fasa, larutan toluena-anilin berada di atas dan larutan HCl- $(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$ berada di sebelah bawah. Sesaat setelah

pencampuran, dengan cepat polimerisasi mulai berlangsung pada batas (*interface*) fasa organik dan fasa air. Proses ini dibiarkan sepanjang malam untuk memberikan waktu terjadi polimerisasi lengkap seperti terlihat pada Gambar 1a. Produk berupa endapan polianilin dikumpulkan dan dimurnikan melalui filtrasi, kemudian dibilas dengan akuades beberapa kali. Selanjutnya dikeringkan sehingga akhirnya diperoleh bubuk polianilin, seperti terlihat pada Gambar 1b.



Gambar 1 A Proses polimerisasi interfasial polianilin (PANI) nanofiber pada (a) 5s; (b) 10s; (c) 20s; (d) 1min; (e) 5min; (f) 1h, dan B. Polianilin bubuk

Pembuatan Elektroda Pasta Karbon (EPK)

Pembuatan EPK mengacu pada Ozlem Colak⁴ dibuat dengan mencampurkan grafit 0.6 gr dan 400 μ L nujol lalu dicampur dengan mortar dan diaduk selama 30 menit hingga membentuk pasta yang homogen. Sebuah tabung gelas yang terbuat dari kaca (diameter 1 cm dan panjang 3 cm) selanjutnya disambungkan dengan kawat tembaga sebagai penghubung elektroda ke sumber listrik dimasukkan ke dalam tabung hingga tersisa ruang kosong sekitar 0,7 cm pada ujung tabung. Pasta dimasukkan ke ujung tabung hingga penuh dan padat. Permukaan elektroda dihaluskan menggunakan ampelas halus dan kertas minyak hingga licin.

Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi (EPKT)

EPKT dibuat dengan mencampurkan 8 mg polianilin, 0,6 gr grafit dan 400 μ L dicampur hingga membentuk pasta homogen. Sebuah tabung gelas yang terbuat dari kaca (diameter 1 cm dan panjang 3 cm) selanjutnya disambungkan dengan kawat tembaga sebagai penghubung elektroda ke sumber listrik dimasukkan ke dalam tabung hingga tersisa ruang kosong sekitar 0,7 cm pada ujung tabung. Pasta dimasukkan ke ujung tabung hingga penuh dan padat. Permukaan elektroda dihaluskan menggunakan ampelas halus dan kertas minyak hingga licin.

Pengukuran elektrokimia dilakukan dengan menggunakan alat Potensiostat E-DAQ. Elektroda kerja yang digunakan EPK dan EPKT, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, dan platina sebagai elektroda bantu. Karakterisasi elektroda EPK maupun EPKT dilakukan dengan mengukur Larutan 3 M KCl dalam sel elektrokimia. Ketiga elektroda masing-masing untuk EPK dan EPKT dipasang pada sel elektrokimia. Polianilin dapat disintesis menggunakan metode elektrokimia pada potensial -0.5–1V terhadap elektroda Ag/AgCl. Sehingga dalam penelitian ini

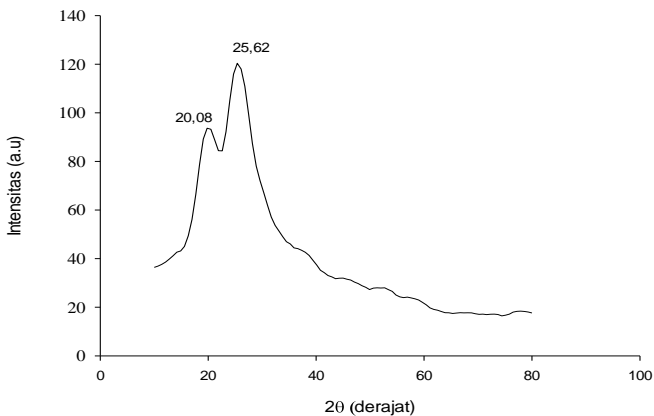
potensiostat dioperasikan dengan parameter voltametri siklis (CV), pada potensial -500 mV sampai 1000 mV, dengan scan rate 100 mV/detik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Setelah PANI disintesis kemudian dikarakterisasi antara lain meliputi uji kristalografi dengan XRD (X-ray diffraction), morfologi dengan SEM (*scanning electron microscopy*), komposisi struktur dalam sampel dengan TEM (*Transmission electron microscopy*), uji gugus fungsional polianilin dengan spektroskopi FTIR,

Karakterisasi XRD (X-Ray Diffraction)

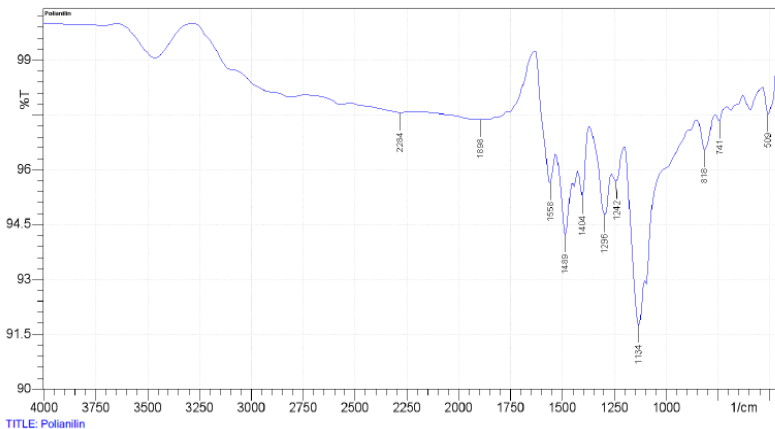
Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas sampel nanoserat polianilin. Pola difraksi (difraktogram) sampel nanopartikel polianilin pada Gambar 2, memperlihatkan puncak tajam difraksi pada dua puncak $20,08^\circ$, $25,62^\circ$. Pola difraksi sinar X ini menunjukkan bahwa struktur semi kristal polianilin memiliki 2 puncak yang tajam muncul pada sudut $2\theta=20,08^\circ$, $25,62^\circ$ diakibatkan oleh periodisitas yang sejajar terhadap cincin benzoid dan quinoid rantai polimer polianilin, sedangkan puncak pada $2\theta=25,5^\circ$ diakibatkan oleh periodisitas yang tegak lurus terhadap cincin benzoid dan quinoid rantai polimer polianilin. Umumnya pola difraksi yang melebar mengindikasikan urutan struktur kristalinitas polimer polianilin nanokristal.⁵



Gambar 2 Pola difraksi Polianilin

Spektum Inframerah

FT-IR (Fourier Transform Infra Red) spektrofotometer merupakan alat yang digunakan untuk analisis berdasarkan pengukuran intensitas infra merah terhadap panjang gelombang. Korelasi antara posisi serapan panjang gelombang dengan struktur kimia digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada sampel.

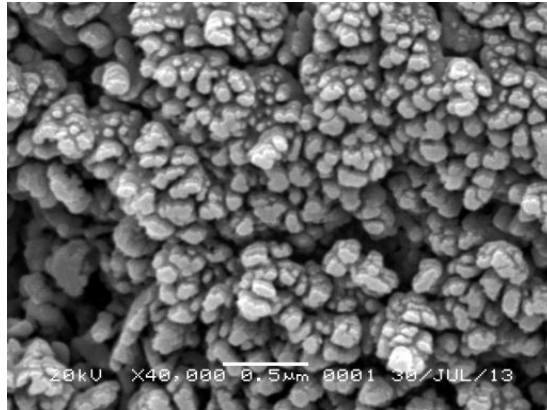


Gambar 3 Spektrum FTIR Polianilin

Spektrum FTIR polianilin dapat dilihat pada Gambar 3 Spektrum FTIR polianilin disajikan pada daerah 500 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} . Berdasarkan data FTIR tersebut, terlihat adanya puncak kuat serapan yang muncul pada 1134 cm^{-1} dengan intensitas 92% dikarenakan terjadinya deformasi benzena dan munculnya puncak serapan pada 1489 cm^{-1} dengan intensitas 93,5 % dikarenakan terjadinya deformasi pada quinon. Pita serapan pada 1296 cm^{-1} menandakan terjadinya *stretching* (vibrasi ulur) dari C-N aromatik kedua. Munculnya *out of plane bending* C-H pada bilangan gelombang 818 dengan intensitas 96,1% menunjukkan adanya para-substitusi yang mengindikasikan telah terjadi kopling kepala-ekor selama polimerisasi anilin. Hasil ini sesuai dengan kondisi sintesis sampel dimana polianilin didoping dengan HCl sebagai sumber proton (H^+) sehingga menghasilkan bentuk konduktif polianilin (*Emeraldine salt*).¹

Scanning Electron Microscopy (SEM)

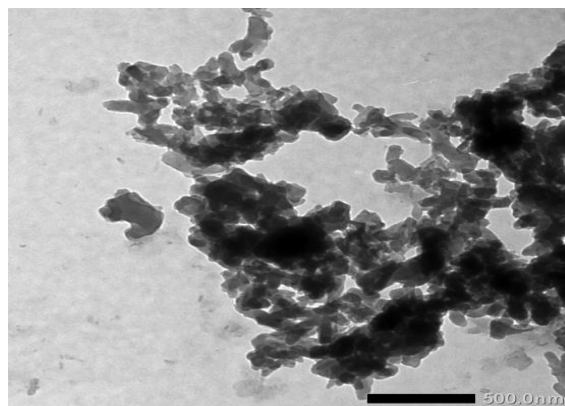
Citra SEM permukaan polianilin ditunjukkan pada Gambar 4. dengan perbesaran 40000 kali jelas menunjukkan bahwa polimer polianilin memiliki struktur nano. Dimana ukuran dari diameter sampel sekitar 60 nm sedangkan panjang sekitar 200 nm. Gambar ini juga memperlihatkan bahwa PANI berisi beberapa pori-pori atau rongga yang saling bersilangan. Pori-pori PANI yang berukuran nano memberikan luas permukaan yang memungkinkan untuk bereaksi lebih cepat dengan senyawa lain⁶, Sebagai material konduktif dengan ukuran partikel kecil dan luas permukaan yang besar bisa memfasilitasi transfer elektron dalam bahan elektroda. Hasil yang dilakukan oleh Maddu,¹ citra SEM PANI memperlihatkan struktur nanoserat ini saling bersilangan serta sangat berpori (*highly porous*). Struktur polianilin yang berpori dan dengan serat-serat yang berukuran nano memungkinkan molekul-molekul (sebagai contoh molekul uap atau gas) dapat menembus lebih dalam dan berinteraksi dengan hampir seluruh serat-serat nano polianilin. Hal ini yang membuat nanoserat polianilin mempunyai sensitivitas lebih baik sebagai sensor.



Gambar 4. Citra SEM Permukaan

Transmission Electron Microscopy

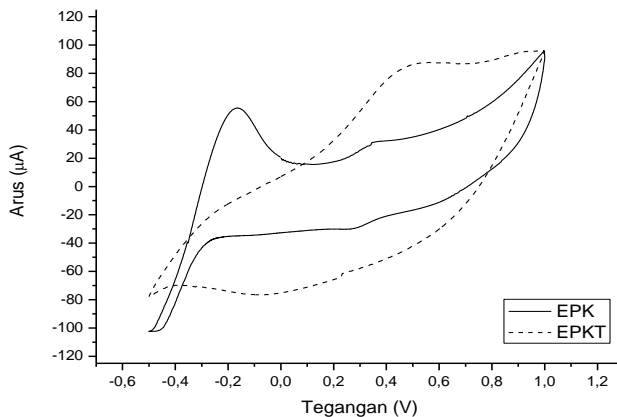
Citra TEM (Gambar 3) memberikan informasi visual dari ukuran, bentuk, dispersitas, struktur, dan morfologi nanopartikel polianilin (PANI) yang dibuat. Karakteristik kuantitatif nanopartikel PANI tampak membentuk kelompok atau agregasi dengan distribusi yang ukurannya relatif seragam yang terlihat seperti serat yang bergerombol. Tampak Ukuran agregasi terkecil sekitar 64,5 nm atau dengan diameter rata-rata antara 60-80 nm Ada beberapa faktor yang mempengaruhi ukuran partikel PANI yang dihasilkan yaitu konsentrasi dopan, jenis dopan, konsentrasi monomer, dan jumlah inisiator.⁷ Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Jiaying dan Kaner⁸ dengan menggunakan larutan asam HCl menghasilkan diameter nanoserat sekitar 30 nm. Dalam penelitian ini hasil sampel yang diperoleh memiliki ukuran partikel di bawah 100 nm dan merupakan material nanostruktur.



Gambar 5 Citra TEM Polianilin

Elektroda komposit PANI

Hasil dari pengukuran secara *cyclic voltammetry* berupa voltamogram. Bentuk yang spesifik dan dipengaruhi oleh variabel analit pada potensiostat yang digunakan sebagai dasar analisis. Puncak arus yang terbentuk pada voltamogram adalah representatif pergerakan elektron yang berkala dari reaksi yang terjadi di permukaan elektroda.⁹ Dari Gambar 6 terlihat kurva siklik voltametrik dari EPK dan EPKT dengan scan rate 100 mV/s dalam larutan KCl 3M dengan rentang potensial yang digunakan -5 – 10V menggunakan Pt sebagai elektroda bantu dan Ag/AgCl sebagai elektodra referensi dan elektroda kerja dari elektroda EPK dan EPKT. Terlihat bahwa terdapat dua puncak oksidasi pada EPK yaitu puncak oksidasi pertama pada potensial -0,2 V, puncak oksidasi ke dua tidak jelas terlihat karena puncak arus yang ditunjukkan terlalu kecil yaitu pada potensial 0,38 V. pada puncak reduksi terlihat pada potensial -0,5V dan 0,3V. Untuk EPKT terlihat pada potensial 0,5V puncak oksidasi, dan puncak reduksi terlihat pada -0,1V walaupun tidak terlihat begitu tajam. Terlihat bahwa kurva yang di ditampilkan lebih luas dan lebih miring.



Gambar 6. Voltamogram EPK dan EPKT

Menurut Jiahua Zhu¹⁰ pada elektroda grafit menunjukkan nilai density arus sangat rendah karena sifat non konduktif dan luas permukaan yang rendah ($16,30 \text{ m}^2/\text{g}$). Setelah ditambahkan dengan polianilin luas permukaan secara signifikan meningkat menjadi $29,26 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan puncak pada kurva kedua oksidasi dan reduksi tidak teramati dan malah menjadi lebih luas dan lebih miring ini dimungkinkan karena aglomerasi polianilin yang secara signifikan meningkatkan ketahanan difusi ion elektrolit ke dalam bahan elektroda.

PANI sebagai material konduktif bisa memfasilitasi transfer elektron dalam bahan elektroda dan dapat mengurangi hambatan internal untuk mendapatkan kinerja lebih tinggi. Dengan struktur lebih luas dan lebih miring elektroda komposit PANI dan karbon bisa meningkatkan difusi ion dari elektrolit ke elektroda sehingga bisa meningkatkan efisiensi transfer ion dalam elektroda komposit.

SIMPULAN

Polianilin yang disintesis dengan metode polimerisasi interfasial memperlihatkan morfologi polianilin berukuran nanopartikel dan sangat berpori. Berdasarkan data FTIR dapat dijustifikasi bahwa sampel polianilin yang disintesis merupakan fasa konduktif polianilin, yaitu polianilin teroksidasi atau bentuk *emeraldine salt* (ES).

Telah berhasil dibuat elektroda pasta karbon yang dikompositkan dengan polianilin (pani) bentuk emeraldine salt, terlihat kurva voltamogram pada potensial 0,5V puncak oksidasi dan pada puncak reduksi terlihat pada -0,1V. Puncak pada kedua kurva (oksidasi dan reduksi hamper tidak teramati dengan jelas).

DAFTAR PUSTAKA

1. Maddu A, S. T. Wahyudi, M. Kurniati. Sintesis dan Karakterisasi Nanoserat Polianilin. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi* 1(2), *Indonesia*, 2008; 74-78
2. Phang, S.W., Tadakoro, M., Watanabe, J. dan Kuramoto, N., , Synthesis, Characterization and Microwave Absorption Property of Doped Polyaniline Nanocomposites Containing Tio₂ Nanoparticles and Carbon Nanotubes, *Syntetic Metals*, 2008 No.158, hal.251-258.
3. Gradiniar Rizkyta, A. Pengaruh Penambahan Karbon terhadap Sifat Mekanik dan Konduktivitas Listrik Komposit Karbon/Epoksi sebagai Pelat Bipolar Polimer Elektrolit Membran Sel Bahan Bakar (Polymer Exchange Membran (PEMFC)) *JURNAL TEKNIK POMITS Vol. 2, No. 1, 2013,ISSN: 2337-3539 (2301-9271)*
4. Ozlem Colak Arslan Halit, Zengin Hüseyin. Amperometric detection of Glucose by Polyaniline_acted carbon composite carbon pasta electrode . *J. Electrochem. Sci* 2012 ; 7: 6988 – 6997
5. Rahy A. Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. *J.Mater. Lett.* 2008 ; 62: 4311–4314.
6. Virji, S., Huang, J. X., Kaner, R. B., Weiller, B. H., Polianilin Nanofiber Gas Sensors: Examination Of Response Mechanisms, *Nano Lett*, 2004; 4:491–496
7. Su Bitao, et al. Acid Doped Polyaniline nanofibers synthesized by Interfacial Polymerization. 2006; Northwest Normal University, Lanzhou, 730070
8. Dan, L, Huang J., and Kaner, B R. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Account of Chemical Research*, 2008; Vol: 42, 135-145.
9. Zhang H, The electrochemical activity of polyaniline: An important issue on itsuse in electrochemical energy storage devices. *J Synthetic Metals* 187 2014; 46– 51
10. Zhu J, Interfacial polymerized polyaniline/graphite oxide nanocomposites toward electrochemical energy storage. *J.Polymer* 2012; 53, 5953-5964