

KARAKTERISTIK ELEKTROKIMIA LAPISAN TIPIS PANI DENGAN VARIASI SCAN RATE ELEKTRODEPOSISI

¹⁾Frisellya Dirgantari, ²⁾Nugrahani Primary Putri

¹⁾ Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: frisellya.19030@mhs.unesa.ac.id

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

Abstrak

Lapisan tipis Polianilin (PANi) telah berhasil dideposisi secara elektrokimia pada elektroda ITO. Proses elektrokimia dilakukan menggunakan variasi *scan rate* sebesar 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, dan 125 mV/s. Variasi *scan rate* berpengaruh pada warna dan ketebalan lapisan PANi pada permukaan ITO. Semakin besar *scan rate* menyebabkan warna lapisan PANi semakin pudar. Hasil karakterisasi FTIR telah mengidentifikasi keberadaan fasa *emeraldine salt* (ES) pada lapisan PANi yang terdepositasi. Sedangkan dari karakterisasi CV memperlihatkan bahwa dengan meningkatnya *scan rate* akan memperlebar kurva CV lapisan PANi.

Kata Kunci: Polianilin, elektrodeposisi, *scan rate*, ITO

Abstract

Polyaniline (PANi) thin films have been successfully deposited electrochemically on ITO electrode. The electrochemical process was carried out using variations scan rate of 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, and 125 mV/s. Scan rate variations affect the color and thickness of the PANi layer on the ITO surface. The greater scan rate causes the color of the PANi layer to fade. FTIR characterization results have identified the presence of phases *emeraldine salt* (ES) on the deposited PANi layer. Meanwhile, CV characterization shows that increasing scan rate will widen the CV curve of the PANi layer.

Keywords: Polyaniline, electrodeposition, *scan rate*, ITO

I. PENDAHULUAN

Polianilin (PANi) merupakan salah satu polimer konduktif yang banyak dikembangkan karena memiliki stabilitas lingkungan yang baik, mudah disintesis, konduktivitas yang baik, dan harga monomer yang lebih murah dibandingkan dengan polimer konduktif lainnya (Prasya & Putri, 2022). Penggunaan PANi dapat diaplikasikan sebagai sensor, superkapasitor, baterai, *organic photovoltaic cells* (OPVC) (Akbar, et al., 2017). PANi yang telah dikembangkan sebagai material fungsional dalam bentuk lapisan tipis digunakan pada sensor HCl, pH, alkohol, dan kelembaban (Xue, et al., 2019). Metode sintesis PANi diantaranya menggunakan metode oksidasi kimia, electrospinning, elektrokimia, dan lain sebagainya (Febyana & Putri, 2022).

Metode yang sering digunakan untuk sintesis PANi dengan peningkatan sifat fungsional yakni metode elektrodeposisi. Metode elektrodeposisi memiliki keunggulan, diantaranya mudah dilakukan, prosesnya yang cepat, efisien, lapisan yang dihasilkan bersifat adherent, tidak membutuhkan temperatur tinggi, proses pelapisan yang tidak memerlukan tegangan tinggi, dan tidak membutuhkan banyak reagen (Andiani, et al.,

2019). Proses elektrodeposisi memerlukan elektroda konduktif untuk menghantarkan arus listrik. Elektroda yang digunakan diantaranya platina, emas, grafit, dan karbon (Putri, et al., 2015). Salah satu substrat yang digunakan pada elektrodeposisi yakni *Indium Tin Oxide* (ITO). Substrat ITO memiliki konduktivitas yang tinggi, bersifat transparan, tahan pada temperatur tinggi, serta harga yang terjangkau (Belgherbi, et al., 2018). Beberapa parameter yang dapat mempengaruhi karakteristik lapisan tipis PANi diantaranya rapat arus, konsentrasi larutan elektrokimia, waktu deposisi, pH elektrolit, *scan rate*, siklus dan beda potensial yang digunakan (Budi, et al., 2015).

Berdasarkan metode elektrodeposisi, *scan rate* merupakan salah satu parameter yang dapat mempengaruhi karakteristik elektrokimia lapisan PANi (Putri, et al., 2023). Penelitian ini membahas pengaruh variasi *scan rate* terhadap karakteristik elektrokimia lapisan PANi diatas permukaan ITO.

II. METODE

A. Material

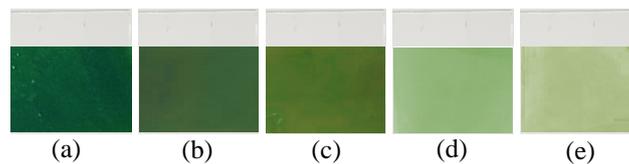
Bahan yang digunakan untuk sintesis PANi/HCl dengan metode elektrodeposisi pada penelitian ini yaitu Anilin ($C_6H_5NH_2$) Sigma-Aldrich CAS 62-53-3, HCl 37% dan aquades.

B. Preparasi sampel

HCl 1,25 ml dilarutkan dengan aquades 28,75 ml dalam gelas kimia hingga homogen. Anilin 0,69 ml ditambahkan ke dalam larutan HCl dan diaduk. Substrat ITO yang digunakan dicuci dengan aquades untuk menghilangkan zat *absorbed* pada permukaan. Selanjutnya, proses polimerisasi lapisan PANi menggunakan Methrom 797 VA Computrace and Software for CVS dengan elektroda kerja ITO, elektroda bantu platina (pt) dan elektroda referensi (Ag/Cl).

C. Karakterisasi sampel

Hasil sintesis PANi yang dikarakterisasi menggunakan *cyclic voltammetry* variasi *scan rate* 10 mV/s – 125 mV/s dengan rentang potensial yang digunakan -0,4 V hingga +1,0 V memiliki tampilan lapisan tipis PANi seperti berikut:



Gambar 1: (a-e) Lapisan tipis PANi yang tumbuh dan melekat pada elektroda ITO yang semakin bewarna hijau terang seiring meningkatnya *scan rate* pada 5 siklus.

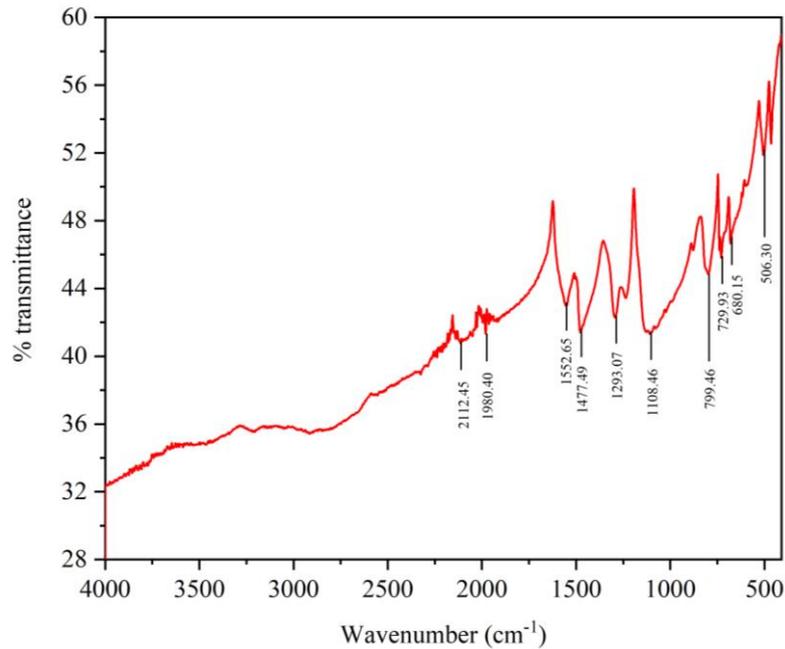
PANi yang menempel pada substrat kemudian dilakukan uji FTIR untuk mengetahui jenis ikatan yang terbentuk pada lapisan dan memastikan bahwa PANi telah berada pada fasa *emeraldin salt* (ES).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

PANi yang telah berhasil disintesis menggunakan metode elektrodeposisi potensiostatik pada permukaan ITO berbentuk lapisan tipis yang terdeposisi dan melekat pada substrat.

A. Hasil karakterisasi Polianilin (PANi) dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Lapisan tipis PANi yang dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR bertujuan untuk mengetahui pola serapan gelombang dan menentukan jenis ikatan pada sampel. Rentang puncak bilangan gelombang diamati pada 450 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1} . Hasil FTIR ditunjukkan pada Gambar 2 berikut ini.



Gambar 2. Hasil Karakterisasi PANi/HCl

Berdasarkan Gambar 2 terlihat pola serapan PANi yang terdeposit pada permukaan ITO dan menunjukkan puncak keberadaan gugus fungsi. Untuk mengidentifikasi jenis ikatan pada pola tersebut, dilakukan pencocokan hasil uji dengan referensi sebelumnya yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Pencocokan jenis ikatan hasil uji sampel PANi/HCl dengan referensi

*Datasheet (Range)	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Jenis Ikatan
	Referensi	Hasil Uji	
2400 - 2000		2112,45	C=C stretching
2000 - 1650		1980,40	C-H bending
1600 - 1300	1551 ^[1]	1552,65	N=Q=N stretching vibration in quinoid units
1400 - 1000	1472 ^[1]	1477,43	N-B-N stretching
	1296 ^[3]	1293,07	C-N stretching
	1140 ^[3]	1108,46	C-H deformation vibration in aromatic in plane
1000 - 650	800 ^[2]	729,93	C-H out-of-plane bending vibrations in benzenoid units
	697 ^[1]	680,15	C-Cl out of plain bending
	497 ^[1]	506,30	C-C out-of-plane bending vibravibrations in benzenoid units

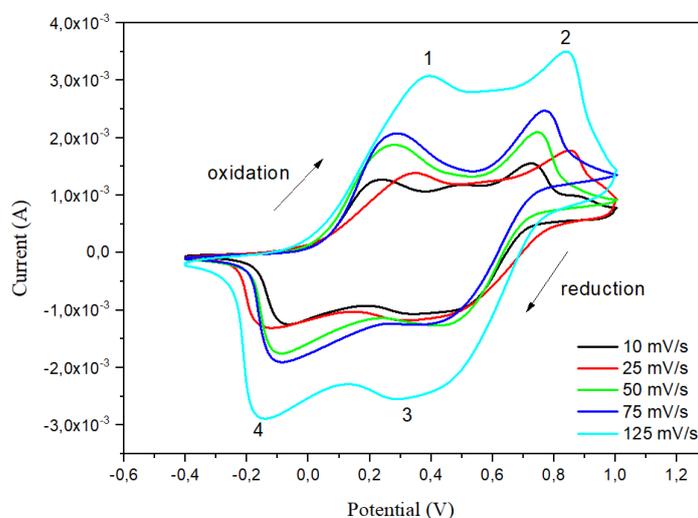
Keterangan : (M. Zhang, et al., 2021) ^[1]
 (A. Korent, et al., 2020) ^[2]
 (Kellenberger, et al., 2014) ^[3]

Jenis ikatan (gugus fungsi) diidentifikasi dengan pola serapan pada panjang gelombang. Pada bilangan elektropolimerisasi pada Tabel 1 menunjukkan adanya beberapa jenis ikatan. Pada bilangan gelombang 680,15 cm⁻¹ terdapat puncak yang menunjukkan adanya pengaruh ion klorida yang terdelokalisasi dari ikatan C-Cl aromatik (M. Zhang, et al., 2021). Kemudian, pada bilangan gelombang 729,93 cm⁻¹ memiliki

perbedaan hasil uji yang cukup signifikan dibandingkan referensi yang digunakan. Hal ini dimungkinkan karena adanya ikatan C-H *out-of-plane bending vibrations in benzenoid units* yang muncul akibat pengaruh penggabungan anilin selama proses elektropolimerisasi dan adanya penggunaan doping HCl (A. Korent, *et al.*, 2020). Kemudian, pada puncak bilangan gelombang 1108,46 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-H *deformation vibration* yang berasal dari muatan $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ atau $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$ yang menunjukkan keadaan PANi *emeraldine salt* (ES) selama proses doping dan adanya delokalisasi elektron PANi yang menunjukkan konduktivitas tinggi (Kellenberger, *et al.*, 2014). Pencocokan bilangan gelombang 1980,40 cm^{-1} dan 2112,45 cm^{-1} dengan referensi masih belum ditemukan, namun nilai tersebut masih termasuk dalam rentang *datasheet* absorbansi. Jenis ikatan puncak tersebut kemungkinan terjadi saat adanya ikatan C=C *stretching* dan C-H *bending* dalam keadaan absorbansi yang lemah selama proses elektropolimerisasi. Hasil eksperimen yang telah dibandingkan dengan beberapa referensi, memiliki karakterisasi FTIR sampel PANi yang menunjukkan banyak kecocokan. Sehingga, sampel hasil elektropolimerisasi telah sesuai dengan jenis ikatan pada fase garam emeraldin.

B. Hasil karakterisasi Lapisan Tipis (PANi) dengan menggunakan *Cyclic Voltammetry* (CV)

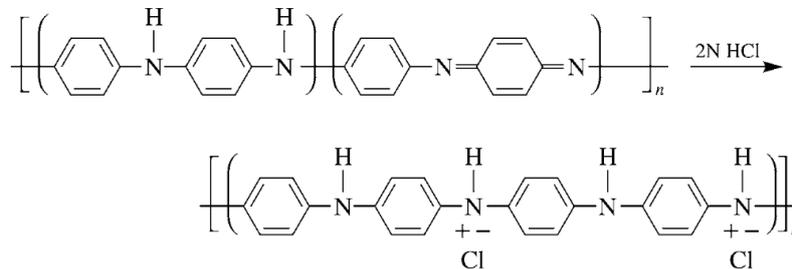
Lapisan tipis PANi yang telah disintesis menggunakan metode elektropolimerisasi dengan variasi *scan rate* 10 mV/s - 125 mV/s didapatkan data mengenai karakteristik elektrokimia PANi menggunakan uji voltametri siklik. Uji voltametri siklik dilakukan dengan menggunakan rentang potensial -0,4 V hingga +1,0 V yang dapat memicu terjadinya proses elektropolimerisasi PANi pada permukaan ITO yang ditunjukkan dengan adanya puncak oksidasi dan puncak reduksi. Berikut adalah grafik hasil pengujian voltametri siklik :



Gambar 3. Grafik *Cyclic Voltammetry* pada variasi *scan rate* 10 mV/s - 125 mV/s

Hasil voltametri siklik pertumbuhan PANi pada substrat ITO dalam larutan HCl 37% + anilin ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan hasil dari kurva CV, dapat diamati bahwa terdapat perbedaan tinggi puncak oksidasi dan reduksi dengan variasi *scan rate*. Terjadinya proses oksidasi-reduksi sampel PANi yang ditunjukkan dengan munculnya beberapa *peak* pada grafik dan disertai dengan pembentukan lapisan tipis berwarna hijau pada ITO. Pada *scan rate* 10 mV/s - 125 mV/s terdapat dua puncak oksidasi yang bergeser menuju arah positif Gambar 3 (puncak 1 dan 2) serta dua puncak reduksi yang bergeser menuju arah negatif (puncak 3 dan 4). Hal ini menunjukkan bahwa terjadi proses transfer elektron pada elektroda kerja PANi sehingga terjadi perubahan puncak saat voltametri siklik. Pada *scan rate* 10 mV/s (kurva hitam), terdapat puncak oksidasi pada potensial +0,23 V dan +0,73 V, yang merupakan perubahan fasa dari fasa leukomeraldin (LB) ke fasa garam emeraldin (ES) dikarenakan adanya penyisipan anion, dan perubahan fasa ES menjadi pernigranilin (PB) karena proton yang terdelokalisasi (Putri, *et al.*, 2023). Dalam keadaan nilai potensial yang meningkat akan menyebabkan puncak (2) muncul kembali dengan endapan yang berwarna ungu (fasa pernigranilin). Puncak oksidasi polimer konduktif PANi akan mencapai titik muatan seimbang dengan doping anion yang memiliki struktur ikatan p-elektron yang terdelokalisasi (Aynaou, *et al.*, 2022). Ketika proses reduksi, terdapat dua puncak yang mengalami perubahan fasa PB akan kembali dalam keadaan ES pada + 0,4 V dan ES akan kembali ke fasa LB pada + 0,13 V karena anion yang terdeportasi Gambar 3 (puncak 3 dan 4). Namun, *scan rate* 25 mV/s memiliki

puncak katodik pada potensial yang bergeser lebih besar daripada *scan rate* lainnya. Hal ini disebabkan karena ketidakstabilan arus yang menunjukkan perubahan fasa simultan dari LB ke ES (puncak oksidasi pertama) yang terjadi tidak secara langsung ketika nilai potensial berubah. PANi memiliki tiga oksidasi yang berbeda yakni *leucomeraldine* (tereduksi penuh), *emeraldine base* (setengah teroksidasi) dan *pernigraniline* (teroksidasi penuh). Keadaan EB (Gambar 4) menunjukkan keadaan non-konduktif kemudian di doping dengan HCl. Setelah penambahan doping menghasilkan ikatan N=C yang berubah menjadi ikatan N-C *in quinoid units* yang menunjukkan fasa ES dalam keadaan konduktif.



Gambar 4. Struktur Kimia Polianilin Dalam Keadaan *Emeraldine Base* dan *Emeraldine Salt* (Sancaktar & Liu, 2003)

IV. PENUTUP

A. Simpulan

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis PANi secara elektropolimerisasi menggunakan metode elektrodposisi sehingga menghasilkan lapisan tipis PANi pada permukaan ITO dengan variasi *scan rate*, yang mana dilakukan uji untuk mengetahui potensial PANi sebagai material fungsional. Berdasarkan hasil uji dan pembahasan yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan bahwa *scan rate* yang bertambah dapat meningkatkan tinggi puncak oksidasi-reduksi. Pengujian siklik voltametri pada rentang potensial -0,4 V hingga +1,0 V, PANi menunjukkan proses polimerisasi yang ditandai munculnya 2 *peak oxidation-reduction*. Pada saat proses oksidasi, fasa leukomeroldin (LB) akan berubah menjadi fasa garam emeraldin (ES) dan kemudian akan menjadi fasa pernigranilin (PB). Kemudian, ketika proses reduksi, fasa (PB) akan kembali dalam keadaan (ES) dan berubah ke fasa leukomeroldin (LB).

DAFTAR PUSTAKA

- A. Korent, et al., 2020. Facile Fabrication Of An Ammonia-Gas Sensor Using Electrochemically Synthesised Polyaniline On Commercial Screen-Printed Three Electrode Systems. *Sensors*, Volume 21, no. 1, p. 169.
- Akbar, S. A., Ainun Mardhiah, Nurdin Saidi & Letifajri, 2017. Sintesis dan Karakterisasi Polianilin (PANi) dengan Variasi Doping Asam Kuat Menggunakan Metode Elektrodposisi. *Seminar Nasional II USM*, pp. 557-559.
- Andiani, A., Budi, E. & Sugihartono, 2019. Pembentukan Lapisan Komposit Ni-Tialn/Si3n4 Menggunakan Metode Elektrodposisi Dengan Variasi Temperatur. *In Prosiding Seminar Nasional Fisika (E-Journal)*, Volume 8, pp. SNF2019-PA.
- Aynaou, A. et al., 2022. Electropolymerization Investigation of Polyaniline Films on ITO Substrate. *Materials Today: Proceedings*, Volume 66, pp. 335-340.
- 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*, Volume 171, pp. 589-599.
- Budi, E., Ksatriotomo, B., Restu, A. & Sugihartono, I., 2015. Kompisisi dan Morfologi Permukaan Lapisan Komposit Ni-TiAlN Elektrodposisi. *Semirata 2015*, Volume 2(1).
- Febyana, A. & Putri, N., 2022. Pengaruh Variasi Tegangan Terhadap Morfologi dan Konduktivitas Listrik Nanofiber PANi/PVA. *Jurnal Sains dan Pendidikan Fisika (JSPF)*, Volume 18(2), pp. 227-237.
- 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.
- M. Zhang, et al., 2021. Electropolymerization Of Polyaniline As High-Performance Binder Free Electrodes For Flexible Supercapacitor. *Electrochim. Acta*, Volume 376, p. 138037.

- Putri, Annisa Suci & Setia Budi Maria Paristiowati, 2015. Sintesis dan Karakterisasi Polianilin sebagai Substrat dalam Elektrodeposisi Alloy Fe-Ni. *Universitas Negeri Jakarta : Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.*
- Putri, N. et al., 2023. Implications of the Electrodeposition Scan Rate on the Morphology of Polyaniline Layer and the Impedance of a QCM Sensor. *Trends Sci*, 20(3):6411.
- Prasya, I. & Putri, N., 2022. Sintesis dan Karakterisasi Komposit PANi/ZnO sebagai Sensor Gas Metanol. *Jurnal Fisika Unand (JFU)*, Volume 10(3), pp. 317-323.
- Sancaktar, E. & Liu, C., 2003. Use of Polymeric Emeraldine Salt for Conductive Adhesive Applications. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17(9):1265-1282.
- Xue, J., Wu, T., Dai, Y. & Xia, Y., 2019. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications [Review-article]. *Chemical Reviews*, 119(8).