



Elektropolimerisasi Anilin secara Potensiostatik dengan Penambahan Dopan

Yudhi Richard ^a, Didik Setiyo Widodo ^{a*}

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: widodo.ds@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
Aniline, Polyaniline,
Doping,
Electropolymerization,
Conductivity

Kata Kunci:
Anilin, Polianilin,
Doping,
Elektropolimerisasi,
Konduktivitas

Abstract

Research on the electropolymerization of aniline with potentiostatic method has been done. This study aims to obtain polyaniline polymer compounds with high conductivity through electropolymerization approach. Aniline was electrolysed using iron and carbon electrodes and added by H_2SO_4 to form precipitate. The aniline concentration used was 0.7 M with methanol as the solvent. The method used was potentiostatic in 100 mL solution at 5 V potential for 20 min. The product character of the electro polymerization result was analyzed using UV-Vis spectrophotometer and Fourier Transform-Infrared (FT-IR) spectroscopy. The results showed that the aniline electro polymerization by involving the doping process using H_2SO_4 produced a conductive polyaniline compound.

Abstrak

Penelitian tentang elektropolimerisasi anilin dengan metode potensiostatik telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh senyawa polimer polianilin dengan konduktivitas yang tinggi melalui pendekatan elektropolimerisasi. Anilin dielektrolisis menggunakan elektroda besi dan karbon dan ditambahkan H_2SO_4 hingga terbentuk endapan. Konsentrasi anilin yang digunakan adalah 0,7 M dengan metanol sebagai pelarut. Metode yang digunakan adalah potensiostatik dalam larutan 100 mL pada potensial 5 V selama 20 menit. Karakter produk dari hasil elektropolimerisasi yang terbentuk dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan FTIR. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa elektropolimerisasi anilin dengan melibatkan proses doping dengan menggunakan H_2SO_4 menghasilkan senyawa polianilin yang konduktif.

1. Pendahuluan

Polianilin (PANI) adalah salah satu senyawa polimer elektrokonduktif yang relatif mudah disintesis dibandingkan senyawa polimer elektrokonduktif lainnya. PANI yang dihasilkan dari proses elektropolimerisasi memiliki beberapa kelebihan, antara lain memiliki kestabilan dan konduktivitas yang tinggi walaupun dalam keadaan teroksidasi [1]. Senyawa ini disintesis dengan cara elektropolimerisasi (proses polimerisasi dengan pendekatan elektrokimia). Senyawa hasil elektropolimerisasi akan mengalami perubahan konduktivitas sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai alat, seperti membran redoks, biosensor,

sumber energi pada baterai, sebagai bahan penghambat korosi, dan alat peraga dalam bidang elektronik.

Konduktivitas polianilin dapat meningkat melalui proses *doping* dengan asam protonik. Keberadaan asam protonik mampu menyebabkan terjadinya transfer proton pada situs imina ($-N=$), sehingga dengan adanya transfer proton dapat meningkatkan konduktivitas polianilin yang dihasilkan. Proses doping dilakukan pada saat proses elektropolimerisasi anilin berlangsung pada substrat yang memiliki sifat konduktif atau semikonduktif. Elektropolimerisasi biasa digunakan sebagai teknik untuk mendapatkan membran berukuran mikro [2].

Penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Karami *dkk.* [1] menjelaskan tentang sintesis polianilin nanofiber dengan menggunakan metode galvanostatik (pengukuran pada arus tetap) dan Wibawanto dan Darminto [3] menjelaskan tentang elektropolimerisasi film polianilin dengan metode galvanostatik dan pengukuran laju pertumbuhan film polianilin tersebut. Modifikasi penelitian sebelumnya terletak pada metode, pelarut sampel dan elektroda yang digunakan. Metode yang digunakan adalah potensiostatik (pengukuran pada potensial tetap), pelarut sampel berupa metanol, elektroda yang digunakan adalah karbon dan besi. Kelemahan penelitian terdahulu yaitu terletak pada bahan-bahan yang digunakan yang sulit dicari dan relatif mahal sehingga perlu dilakukan pembaharuan dengan bahan yang mudah didapat dan dengan harga yang relatif murah. Dalam penelitian ini bahan yang digunakan mudah didapat dan harganya relatif murah. Penelitian lebih lanjut dalam upaya meningkatkan daya hantar material ini perlu dilakukan dengan meninjau pengaruh dopan dalam sintesis elektrolisis.

Wibawanto dan Darminto [3] menjelaskan bahwa peningkatan arus elektropolimerisasi akan meningkatkan oksidasi pembentukan cacat (proses doping) dan banyaknya kadar cacat rantai (dopan) sangat menentukan konduktivitas polianilin yang dihasilkan. *Doping* merupakan proses transfer proton ataupun zat pengoksidasi yang berperan dalam reaksi reduksi-oksidasi (redoks). Dopan H_2SO_4 berperan dalam transfer proton dan penyisipan anion sulfat pada polianilin bentuk *Emeraldine Salt (ES)*. PANI dalam bentuk garam emeraldin memiliki konduktivitas yang dapat ditingkatkan selama proses sintesis berlangsung dengan menggunakan dopan asam protonik. Protonasi pada polimer juga tergantung pada keadaan oksidasi dan pH larutan elektrolit [4]. Berdasarkan uraian diatas, penelitian sintesis PANI dengan doping H_2SO_4 perlu dilakukan sebagai alternatif lain dalam mendapatkan hasil sintesis PANI yang berkonduktivitas yang tinggi.

2. Metode Penelitian

Bahan

Anilin (*p.a Merck*), Asam Sulfat (H_2SO_4) (*p.a, Merck*), Akuades (H_2O), Aseton (teknis), Metanol (CH_3OH), Elektroda karbon dan besi.

Preparasi Elektroda

Pencucian elektroda karbon dari baterai baru dan potongan besi baru sebanyak 2 kali dengan akuades menggunakan gelas beker, serta dilakukan pengeringan dan pencucian dengan aseton.

Preparasi Larutan Campuran Anilin dalam Metanol

Pembuatan larutan campuran 0,7 M anilin dalam metanol dengan 3,42 ml anilin dicampurkan dengan metanol 93,14 ml. Campuran larutan ini akan digunakan sebagai larutan elektrolit.

Penentuan Nilai Absorbansi Anilin dan Polianilin

Panjang gelombang maksimum dapat ditentukan dengan mengukur absorbansi sampel larutan anilin dan

produk hasil sintesis (polianilin) pada panjang gelombang 200 nm sampai 800 nm

Penentuan Potensial Kerja

Larutan sampel di elektropolimerisasi dengan variasi listrik 0,5 – 7 volt dan dilakukan pencatatan arus selama 30 detik. Perlakuan yang sama dilakukan terhadap blanko, kemudian dari data dapat dibuat kurva potensial listrik melawan arus listrik (E vs I) untuk memperoleh daerah kerja elektrolisis.

Elektropolimerisasi Anilin Dengan Metode Potensiostatik

Pembuatan polianilin dengan potensial kerja yang spontan dalam larutan elektrolit anilin 0,7 M. Penambahan dopan H_2SO_4 per-tetes secara bertahap setiap detik selama proses elektrolisis berlangsung.

Metode Analisis

Larutan anilin baik sebelum dan sesudah elektropolimerisasi dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan pergeseran spektra dari anilin menjadi polianilin dan dianalisis lebih lanjut dengan menggunakan FTIR *Spectroscopy* untuk mengetahui gugus khas polianilin yang terdapat dalam sampel. Dari hasil karakterisasi yang diperoleh dari proses elektropolimerisasi dapat digunakan untuk memperoleh konduktivitas listriknya.

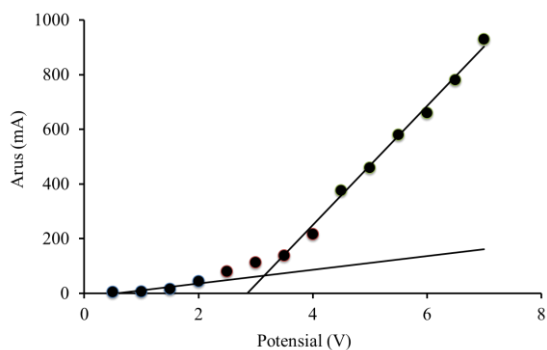
Pengukuran Konduktivitas Senyawa Hasil Sintesis

Polianilin hasil sintesis dibuat menjadi pelet lalu dimasukkan di dalam tabung silinder sepanjang 2 cm dengan jari-jari 0,2 cm dan diukur dengan menggunakan multimeter untuk mengetahui resistensi dan dapat dihitung konduktivitas listriknya sehingga dapat diketahui sifat dari hasil sintesis tersebut.

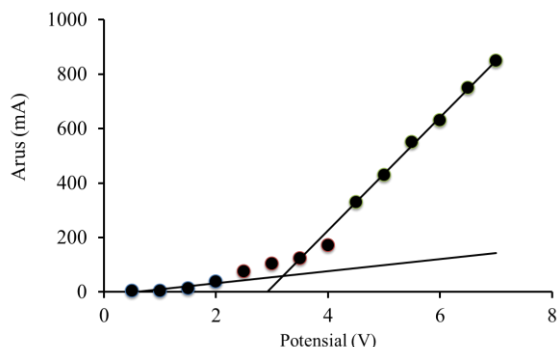
3. Hasil dan Pembahasan

Penentuan Potensial Kerja

Menurut Wang [5] pada teknik potensiostatik, potensial elektroda digunakan untuk menghasilkan reaksi transfer elektron kemudian diamati arus yang dihasilkan. Peranan dari potensial adalah sebagai parameter kontrol yang memberikan gaya terhadap suatu spesi kimia untuk melepas atau menerima elektron. Penentuan potensial kerja pada proses elektropolimerisasi dilakukan dengan melakukan variasi potensial selama proses elektropolimerisasi berlangsung. Elektrolisis dilakukan dengan menggunakan elektroda Fe dan C yang diikuti dengan penambahan H_2SO_4 sebagai dopan dan dilakukan pada potensial 0,5 – 7 volt dengan kenaikan 0,5 volt setiap 30 detik sambil dilakukan pengamatan arus.



Gambar 1. Grafik elektrolisis blanko



Gambar 2. Grafik elektrolisis sampel

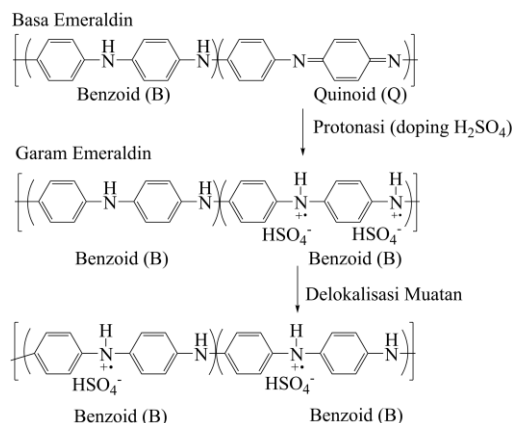
Kurva yang disajikan merupakan grafik elektrolisis blanko dan sampel. Grafik blanko digunakan sebagai batas atas dan grafik sampel digunakan sebagai batas bawah. Pada grafik tersebut menjelaskan bahwa besarnya potensial kerja yang digunakan saat proses elektropolimerisasi harus berada pada potensial dari hasil perhitungan yang dilakukan, sehingga sampel dapat terelektrolisis. Potensial kerja yang digunakan saat elektropolimerisasi yaitu 5 volt. Potensial kerja yang telah ditentukan menyatakan energi yang diperlukan untuk keberlangsungan proses transfer elektron.

Elektropolimerisasi Senyawa Anilin

Pada penelitian ini dikaji elektropolimerisasi anilin dengan menggunakan metode potensiostatik dengan penambahan dopan dan variasi arus untuk mengoptimalkan sintesis senyawa organik yaitu polianilin. Senyawa polianilin termasuk polimer konduktif karena konduktivitasnya cukup baik [6]. Xu *dkk.* [7] menjelaskan bahwa faktor-faktor yang mempengaruhi konduktivitas polianilin dalam elektropolimerisasi antara lain jenis dopan yang digunakan. Doping atau protonasi terjadi melalui reaksi antara polimer dengan asam protonik. Asam protonik bergugus fungsional secara umum dinyatakan dengan notasi $H^+(M^-R)$, dengan H^+ dan M^- adalah gugus asam fungsional yang dapat berupa asam sulfat, asam karboksilat, asam fosfat, dan R adalah suatu gugus organik. Asam sulfat berperan sebagai dopan dalam proses *doping* untuk memprotonasi asam protonik yang bereaksi dengan atom nitrogen yang berikatan imina pada cincin kuinoid dari gugus teroksidasi dalam basa emeraldin sehingga menghasilkan transisi menjadi bentuk cincin benzoid dalam garam emeraldin, peristiwa

ini dikenal dengan *bipolarone*. Proses protonasi ini menghasilkan cacat rantai pada garam emeraldin yang terbentuk akibat protonasi dalam proses doping pada rantai polimer. Cacat rantai ini berupa pasangan dikation (*bipolarone*) yang berperan sebagai pembawa muatan. Transisi cincin ini dapat merubah polianilin yang bersifat isolatif menjadi konduktif. Asam sulfat juga sangat berpengaruh untuk membantu pergerakan ion menjadi terarah yang meminimalkan terbentuknya hambatan dalam proses elektropolimerisasi.

Prosedur kerja pada proses elektropolimerisasi, anilin dilarutkan dalam metanol kemudian direaksikan dengan H_2SO_4 secara bertahap yang disertai dengan pengadukan. Asam sulfat berperan sebagai elektrolit pendukung dan dopan pada proses doping. Doping merupakan proses transfer proton yang mengubah cincin kuinoid menjadi benzoid sehingga menyebabkan polimer bersifat konduktif. Elektroda yang digunakan yaitu besi sebagai katoda dan karbon sebagai anoda yang dihubungkan dengan multimeter kemudian dicelupkan ke dalam larutan campuran. Elektrosintesis dilakukan pada larutan dengan pH 2,4 pada suhu kamar.



Gambar 3. Proses doping

Proses Doping dengan Asam Protonik

Polimer yang memiliki ikatan rantai terkonjugasi pada umumnya bersifat rigid sehingga sulit untuk disintesis. Demikian pula dengan polianilin yang diperoleh dari hasil sintesis kimia. Asam protonik bergugus fungsional secara umum dinyatakan dengan notasi $H^+(M^-R)$, dengan H^+ dan M^- adalah gugus asam fungsional yang dapat berupa asam sulfat, asam karboksilat, asam fosfat, dan R adalah suatu gugus organik. Proton asam mempunyai peran penting dalam mengubah sifat polimer menjadi sebuah material konduktif, yaitu dengan cara protonasi (donor proton) serta menyisipkan anion dopan ke dalam rantai polimer.

Berdasarkan tingkat oksidasinya, polianilin dapat disintesis dalam bentuk isolatifnya yaitu *leucomeraldine base* (LB) yang tereduksi penuh, *emeraldine base* (EB) yang teroksidasi setengah dan *pernigraniline base* (PB) yang teroksidasi penuh. Dari ketiga bentuk tersebut, *emeraldine base* (EB) yang paling stabil dibanding dengan LB dan PB. Bentuk EB dapat dibuat konduktif dengan proses doping asam protonik, dimana proton-proton ditambahkan ke situs $-N=$, sementara jumlah elektron

pada rantai tetap. Bentuk konduktif EB disebut dengan *emeraldine salt* (ES) melalui reaksi oksidasi dengan asam-asam protonik [8].

Pada saat protonasi, atom nitrogen imina mengalami perubahan di cincin kuinoid, terjadi secara cepat menghasilkan transisi dalam kuinoid menjadi benzoid, peristiwa ini dikenal dengan *bipolarone* (cacat rantai yang membentuk pasangan dikation sebagai pembawa muatan). Pembawaan muatan *bipolarone* memiliki energi tinggi dan terjadi dalam waktu yang singkat. Penyebaran kembali muatan menghasilkan sebuah *polarone* sebagai pembawa muatan yang lebih stabil.

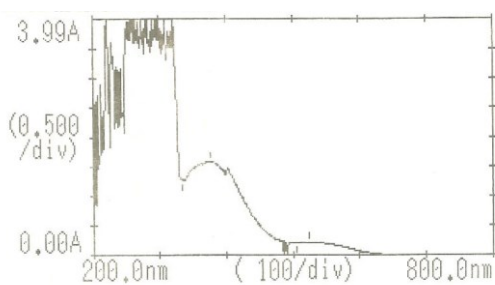
Penentuan Nilai Absorbansi Anilin dan Polianilin menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan untuk mencari nilai optimum pada peak dengan posisi melengkung paling tinggi sehingga apabila mengalami pergeseran, nilai absorbansinya tidak akan mengalami perubahan (mengalami nilai absorbansi yang sama) [9].

Analisis spektrofotometer UV-Vis bertujuan untuk mengetahui pergeseran spektra dari anilin menjadi polianilin. Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 200 nm–800 nm.

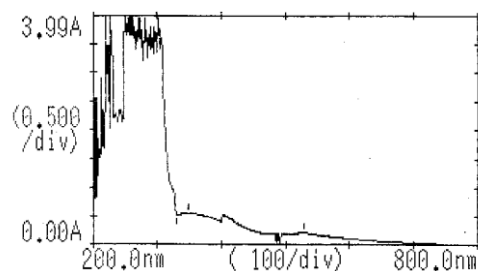
Tabel 1: Data nilai panjang gelombang Anilin dan Polianilin

No	Panjang Gelombang	
	Anilin	Polianilin
1	524	529
2	378	349



Gambar 4. Spektra Uv-Vis Anilin

Dari data spektra serapan yang diperoleh berdasarkan hasil analisis spektrum menggunakan spektrofotometer UV-Vis ditunjukkan pada gambar yaitu menunjukkan bahwa senyawa anilin menunjukkan puncak pada intensitas 378 nm dalam pelarut metanol. Senyawa anilin menunjukkan puncak pada 300 nm – 420 nm yang menandakan adanya gugus imina dan perpanjangan ikatan rangkap konjugasi pada panjang gelombang 312,5 nm [10].

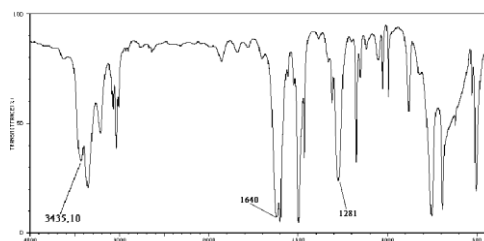


Gambar 5. Spektra Uv-Vis Polianilin produk hasil sintesis

Pada spektra UV-Vis polianilin hasil sintesis diatas menunjukkan bahwa senyawa polianilin menunjukkan puncak pada intensitas 349 nm dalam pelarut metanol. Spektrum serapan polianilin menunjukkan serapan pada sekitar 300 nm dan 600 nm. Namun setelah panjang gelombang 800 nm tidak terlihat, hal ini akibat keterbatasan alat yang tidak mampu merekam dengan baik pada panjang gelombang 800 nm [11].

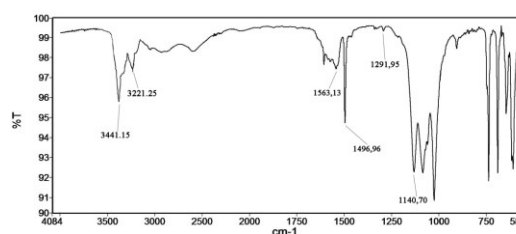
Analisis Anilin dan Polianilin dengan Menggunakan FTIR

Penggunaan spektrofotometer FTIR dilakukan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif dari suatu sampel. Spektrum infra merah berhubungan erat dengan ikatan kovalen dalam senyawa organik. Dengan membandingkan nilai bilangan gelombang yang muncul dalam spektrum dalam spektrum dengan data standar, maka dapat diketahui gugus-gugus fungsi apa saja yang terdapat dari sampel tersebut [12].



Gambar 6. Spektra FTIR senyawa Anilin

Dari spektra dapat diidentifikasi bahwa gugus anilin yaitu N-H *stretching* yang memiliki transmitansi pada bilangan panjang gelombang 3435,10 cm⁻¹, pada panjang gelombang 1619 cm⁻¹ terdapat gugus N-H *bending*, pada panjang gelombang 1640 cm⁻¹ terdapat gugus C=N anilin, pada panjang gelombang terdapat 1281 cm⁻¹ terdapat gugus C-N *stretching*, dan transmitansi yang terjadi pada pita di bawah 1000 cm⁻¹ merupakan karakteristik benzena monosubstitusi.



Gambar 7. Spektra FTIR senyawa produk hasil sintesis

Spektrum FTIR polianilin disajikan pada daerah 564 cm^{-1} sampai dengan 4064 cm^{-1} . Berdasarkan data FTIR tersebut dapat diidentifikasi munculnya transmitansi pada bilangan panjang gelombang 3441,15 cm^{-1} dan 3221,25 cm^{-1} mengindikasikan adanya N-H stretching yang merupakan gugus khas senyawa polianilin hasil sintesis. Transmitansi bilangan panjang gelombang 803,26 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C-H bending, 1140,70 cm^{-1} adalah gugus C-N bending, 1291,5 cm^{-1} merupakan gugus C-N stretching, 1496,96 cm^{-1} sebagai gugus C=C benzoid, dan pada bilangan panjang gelombang 1563,13 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C=C kuinoid. Transmitansi yang terjadi pada pita di bawah 1000 cm^{-1} merupakan karakteristik dari benzena monosubstitusi. Perbedaan dengan spektra FTIR polianilin hasil sintesis dengan anilin yaitu tidak terdapatnya gugus C=C kuinoid, C=C Benzoid, C-H Bending, dan C-N Bending pada anilin.

Pengukuran Konduktivitas Listrik

Polianilin merupakan salah satu polimer konduktif. Polianilin memiliki beberapa bentuk yakni EB, ES, dan LB. Masing-masing bentuk tersebut memiliki nilai konduktivitas yang berbeda. Bentuk yang paling umum adalah bentuk emeraldin yang memiliki konduktivitas pada tingkat semi konduktor (100 Scm^{-1}) lebih tinggi dari polimer umum ($<10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$) tetapi lebih rendah dari logam (10^4 Scm^{-1}) [8]. Konduktivitas produk hasil sintesis (polianilin) yaitu 35,38 S/cm. Nilai konduktivitas ini menjelaskan bahwa produk hasil sintesis telah menjadi polimer yang bersifat semi konduktif.

4. Kesimpulan

Elektropolimerisasi anilin melalui proses doping menggunakan H_2SO_4 diperoleh senyawa polianilin. Konduktivitas produk hasil sintesis (polianilin) yaitu 35,38 Scm^{-1} dengan resistensi sebesar 0,45 Ω .

5. Daftar Pustaka

- [1] Hassan Karami, Mohammad Ghale Asadi, Masoomah Mansoori, Pulse electropolymerization and the characterization of polyaniline nanofibers, *Electrochimica Acta*, 61, (2012) 154-164 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.097>
- [2] Hongying Hou, Florence Vacandio, Maria Luisa Di Vona, Philippe Knauth, Sulfonated polyphenyl ether by electropolymerization, *Electrochimica Acta*, 81, (2012) 58-63 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.082>
- [3] Rakhmat Hidayat Wibawanto, Darminto Darminto, Elektropolimerisasi Film Polianilin dengan Metode Galvanostatik dan Pengukuran Laju Pertumbuhannya, *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, 8, 1, (2012) 120104-120105 <http://dx.doi.org/10.12962/j24604682.v8i1.859>
- [4] Alan G MacDiarmid, "Synthetic metals": a novel role for organic polymers (Nobel lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 14, (2001) 2581-2590 [http://dx.doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00051-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00051-7)
- [5] Joseph Wang, Analytical electrochemistry, John Wiley & Sons, 2006.

- [6] Gang Liu, Michael S Freund, New approach for the controlled cross-linking of polyaniline: synthesis and characterization, *Macromolecules*, 30, 19, (1997) 5660-5665 <http://dx.doi.org/10.1021/ma970469n>
- [7] Ji-Chuan Xu, Wei-Min Liu, Hu-Lin Li, Titanium dioxide doped polyaniline, *Materials Science and Engineering: C*, 25, 4, (2005) 444-447 <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2004.11.003>
- [8] PD Gaikwad, DJ Shirale, VK Gade, PA Savale, HJ Kharat, KP Kakde, SS Hussaini, NR Dhumane, MD Shirsat, Synthesis of H_2SO_4 doped polyaniline film by potentiometric method, *Bulletin of Materials Science*, 29, 2, (2006) 169 <http://dx.doi.org/10.1007/BF02704611>
- [9] Hardjono Sastrohamidjojo, Spektroskopi, *Yogyakarta: Liberty*, (1991)
- [10] AJ Hartomo, AV Purba, Penyidikan Spektrometri Senyawa Organik, in, Edisi Keempat. Erlangga. Jakarta. Terjemahan: Spectrometric Identification of Organic Compound. Silverstein, RM, GC Bassler., and TC Morrill, 1981.
- [11] Diah Hari Kusumawati, Woro Setyarsih, Nugrahany Primary Putri, Studi Pengaruh Arus Polimerisasi terhadap Konduktivitas Listrik Polianilin yang Disintesis dengan Metode Galvanostatik, *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, 4, 1, (2008)
- [12] Arup Choudhury, Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138, 1, (2009) 318-325 <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.019>