

Studi Spektroskopi Raman Elektroda Polianilina Pada Baterai Rechargeable Polianilina/Zn

Said Ali Akbar*, Sudirman, Achmad Rochliadi dan Veinardi Suendo

Abstrak

Penelitian yang dilakukan pada polianilina (PANI) sebagai katoda pada baterai sekunder (rechargeable) PANI/Zn telah banyak dilakukan. Hal ini disebabkan oleh kemudahan dalam preparasi, harga material yang murah, memiliki beberapa tingkat oksidasi, reaksi redoks yang reversible, serta kemudahan dalam fabrikasi. Meskipun demikian, sejauh ini belum ditemukan kajian mengenai struktur kimia dari elektroda PANI sebelum dan sesudah penggunaan dalam baterai. Pada studi ini, disintesis PANI dengan metoda elektropolimerisasi pada permukaan graphite sheet (GS). Kinerja dari baterai PANI/Zn diuji melalui proses pengisian-pengosongan selama 60 siklus dengan menggunakan arus tetap sebesar 10 mA. Konfigurasi sistem baterai yang dibuat terdiri dari $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(\text{elektrolit})||\text{PANI-Cl}|/\text{GS}$. Open Circuit Voltage (V_{oc}) pada kondisi ini adalah $\pm 1,3$ V. Berdasarkan hasil pengisian-pengosongan, baterai PANI/Zn menunjukkan kapasitas spesifik sebesar $59,49 \text{ mAh g}^{-1}$ pada siklus pertama, dan $55,4 \text{ mAh g}^{-1}$ pada siklus ke 60, dimana kehilangan kapasitas hingga siklus ke 60 adalah 6,77%. Hasil analisis Raman pada elektroda PANI sebelum dan sesudah digunakan dalam baterai, menunjukkan kenaikan intensitas pada pergeseran Raman 1495 cm^{-1} . Nilai pergeseran ini merupakan mode stretching dari ikatan C=N. Puncak baru juga muncul pada pergeseran Raman 1212 cm^{-1} dan 1166 cm^{-1} yang merupakan vibrasi dari N=Q=N dan C-H pada cincin benzenoid. Hal ini mengindikasikan terbentuknya basa emeraldin yang disebabkan konsumsi proton oleh logam Zn selama proses pengisian. Regenerasi elektroda PANI menggunakan HCl, menunjukkan penurunan intensitas puncak hamburan Raman pada pergeseran 1495 cm^{-1} . Hal ini membuktikan bahwa konsumsi proton terjadi pada proses pengisian, sehingga terjadi penurunan intensitas puncak pada pergeseran Raman 1495 cm^{-1} setelah regenerasi.

Kata-kata kunci: PANI, elektropolimerisasi, spektroskopi Raman, baterai rechargeable, kapasitas spesifik

Pendahuluan

Studi tentang aplikasi polimer konduktif seperti polianilina (PANI) telah luas dikembangkan pada perangkat elektronik seperti baterai [1,4,7]. PANI banyak digunakan sebagai elektroda katalitik maupun komposit pada suatu material elektroda [8]. Namun, PANI juga dapat dijadikan sebagai elektroda utama. Hal ini karena PANI memiliki sifat multilevel oksidasi dan redoks reversible [3,4,7].

Baterai PANI/Zn merupakan jenis baterai rechargeable berbasis PANI sebagai katoda [1,7]. Baterai ini memiliki kinerja yang mirip dengan baterai Ni-MH, sehingga menjadi inovasi terbaru sebagai sumber penyimpan energi yang dapat bersaing dengan baterai Ni-MH. Namun, baterai PANI/Zn mengalami kehilangan kapasitas pada saat beberapa kali proses pengisian pengosongan (irreversible redox) [1,4,7]. Hal tersebut membuat menurunnya kinerja baterai. Oleh karena itu, pada studi ini dilakukan kajian tentang struktur ikatan pada elektroda PANI sebelum dan sesudah digunakan sebagai baterai.

Teori

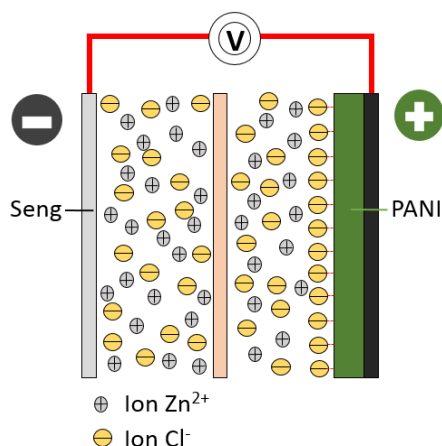
PANI dapat disintesis dalam beberapa bentuk isolatifnya yaitu Pernigranilin Base (PNB) yang teroksidasi penuh, Emeraldine Base (EB) yang teroksidasi setengah, dan Leucomeraldine Base (LEB) yang tereduksi penuh [2]. Dari tiga bentuk ini, EB yang paling stabil dan luas diteliti karena konduktivitasnya dapat diatur dari $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ hingga 100 S.cm^{-1} melalui proses doping dengan asam, sedangkan bentuk LEB dan PNB tidak dapat dibuat konduktif. Bentuk konduktif dari EB disebut Emeraldine Salt (ES) [3].

Pada studi ini, PANI disintesis menggunakan metoda elektropolimerisasi pada permukaan GS dengan luas daerah deposisi 4 cm^2 . Sebanyak 1,86 g anilina dilarutkan ke dalam larutan HCl 1 M. Selanjutnya, larutan tersebut dimasukkan kedalam sel dengan 3 elektroda yaitu, logam Pt sebagai elektroda lawan, GS sebagai elektroda kerja, dan Ag/AgCl (dalam larutan KCl jenuh) sebagai elektroda pembanding. Proses polimerisasi dilakukan pada tegangan konstan sebesar 0,7 V [4,7] menggunakan Gamry Reference 3000 selama 30 menit. Produk yang dihasilkan dibilas dengan aquades dan HCl, lalu

dikeringkan pada suhu 35 °C. diperoleh massa PANI sebanyak ± 60 mg.

PANI hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektroskopi FT-IR, PANI di *press* bersama KBr hingga terbentuk pelet PANI didalam matriks KBr, kemudian dianalisis menggunakan FTIR Bruker Alpha, dengan rentang bilangan gelombang 4000 – 550 cm^{-1} dan jumlah pemindaian sebanyak 16 kali. PANI juga dikarakterisasi serapan UV-Vis menggunakan Thermo Scientific Evolution 220 Series UV-Visible Spectrophotometer, dengan rentang panjang gelombang 300 – 1100 nm dalam pelarut Dimetil asetamida (DMAC).

Proses pengisian-pengosongan dilakukan untuk pengujian kinerja baterai. Konfigurasi sistem baterai terdiri dari $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(\text{elektrolit})||\text{PANI-Cl}|\text{GS}$. Dalam hal ini, PANI sebagai katoda dan logam seng sebagai anoda. Kertas saring digunakan sebagai separator yang diinjeksikan elektrolit ZnCl_2 . Surfaktan Triton X-100 juga ditambahkan kedalam elektrolit untuk mencegah terbentuknya *dendrite* pada seng [4]. Proses ini menggunakan arus tetap sebesar 10 mA selama 60 siklus. *Cut off* pada proses pengisian adalah 1,6 V, sedangkan proses pengosongan adalah 0,7 V. Prekondisi dilakukan pada awal siklus dengan *cut off* pengisian 1,65 V, dan pengosongan 0,1 V. Prekondisi ini bertujuan untuk memaksimalkan reaksi yang terjadi pada elektroda PANI.

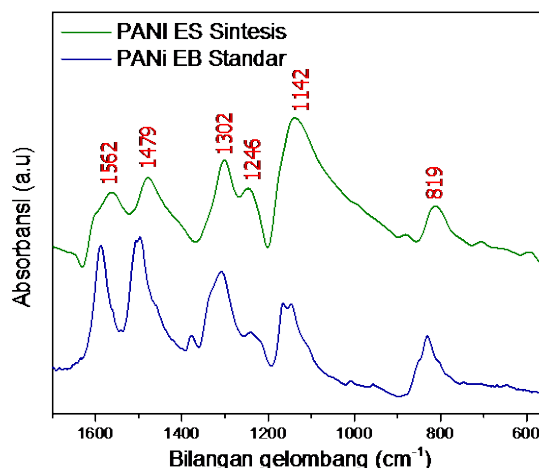


Gambar 1. Fabrikasi dari baterai $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(\text{elektrolit})||\text{PANI-Cl}|\text{GS}$.

Studi spektroskopi Raman dilakukan pada PANI sebelum dan sesudah digunakan sebagai elektroda baterai. Sampel diukur dengan spektrometer Raman Bruker Senterra dan difokuskan sehingga sinar tepat menyinari sampel. Kondisi pengukuran menggunakan laser dengan panjang gelombang 488 nm (biru), dengan daya 4 mW, MPlan 20x (*short focal*) dan resolusi tinggi (*grating* 1200 grooves/cm) dan waktu pengukuran selama 10 detik sebanyak 4x.

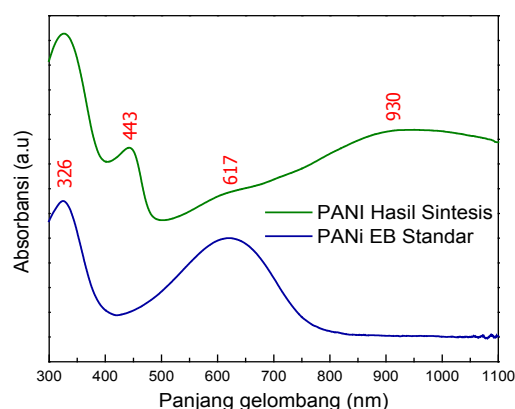
Hasil dan diskusi

Hasil pengukuran FT-IR dari PANI hasil sintesis ditampilkan pada Gambar 2. Pada bilangan gelombang 1562 cm^{-1} dan 1479 cm^{-1} mengindikasikan mode vibrasi dari ulur C=C pada cincin kuinonoid dan ulur C=C pada cincin benzenoid [3]. Intensitas puncak pada 1479 cm^{-1} , terlihat sedikit lebih tinggi dibandingkan pada 1560 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan polianilina hasil sintesis memiliki jumlah cincin benzenoid yang lebih banyak dibandingkan cincin kuinoid.



Gambar 2. Spektrum FT-IR dari PANI hasil sintesis.

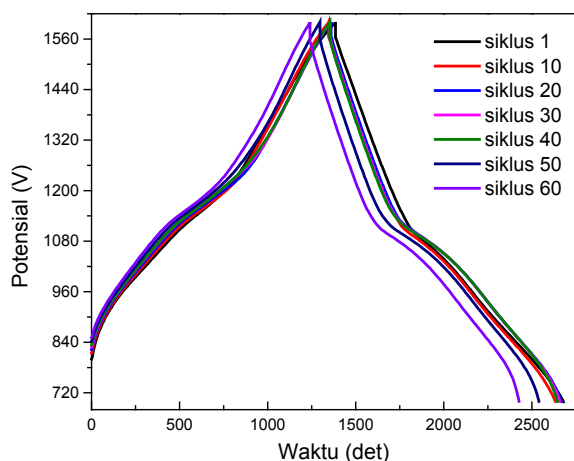
Selanjutnya, Serapan pada daerah 1302 cm^{-1} dan 1246 cm^{-1} merupakan Ulur C–N dan Ulur (C–N⁺) pada kisi polaron. Daerah 1140 cm^{-1} merupakan puncak dari Regang Q=NH⁺–B atau Q–NH⁺–B [6], pada daerah tersebut intensitas PANI hasil sintesis lebih tinggi dibandingkan PANI EB. Hal ini menunjukkan bahwa PANI hasil sintesis merupakan ES.



Gambar 3. Serapan UV-Vis dari PANI hasil sintesis dalam dalam pelarut DMAC.

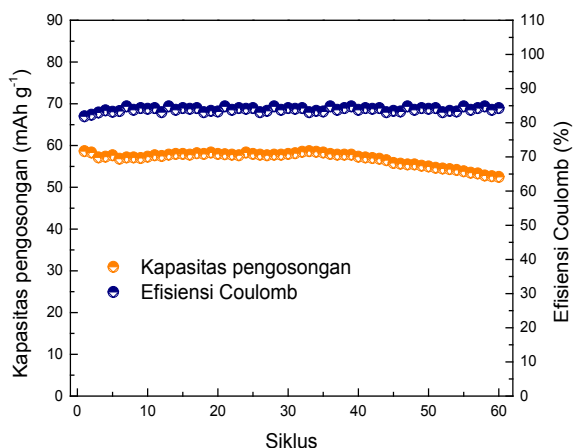
Hasil pengukuran serapan UV-Vis ditunjukkan pada Gambar 3. Terdapat 4 transisi elektronik pada PANI hasil sintesis, sedangkan PANI EB standar hanya ada 2 tipe transisi. Pada panjang gelombang 326 nm dan 443 nm

merupakan transisi elektronik dari $\pi_b - \pi_b^*$ dan $polaron - \pi_q^*$. Sementara itu, serapan pada panjang gelombang 617 nm dan 930 nm merupakan transisi dari $\pi_b - \pi_b^*$ dan $\pi_b - polaron$ [3,6]. Oleh karena itu, PANI hasil sintesis berada pada keadaan ES [6].



Gambar 4. Proses pengisian-pengosongan dari baterai PANI/Zn.

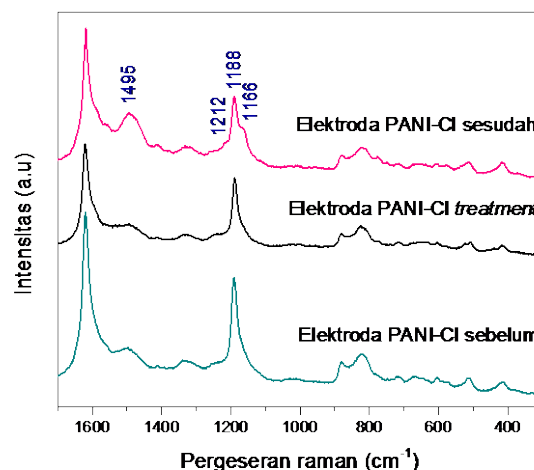
Kinerja baterai PANI/Zn ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5. *Open Circuit Voltage* (V_{oc}) pada kondisi ini adalah $\pm 1,3$ V. Berdasarkan hasil pengisian-pengosongan, baterai PANI/Zn menunjukkan kapasitas spesifik sebesar $59,49 \text{ mAh g}^{-1}$ pada siklus pertama, dan $55,4 \text{ mAh g}^{-1}$ pada siklus ke 60, dimana kehilangan kapasitas hingga siklus ke 60 adalah 6,77%.



Gambar 5. Kapasitas baterai dan efisiensi Coulomb pada setiap siklus pengisian-pengosongan yang berlangsung.

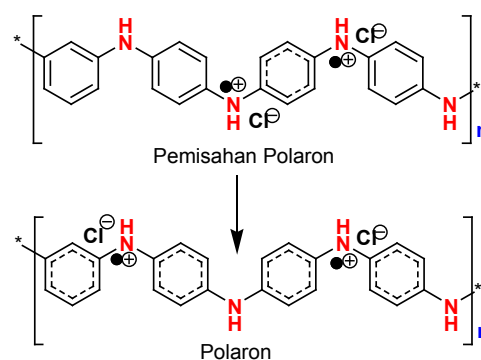
Namun, pada siklus ke 35 terjadi kenaikan kapasitas sebesar 1,26% dibandingkan siklus pertama. Lalu pada siklus ke 3 dan 43 menunjukkan kapasitas yang mirip. Dari hasil tersebut, kinerja baterai PANI/Zn secara signifikan tidak hanya dipengaruhi oleh proses siklus. Akan tetapi, kinetika redoks dari Zn lebih

cepat dibandingkan degradasi elektrokimia dari PANI [4].



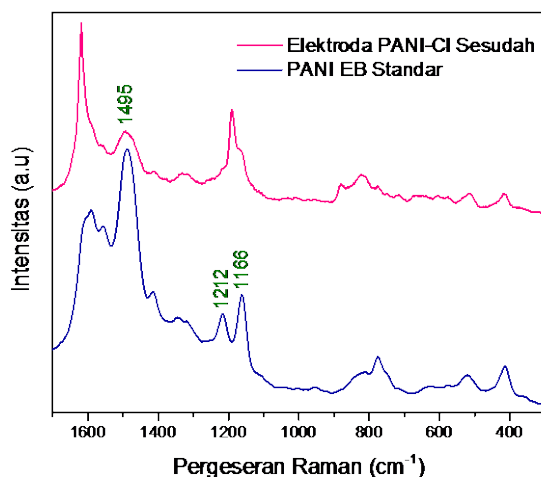
Gambar 6. Spektrum Raman dari elektroda PANI-Cl.

Pada Gambar 6, puncak pergeseran Raman di daerah 1495 cm^{-1} khas dari vibrasi ikatan $\text{C}=\text{N}$ [2,6]. Puncak tersebut meningkat pada saat baterai telah digunakan. Hal ini menunjukkan karakter basa emeraldin pada elektroda PANI setelah digunakan dalam baterai. Terbentuknya basa emeraldin dapat terjadi karena garam emeraldin kehilangan protonasi. Selain itu di daerah 1188 cm^{-1} terlihat hampir terjadi pemisahan puncak, daerah tersebut merupakan vibrasi ulur $\text{C}-\text{H}$ benzenoid [2,6].



Gambar 7. Mekanisme yang terjadi pada saat basa emeraldin terprotonasi.

Selanjutnya, regenerasi HCl pada elektroda PANI menunjukkan terjadi penurunan kembali intensitas pergeseran Raman pada daerah tersebut. Hal ini membuktikan benar terjadinya peristiwa kehilangan protonasi pada saat baterai PANI digunakan.



Gambar 8. Perbandingan spektrum Raman PANI setelah digunakan sebagai baterai dengan PANI EB standar.

Gambar 8 menunjukkan perbandingan yang kontras antara PANI setelah digunakan dalam baterai dengan PANI EB standar, dimana meningkatnya intensitas puncak pada 1495 cm^{-1} dan pemisahan puncak pada daerah 1188 cm^{-1} terlihat sangat jelas. Puncak pada pergeseran Raman 1212 cm^{-1} dan 1166 cm^{-1} merupakan vibrasi dari $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ dan $\text{C}-\text{H}$ pada cincin benzenoid. Kehilangan protonasi pada PANI tersebut, dimungkinkan terjadi saat dilakukan proses pengisian. Dalam hal ini, pada proses pengisian terjadi oksidasi leukoemeraldin menjadi emeraldin.

Sementara itu, pada proses pengisian, elektroda PANI terpolarisasi positif sehingga dimungkinkan protonasi akan mudah untuk lepas. Lepasnya protonasi tersebut dikonsumsi oleh logam Zn, sehingga PANI akan kekurangan proton. Pada saat regenerasi kembali, intensitas pada puncak pada pergeseran 1495 cm^{-1} menurun, hal ini mengindikasikan vibrasi dari ikatan $\text{C}=\text{N}$ tidak begitu terlihat karena proses terstabilkan resonansi dari polaron (Gambar 7).

Kesimpulan

Hasil analisis Raman pada elektroda PANI-Cl sebelum dan sesudah digunakan dalam baterai, menunjukkan kenaikan intensitas puncak pada pergeseran Raman 1495 cm^{-1} . Nilai pergeseran ini merupakan mode *stretching* dari ikatan $\text{C}=\text{N}$. Puncak baru juga muncul pada pergeseran Raman 1212 cm^{-1} dan 1166 cm^{-1} yang merupakan vibrasi dari $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ dan $\text{C}-\text{H}$ pada cincin benzenoid. Hal ini mengindikasikan terbentuknya basa emeraldin yang disebabkan konsumsi proton oleh logam Zn selama proses pengisian. Hal ini dibuktikan oleh menurunnya intensitas puncak pada pergeseran tersebut melalui regenerasi kembali elektroda PANI menggunakan HCl.

Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas Program Riset dan Inovasi ITB 2014 dan Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPPDN) DIKTI 2013 atas dukungan finansialnya pada penelitian ini.

Referensi

- [1] Baochen, W., Gi, L., Changzhi, L., Fosong, W. (1988): Large-scale polyaniline batteries, *Journal of Power Sources*, **24**, 115 – 120.
- [2] Ciric-Marjanovic, G., Trchova, M., Stejskal, J. (2008): The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 1375–1387.
- [3] Dmitrieva, E., Dunsch, L. (2011): How linier is "linier" polyaniline?, *The Journal of Physical Chemistry B*, **115**, 6401 – 6411.
- [4] Ghanbari, K., Mousavi, M. F., Shamsipur, M. (2006): Preparation of polyaniline nanofibers and their use as a cathode of aqueous rechargeable batteries, *Electrochimica Acta*, **52**, 1514 – 1522.
- [5] Guerfi, A., Trottier, J., Boyano, I., Meatza, I. D., Blazquez, J. A., Brewer, S., Vijh, A., Zaghbi, K. (2009): High cycling stability of zinc-anode/conducting polymer rechargeable battery with non-aqueous electrolyte, *Journal of Power Sources*, **248**, 1099 – 1104.
- [6] Hatchett, D. W., Josowicz, M., Janata, J. (1999): Acid doping of polyaniline: spectroscopic and electrochemical studies, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 10992 – 10998.
- [7] Karami, H., Mousavi, M. F., Shamsipur, M. (2003): A new design for dry polyaniline rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, **117**, 255 – 259.
- [8] Bejbouji, H., Vignau, L., Miane, J. L., Dang, M. T., Oualim, E. M., Harmouchi, M., Mouhsen, A. (2010): Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**, 176 – 181.

Said Ali Akbar* dan Sudirman
Mahasiswa Magister FMIPA Kimia
Institut Teknologi Bandung
Saidaliakbar1991@gmail.com

Veinardi Suendo
Staf Pengajar FMIPA Kimia
Institut Teknologi Bandung
vsuendo@chem.itb.ac.id

Achmad Rochliadi
Staf Pengajar FMIPA Kimia
Institut Teknologi Bandung
achmad@itb.ac.id

*Corresponding author