

Sintesis Komposit Nano PANi/Fe₃O₄ Konduktif berbasis Pasir Alam

Abd. Basith¹, Nikmatin Sholichah¹, Vira Rahayu¹, Ardimas¹, Ulfa Mahfudli Fadhli¹

¹Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Billfath, Indonesia.

E-mail: basith@billfath.ac.id

ARTICLE INFO

Article History :

Received : 18-03-2021

Revised : 21-05-2021

Accepted : 22-05-2021

Keywords :

Polyaniline; Fe₃O₄; Iron sand; Conductivity; nano composite

How To Cite :

Basith, A., Sholichah, N., Rahayu, V., Ardimas, Fadhli, U.M. (2021). Sintesis Komposit Nano PANi/Fe₃O₄ Konduktif Berbasis Pasir Alam. Indonesian Physical Review, 4(2), 58-66

DOI :

<https://doi.org/10.29303/ipr.v4i2.94>

ABSTRACT

Polyaniline is a polymer material that has unique physical and even chemical properties, especially in its electrical properties. PANi synthesis can be carried out by chemical and electrochemical oxide reaction methods. The purposes of this study are to synthesize PANi and PANi / Fe₃O₄ composites by chemical oxide reactions and measure their conductivity. This research begins with the synthesis of iron oxide (Fe₃O₄) from natural iron sand and then followed by the synthesis of PANi / Fe₃O₄ composites using coprecipitation method. The Fe₃O₄ crystal phase was determined by using XRD, while the vibrational mode and morphology of the PANi / Fe₃O₄ nanocomposite was observed using FTIR and SEM. The conductivity properties were measured using a LCR meter. Furthermore, the conductivity properties were measured using a LCR meter and the result reveals a greater conductivity value as increasing the concentration of Fe₃O₄, the highest conductivity value of 3.1 mS/cm is known by the sample with an iron oxide concentration of 1 %. While the samples with a concentration of 0.5 % of iron oxide has conductivity values of 2.8 mS/cm and pure PANi of 2.1 mS/cm. Due to its properties such to inert to the environment and having conductive properties, the obtained PANi / Fe₃O₄ composite can be employed as a super capacitor electrode.

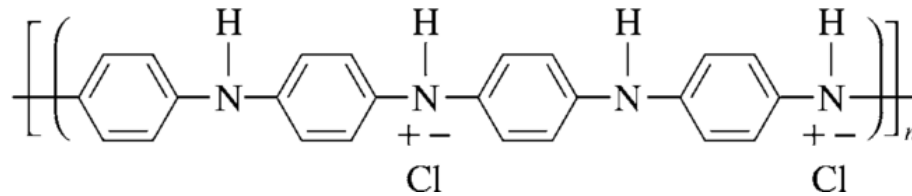
Copyright © 2021 IPR. All rights reserved.

Pendahuluan

Polimer merupakan bahan yang atomnya berikatan secara kovalen, sehingga secara umum hampir semua polimer bersifat isolator dengan konduktivitas berkisar antara 10⁻¹¹ S/cm. Polimer dapat bersifat menjadi konduktor jika diberi tambahan bahan pengotor (komposit). Sifat konduktif pada polimer ini berasal dari *filler* (fase kedua) yang bersifat konduktif yang ditambahkan pada polimer. Bahan polimer yang bersifat seperti di atas merupakan polimer konduktif ekstrinsik, sedangkan polimer konduktif intrinsik merupakan polimer yang bersifat konduktif setelah didoping dengan asam kuat. Sebagai contoh, bahan polimer poliasetilen, polipirrol, dan polianilin [1-2].

Polianilin (PANi), yang dikenal anilin hitam adalah salah satu polimer yang umum dalam pembuatan polimer konduktif. Sintesis PANi dapat menggunakan dua cara yaitu sintesis

kimiawi ataupun elektrokimia [3] pada sintesis kimiawi yang berperan sebagai pemicu proses polimerisasi adalah unsur tambahan (radikal bebas) dalam penelitian ini menggunakan amonium peroksidisulfat (APS) sedangkan pada sintesis elektrokimia adalah energi listrik. Sampai saat ini banyak polimer konduktif yang telah disintesis, akan tetapi dari semua polimer konduktif, PANi memiliki beberapa keunggulan, selain kemudahan dalam hal proses sintesis dan harganya murah juga mempunyai stabilitas kimia dan fisika yang sangat baik [4-5].



Gambar 1 . Struktur kimia basa emeraldine hidroklorid

Bahan polimer konduktif intrinsik khususnya Polianilin (PANi) memiliki sifat kelistrikan yang unik, karena dapat bersifat sebagai isolator atau konduktor dimana nilai konduktivitasnya berkisar antara 10^{-9} sampai 10^{-2} S/cm. PANi merupakan polimer yang tersusun dari monomer anilin ($C_6H_5NH_2$). Dalam keadaan yang stabil, PANi memiliki tiga fasa yaitu : leucoemeraldine $(C_6H_4NH)_n$, emeraldine $((C_6H_4NH)_2(C_6H_4NH)_2)_n$ dan (per)nigraniline $(C_6H_4N)_n$ [6-7]. Pengelompokan tiga fasa PANi tersebut berdasarkan tingkat oksidasi PANi dengan garam emeraldin memiliki tingkat oksidasi 0, leucoemeraldine 0,5 atau setengah sedangkan pernigraniline memiliki tingkat oksidasi 1 atau utuh. PANi konduktif terjadi saat PANi didoping dengan HCl yang menyebabkan basa emeraldin terdoping oleh H^+ dan basa leucoemeraldine terdoping oleh Cl^- sehingga keduanya menjadi basa emeraldine hidroklorid (gambar 1) [13].

PANi murni dapat digunakan sebagai elektroda pada baterai dengan memperoleh hasil penyimpanan sebesar 2,1 volt dan arus maksimal 80 mA [3]. Pada bahan komposit PANi telah banyak dikaji terutama dalam sifat kelistrikannya, komposit PANi/karbon berhasil disintesis dengan metode kimia dapat dimanfaatkan sebagai elektroda kapasitor yang menghasilkan nilai kapasitansi sebesar 10,52 μF dan memiliki sifat konduktivitas sebesar 0,57 S/cm [4]. Komposit PANi/karbon konduktif juga berhasil disintesis dengan metode elektrokimia memiliki nilai konduktivitas 14,52 S/cm [10].

Pada penelitian [11] PANi murni dan Komposit PANi/ rGo serta komposit PANi/ Fe_3O_4 /rGo disintesis menggunakan metode kimia memiliki hambatan listrik berturut-turut 1,85 Ω , 0,82 Ω dan 0,69 Ω . Sedangkan pada penelitian [12] PANi murni , α - Fe_2O_3 dan komposit PANi/ α - Fe_2O_3 memiliki hambatan listrik berturut-turut 2,0 Ω , 2,1 Ω dan 0,8 Ω .

Dengan mempertimbangkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis komposit PANi/ Fe_3O_4 menggunakan metode kimia dengan bahan *filler*, partikel nano Fe_3O_4 yang berasal dari pasir alam yang sebelumnya kita preparasi terlebih dahulu menggunakan metode kopresipitasi, dengan menekankan tinjauan pada fasa dan sifat kelistrikannya.

Metode

Pembuatan PANi/ Fe_3O_4 konduktif menggunakan dengan metode polimerisasi kimia, dengan inisiator menggunakan larutan amonium peroksidisulfat. Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah anilin (Merck 99,9%), asam klorida (Smart, 38%), amonium peroksidisulfat (APS) (Merck 98%), amonium hidroksida (Smart 29%), aseton (Merck p.a), aquades dan pasir besi alam.

2.1 Sintesis nano Fe_3O_4

Sintesis nano Fe_3O_4 menggunakan metode kopresipitasi dengan cara mensortir pasir besi dari pasir alam dengan menggunakan magnet hingga berkali-kali. Pasir besi sebanyak 20 gram dilarutkan dengan asam klorida 19 ml diaduk selama 3 jam, kemudian dititrasi menggunakan amonium hidroksida 36 ml hingga terjadi endapan besi pada larutan, semua proses dilakukan pada suhu ruang. Hasil endapan besi dibilas hingga bersih menggunakan aseton dan aquades hingga bersih kemudian dipanaskan pada temperatur 100 °C selama 6 jam.

2.2 Polimerisasi PANi

Polimerisasi PANi menggunakan metode kimia dengan cara 7,36 gram APS dilarutkan dengan aquades 100 ml diaduk sampai bening kemudian 4,56 gram anilin dilarutkan dengan asam klorida 0,5 M sebanyak 100 ml diaduk selama 30 menit. Hasil dari larutan anilin dengan asam klorida ditetesi sedikit demi sedikit dengan larutan APS sambil diaduk selama 3 jam. Semua proses polimerisasi dilakukan pada temperatur 0 °C, keadaan ini dilakukan dengan cara meletakkan gelas reaksi pada wadah berisi air es. Hasil endapan kemudian dipanaskan pada temperatur 80 °C selama 12 jam.



Gambar 2. Pasta PANi/ Fe_3O_4



Gambar 3. Serbuk nano PANi/ Fe_3O_4

2.3 Polimerisasi PANi/ Fe_3O_4

Secara umum polimerisasi komposit nano PANi/ Fe_3O_4 metodenya sama dengan polimerisasi PANi, hanya pada pembuatan larutan anilin dengan asam klorida juga ditambahkan Fe_3O_4 dengan massa berturut-turut 1 dan 0,5 %. Hasil Polimerisasi PANi/

Fe₃O₄ berbentuk pasta seperti gambar 2 dan setelah dikeringkan berbentuk serbuk seperti gambar 3.

2.4 Pembentukan pelet dan sifat kelistrikan

Hasil polimerisasi PANi/ Fe₃O₄ yang berbentuk serbuk sebagian kita bentuk menjadi pelet dengan menekan menggunakan tangan (manual) hingga terbentuk pelet berdimesi tebal 1 cm dan diameter 2,5 cm.

2.5 Pengukuran konduktivitas listrik

Sifat konduktivitas listrik didapatkan dengan mengukur nilai hambatan dan bentuk geometrinya kemudian dianalisis menggunakan persamaan (2.1)

$$\sigma = l/RA \quad (2.1)$$

σ = konduktivitas listrik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) atau S/cm

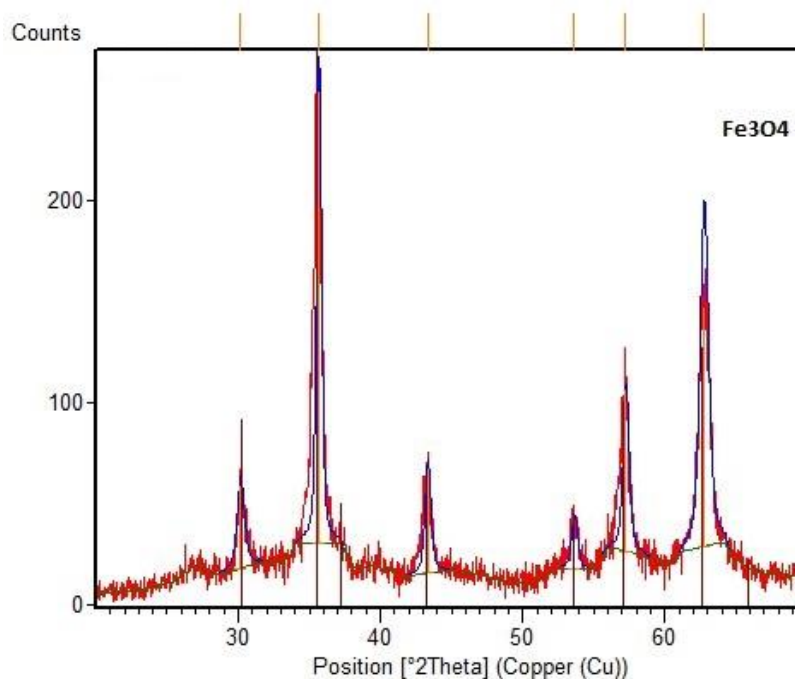
R = Hambatan listrik (Ω)

l = Panjang (cm)

A = Luas penampang (cm²)

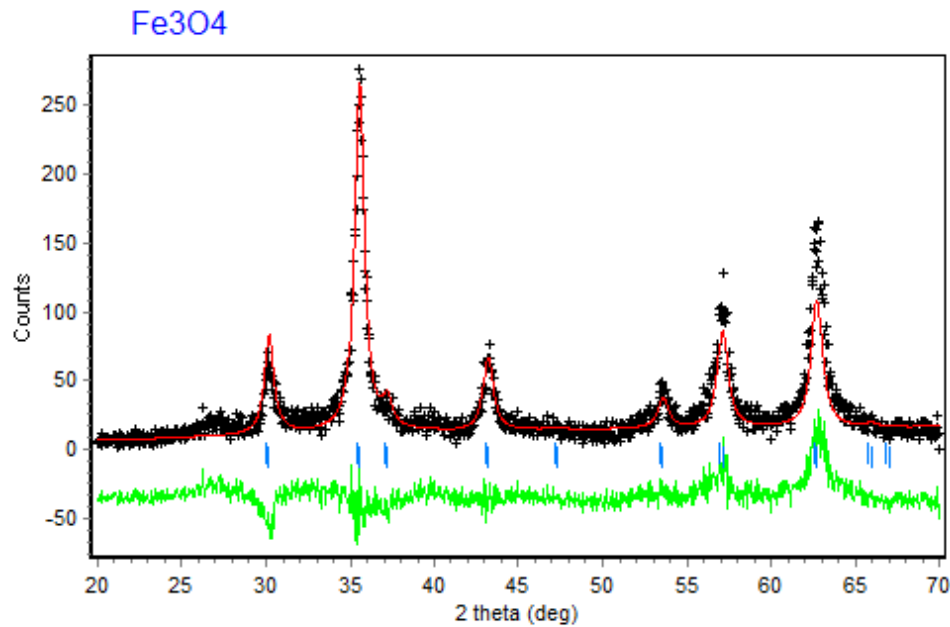
Hasil dan Pembahasan

Pada hasil sintesis Fe₃O₄ terbentuk serbuk berwarna coklat kehitam-hitaman yang mempunyai kemagnetan yang ditandai dengan tertariknya serbuk besi saat didekatkan pada magnet.



Gambar 4. Hasil difraksi sinar X Fe₃O₄

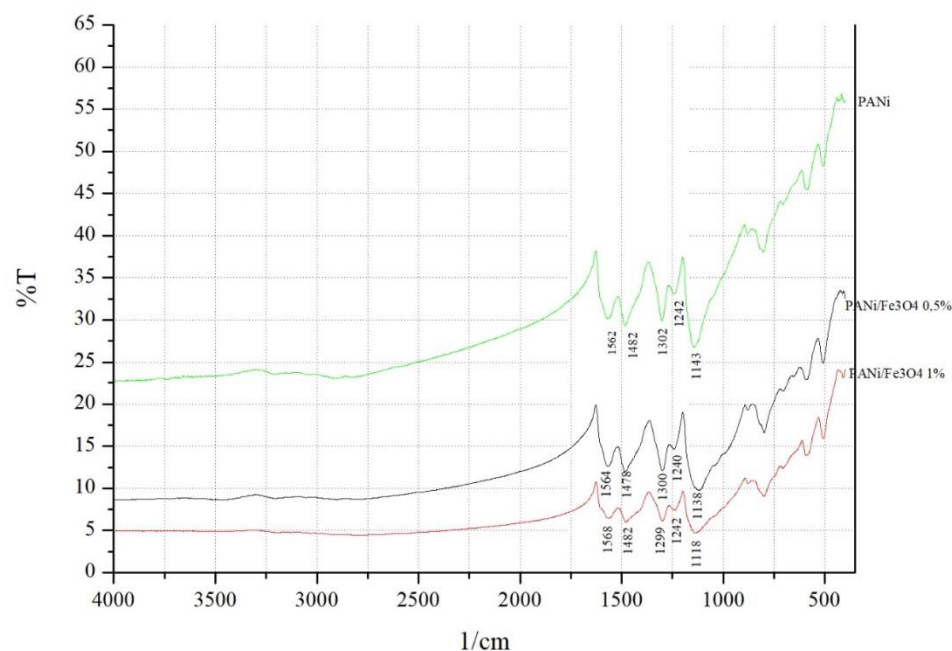
Untuk mengetahui fasa hasil sintesis Fe_3O_4 dilakukan uji dengan XRD *Philips X-pert Multi Purpose Diffractometer System* tipe JEOL-3530 Shimadzu dilakukan pada sudut panjang dengan kecepatan $0,04^\circ 2\theta/\text{s}$ dan pada sudut pendek dengan kecepatan $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ dengan radiasi yang digunakan Cu ($K\alpha=1,54$ angstrom) dan tegangan 40 kV, 30mA. Hasil pengukuran XRD selanjutnya dianalisis menggunakan software *x'pert Highscore Plus* didapatkan hasil (gambar 4) dengan hasil uji XRD bersesuaian dengan data standar JCPDS magnetite No. 00-019-0629.



Gambar 5. Hasil refinement Fe_3O_4

Ukuran partikel kita analisis lebih lanjut hasil data XRD dengan menggunakan metode Rietveld dan *software* Rietica [8] diperoleh ukuran partikel Fe_3O_4 sebesar 93,3 nm. Metode Rietveld merupakan analisis kuantitatif, metode pencocokan data standar yang telah didapat dari JCPDS dengan data pengukuran dari XRD sehingga kedua data tersebut memiliki kesesuaian menyeluruh, hasil refinement metode Rietveld menggunakan *software* Rietica seperti gambar 5 dengan nilai $\text{GoF} = 1,47$, $\text{Rp} = 23,30$ dan $\text{Rwp} = 33,6$.

Sedangkan pada hasil sintesis PANi dan komposit PANi/ Fe_3O_4 dihasilkan serbuk dengan warna biru kehitam-hitaman dengan semakin tinggi konsentrasi Fe_3O_4 kontrasnya semakin hitam. Untuk mengetahui terbentuknya fasa PANi dan komposit PANi/ Fe_3O_4 diuji dengan FTIR dan bentuk morfologinya menggunakan SEM.



Gambar 6. Spektrum hasil uji FTIR

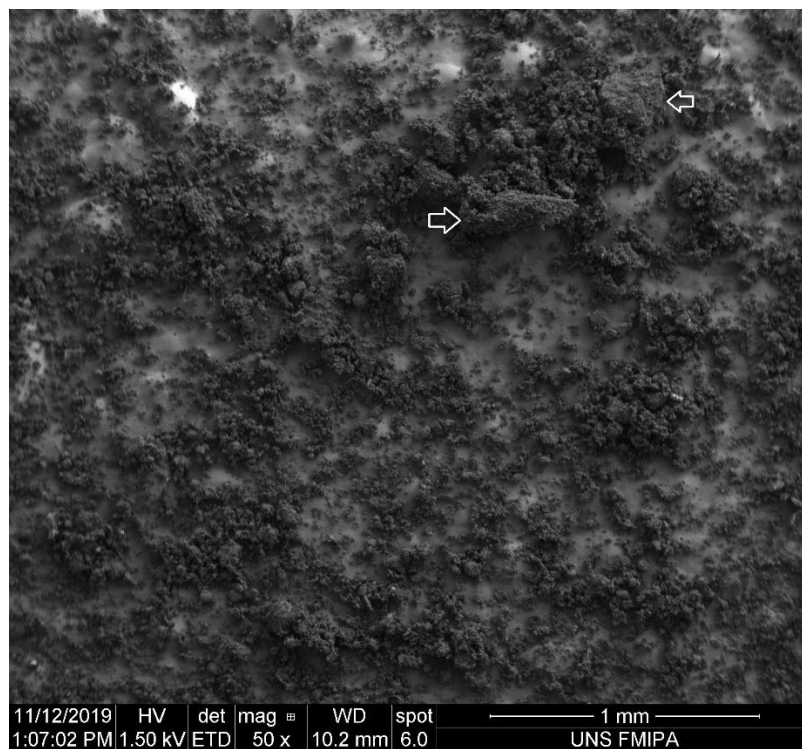
Terlihat dari gambar 6 spektrum transmittan FTIR terbentuk tiga spektrum yang identik. Hal ini menandakan bahwa polimer yang terbentuk hanyalah satu jenis. Pada gambar spektrum teratas kita cocokkan dengan standar daerah bilangan gelombang gugus fungsi IR, didapatkan pita-pita absorpsi karakteristik sampel pada bilangan gelombang 1562 cm^{-1} dan 1482 cm^{-1} yang masing-masing ditandai sebagai vibrasi stretching C=C dari cincin-cincin *quinoid* dan cincin-cincin *benzenoid* sebagai *backbone* PANi. Pita-pita absorpsi pada bilangan gelombang 1302 cm^{-1} dan 1242 cm^{-1} ditandai sebagai vibrasi *stretching* C-N dari *aromatic amina* sekunder, dengan terbentuknya *backbone* PANi dan gugus *aromatic amina* sekunder dapat disimpulkan bahwa polimer yang terbentuk adalah PANi. Sedangkan absorpsi pada bilangan gelombang 1143 cm^{-1} bersesuaian dengan vibrasi stretching C=N dari cincin *quinoid* terprotonasi yang menyebabkan PANi menjadi polimer konduktif. Hal ini dapat terjadi karena pada saat monomer anilin terpolimerisasi oksidatif menghasilkan PANi yang terdoping oleh asam protonik HCl sebagai sumber proton (H^+) sehingga membentuk PANi garam Emeraldin (ES) yang bersifat konduktif atau semikonduktif.

Pada sumbu transmittansi persen terlihat bahwa nilainya semakin mengecil seiring dengan banyaknya konsentrasi doping Fe_3O_4 , hal ini diakibatkan semakin besar konsentrasi pendopingan maka akan mengurangi prosentase PANi pada sampel.

Pada spektrum transmittan komposit PANi/ Fe_3O_4 terlihat pita-pita gelombang terserap mengalami 2 perubahan, pergeseran dan pelebaran. Pergeseran pada *backbone* PANi vibrasi *stretching* C=C terjadi pergeseran ke kiri sebesar 2-4 cm^{-1} bilangan gelombang dan pada cincin *quinoid* sedangkan pada gugus amina aromatic sekunder justru terjadi pergeseran ke

kanan sebesar $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$ bilangan gelombang, perbedaan pergeseran ini diakibatkan oleh besar energi ikat gugus aromatic lebih besar dibanding dengan *stretching* $\text{C}=\text{C}$. Sedangkan terjadi pelebaran pada pola vibrasi *stretching* $\text{C}=\text{N}$ yang mengindikasikan konsentrasi PANi garam Emeraldin semakin tinggi, sehingga meningkatkan nilai konduktivitas PANi.

Hasil morfologi komposit PANi/ Fe_3O_4 terlihat bahwa ada beberapa bagian terjadi aglomerasi seperti bagian yang diberi tanda panah pada gambar 7. Hal ini dapat dipahami karena Fe_3O_4 merupakan bahan ferromagnetik sehingga cenderung saling tarik menarik antar partikelnya. Walaupun ada bagian yang teraglomerasi, secara umum distribusi sebaran komposit PANi/ Fe_3O_4 terdistribusi merata. Hal ini mengindikasikan bahwa komposit PANi/ Fe_3O_4 terbentuk dengan baik.



Gambar 7. Hasil gambar SEM komposit PANi/ Fe_3O_4 doping 1%

Selanjutnya untuk mengetahui konduktivitas dengan mengukur hambatan pada sampel yang telah berbentuk pelet menggunakan LCR meter dan menganalisis menggunakan persamaan (2.1) didapatkan seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil nilai konduktivitas PANi

Polianilin (PANi)	Konduktivitas
PANi Murni	2,1 mS/cm
PANi/ Fe_3O_4 (0,5gram)	2,8 mS/cm
PANi/ Fe_3O_4 (1,0 gram)	3,1 mS/cm

Dari data tersebut terlihat bahwa nilai konduktivitas cenderung meningkat saat konsentrasi pendopongan Fe_3O_4 diperbesar. Hasil ini seperti yang kita asumsikan karena Fe_3O_4 sendiri merupakan konduktor yang lebih bagus dari PANi, sehingga Fe_3O_4 akan meningkatkan sifat konduktivitasnya. Akan tetapi pada batas tertentu pendopongan Fe_3O_4 tidak meningkatkan nilai konduktivitasnya karena sifat Fe_3O_4 yang cenderung beraglomerasi [9].

Kesimpulan

Penelitian ini berhasil membuat polimer nano komposit PANi/ Fe_3O_4 konduktif. Nilai konduktivitas polimer membesar sesuai dengan meningkatnya konsentrasi besi oksida yang ditambahkan dengan nilai konduktivitas tertinggi sebesar 3,1 mS/cm pada penambahan konsentrasi besi oksida 1,0 %.

Ucapan Terima Kasih

Segala puji bagi Allah, tuhan pencipta alam raya, yang telah memberikan kelapangan dalam menyelesaikan jurnal ini, tak lupa saya haturkan terima kasih kepada Dr. Abdul Wahib dan selaku pimpinan Universitas atas bantuan pendanaan dan motivasinya dalam terlaksananya penelitian dan penulisan jurnal ini.

Daftar Pustaka

- [1] J. Xu, J. Ding, X. Zhou, Y. Zhang, W. Zhu, Z. Liu, S. Ge, N. Yuan, S. Fang & R.H. Baughman (2017). Enhanced rate performance of flexible and stretchable linear supercapacitors based on Polyaniline/Au/carbon nanotube with ultrafast axial electron transport, *J. Power Sources* 340 302-308, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.085>
- [2] A. Eftekhari, Lei Li & Yang Yanga (2017). Polyaniline supercapacitors, *Journal of Power Sources* 347 86-107, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.054>
- [3] D. Dhawale, A. Vinu & C. Lokhande (2011). Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application, *Electrochim. Acta* 56 9482-9487, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.042>
- [4] T. Liu, L. Finn, M. Yu, H. Wang, T. Zhai, X. Lu, Y. Tong & Y. Li (2014). Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability, *Nano Lett.* 14 2522-2527, <http://dx.doi.org/10.1021/nl500255v>.
- [5] J. Arjomandi, J. Y. Lee, R. Movafagh, H. Moghanni-Bavil-Olyaei, M.H Parvin (2017). Polyaniline/aluminum and iron oxide nanocomposites supercapacitor electrodes with high specific capacitance and surface area, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, S1572-6657 30967-0, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.086>
- [6] L. Wang, T. Wu, S. Du, M. Pei, W. Guo & S. Wei (2016). High performance supercapacitors based on ternary graphene/Au/polyaniline (PANI) hierarchical nanocomposites, *RSC Adv.* 6 1004-1011, <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra23549a>
- [7] S. Uppugalla, U. Male & P. Srinivasan (2014). Design and synthesis of heteroatoms doped carbon/polyaniline hybrid material for high performance electrode in

- supercapacitor application, *Electrochim. Acta* 146 242-248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.047>
- [8] Indra Wulan. A, (2015). Characterization of line broadening and 2 θ correction in x-ray diffraction analysis. Laporan Tugas Akhir Jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya. <https://repository.its.ac.id/71784/1/1113201044-Master%20Thesis.pdf>
- [9] S. Radhakrishnan, S. Prakash, C.R.K. Rao & M. Vijayan (2009). Organically soluble bifunctional PolyanilineMagnetite composites for sensing and supercapacitor applications, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 A84, <http://dx.doi.org/10.1149/1.3074315>
- [10] R. H. Wibawanto (2012). Elektropolimerisasi film polianilin dengan metode galvanostatik dan pengukuran laju pertumbuhannya . Laporan Tugas Akhir Jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya. <http://digilib.its.ac.id/public/ITS-Master-20733-Paper-1035787.pdf>
- [11] M.M. Mezgebe, Z. Yan, Gang Wei, S. Gong, F. Zhang, S. Guang & H. Xu (2017). 3D graphene-Fe₃O₄-polyaniline, a novel ternary composite for supercapacitor electrodes with improved electrochemical properties. *Materials Today Energy* 5 164-172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2017.06.007>
- [12] Prasanna.B.P, Avadhani.D.N, Raghu.M.S & Yogesh.K.K (2017). Synthesis of polyaniline/ α -Fe₂O₃ nanocomposite electrode material for supercapacitor applications, *Materials Today Communications*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.07.002>
- [13] A. D. Sumaryanto (2017). Sintesis dan karakterisasi komposit PANi/CuO untuk aplikasi sensor pestisida, Laporan Tugas Akhir Jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya. <https://repository.its.ac.id/43626/>