

Pengaruh Penambahan Titanium Dioksida (TiO₂) terhadap Sifat Konduktor dari Polianilin (PANI)

Safira Wulandari¹, Umar Kalmar Nizar^{2*}

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang

Jl. Prof. Hamka Air Tawar, Padang, Sumatera Barat, Indonesia, 25131

*umar_kn@fmipa.unp.ac.id

Abstract — This study aims to determine the effect of the addition of TiO₂ dopant on the electrical conductivity of polyaniline synthesis using the photopolymerization method and characterization with Fourier Transform Infrared (FTIR) and Diffuse Reflectance UV-Vis (DR UV-Vis). Synthesis of polyaniline was carried out by mixing aniline monomer with Ethylene Glycole Dimetacrylate (EGDMA) as a crosslinker and Dimethoxy Phenylacetophenone (DMPP) as an initiator, and the addition of TiO₂ dopant as much as 0.006 g, 0.011 g, 0.016 g, 0.021 g and 0.026 g. The obtained PANI and PANI/TiO₂ were measured for electrical conductivity using the Four Point Probe (FPP). The result shows that the optimal electrical conductivity value was 12.60×10^{-3} S/cm which was owned by PANI added with TiO₂ of 0.006 g.

Keywords — Synthesis, polyaniline, dopant, photopolymerization, electrical conductivity

I. PENDAHULUAN

Dalam beberapa waktu terakhir, sintesis dan karakterisasi polimer konduktif menjadi salah satu penelitian yang banyak diminati karena aplikasinya di berbagai bidang kehidupan khususnya sensor. Polimer konduktif berbeda dengan polimer pada umumnya yang bersifat isolator, polimer ini merupakan polimer organik yang mampu menghantarkan arus listrik menyerupai bahan semikonduktor [1]. Beberapa polimer konduktif yang sering digunakan khususnya pada sensor gas dan kelembaban diantaranya *polypyrrole*, *polythiophene*, *polyacetylene* dan *polyaniline* [2].

Polianilin adalah salah satu contoh polimer konduktif yang paling menarik untuk diteliti karena kelebihan yang dimilikinya, yaitu kestabilan termal diatas 250 °C, proses sintesis yang mudah dilakukan, biaya yang relatif rendah, stabilitas lingkungan yang baik dan konduktivitas listrik yang tinggi dibandingkan dengan polimer konduktif lainnya [3]. Selain itu polianilin dapat digunakan dalam pembuatan baterai sekunder, pelindung interferensi elektromagnetik, sel surya, sensor biokimia dan pelindung korosi [4].

Sifat konduktif dan fisik dari polianilin dapat dipengaruhi oleh keberadaan *counter ion* yang disebut dengan dopan. Doping merupakan proses penambahan pengotor (dopan) yang bertujuan untuk meningkatkan konduktivitas listrik material [5]. Secara umum polimer konduktif tanpa penambahan doping memiliki konduktivitas yang lebih rendah pada temperatur ruang. Konduktivitas pada polimer konduktif dapat bervariasi sesuai dengan penambahan dopan yang digunakan untuk mengubah densitas pembawa muatan (*charge carrier*) pada rantai polimer [6].

Untuk menghasilkan polianilin dilakukan sintesis atau disebut dengan polimerisasi monomer anilin menggunakan metode fotopolimerisasi. Fotopolimerisasi merupakan metode polimerisasi yang secara umum mekanisme reaksinya

menghasilkan pertumbuhan rantai polimer, biasanya inisiasi dengan iradiasi cahaya dari fotoinisiator yang kemudian terbentuk menjadi spesies yang menginisiasi kemudian mengalami transfer bagian aktif ke monomer dan menumbuhkan rantai polimer [7].

Beberapa peneliti telah melakukan penelitian tentang penambahan dopan kedalam polianilin, beberapa diantaranya dilakukan oleh Huang dkk (2014) melakukan sintesis polianilin yang didoping dengan logam Zn²⁺ dan Cu²⁺ [8]. Bai dkk (2018) melakukan sintesis polianilin yang ditambahkan dopan Ni₂O₃ [9]. Jumat dkk melaporkan polianilin ditambahkan dengan dopan TiO₂ yang disintesis menggunakan metode *template free* [10]. Namun demikian, penelitian-penelitian tersebut memiliki waktu sintesis yang lumayan lama dan rumit. Oleh karena itu, pada penelitian ini sintesis polianilin yang didoping dengan TiO₂ dilakukan dengan proses yang sederhana dan waktu sintesis yang lebih singkat yaitu dengan menggunakan metode fotopolimerisasi.

Sintesis polianilin diawali dengan menimbang sebanyak 0,03 gram DMPP (inisiator), kemudian menambahkan 300 µL EGDMA (*crosslinker*) dan 300 µL anilin (monomer). Campuran diaduk hingga homogen dan dipolimerisasi menggunakan cahaya Ultra-Violet (UV) selama 10 menit dibawah aliran gas nitrogen secara kontinu [11].

Pada penelitian ini polianilin disintesis dengan menambahkan dopan TiO₂ dengan variasi massa 0,006 g, 0,011 g, 0,016 g, 0,021 g dan 0,026 g. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan TiO₂ terhadap konduktivitas polianilin yang disintesis menggunakan metode fotopolimerisasi. Diharapkan bahwa penambahan dopan TiO₂ mampu meningkatkan konduktivitas listrik polianilin sebagai *conducting polymer*, sehingga sintesis polianilin dapat optimal penggunaannya dalam

berbagai bidang misalnya pada pembuatan perangkat elektronik dan baterai.

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia, kaca arloji, mikropipet, cawan petri, batang pengaduk, sonikator, fotopolimer. Bahan yang digunakan adalah anilin, *ethylene glycol dimethacrylate* (EGDMA), *2,2 dimethoxy-2-phenylacetophenone* (DMPP) dan titanium dioksida (TiO_2).

B. Prosedur Kerja

1. Sintesis Polianilin (PANI)

Sintesis polianilin dilakukan menggunakan metode fotopolimerisasi, dimana 0,03 gram DMPP yang telah ditimbang ditambahkan dengan 300 μL EGDMA dan 300 μL anilin. Campuran ini dipolimerisasi menggunakan cahaya Ultra-Violet (UV) selama 10 menit dibawah aliran gas nitrogen secara kontinu. Penggunaan gas nitrogen selama proses ini bertujuan untuk mengeluarkan gas-gas lain yang ada didalam wadah fotopolimerisasi, hal ini karena gas nitrogen tidak bereaksi dengan polimer (inert).

2. Sintesis PANI/ TiO_2

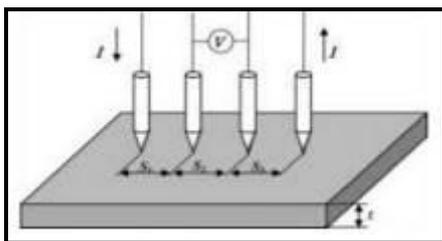
Sintesis polianilin yang didoping dengan TiO_2 dilakukan dengan cara yang sama seperti sebelumnya, yaitu menggunakan metode fotopolimerisasi dimana 0,03 gram DMPP yang telah ditimbang ditambahkan dengan 300 μL EGDMA, 300 μL anilin dan ditambah dengan TiO_2 . Berbeda dengan sebelumnya, pada proses berikutnya campuran di sonikasi selama 30 menit, hal ini karena dopan TiO_2 sulit homogen dalam campuran anilin. Banyaknya massa TiO_2 yang ditambahkan dalam sintesis polianilin yaitu 0,006 g, 0,011 g, 0,016 g, 0,021 g dan 0,026 g.

3. Karakterisasi PANI dan PANI/ TiO_2

Pengukuran konduktivitas listrik dilakukan dengan FPP, sampel yang digunakan untuk karakterisasi FTIR dan DR UV-Vis adalah sintesis PANI/ TiO_2 dengan nilai konduktivitas listrik yang optimum.

a. Konduktivitas Listrik

Hasil sintesis PANI dan PANI/ TiO_2 diukur konduktivitas listriknya dengan menggunakan rangkaian sederhana *Four Point Probe* (FPP) pada suhu ruang, empat buah probe dengan jarak antar probe 0,4 cm. Arus listrik dialirkan melalui probe 1 dan 4 agar arus terdistribusi secara laminar melalui sampel dari probe yang satu menuju probe lainnya. Pada probe 2 dan 3 diukur tegangannya menggunakan voltmeter. Dari pengukuran FPP diperoleh data yaitu nilai tegangan dan arus keluaran.



Gambar 1. Skema rangkaian Four Point Probe

Konduktivitas suatu bahan atau sampel dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\rho = 2 \pi s \frac{V}{I} \quad (1)$$

Dengan:

ρ = resistivitas (Ωcm)

π = nilai jari-jari (3,14)

s = jarak antar probe (cm)

V = beda potensial listrik (V)

I = kuat arus listrik (A)

Untuk menentukan nilai konduktivitas yang berbanding terbalik dengan resistivitas diperoleh dengan persamaan berikut:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Dengan:

σ = konduktivitas listrik (S/cm)

ρ = resistivitas (Ωcm) [12].

b. Analisa Fourier Transform Infrared (FTIR)

Analisa FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada hasil sintesis PANI, PANI/ TiO_2 dan dopan TiO_2 , serta menganalisis adanya perbedaan spektrum pada PANI akibat penambahan dopan TiO_2 . Analisa FTIR banyak digunakan sebagai metode analisa yang cepat karena dapat melakukan pengukuran secara langsung tanpa adanya tahap pemisahan terlebih dahulu pada sampel [13].

c. Analisa DR UV-Vis

Analisa DR UV-Vis digunakan untuk menentukan informasi berupa nilai celah pita (*band gap*) yang berkaitan dengan sifat konduksi dari sampel yang dianalisis. Besarnya nilai band gap yang diperoleh didapatkan dari nilai reflaktansi (%R) yang diubah menjadi bentuk faktor Kubelka-Munk ($F(R)$) seperti pada persamaan berikut:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

Dengan:

$F(R)$ = faktor Kubelka-Munk

K = koefisien absorpsi

S = koefisien scattering

R = reflektansi [14]

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

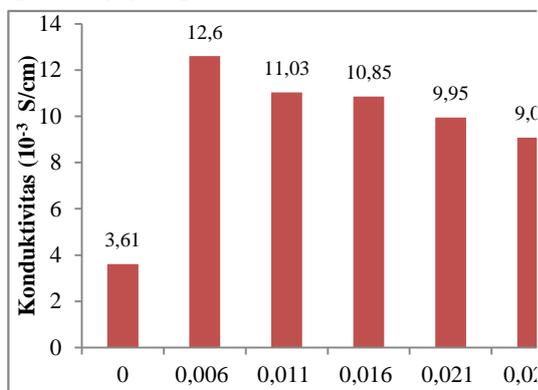
A. Konduktivitas Listrik

Penentuan nilai konduktivitas listrik PANI dan PANI/ TiO_2 dilakukan dengan rangkaian sederhana *Four Point Probe* (FPP), berfungsi untuk menentukan nilai resistivitas dimana konduktivitas listrik berbanding terbalik terhadap resistivitas.

Konduktivitas listrik PANI dan PANI/ TiO_2 dengan 5 variasi massa (0,006 g, 0,011g, 0,016 g, 0,021 g dan 0,026 g) diukur dan dibandingkan masing-masingnya. Pada gambar 2 menunjukkan perbandingan nilai konduktivitas listrik PANI

akibat penambahan TiO₂, dimana nilai konduktivitas masing-masing sebagai berikut: PANI/TiO₂ (0,006 g) > PANI > PANI/TiO₂ (0,011 g) > PANI/TiO₂ (0,016 g) > PANI/TiO₂ (0,021 g) > PANI/TiO₂ (0,026 g).

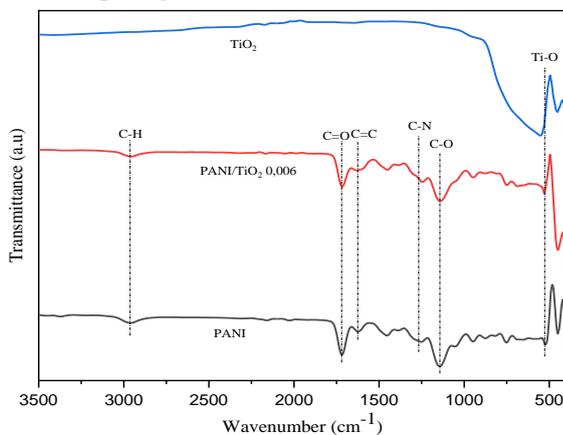
Konduktivitas listrik PANI/TiO₂ (0,006 g) lebih tinggi dibandingkan dengan konduktivitas listrik PANI. Hal ini karena adanya interaksi antara PANI sebagai semikonduktor tipe-p dengan semikonduktor tipe-n (TiO₂). Elektron pada pita valensi TiO₂ akan terekstrak dan ditambahkan ke LUMO dari PANI, sehingga meningkatkan konduktivitas listrik dari PANI. Namun demikian, kandungan massa TiO₂ yang berlebih dalam polianilin akan menurunkan konduktivitas listrik PANI yang sebelumnya meningkat. Penurunan konduktivitas listrik ini diakibatkan karena TiO₂ diaglomerasi dan memblokir jalur konduktif PANI dalam nanokomposit. Hasil seperti ini juga diperoleh oleh Jumat dkk [10].



Gambar 2. Konduktivitas listrik PANI berdasarkan penambahan massa TiO₂

B. Analisa Fourier Transform Infrared (FTIR)

Hasil sintesis PANI, PANI/TiO₂ dan TiO₂ dikarakterisasi dengan *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) dilakukan untuk melihat gugus fungsi yang terdapat pada PANI dan perbedaan gugus fungsi antara PANI, PANI/TiO₂ dan TiO₂. Spektra FTIR dari PANI dan PANI/TiO₂ dan dopan TiO₂ dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Spektra FTIR PANI, PANI/TiO₂ dan TiO₂

Puncak serapan utama pada panjang gelombang 2.958 cm⁻¹ mengindikasikan vibrasi ikatan -CH. Bilangan gelombang di

1.717 cm⁻¹ mewakili vibrasi ikatan C=O dari ester dan keton yang berasal dari senyawa DMPP dan EGDMA. Puncak serapan utama juga terdapat di bilangan gelombang sekitar 1.600 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ikatan C=C. Puncak serapan utama lainnya menunjukkan vibrasi ikatan C-N pada puncak serapan 1.200 cm⁻¹ sampai 1300 cm⁻¹ dan 1.142 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ikatan C-O.

Untuk puncak serapan utama pada daerah 550 cm⁻¹ adalah vibrasi dari ikatan Ti-O. Spektrum FTIR dari PANI dan PANI/TiO₂ (0,006 g) terlihat tidak jauh berbeda karena gugus fungsi penyusun keduanya relatif sama. Perbedaan yang terdapat pada kedua spektrum FTIR tersebut ada pada pergeseran puncak serapan seperti yang disajikan pada tabel 1. Perbedaan kedua spektrum tersebut terdapat pada penambahan massa TiO₂. Adanya TiO₂ dalam polianilin berpengaruh pada pergeseran puncak-puncak serapan dan berkurangnya intensitas puncak serapan seiring dengan meningkatnya massa TiO₂ yang ditambahkan seperti pada berkurangnya intensitas serapan pada puncak vibrasi C=C pada bilangan gelombang 1623 cm⁻¹. Hal ini diakibatkan oleh adanya rintang sterik yang muncul seiring dengan bertambahnya massa TiO₂ dan menghambat mobilitas pembawa muatan, sehingga menyebabkan rantai konjugasi semakin pendek [15].

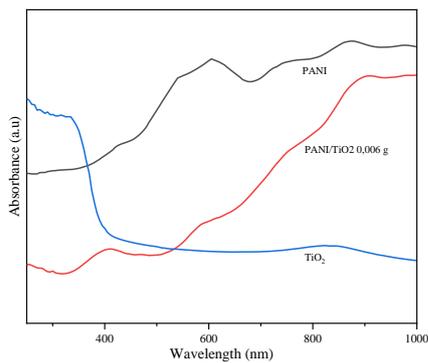
TABEL 1.
PUCAK SERAPAN UTAMA FTIR

Vibrasi Ikatan	Pita Serapan (cm ⁻¹)	
	PANI	PANI/TiO ₂ (0,006 g)
C-H	2958	2959
C=O	1717	1717
C=C	1623	1628
C-O	1142	1140
C-N	1250	1244

C. Spektra UV-Vis

Analisa untuk menghasilkan spektra UV-Vis seperti gambar sekian dilakukan pada PANI, TiO₂ dan Polianilin/TiO₂ dengan konduktivitas listrik yang optimum yaitu PANI/TiO₂ (0,006 g). Pada gambar 2 menunjukkan spektra serapan pada PANI, PANI/TiO₂ dan TiO₂. Dari gambar dapat dilihat bahwa spektrum PANI memiliki puncak pada daerah 605 nm dan 870 nm yang mengindikasikan transisi π-π* [16] dan transisi π-n [15].

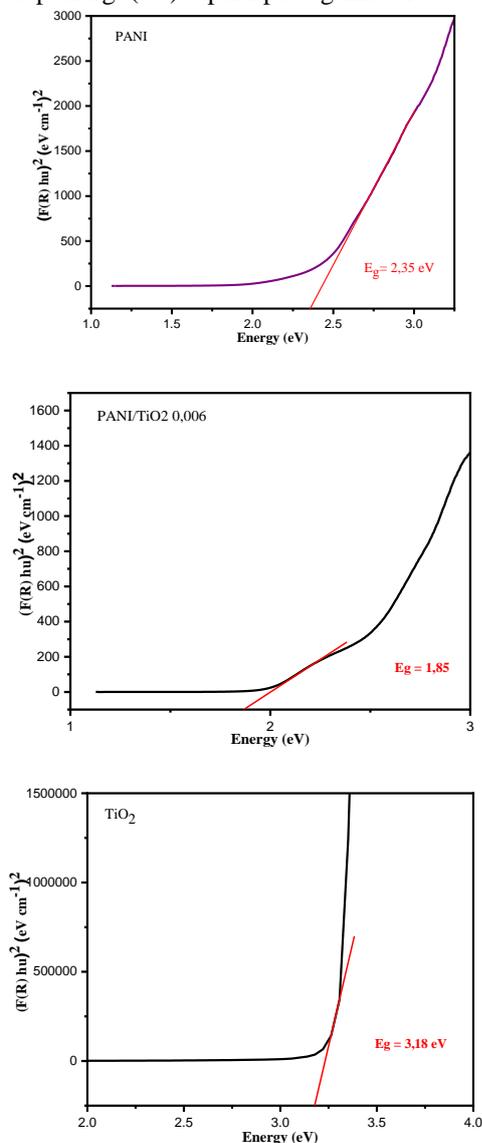
Untuk spektrum TiO₂ memiliki puncak pada daerah sekitar 300 nm, pengaruh penambahan TiO₂ terhadap spektrum UV-Vis PANI/TiO₂ (0,006 g), terjadi pergeseran panjang gelombang dan penurunan intensitas serapan pada puncak 605 nm dan 870 nm. Pergeseran dan penurunan intensitas serapan ini juga diamati pada penelitian Rahman (2018) dan Jundale (2013).



Gambar 4. Spektra UV-Vis PANI, PANI/TiO₂ dan TiO₂

D. Nilai celah pita (band gap)

Nilai band gap dari PANI, PANI/TiO₂ dan TiO₂ ditentukan dari data reflektansi hasil karakterisasi menggunakan DR UV-Vis. Kemudian dibuat dalam bentuk Tauc Plot antara $(F(R)hv)^2$ terhadap energi (eV) seperti pada gambar 4.



Gambar 5. Grafik nilai band gap PANI, PANI/TiO₂ dan TiO₂ menggunakan DR UV

Dari gambar 5 menunjukkan bahwa nilai *band gap* pada PANI, PANI/TiO₂ (0,006 g) dan TiO₂ masing-masing adalah 2,35 eV, 1,85 eV dan 3,18 eV. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan dopan TiO₂ menyebabkan terjadinya penurunan nilai *band gap* PANI dari 2,35 eV menjadi 1,85 eV. Penurunan nilai *band gap* PANI dipengaruhi oleh penambahan TiO₂ dengan adanya interaksi antara PANI dengan dopan TiO₂, mengakibatkan konduktivitas listrik nanokomposit dan jumlah pembawa muatan meningkat yang menyebabkan nilai *band gap* menurun [17].

IV. KESIMPULAN

Polianilin dapat disintesis dengan proses yang lebih singkat dan mudah dengan menggunakan metode fotopolimerisasi. Peningkatan konduktivitas listrik pada polianilin dapat dilakukan dengan menambahkan zat lain dalam jumlah sedikit (doping). Penambahan TiO₂ dengan jumlah yang cukup ke dalam polianilin berpengaruh pada meningkatnya konduktivitas listrik PANI. Namun, dengan semakin banyaknya massa TiO₂ yang ditambahkan berdampak pada turunnya konduktivitas listrik PANI/TiO₂ (0,006 g). Hal ini karena TiO₂ dengan jumlah berlebih dalam komposit akan menghalangi jalur konjugasi pada rantai polianilin. Konduktivitas listrik berkaitan dengan nilai celah pita (*band gap*), dimana semakin tinggi konduktivitas listrik maka nilai *band gap* semakin rendah.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada dosen-dosen, staf, laboran Laboratorium Kimia dan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang dan semua pihak atas saran dan dukungannya dalam pembuatan artikel ini.

REFERENSI

- [1] H. J. Lee, N. Jeong, and H. H. Choi, "Microwave properties of coplanar waveguide-based PEDOT:PSS conducting polymer line in ethanol gas atmosphere," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 7, 2020, doi: 10.3390/ma13071759.
- [2] S. S. Bangade, V. M. Raut, S. E. Bhandarkar, and D. P. Gulwade, "Synthesis of ferric chloride doped in polyaniline and its characterization," *Mater. Today Proc.*, vol. 29, no. xxxx, pp. 1067–1070, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.790.
- [3] Z. Li, Y. Shen, Y. Li, F. Zheng, and L. Liu, "Doping effects of cerium ion on structure and electrochemical properties of polyaniline," *Polym. Int.*, vol. 67, no. 1, pp. 121–126, 2018, doi: 10.1002/pi.5487.
- [4] M. Jaymand, *Recent progress in chemical modification of polyaniline Dedicated to Professor Dr. Ali Akbar Entezami.*, vol. 38, no. 9. Elsevier Ltd, 2013.
- [5] Z. Li, "Synthesis and characterization of conducting polymer nanostructures and their application in sensors," *Dr. Diss.*, p. 139, 2010.
- [6] H. F. Alesary, H. K. Ismail, A. F. Khudhair, and M. Q. Mohammed, "Effects of dopant ions on the properties of polyaniline conducting polymer," *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 5, pp. 2525–2533, 2018, doi: \.
- [7] H. R. Heydarnezhad, B. Pourabbas, and M. Tayefi, "Conducting electroactive polymers via photopolymerization: A review on synthesis and applications," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 11, pp. 1093–1109, 2018, doi: 10.1080/03602559.2017.1370111.
- [8] Q. Huang, G. Chen, and J. Liu, "One-pot synthesis of polyaniline doped with transition metal ions using H₂O₂ as oxidant," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 25, no. 12, pp. 1391–1395, 2014, doi: 10.1002/pat.3365.
- [9] D. S. Bai, R. P. Suvarna, and B. M. Nagabhushana, "Synthesis,

- characterization and electrical properties of PANI-Ni₂O₃ nanocomposites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 10, pp. 20793–20802, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.06.464.
- [10] N. A. Jumat, P. S. Wai, J. J. Ching, and W. J. Basirun, “Synthesis of polyaniline-TiO₂ nanocomposites and their application in photocatalytic degradation,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 25, no. 7, pp. 507–514, 2017, doi: 10.1177/096739111702500701.
- [11] S. V. Joana Sury, A. Ulianas, and S. Aini, “Synthesis of conducting polyaniline with photopolymerization method and characterization,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1788, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1788/1/012004.
- [12] K. A. Andreanto and Z. A. I. Supardi, “Pengukuran resistivitas pada printed vircuit board dengan menggunakan metode four point probe,” *Inov. Fis. Indones.*, vol. 7, no. 02, pp. 48–53, 2018.
- [13] M. Rafi, W. C. Anggundari, and T. T. Irawadil, “Potensi spektroskopi ftir-Atr dan kemometrik untuk membedakan rambut babi, kambing, dan sapi,” *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 229–234, 2016.
- [14] H. Sanjaya, “Degradasi methylene blue menggunakan katalis zno-peg dengan metode fotosolisis,” *eksakta Berk. Ilm. Bid. MIPA*, vol. 18, no. 02, pp. 21–29, 2017, doi: 10.24036/eksakta/vol18-iss02/45.
- [15] D. M. Jundale, S. T. Navale, G. D. Khuspe, D. S. Dalavi, P. S. Patil, and V. B. Patil, “Polyaniline-CuO hybrid nanocomposites: Synthesis, structural, morphological, optical and electrical transport studies,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 3526–3535, 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1280-5.
- [16] G. Rahman, M. U. Rahman, and Z. Najaf, “In situ synthesis of PANI/CuO nanocomposites for non-enzymatic electrochemical glucose sensing,” *Appl. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–10, 2018, doi: 10.24294/ace.v2i2.645.
- [17] N. Karaoglan and C. Bindal, “Synthesis and optical characterization of benzene sulfonic acid doped polyaniline,” *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1152–1158, 2018, doi: 10.1016/j.jestch.2018.09.010.