

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

The Effect of Acid Dopant Variation on the Performance of Polyaniline|Zn Secondary Batteries

Said Ali Akbar^{1*}, Veinardi Suendo²⁾, Achmad Rochliadi²⁾

¹⁾Universitas Serambi Mekkah, Pendidikan Kimia, Indonesia

²⁾Institut Teknologi Bandung, Kimia, Indonesia

*email: said.aliakbar@serambimekkah.ac.id

Received: 07/06/20; Revised: 18/06/20; Accepted: 18/06/20

Abstrak

Studi tentang baterai sekunder polianilina(PAni)|Zn telah banyak dikembangkan, tetapi sejauh ini masih belum ada penjelasan mengenai pengaruh asam terhadap kinerja baterai tersebut. PAni disintesis menggunakan metoda elektrodposisi dengan tegangan 0,7 V selama 30 menit. PAni hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan Voltametri dan Spektroskopi Inframerah. Baterai PAni|Zn didesain dalam bentuk sandwich, kemudian pengukuran kinerja digunakan impedansi serta pengisian-pengosongan. Baterai dengan elektroda PAni-Cl dan PAni-Br mempunyai kinerja yang lebih baik dengan *specific capacity* saat ke-60 yaitu 55,4 dan 37,4 mAh g⁻¹. Pengukuran impedansi pada baterai dengan elektroda PAni-Cl, PAni-Br, dan PAni HClO₄, menunjukkan *resistance solution* (R_s) secara berurutan yaitu 1,38; 2,56; dan 3,03 Ω dan *resistance charge transfer* (R_{ct}) 2,24; 2,97; dan 7,71 Ω. Oleh sebab itu, baterai PAni|Zn dengan dopan HCl menunjukkan kinerja terbaik dibanding dengan asam yang lain.

Kata Kunci: baterai sekunder, dopan asam, Polianilina, *specific capacity*, Zn

Abstract

Studies on secondary polyaniline (PAni)|Zn batteries have been extensively developed, but so far there has been no explanation regarding the effect of acid on the performance of these batteries. PAni was synthesized using the electrodeposition method with a voltage of 0.7 V for 30 minutes. The synthesis results were characterized using Voltammetry and Infrared Spectroscopy (IR). PAni|Zn batteries are designed in the form of sandwiches, then the performance measurements are conducted by impedance and charge-discharge. The batteries with PAni-Cl and PAni-Br electrodes have better performance with specific capacity at 60, namely 55.4 and 37.4 mAh g⁻¹. Impedance measurements on batteries with PAni-Cl, PAni-Br, and PAni HClO₄ electrodes, showed resistance solutions (R_s) in sequence, namely 1.38; 2.56; and 3.03 Ω and resistance charge transfer (R_{ct}) 2.24; 2.97; and 7.71 Ω. Therefore, PAni|Zn batteries with HCl dopant show the best performance compared to other acids.

Keywords: acid dopant, Polyaniline, secondary batteries, *specific capacity*, Zn

PENDAHULUAN

Aplikasi polimer konduktif seperti Polianilina (PAni) telah banyak dikembangkan pada perangkat elektronik seperti sensor, kapasitor, baterai, *organic light emitting diodes* (OLED), dan *organic photovoltaic cells* (OPVC) (Šeděnková *dkk.*, 2016). Hal ini disebabkan karena PAni memiliki beberapa keunggulan seperti mudah difabrikasi, memiliki multilevel oksidasi, stabilitas yang baik, konduktivitas yang bervariasi, dan harga monomer yang murah dibandingkan dengan polimer konduktif yang lain (Chang *dkk.*, 2018; Chen & Manzhos, 2016; Deyab & Mele, 2019).

PAni dapat disintesis dalam beberapa bentuk isolatifnya yaitu *Leucomeraldine Base* (LB) yang tereduksi penuh, *Emeraldine Base* (EB) yang teroksidasi setengah dan *Pernigranilin Base* (PB) yang teroksidasi penuh (Gao *dkk.*, 2017; Huang *dkk.*, 2020). Bentuk EB dapat dibuat konduktif dengan proses pendopingan dengan asam (HX), dengan protonasi pada daerah $-N=$, sementara jumlah elektron pada rantai tetap. Bentuk konduktif dari EB disebut *Emeraldine Salt* (ES) dengan konduktivitas 0,1–100 S/cm (Kawashima *dkk.*, 2018; Kurada & De, 2018; Li *dkk.*, 2019). Semakin kuat suatu dopan asam, maka konduktivitas PAni akan semakin baik. Penggunaan dopan asam seperti HCl, HBr, *Camphorsulfonic acid*, HClO₄, dan H₂SO₄ untuk menurunkan resistansi dari material PAni telah dilaporkan (Hatchett *dkk.*, 1999; Zhao *dkk.*, 2018^b).

PAni banyak digunakan sebagai elektroda katalitik maupun komposit pada suatu material elektroda. Namun, PAni juga dapat dijadikan sebagai elektroda utama. Hal ini karena PAni memiliki sifat

multilevel oksidasi dan redoks *reversible* (Luo *dkk.*, 2016). Baterai PAni|Zn merupakan jenis baterai *rechargeable* berbasis PAni sebagai katoda. Baterai ini memiliki kinerja yang mirip dengan baterai Ni-MH, sehingga menjadi inovasi terbaru sebagai sumber penyimpanan energi yang dapat bersaing dengan baterai Ni-MH. Namun, baterai PAni|Zn mengalami kehilangan kapasitas pada saat beberapa kali proses pengisian-pengosongan (*irreversible redox*) (Taheri *dkk.*, 2018; Zhao *dkk.*, 2018^a). Hal tersebut membuat menurunnya kinerja baterai.

Pemanfaatan asam klorida sebagai dopan asam pada baterai PAni|karbon telah dilakukan dan ditemukan kerapatan energi sebesar 80 mAh g⁻¹ dengan efisiensi coulomb 99% (Zhao *dkk.*, 2018^b). Sintesis PAni dengan dopan H₂SO₄ menunjukkan endapan putih pada saat awal sintesis dengan terbentuknya jembatan sulfat antara 2 layer PAni. Hal ini bersifat meningkatkan konduktivitas, tetapi mengganggu stabilitas redoks (Hatchett *dkk.*, 1999). Hanya sedikit laporan tentang penggunaan dopan asam lain pada elektroda PAni untuk aplikasi baterai. Oleh karena itu, pada studi ini dilakukan kajian tentang kinerja baterai PAni|Zn pada beberapa dopan asam yaitu HCl, HBr, dan HClO₄.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan analisis yang digunakan berupa *Fourier-Transform Infra Red* (FTIR). Bahan yang digunakan adalah anilina (Sigma-Aldrich), ZnCl₂ (Merck), ZnBr₂ (Merck), Zn(ClO₄)₂ (Merck), serbuk seng (Merck), HBr 47% (Merck), HCl 37% (Merck), KBr (Merck), dimetilasetamida (DMAC) (Merck),

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

HClO₄ 60% (Merck), triton X-100, aqua demineralisasi, dan aseton teknis.

Sintesis Polianilina

PAni disintesis menggunakan metoda elektrodposisi. Sebanyak 3,72 g anilina (C₆H₅NH₂), M_r = 93 g/mol dilarutkan ke dalam 100 mL masing-masing larutan asam pendopan 1 M. Dalam hal ini, asam pendopan yang digunakan adalah HCl, HBr, dan HClO₄. Selanjutnya, larutan tersebut dimasukan kedalam sel dengan 3 elektroda yaitu, logam Pt sebagai elektroda lawan, *Graphite Sheet (GC)* sebagai elektroda kerja, dan Ag/AgCl didalam larutan KCl jenuh sebagai elektroda pembanding. Proses polimerisasi ini dilakukan pada tegangan konstan sebesar 0,7 V selama 30 menit. Produk yang dihasilkan dicuci dengan aquades, lalu dicuci dengan asam pendopannya sendiri.

Karakterisasi Polianilina

Cyclic Voltammetry (CV)

Produk hasil sintesis disusun sebagai elektroda dalam wadah yang berisi larutan asam pendopannya. Pada sel ini terdiri dari 3 elektroda yaitu logam Pt sebagai elektroda lawan, PAni sebagai elektroda kerja, dan Ag/AgCl didalam larutan KCl jenuh sebagai elektroda pembanding. *Scanning* dilakukan pada rentang voltase - 0,2 V sampai 0,8 V selama 15 siklus. Kecepatan scanning yang digunakan adalah 50 mV/s.

Fourier-Transform Infra Red (FTIR)

Sejumlah 0,2 mg PAni dicampurkan dengan 0,1 g KBr di dalam *mortar agate*, dihaluskan sehingga keduanya bercampur merata. Selanjutnya, campuran PAni/KBr ditekan hingga terbentuk pelet PAni

didalam matriks KBr. PAni kemudian dianalisis menggunakan FTIR *Bruker Alpha*, dengan rentang bilangan gelombang 4000 – 550 cm⁻¹ dan jumlah pemindaian sebanyak 16 kali. Prosedur yang sama dilakukan untuk ketiga jenis PAni.

Pengujian Kinerja Baterai

a. Pengisian-Pengosongan

Masing-masing baterai PAni dengan berbagai asam pendopan dianalisis performanya melalui proses pengisian dan pengosongan dengan *Gamry Reference 3000*. Proses ini menggunakan arus sebesar 10 mA selama 60 siklus. *Cut off* pada proses pengisian adalah 1,6 V, sedangkan pada 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.

b. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

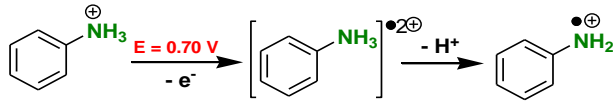
Masing-masing baterai PAni dengan berbagai asam pendopan diukur impedansinya pada suhu 27 °C. pengukuran impedansi dilakukan dengan *Gamry Reference 3000* menggunakan arus sebesar 1 mA dengan *frequency sweep* dari 0,1 Hz hingga 100 mHz. Data hasil pengukuran diekstrapolasi dalam bentuk kurva *Nyquist*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Polimerisasi anilina terjadi melalui reaksi oksidasi. Mula-mula anilina dilarutkan kedalam masing-masing asam pendopannya (HCl, HBr, dan HClO₄), sehingga diperoleh anilina yang terprotonasi. Selain bertujuan melarutkan

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

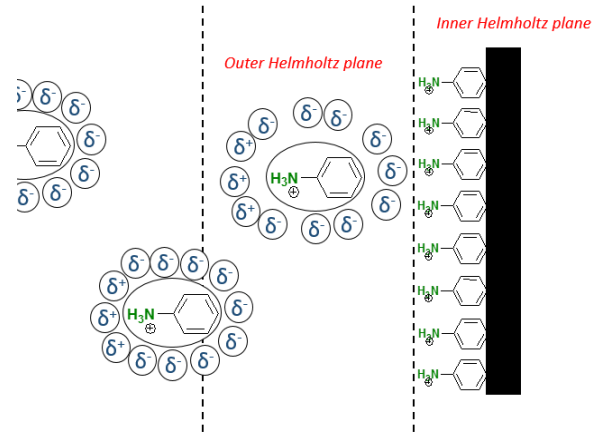
anilina yang bersifat viskos, protonasi anilina juga membentuk kation anilinium yang cukup mudah teroksidasi (Sovizi & Fahimi, 2018).



Gambar 1. Reaksi oksidasi dari kation anilinium.

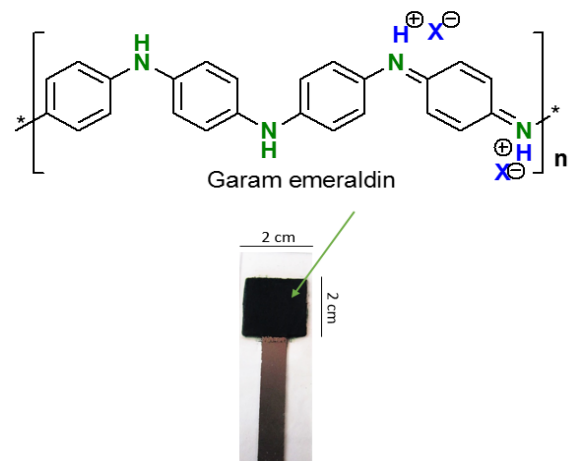
Proses polimerisasi ini dilakukan pada tegangan konstan sebesar 0,7 V karena nilai voltase tersebut merupakan potensial oksidasi dari kation anilinium (Zhang *dkk.*, 2018). Sebelumnya, proses oksidasi diawali dengan mobilisasi ion anilinium menuju anoda. Pertama, kation anilinium mengalami solvasi membentuk awan ion yang bermuatan parsial negatif karena adanya pengaruh dipol-dipol. Selanjutnya, kation anilinium tersebut terimobilisasi menuju anoda melalui *Outer Helmholtz Plane* (OHP) dan *Inner Helmholtz Plane* (IHP) (Li *dkk.*, 2019). Kation anilinium yang tersolvasi akan mengalami desolvasi pada OHP. Setelah itu, pada IHP ion anilinium yang sudah terdesolvasi akan cukup aktif untuk menuju anoda melalui cincin benzena yang bermuatan parsial negatif (Kurada & De, 2018). Proses mobilisasi diilustrasikan pada Gambar 2

Setelah itu, kation anilinium teroksidasi di anoda (elektroda kerja) membentuk anilinium radikal positif. Selanjutnya, anilinium radikal positif akan mengalami dehidrogenasi membentuk anilina radikal positif. Pada bentuk ini, anilina radikal positif merupakan spesi aktif yang akan mengalami reaksi kopling membentuk rantai polianilina (Kawashima *dkk.*, 2018).



Gambar 2. Ilustrasi mobilisasi ion anilinium menuju anoda.

Proses polimerisasi dilakukan ± 30 menit, hingga didapatkan massa produk sebesar ± 60 mg. Hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 3. PANi yang dihasilkan kemudian dicuci menggunakan asam klorida, untuk protonasi yang lebih optimal agar dihasilkan PANi-ES dengan konduktivitas tinggi. PANi selanjutnya dicuci dengan aseton untuk melarutkan oligomer yang terbentuk selama proses polimerisasi (Zhao *dkk.*, 2018^b).



Gambar 3. Produk polianilina hasil sintesis.

Karakterisasi Polianilina

Cyclic Voltammetry (CV)

Profil proses electrodeposisi anilina menjadi PANi dipelajari dengan menggunakan *cyclic voltammetry* (CV)

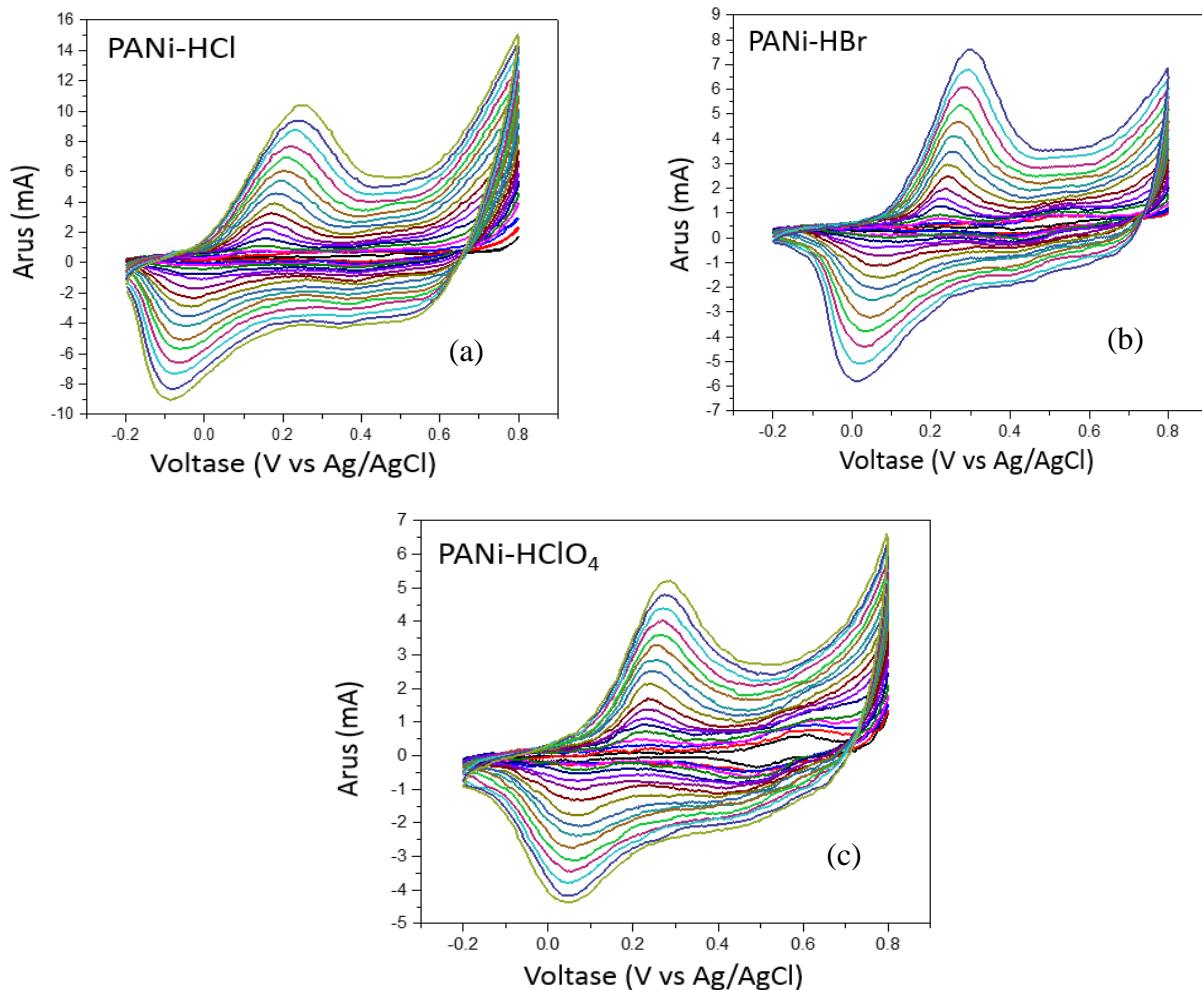
Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

yang dapat dilihat pada Gambar 4. Pada puncak anodik (P_a) 0,22 V dan puncak katodik (P_k) -0,08 V merupakan proses redoks yang terjadi antara leukoemeraldin dan emeraldin. Pada P_a 0,74 V dan P_k 0,58 V seharusnya identik dengan redoks yang terjadi antara emeraldin dengan pernigranilin (Gao *dkk.*, 2017). Namun puncak tersebut tidak terbentuk, karena dimungkinkan terjadinya kompetitif redoks dengan oksidasi dari air. Pada siklus awal proses Voltametri, terlihat ada puncak kecil yang muncul pada P_a 0,61 V dan P_k 0,51 V. Hal ini dikonfirmasi sebagai redoks dari pembentukan *phenazine* (Zhang *dkk.*,

2018). Puncak tersebut hilang seiring bertambahnya siklus.

Fourier-Transform Infra Red (FTIR)

Selanjutnya, PANi yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan spektrum FT-IR. Ketiga polianilina hasil sintesis menunjukkan daerah mode vibrasi penting yang mirip yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 5 dan Tabel 1. Serapan pada daerah 1560 cm^{-1} dan 1480 cm^{-1} mengindikasikan mode vibrasi dari ulur C=C pada cincin kuinoid dan ulur C=C pada cincin benzenoid (Deyab & Mele, 2019).

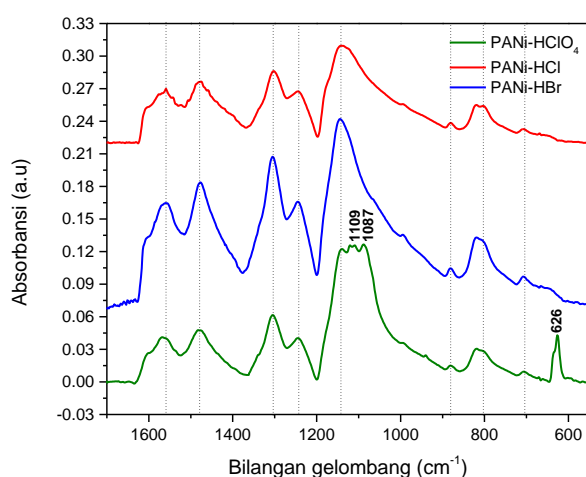


Gambar 4. Profil voltammogram dari proses elektrodeposisi anilina dengan asam dopan (a) HCl, (b) HBr, dan (c) HClO₄.

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

Intensitas puncak pada 1480 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. Intensitas pada 1480 cm^{-1} untuk leukoemeraldin, akan menunjukkan serapan yang kuat (Zhao *dkk.*, 2018^b).

Hal ini disebabkan leukoemeraldin tidak memiliki cincin benzenoid. Begitu juga dengan pernigranilin yang memiliki cincin kuinoid yang sama banyak dengan cincin benzenoid, akan menunjukkan intensitas puncak yang sama tinggi pada daerah 1560 cm^{-1} dan 1480 cm^{-1} .



Gambar 5. Spektrum FT-IR dari polianilina hasil sintesis.

Selanjutnya, Serapan pada daerah 1302 cm^{-1} dan 1245 cm^{-1} merupakan Ulur C–N dan Ulur (C–N^{•+}) pada kisi polaron. Pada daerah 1140 cm^{-1} merupakan puncak dari Regang Q=NH⁺–B atau Q–NH^{•+}–B (Šeděnková *dkk.*, 2016). Serapan tersebut khas terdapat pada emeraldin dan pernigranilin. Serapan pada daerah 820 cm^{-1} merupakan deformasi bidang luar C–H (1,4-disubstitusi cincin) atau deformasi pada cincin kuinoid.

Karakter dari *phenazine* terlihat pada semua polianilina hasil sintesis pada serapan 870 cm^{-1} dalam intensitas yang cukup rendah. *Phenazine* merupakan salah satu produk minor dari sintesis polianilina (Šeděnková *dkk.*, 2016). Intensitas puncak yang cukup tinggi pada 1302 cm^{-1} , maka polianilina hasil sintesis merupakan garam emeraldin. Anion ClO₄⁻ juga menunjukkan serapan di daerah 1109 cm^{-1} dan 1087 cm^{-1} (Taheri *dkk.*, 2018).

Tabel 1. Jenis mode vibrasi aktif Spektrum IR dari PANi

Mode Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		
	PANi-HCl	PANi-HBr	PANi-HClO ₄
Ulur C=C pada cincin kuinoid	1562	1560	1562
Ulur C=C pada cincin benzenoid	1479	1479	1482
Ulur C–N	1302	1301	1303
Ulur (C–N ^{•+}) pada kisi polaron	1246	1245	1245
Regang Q=NH ⁺ –B atau Q–NH ^{•+} –B	1142	1142	1141
Anion ClO ₄ ⁻	-	-	1109; 1087; 626
Vibrasi tekuk keluar bidang pada cincin 1,2,4 – trisubstitusi	878	878	877
Deformasi bidang luar (C–H) (1,4-disubstitusi cincin)	819	818	819
Deformasi cincin kuinoid			

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

Pengujian Kinerja Baterai

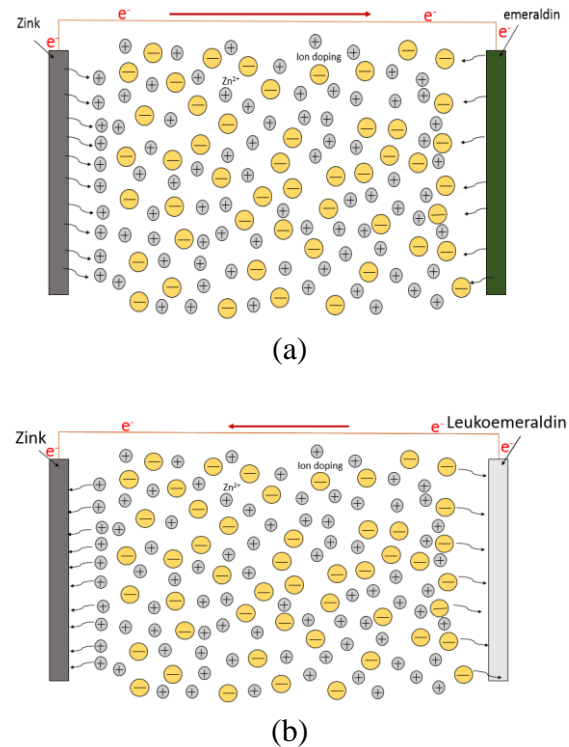
Fabrikasi baterai dibuat dalam bentuk *sandwich*, PANi sebagai katoda sedangkan Zn sebagai anoda. Separator digunakan kertas saring yang berisikan elektrolit yang sesuai dengan pendopannya dan surfaktan Triton X-100. Triton X-100 digunakan untuk mencegah pembentukan Dendrit pada Zn (Zhao *dkk.*, 2018^a). *Currefnt collector* untuk PANi digunakan *Graphite Sheet*.

Pada pengujian performa baterai tersebut, proses pengisian dan pengosongan dilakukan selama 60 siklus menggunakan arus sebesar 10 mA untuk semua jenis baterai PANi. Batasan *cut-off* pengisian adalah 1,6 V dan pengosongan adalah 0,7 V. Pemilihan batasan tersebut didasari pada perlakuan prekondisi pada baterai PANi. Pada prekondisi, *cut-off* pengisian digunakan 1,7 V. Ternyata pada batasan tersebut, baterai tidak mampu melakukan pengisian lagi pada 1,64 V. Hal ini disebabkan oleh keseluruhan PANi sudah teroksidasi.

Begitu juga halnya pada saat pengosongan, prekondisi dilakukan dengan *cut-off* pengosongan 0,1 V. Hasil yang ditemukan, pada 0,7 V terjadi penurunan yang drastis menuju 0 V yang sesuai dengan *cut-off* pengosongan. Hal yang serupa dengan proses pengisian, hal ini mengindikasikan bahwa keseluruhan PANi sudah tereduksi. Proses pengisian dan pengosongan diilustrasikan pada Gambar 6.

Ketika dilakukan pengosongan, maka Zn akan mengalami oksidasi dengan melepas kation Zn^{2+} , lalu PANi emeraldin akan tereduksi menjadi leukoemeraldin dengan melepas dopannya. Seluruh ion yang dihasilkan akan menuju ke fasa *bulk*. Setelah itu, pada proses pengisian, Zn

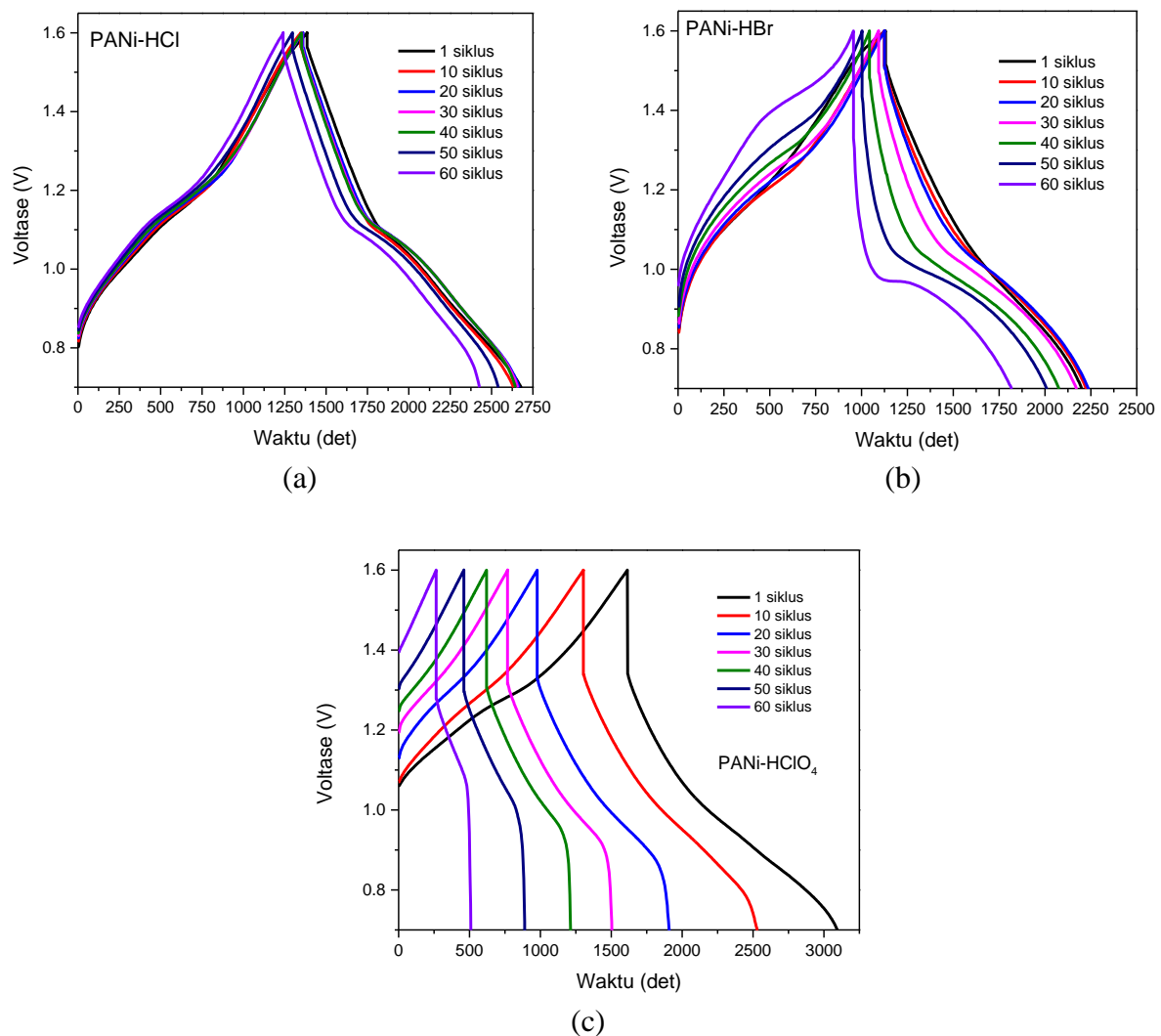
akan mengalami reduksi sedangkan PANi leukoemeraldin akan mengalami oksidasi kembali menjadi emeraldin dengan pengikatan dopan.



Gambar 6. Reaksi yang terjadi dan Ilustrasi baterai PANi pada saat (a) pengosongan dan (b) pengisian.

Baterai PANi dengan dopan Cl dan Br menunjukkan hasil yang cukup stabil pada 60 siklus pengisian-pengosongan seperti ditunjukkan pada Gambar 7. Kapasitas baterai PANi-Cl dan PANi-Br pada awal siklus adalah 59,49 dan 49,30 mAh g⁻¹. *Lose capacity* baterai PANi-Cl dan PANi-Br sampai pada siklus terakhir adalah 6,77% dan 24,14%. Baterai PANi-ClO₄ memiliki kapasitas awal cukup tinggi yaitu 68,23 mAh g⁻¹, tetapi pada siklus ke 60 kapasitas menurun drastis menjadi 10,2 mAh g⁻¹ dengan *Lose capacity* baterai PANi-ClO₄ sebesar 85,05%.

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn



Gambar 7. Proses pengisian-pengosongan dari baterai PANi dengan dopan (a) HCl, (b) HBr, (c) HClO₄.

Kapasitas energi pada siklus pertama dari baterai PANi-Cl adalah 68,41 mWh g⁻¹, sedangkan PANi-Br adalah 56,69 mWh g⁻¹. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa baterai PANi-Cl dan PANi-Br menunjukkan performa yang baik. Namun, baterai PANi-Br memiliki kapasitas baterai yang lebih rendah jika dibandingkan dengan baterai PANi-Cl.

Fenomena tersebut dikaji lebih lanjut menggunakan impedansi. Pengukuran dilakukan pada frekuensi 0,1 Hz sampai 100 kHz. Plot *Nyquist* yang dihasilkan ditampilkan pada Gambar 8. Hasil *fitting* kurva cocok dengan model sirkuit pada

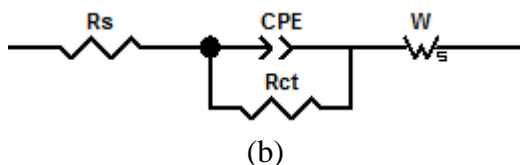
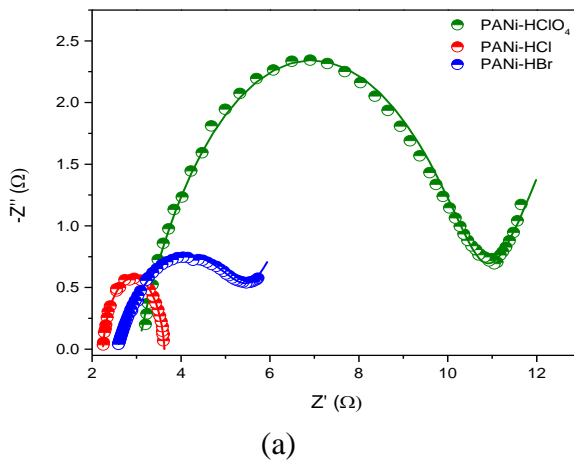
Gambar 8.b. Pada model tersebut, tergambar bahwa sistem baterai PANi memiliki beberapa karakter hambatan yaitu Resistansi larutan (R_s) dan Resistansi *charge transfer* (R_{ct}) yang dapat dilihat pada Tabel 2. Begitu juga dengan elemen CPE (*Constant Phase element*) yang memungkinkan terbentuknya kapasitor yang tidak ideal. Pembentukan CPE ini sebagai simbol dari interaksi permukaan elektroda dengan elektrolit. Dalam hal ini keberadaan CPE akan mempengaruhi R_s dan R_{ct} .

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

Hasil *fitting* menunjukkan nilai R_s dari baterai PANi-Cl lebih kecil dari PANi-HBr dan PANi-ClO₄. Kecenderungan yang sama juga ditunjukkan pada baterai PANi-Cl yang memiliki nilai R_{ct} lebih kecil dibandingkan PANi-Br dan PANi-ClO₄. Kesimpulan dari hasil impedansi tersebut adalah baterai PANi-Cl memiliki total resistansi yang lebih kecil dibandingkan dengan baterai PANi-Br dan PANi-ClO₄. Hal ini cocok dengan performa dari setiap baterai. Baterai PANi-Cl yang memiliki performa terbaik memiliki resistansi total yang kecil.

Tabel 2. Parameter elektrik dari Impedansi baterai PANi

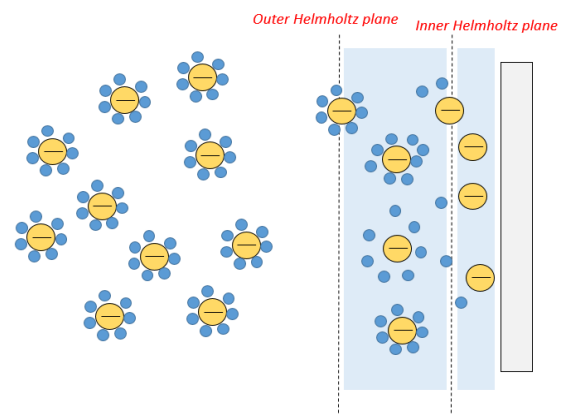
Sampel	Electrical parameter	
	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
PANi-HCl	1.38	2.24
PANi-HBr	2.56	2.97
PANi-HClO ₄	3.03	7.71



Gambar 8. (a) Ploting *Nyquist* dari setiap baterai PANi (b) Model sirkuit yang ekuivalen dengan kurva tersebut.

Untuk menjelaskan nilai dari R_s dan R_{ct} tersebut, dicoba dengan pendekatan proses mobilisasi anion dopan menuju elektroda pada saat proses pengisian-pengosongan berlangsung. Proses pengisian terjadi oksidasi leucoemeraldin yang melibatkan pengikatan kembali anion dopan pada permukaan PANi.

Pada saat mobilisasi terjadi, anion harus melewati beberapa lapisan di dekat elektroda seperti diilustrasikan pada Gambar 9. Anion dalam keadaan tersolvasi akan mengalami desolvasi pada lapisan OHP (Zhao *dkk.*, 2018^a). Jari-jari dari ion Cl⁻ lebih kecil dibanding dengan Br⁻, begitu juga Br⁻ lebih kecil dibandingkan dengan ClO₄⁻ yaitu berturut-turut 0,181, 0,196, dan 0,250 nm, sehingga pergerakan anion Cl⁻ pada OHP akan lebih cepat dibandingkan anion lain. Hal ini menyebabkan nilai R_s PANi-Cl lebih rendah dibandingkan dengan anion lain.



Gambar 9. Ilustrasi ion termobilisasi menuju elektroda.

Pada saat anion mengalami desolvasi pada OHP, selanjutnya anion tersebut akan kembali termobilisasi menuju IHP. Pada IHP adalah area kontak langsung anion dengan elektroda, yang seluruh anion tidak lagi mengikat air.

Pengaruh Variasi Dopan Asam Terhadap Kinerja Baterai Sekunder Polianilina|Zn

Kecenderungan jari-jari ion $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{ClO}_4^-$, oleh karena itu pergerakan ion Cl^- pada IHP juga akan lebih cepat dibandingkan anion lain. Hal ini yang mempengaruhi proses *charge transfer*.

Pengujian baterai PANi|Zn dilakukan dengan menyalakan lampu LED yang berwarna merah. Hasil pengujian baterai bertahan selama ± 4 menit. Hasil dari pengujian disajikan pada Gambar 10. Penelitian ini perlu dilakukan pengembangan kedepannya dalam hal pengemasan baterai. Pada Gambar 10 cukup terlihat bahwa pembuatan baterai masih memiliki rongga disetiap sisi sistem, sehingga faktor elektrolit menguap dan udara masuk juga akan mempengaruhi performa keseluruhan dari baterai PANi|Zn.



Gambar 10. Uji coba pada LED dengan baterai ukuran 6 x 4 cm.

KESIMPULAN

Baterai PANi|Zn dengan asam pendopan HCl dan HBr memiliki stabilitas pengisian dan pengosongan terbaik dibandingkan dengan asam dopan HClO_4 . Hal ini ditunjukkan dengan nilai persen *lose capacity* sampai siklus terakhir masing-masing 6,77%; 24,14%; dan 85,05%. Resistansi total baterai PANi|Zn dengan asam pendopan HCl lebih rendah

di bandingkan dengan baterai PANi|Zn dengan asam pendopan yang lain.

Besarnya jari-jari hidrasi ion menyebabkan mobilisasi ke OHP menjadi lambat, sehingga menimbulkan R_s yang cukup besar. Begitu juga dengan besarnya jari-jari hidrasi ion menyebabkan mobilisasi ke IHP setelah desolvasi menjadi lambat, sehingga proses *charge transfer* menjadi semakin sulit. Hal ini menyebabkan meningkatnya nilai R_{ct} . Baterai PANi-Zn memiliki standar nilai V_{oc} dan *power density* yang mirip dengan baterai Ni-MH, sehingga dapat menjadi baterai sekunder alternatif masa depan.

DAFTAR RUJUKAN

- Chang, X., Hu, R., Sun, S., Liu, J., Lei, Y., Liu, T., Dong, L., & Yin, Y. (2018). Sunlight-charged electrochromic battery based on hybrid film of tungsten oxide and polyaniline. *Applied Surface Science*, 441, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.003>
- Chen, Y., & Manzhos, S. (2016). Voltage and capacity control of polyaniline based organic cathodes: An ab initio study. *Journal of Power Sources*, 336, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.066>
- Deyab, M. A., & Mele, G. (2019). Polyaniline/Zn-phthalocyanines nanocomposite for protecting zinc electrode in Zn-air battery. *Journal of Power Sources*, 443, 227264. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227264>
- Gao, H., Lu, Q., Yao, Y., Wang, X., & Wang, F. (2017). Significantly Raising the Cell Performance of Lithium Sulfur Battery via the Multifunctional Polyaniline Binder. *Electrochimica Acta*, 232, 414–421.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.160>
- Hatchett, D. W., Josowicz, M., & Janata, J. (1999). Acid doping of poly aniline: Spectroscopic and electrochemical studies. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(50), 10992–10998. <https://doi.org/10.1021/jp991110z>
- Huang, J., Tu, J., Lv, Y., Liu, Y., Huang, H., Li, L., & Yao, J. (2020). Achieving mesoporous MnO₂@polyaniline nanohybrids via a gas/liquid interfacial reaction between aniline and KMnO₄ aqueous solution towards Zn-MnO₂ battery. *Synthetic Metals*, 266, 116438. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116438>
- Kawashima, H., Okatani, R., Mayama, H., Nakamura, Y., & Fujii, S. (2018). Synthesis of hydrophobic polyanilines as a light-responsive liquid marble stabilizer. *Polymer*, 148, 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.039>
- Kurada, K. V., & De, S. (2018). Polyaniline doped ultrafiltration membranes: Mechanism of membrane formation and pH response characteristics. *Polymer*, 153, 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.032>
- Li, X., Lv, R., Zou, S., Na, B., Liu, P., Ma, Y., & Liu, H. (2019). Polyaniline nanopillars on surface cracked carbon fibers as an ultrahigh-performance cathode for a flexible rechargeable aqueous Zn-ion battery. *Composites Science and Technology*, 180, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.016>
- Luo, J., Zhong, W., Zou, Y., Xiong, C., & Yang, W. (2016). Preparation of morphology-controllable polyaniline and polyaniline/graphene hydrogels for high performance binder-free supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 319, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.004>
- Šeděnková, I., Trchová, M., Dybal, J., & Stejskal, J. (2016). Interaction of polyaniline film with dibutyl phosphonate versus phosphite: Enhanced thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, 134, 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.005>
- Sovizi, M. R., & Fahimi, Z. (2018). Honeycomb polyaniline-dodecyl benzene sulfonic acid (hPANI-DBSA)/sulfur as a new cathode for high performance Li-S batteries. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.004>
- Taheri, N. N., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M., & Bahlakeh, G. (2018). In-situ synthesis of Zn doped polyaniline on graphene oxide for inhibition of mild steel corrosion in 3.5 wt.% chloride solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 63, 322–339. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.033>
- Zhang, X., Lin, Q., Zhang, X., & Peng, K. (2018). A novel 3D conductive network-based polyaniline/graphitic mesoporous carbon composite electrode with excellent electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 401, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.091>
- ^aZhao, C., Jin, Y., Du, X., & Du, W. (2018). In situ prepared amorphous FeCoO-Polyaniline/multiwalled carbon nanotube nanohybrids as efficient oxygen evolution catalysts for rechargeable Zn-air batteries.

Journal of Power Sources, 399, 337–342.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.111>

^bZhao, Z., Yu, T., Miao, Y., & Zhao, X. (2018). Chloride ion-doped polyaniline/carbon nanotube nanocomposite materials as new cathodes for chloride ion battery. *Electrochimica Acta*, 270, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.077>