



Komposit Polianilina/Kitosan/Perak *Nanowires* Sebagai Elektrokatalis Reaksi Evolusi Hidrogen dalam Medium Netral

Fadli Fakhrullah^a, Purwantiningsih Sugita^{a*}, Mohammad Khotib^a, Takeno Akiyoshi^b, Shinya Takahashi^b

^aDepartemen Kimia, FMIPA, Institut Pertanian Bogor, Jl. Tanjung Kampus IPB Dramaga Bogor 16680, Telp. (0251) 8624567

^bFunctional Polymer Laboratory, Faculty of Engineering, Gifu University Japan

* Corresponding author

E-mail : purwantiningsih@apps.ipb.ac.id; atiek_ps@yahoo.com

DOI : 10.20961/alchemy.15.2.30460.190-202

Received 04 June 2019 Accepted 19 June 2019, Published 30 September 2019

ABSTRAK

Studi mengenai elektrokatalis untuk reaksi evolusi hidrogen (HER) dan evolusi oksigen (OER) sangat diperlukan terkait aplikasinya dalam pengembangan energi terbarukan berbasis hidrogen. Komposit perak *nanowires* (AgNWs) dengan polianilina (PANI) disiapkan dengan metode polimerisasi radikal dalam larutan matriks kitosan untuk menurunkan ukuran partikel PANI. Komposit disintesis dengan 3 perlakuan yang berbeda, yaitu perlakuan suhu ruang, suhu rendah, dan sonikasi. Aktivitas elektrokatalisis diukur dengan voltametri sapuan linear (LSV). Informasi tentang densitas arus pertukaran dan overpotensial sebagai variabel utama pengukuran aktivitas elektrokatalisis diperoleh dari plot Tafel pada LSV. Semua komposit dengan perlakuan suhu dan sonikasi menunjukkan karakter katodik berdasarkan nilai overpotensialnya yang negatif (aktivitas HER), sedangkan komposit dengan perlakuan suhu rendah memiliki karakter anodik (aktivitas OER).

Kata kunci: PANI, AgNWs, elektrokatalis HER-OER, overpotensial, densitas arus pertukaran.

ABSTRACT

A Composite of Polyaniline/Chitosan/Silver Nanowires as Hydrogen Evolution Electrocatalyst in Neutral Medium. Study on electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) is urgently needed related to its application in hydrogen-based renewable energy development. A composite of silver nanowires (AgNWs) with polyaniline (PANI) was prepared by radical polymerization method in chitosan matrix solution to reduce the PANI particle size. Each composite was synthesized under three different treatment conditions, which are room temperature, low temperature, and sonication. Linear sweeping voltammetry (LSV) was conducted to measure electrocatalytic activity of the composites. Information about exchange current density and overpotential as important variables in this field were obtained from Tafel plot in the LSV. The temperature and sonication-treated composites have cathodic character due to its negative overpotential (HER activity), while low temperature-treated composites have anodic character (OER activity).

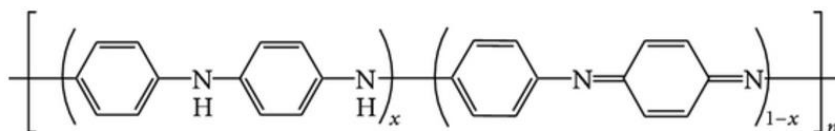
Keywords: PANI, AgNWs, OER-HER electrocatalyst, overpotential, exchange current density.

PENDAHULUAN

Data yang diolah oleh Bank Dunia untuk sektor energi dan *BP Statistical Review of World Energy 2017* menunjukkan bahwa konsumsi energi dunia masih terfokus pada penggunaan bahan bakar fosil dan turunannya. Selain dampaknya terhadap kualitas lingkungan, eksplorasi dan eksploitasi bahan bakar fosil membuat cadangannya semakin menipis, sehingga diperlukan pengembangan sumber energi terbarukan. Saat ini pemanfaatan energi terbarukan masih relatif rendah, kondisi inilah yang mendorong para peneliti untuk terus mengembangkan energi terbarukan yang lebih ekonomis dan efisien.

Hidrogen merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang ramah lingkungan. Hidrogen dapat diperoleh salah satunya melalui proses elektrolisis. Pada proses elektrolisis di bagian katoda terjadi reaksi evolusi gas hidrogen (HER) sedangkan pada anoda terjadi reaksi evolusi gas oksigen (OER). Reaksi HER di katoda dijadikan dasar untuk proses produksi gas hidrogen sebagai sumber energi terbarukan. Landon *et al.* (2012) menyatakan bahwa efisiensi produksi gas hidrogen di katoda berhubungan dengan kinetika reaksi OER di anoda, sehingga diperlukan material elektrokatalis baik untuk HER maupun OER yang dapat menghasilkan densitas arus yang relatif tinggi dan bekerja pada overpotensial yang rendah. Sejauh ini katalis yang diketahui memiliki overpotensial rendah untuk OER umumnya berasal dari golongan oksida logam transisi seperti oksida iridium dan rutenium (Liu *et al.*, 2016), namun kelimpahannya yang sedikit di alam membuat biaya produksinya sangat mahal. Oleh karena itu, pengembangan katalis HER dan OER yang efisien dan ekonomis diperlukan seperti elektrokatalis berbasis pirit yang dikembangkan oleh Liu *et al.* (2016) ataupun dengan memanfaatkan material polimer konduktif (Zhou and Shi, 2016).

Polianilina (PANI) (Gambar 1) merupakan salah satu jenis polimer konduktif yang banyak dikembangkan sebagai material elektrokatalis karena memiliki stabilitas yang baik, nontoksik, dan mudah disintesis (Boeva and Sergeev, 2013). Konduktivitas polimer ini dihasilkan dari mobilitas elektron pi terkonjugasi pada kondisi terdoping. Konjugasi ini memungkinkan transfer arus pada suatu sistem elektrokimia sehingga PANI banyak dimanfaatkan sebagai material sensor dan biosensor (Dhand *et al.*, 2010), *organic light emitting diode* (OLED) (Jang *et al.*, 2008), elektrokromik (Zhao *et al.*, 2009), superkapasitor (Lin *et al.*, 2016), solar sel (Liu *et al.*, 2016), dan elektrokatalis (Niu *et al.*, 2005).



Gambar 1. Struktur umum PANI (Jalaluddin, 2010).

Modifikasi PANI telah banyak dilakukan melalui kontrol morfologi, ukuran, ataupun menambahkan material lain untuk memfasilitasi transfer muatan agar memiliki densitas arus yang besar dan overpotensial yang rendah sehingga dapat meningkatkan fungsionalitas PANI dan memperbaiki sifat kelistrikannya (Kim *and* Park, 2017). Modifikasi PANI yang telah dilakukan di antaranya derivatisasi PANI dari anilina tersubstitusi (Yavuz *et al.*, 2009), membuat komposit dengan grafena dan karbon *nanotube* (Cheng *et al.*, 2013), membuat komposit dengan berbagai biopolimer seperti selulosa (Gu *and* Huang 2013), kitosan (Yavuz *et al.*, 2009), dan alginat (Jiang *et al.*, 2012). Kaitannya dengan pengembangan material konduktif, PANI dikomposit dengan AgNWs seperti yang dilakukan oleh Kumar *et al.* (2014), dan Fang *et al.* (2016). Pada penelitian ini fungsionalitas PANI selain ditingkatkan dengan mengkomposisinya dengan nanopartikel logam perak *nanowires* (AgNWs), pada penelitian ini juga dilakukan modifikasi penambahan kitosan yang bertujuan untuk memperluas area permukaan berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Ratuchne *et al.* (2018) agar diperoleh elektrokatalis yang dapat mentransfer arus lebih baik. Oleh karenanya tujuan penelitian ini adalah membuat komposit PANI/Kitosan/AgNWs sebagai material elektrokatalis dan mempelajari karakteristik elektrokimianya untuk mengetahui efek katalitiknya terhadap HER dan OER.

METODE PENELITIAN

Bahan utama yang digunakan adalah AgNO_3 p.a dari Waku Chemicals Ltd., kitosan dari Departemen Teknologi Hasil Perairan IPB, anilina dari Univar Chemical Ltd., sedangkan alat yang digunakan adalah *scanning electron microscope* (SEM) Hitachi dan difraksi sinar X (XRD) Rigaku di pusat instrumen Universitas Gifu Jepang, potensiostat EDAQ, LCR meter Hitachi dan sentrifugator Hermle Labnet Z206a di IPB.

Sintesis dan Pencirian Perak *Nanowires* (Modifikasi Tang *et al.*, 2009)

Ke dalam labu dasar bulat dimasukkan 18,4 mL etilena glikol, 0,200 g Polivinilpirolidon dan 0,158 g AgNO_3 . Campuran diaduk hingga homogen. Kemudian 0,008 g NaCl ditambahkan ke dalam larutan tersebut, direfluks hingga mencapai suhu 200 °C. Reaksi dijaga konstan pada suhu 200 °C selama satu jam. Dengan cara sama, ulangan reaksi

kedua dijaga konstan pada suhu 200 °C selama tiga jam. Selanjutnya kedua campuran didinginkan hingga mencapai suhu ruang. Endapan AgNWs dicuci dan didekantasi dengan aseton sebanyak 3 kali. Endapan AgNWs dikeringkan di dalam oven pada suhu 70 °C. Karakterisasi nanopartikel AgNWs dilakukan dengan SEM dan XRD.

Pembuatan Komposit Polianilina-Kitosan (Modifikasi Yavus *et al.*, 2009)

Sintesis PANI dilakukan secara *in situ*. Sebanyak 0,2 g kitosan dan 40 mL asam asetat 2% dimasukkan ke dalam gelas piala lalu diaduk selama 24 jam, kemudian ditambahkan 40 mL larutan anilina dalam HCl 1 M sambil diaduk hingga homogen. Selanjutnya, ke dalam campuran ditambahkan tetes demi tetes 40 mL $K_2S_2O_8$ 0,2475 M dalam HCl 1M sambil diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu ruang (PANICHRT). Dengan cara sama, ulangi untuk suhu rendah 5 °C (PANICHLT) dan proses pengadukan dengan pengaduk magnet digantikan dengan alat sonikator (PANICHSN). Reaksi dibiarkan selama 3 jam untuk metode pengadukan dengan pengaduk magnet dan 30 menit untuk metode sonikasi. Ketiga komposit disentrifugasi pada 6000 rpm selama 40 menit. Komposit dipisahkan lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C.

Pembuatan Komposit Polianilina-Kitosan-Perak *Nanowires*

Ke dalam gelas piala dimasukan 20 mL komposit PANICH dan AgNWs, kemudian diaduk selama 1 jam pada suhu ruang (PANICHAgRT). Dengan cara sama, ulangi untuk suhu rendah 5 °C (PANICHAgLT) dan proses pengadukan dengan pengaduk magnet digantikan dengan alat sonikator (PANICHAgSN). Ketiga komposit tersebut disentrifugasi pada 6000 rpm selama 40 menit. Komposit dipisahkan lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C.

Pengujian Aktivitas Elektrokatalitik

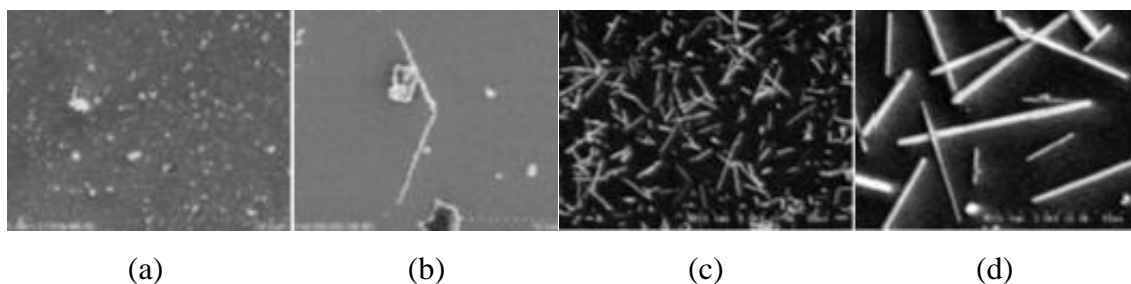
Elektrode yang mengandung PANI, komposit PANICH dan PANICHAg diuji aktivitas elektrokatalitiknya secara voltammetrik menggunakan elektrode Ag/AgCl sebagai elektrode pembanding dan kawat Pt sebagai elektrode pelengkap. Mode pengukuran dipilih voltametri sapuan linear (LSV) pada rentang potensial -2 sampai 2 volt dengan kecepatan payar 0,005 V/detik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perak *Nanowires* (AgNWs)

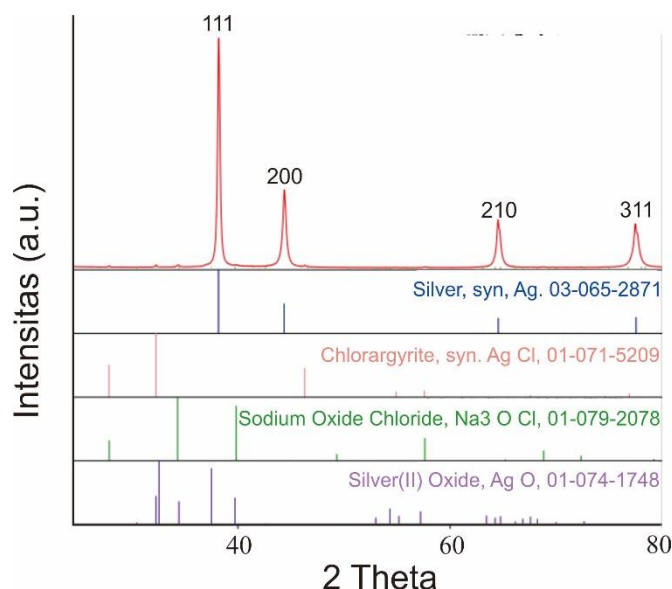
AgNWs disiapkan dengan cara poliol yang dimodifikasi (Tang *et al.*, 2009). Prinsip dasar dari metode ini adalah oksidasi gugus hidroksil oleh ion Ag^+ dengan bantuan PVP

sebagai surfaktan dan reduktor sedangkan ion Cl^- sebagai agen pengetsa. Mekanisme pembentukan AgNWs diawali oleh reaksi antara ion Ag^+ dengan ion Cl^- membentuk larutan koloidal putih AgCl, kemudian terjadi aglomerasi dengan bantuan PVP sebagai *template* sekaligus pereduksi melalui mekanisme reaksi redoks dengan pembentukan spesi radikal dari PVP disertai pelepasan atom H (Zhang *et al.*, 2013). Proses reduksi AgCl menjadi Ag diikuti proses pertumbuhan kristal *nanowires* (Shobin and Manivannan, 2014). Di bawah pengamatan SEM, saat reaksi telah berlangsung satu jam menunjukkan bahwa belum semua fase kristal perak (AgNPs) membentuk *wires* (Gambar 2a), kemungkinan baru terjadi proses pertumbuhan kristal menuju bentuk *wires*, seperti pada Gambar 2b menunjukkan bahwa kondisi kristal-kristal kecil AgNPs masih melekat pada permukaan AgNWs dan pertumbuhan menjadi *wires* belum sempurna. Sementara, saat reaksi telah berlangsung selama tiga jam sebagian besar perak telah berbentuk *wires* (Gambar 2c) dan menurunnya jumlah AgNPs yang melekat di permukaan AgNWs (Gambar 2d). Pada kondisi ini sebagian besar Ag dalam bentuk AgNWs.



Gambar 2. Pengamatan SEM untuk hasil sintesis AgNWs dengan lama reaksi satu jam (a) Perbesaran 10k (b) Perbesaran 50k dan lama reaksi tiga jam (c) Perbesaran 10k (d) Perbesaran 50k.

Kemurnian AgNWs dikonfirmasi dari hasil XRD pada sudut 2θ dengan sumber radiasi dari lampu CuK- 1θ . Hasil sintesis AgNWs memberikan empat puncak dengan sudut difraksi $38,2^\circ$ (111), $44,4^\circ$ (200), $64,5^\circ$ (210), dan $77,5^\circ$ (311) (Gambar 3). Pola yang dihasilkan sesuai dengan data standar JCPDS 03-065-2871 untuk logam Ag dan juga identik dengan AgNWs hasil sintesis dari Shahzadi *et al.* (2016) dan Shobin dan Manivannan (2014).



Gambar 3. Pola difraktogram AgNWs

Komposit PANICh dan PANIChAg

Dalam pembuatan komposit, sintesis PANI dilakukan secara *in situ*. Keberhasilan sintesis PANI diamati dengan perubahan warna mengacu seperti yang dilakukan Yavus *et al.* (2009). PANI disiapkan melalui reaksi polimerisasi radikal dalam kondisi asam (HCl 1 M) dengan penambahan $K_2S_2O_8$ ke dalam larutan anilina. $K_2S_2O_8$ bertindak sebagai inisiator pada proses polimerisasi. Lima menit setelah penambahan $K_2S_2O_8$ warna larutan berubah menjadi biru cerah yang menunjukkan polimer mulai terbentuk, reaksi dilanjutkan hingga warna larutan menjadi biru kehitaman akibat terbentuknya endapan PANI yang semakin banyak. Satu jam kemudian warna larutan berubah menjadi hijau kehitaman yang menandakan PANI telah terdoping dengan baik oleh ion H^+ .

Keberhasilan sintesis PANI-kitosan (PANICh) dilakukan dengan pengamatan fisik melalui perubahan kekeruhan larutan dan saat proses penyaringan. Larutan PANI lebih gelap keruh dibandingkan PANICh dan terlihat saat dibuat serbuk, PANI berwarna lebih gelap dibandingkan PANICh. Menurunnya kekeruhan dapat dijadikan indikasi terjadinya pengecilan ukuran partikel. Hasil penelitian Sugita *et al.* (2015), larutan kitosan bertaut silang tripoliposfat (TPP) dengan emulsifier poloksamer yang disonikasi pada amplitudo (A) 20 dan 40 dalam lama waktu yang sama 30 menit memberikan nilai turbiditas berturut-turut 11,72 dan 9,54 NTU. Hasil analisis PSA menunjukkan ukuran partikel $700,2 \pm 200,7$ nm untuk sonikasi pada A 20, sedangkan $355,3 \pm 101,1$ nm untuk sonikasi pada A 40. Nilai turbiditas pada A 40 lebih rendah dibandingkan A 20, dan ukuran partikel nya pun pada A 40 lebih kecil dari A 20. Pengamatan visual lainnya, saat menyaring larutan PANI dan

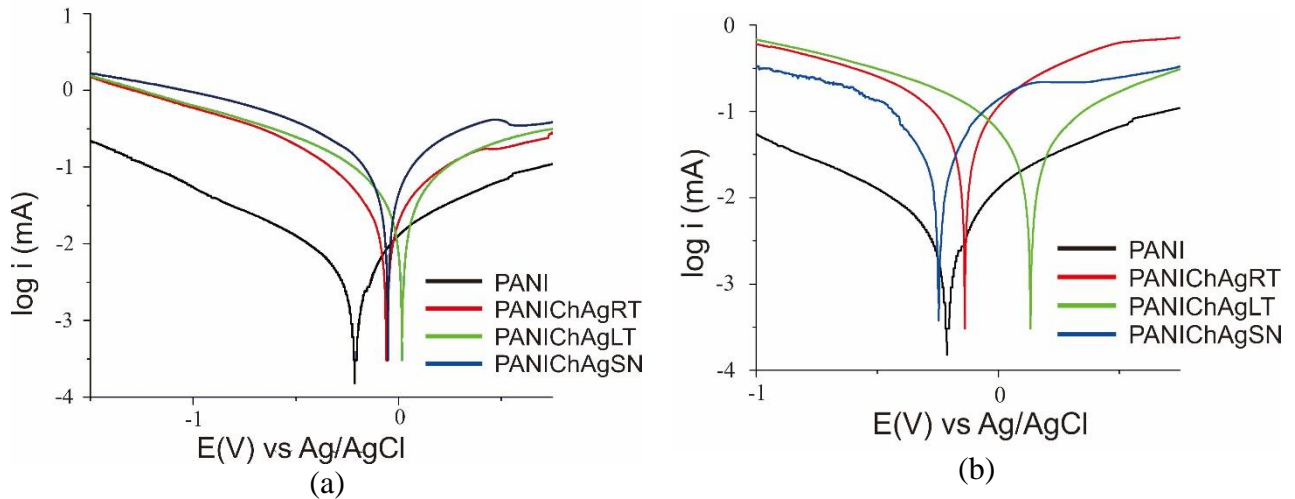
PANICH, PANI tertahan pada permukaan kertas saring, sementara PANICH lolos semua saat disaring. Hasil ini sesuai dengan hasil penelitian dari Ratuchne *et al.* (2018) yang membuktikan kitosan berpengaruh untuk memperluas area permukaan sehingga dapat mengontrol ukuran partikel yang terbentuk.

Menurut Mansoor *et al.* (2012) kontrol ukuran PANI oleh kitosan disebabkan oleh interaksi antarfasiial selama proses sintesis. Mekanisme pembentukan PANI diawali tahap inisiasi berupa pembentukan kation radikal dari anilina membentuk dimer *p*-aminodifenillamina melalui mekanisme kopling radikal. Saat sintesis komposit dimulai, dugaan prosesnya ikatan hidrogen antar gugus amina kitosan dengan anilina berada dalam jarak relatif dekat satu sama lain, seakan-akan seperti tercangkok secara fisik pada kitosan. Selain memperkecil ukuran partikel PANI, adanya keteraturan interaksi PANI-kitosan meningkatkan kristalinitas PANI (Nascimento, 2010) kondisi ini sangat diharapkan, sehingga PANI dapat berperan sebagai media transfer muatan selama proses reaksi redoks di elektroda kerja. Dalam penelitian ini, secara kuantitatif ukuran dan kristalinitas komposit baik PANICH maupun PANICHAg tidak dilakukan.

Karakteristik Elektrokatalitik Komposit

Material yang mampu memfasilitasi HER harus memiliki karakter katodik. Artinya material secara termodinamika harus mudah mengalami reduksi dan memiliki potensial reaksi yang bernilai negatif (Wang *et al.*, 2015). Hasil pengukuran LSV menghasilkan plot data arus (*i*) terhadap potensial (*E*), sedangkan untuk mempelajari karakteristik elektrokatalisnya data tersebut harus diubah menjadi plot Tafel dengan cara mengubah arus menjadi log arus yang dihubungkan dengan potensial. Plot Tafel memberikan informasi penting mengenai variabel yang berkaitan dengan kinetika redoks pada elektroda, yaitu overpotensial (μ), arus pertukaran (*j*), dan koefisien transfer muatan (α). Overpotensial adalah selisih antara potensial kerja dengan potensial teoritis. Perbedaan ini disebabkan karena tidak semua energi digunakan untuk mengaktivasi reaksi, sebagian energi hilang ke lingkungan sebagai panas yang menyebabkan *faradaic losses* atau penurunan efisiensi energi pada proses tersebut. Berdasarkan hal tersebut maka material elektrokatalis harus memiliki nilai overpotensial yang kecil (Walter *et al.*, 2010).

Plot Tafel untuk komposit PANICH dan PANICHAg ditunjukkan oleh Gambar 4 dengan rentang pemyaran dari -2V sampai +2V. Gambar 4 menunjukkan bahwa PANICH dan PANICHAg memiliki overpotensial yang relatif kecil (mendekati nol) jika dibandingkan PANI saja sehingga semua PANICH dan PANICHAg secara kinetik lebih unggul dari PANI.



Gambar 4. Plot Tafel untuk komposit tanpa AgNWs (a) dan dengan AgNWs (b) yang menyatakan hubungan antara log arus terhadap overpotensial.

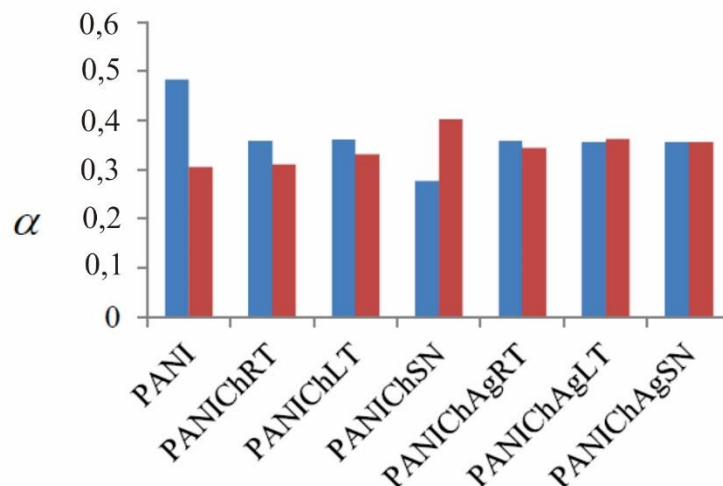
Hubungan besar kecilnya overpotensial dengan kinetika redoks dapat dijelaskan oleh persamaan Tafel (Persamaan 1). Persamaan 1 kemudian ditataulang ke dalam bentuk linearnya menjadi persamaan 2 (O'Hayre *et al.*, 2016).

$$i = nFk \exp\left(\pm \alpha F \frac{\mu}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{i}{nFk}\right) = \pm \alpha F \frac{\mu}{RT} \quad (2)$$

Persamaan 2 menunjukkan bahwa nilai overpotensial (μ) berbanding terbalik dengan konstanta laju reaksi k , artinya semakin kecil nilai μ maka reaksi akan berlangsung lebih cepat. Aktivitasnya sebagai HER dilihat dari letak overpotensial dan karakter arusnya. Gambar 4 menunjukkan bahwa PANI, dan hampir semua komposit memiliki nilai overpotensial negatif, kecuali PANI/AgLT dan PANI/AgLT yang memiliki nilai overpotensial positif. Sedangkan untuk karakter arus, selain PANI, komposit yang memiliki karakter arus negatif adalah komposit PANI/Ag yang direaksikan dengan AgNWs. Berdasarkan nilai overpotensial dan karakter arus yang memenuhi syarat sebagai katalis HER adalah PANI, PANI/AgRT, dan PANI/AgSN karena baik overpotensial maupun arus keduanya bernilai negatif, sedangkan PANI/AgLT merupakan satu-satunya komposit yang memiliki karakter OER karena memiliki nilai potensial kesetimbangan yang bernilai positif dan karakter arus negatif. Kemampuan OER PANI/AgLT lebih besar dari elektrokatalis OER berbasis kalsium ferit yang dibuat oleh Afriani (2017) dan Lestari (2016). Kesimpulan ini juga didukung dari analisis data parameter kinerja katalitik lainnya yaitu koefisien transfer muatan (α) dan densitas arus (j) yang diperoleh dari perhitungan data kemiringan Tafel, arus, dan potensial pada plot Tafel.

Nilai koefisien transfer muatan (α) adalah suatu besaran tak berdimensi yang berhubungan dengan proses kinetika yang menunjukkan ukuran kuantitatif efisiensi proses pada elektroda (Bard *and* Faulkner, 2001). Jika sejumlah n elektron bergerak dari dan menuju permukaan elektroda, maka efektivitas transfer muatannya bergantung pada nilai α . Nilai α dapat juga dikatakan sebagai fraksi elektron (dari total muatan yang dihasilkan) yang terlibat dalam reaksi redoks pada permukaan electrode. Semakin besar nilai α maka proses transfer muatan berlangsung lebih efektif.



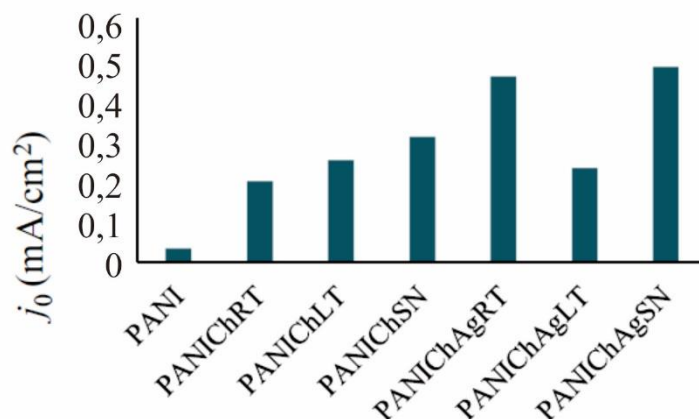
Gambar 5. Nilai koefisien transfer muatan (α) anodik (■) dan katodik (■)

Proses anodik maupun katodik memiliki rentang α sekitar 0,28 sampai 0,40, dan hanya PANI yang nilainya mendekati 0,5 (Gambar 5). Hal ini bukan berarti PANI memiliki aktivitas elektrokatalitik yang baik dibandingkan kompositnya. Nilai α relatif bergantung pada seberapa banyak muatan yang tersedia. Meskipun nilai α tinggi tetapi jika total muatan yang tersedia sedikit maka efisiensinya juga rendah. Jumlah muatan ini selanjutnya diinterpretasikan sebagai densitas arus j . Hubungan antara α dan j dijelaskan oleh persamaan Butler-Volmer (Persamaan 3) (Vetter, 1967).

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a n F \mu}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c n F \mu}{RT}\right) \right\} \quad (3)$$

Gambar 6 menunjukkan total muatan secara eksperimen yang direpresentasikan sebagai densitas arus pertukaran (j_0). Tren nilai j_0 komposit PANICh semakin meningkat dengan perlakuan aduk magnet pada suhu (RT dan LT) dan sonikasi (SN) dibandingkan PANI, dan tren yang sama juga pada komposit PANIChAg dengan pengecualian PANIChAgLT. Peningkatan j_0 PANIChAg lebih tinggi dibandingkan PANICh. Kejanggalaan pada PANIChAgLT mungkin disebabkan sintesis belum sempurna dan masih banyak berada dalam bentuk prekursor. AgNO_3 sebagai prekursor bisa saja ikut hilang saat proses

pencucian sehingga kandungan Ag dalam komposit rendah dan berimplikasi pada rendahnya nilai j_0 .



Gambar 6. Nilai densitas arus pertukaran (j_0) berbagai komposit PANI

KESIMPULAN

Komposit PANI yang disintesis secara *in situ* dalam larutan kitosan dalam perlakuan suhu dan pengadukan baik tanpa maupun dengan penambahan AgNWs, sebagian besar memiliki karakter katodik (HER), kecuali komposit PANIChLT dan PANIChAgLT yang berpotensi sebagai OER.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini terlaksana dengan bantuan dana SPPA Departemen Kimia FMIPA IPB tahun anggaran 2017 dan Dr. Mohamad Rafi yang telah memberikan kesempatan penulis untuk melaksanakan pra penelitian di Gifu University Jepang.

DAFTAR PUSTAKA

- Afriani, L., 2017. *Elektrokatalisis Evolusi Oksigen Berbasis Kalsium Ferit Terdoping Tembaga*. Skripsi. Institut Pertanian Bogor, Bogor (ID).
- Bard, A.J., and Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Method-Fundamental and Application*. J. Wiley and Son, Inc., New York (US).
- Boeva, Z.A., and Sergeev, V.G., 2013. Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application. *Polymer Science Series C* 56(1), 144-153. doi : 10.1134/S1811238214010032.
- Cheng, Q., Tang, J., Shinya, N., and Qin, L., 2013. Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density. *Journal of Power Sources* 241, 423-428. doi : 10.1016/j.jpowsour.2013.04.105.

- Dhand, C., Solanki, P.R., Datta, M., and Malhotra, B.D., 2010. Polyaniline/Single-Walled Carbon Nanotubes Composite Based Triglyceride Biosensor. *Electroanalysis* **22**: 2683-2693. doi:10.1002/elan.201000269
- Fang, F., Li, Y.Q., Xiao, H.M., Hu, N., and Fu, S.Y., 2016. Layer-structured silver nanowires/polyaniline composite film as a high performance X-band EMI shielding material. *Journal of Materials Chemistry C* **4**, 4193-4203. doi : 10.1039/C5TC04406E.
- Gu, Y., and Huang, J., 2013. Colorimetric detection of gaseous ammonia by polyaniline nanocoating of natural cellulose substances. *Journal of Colloids and Surfaces A* **433**, 166-172. doi : 10.1016/j.colsurfa.2013.05.016.
- Jalaluddin, A., 2010. *Technical Textile Yarns*. Woodhead Publishing, Cambridge (UK).
- Jang, J., Ha, J., and Kim, K., 2008. Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer. *Thin Solid Films* **516**(10), 3152-3156. doi : 10.1016/j.tsf.2007.08.088.
- Jiang, N., Xu, Y., Dai, Y., Luo, W., and Dai, L., 2012. Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu²⁺ and Pb²⁺ uptake. *Journal of Hazardous Materials* **215-216**, 17-24. doi : 10.1016/j.jhazmat.2012.02.026.
- Kim, J.Y., and Park, Y.J., 2017. Carbon nanotube/Co₃O₄ nanocomposites selectively coated by polyaniline for high performance air electrodes. *Scientific Reports* **7**, 8610. doi : 10.1038/s41598-017-09219-9.
- Kumar, A.B.V.K., Jiang, J., Bae, C.W., Seo, D.M., Piao, L., and Kim, S.H., 2014. Silver nanowire/polyaniline composite transparent electrode with improved surface properties. *Materials Research Bulletin* **57**, 52-57. doi : 10.1016/j.materresbull.2014.05.031.
- Landon, J., Demeter, E., Inoglu, N., Keturakis, C., Wachs, I.E., Vasic, R., Frenkel, A.I., and Kitchin, J.R., 2012. Spectroscopic characterization of mixed Fe-Ni oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolytes. *ACS Catalysis* **2**(8), 1793-1801. doi : 10.1021/cs3002644.
- Lestari, L.C., 2016. *Elektrokatalisis Evolusi Oksigen Berbasis Kalsium Ferit dan Dopingnya dengan Zn*. Skripsi. Institut Pertanian Bogor, Bogor (ID).
- Lin, H., Huang, Q., Wang, J., Jiang, J., Liu, F., Chen, Y., Wang, C., Lu, D., and Han, S., 2016. Self-assembled graphene/polyaniline/CO₃O₄ ternary hybrid aerogels for supercapacitors. *Electrochimica Acta* **191**, 444-451. doi : 10.1016/j.electacta.2015.12.143.
- Liu, W., Hu, E., Jiang, H., Xiang, Y., Weng, Z., Li, M., Fan, Q., Yu, X., Altman, E.I., and Wang, H., 2016. A highly active and stable hydrogen evolution catalyst based on pyrite-structured cobalt phosphosulfide. *Nature Communications* **7**, 10771. doi : 10.1038/ncomms10771.
- Liu, Y., Li, J., Li, F., Li, W., Yang, H., Zhang, X., Liu, Y., and Ma, J., 2016. A facile preparation of CoFe₂O₄ nanoparticles on polyaniline-functionalized carbon nanotubes as enhanced catalyst for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **12**(4), 4472-4478. doi : 10.1039/C5TA10420C

- Mansoor, S.S., Aswin, K., Hussain, A.M., Logaiya, K., and Sudhan, P.N., 2012. Synthesis of nanostructured polyaniline (PANI) using chitosan by chemical oxidation method via interfacial polymerization. *Der Chemica Sinica* 3(3): 683-688.
- Nascimento, G.M.D., 2010. Spectroscopy of Polyaniline Nanofibers. *Nanofibers*, 349-366. doi : 10.5772/8162.
- Niu, L., Li, Q., Wei, F., Wu, S., Liu, P., and Cao, X., 2005. Electrocatalytic behaviour of Pt-modified polyaniline electrode for methanol oxidation: Effect of Pt deposition modes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578(2), 331-337. doi : 10.1016/j.jelechem.2005.01.014.
- O'Hayre, R., Cha, S.W., Collela, W., and Prinz, F.B., 2016. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (US).
- Ratuchne, F., Danczuk, M., Castro, E.G., 2018. Enhanced Stability and Conductivity of (polyaniline-chitosan) Composites. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* 10(3), 239-246. doi : 10.17807/orbital.v10i3.1110.
- Shahzadi, K., Wu, L., Ge, X., Zhao, F., Li, H., Pang, S., Jiang, Y., Guan, J., and Mu, X., 2016. Preparation and Characterization of bio-based hybrid film containing chitosan and silver nanowires. *Carbohydrate Polymers* 137, 732-738. doi : 10.1016/j.carbpol.2015.11.012.
- Shobin, L.R., and Manivannan, S., 2014. One pot rapid synthesis of silver nanowires using NaCl assisted glycerol mediated polyol process. *Electronic Materials Letters* 10(6), 1027-1031. doi : 10.1007/s13391-014-4013-x.
- Sugita, P., Ambarsari, L., and Lidiniyah., 2015. Optimization of ketoprofen-loaded chitosan nanoparticle ultrasonication process. *Procedia Chemistry* 16, 673-680. doi : 10.1016/j.proche.2015.12.007.
- Tang, X., Tsuji, M., Jiang, P., Nishio, M., Jang, S.M., and Yoon, S.H., 2009. Rapid and high yield synthesis of silver nanowires using air-assisted polyol method with chloride ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 338(1-3), 33-39. doi : 10.1016/j.colsurfa.2008.12.029.
- Vetter, K.J., 1967. *Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects*. Academic Press., London (UK).
- Walter, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Mi, Q., Santori, E.A., and Lewis, N.S., 2010. Solar water splitting cells. *Chemical Reviews* 110(11), 6446-6473. doi : 10.1021/cr1002326.
- Wang, W., Wei, X., Choi, D., Lu, X., Yang, G., and Sun, C., 2015. Electrochemical cells for medium- and large-scale energy storage. *Advances in Batteries for Medium- and Large-scale Energy Storage*, edited by C. Menictas, M. Skyllas-Kazaco, and L.T. Mariana, 3-28. Woodhead Publishing, Massachusetts.
- Yavuz, A.G., Uygun, A., and Bhethanabotla, V.R., 2009. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers*. 75(3):448-453. doi : 10.1016/j.carbpol.2008.08.005.
- Zhang, A.Q., Cai, L.J., Sui, L., Qian, D.J., and Chen, M., 2013. Reducing properties of polymers in the synthesis of noble metal nanoparticles. *Polymer Reviews* 53(2), 240-276. doi : 10.1080/15583724.2013.776587.

- Zhao, L., Zhao, L., Xu, Y., Qiu, T., Zhi, L., and Shi, G., 2009. Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes. *Electrochimica Acta* 55(2), 491-497. doi : 10.1016/j.electacta.2009.08.063.
- Zhou, Q., and Shi, G., 2016. Conducting polymer based catalyst. *Journal of The American Chemical Society* 138, 2868-2876. doi : 10.1021/jacs.5b12474.