



Modifikasi Permukaan Elektroda Karbon Menggunakan CuS@rGO-Nafion dan Uji Kinerja Elektroda pada Aplikasi Sensor Hidrazina

Dian Kharismadewi^{a,*}, Sri Martini^a

^a Program Studi Magister Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Palembang, Jalan Jenderal Ahmad Yani 13 Ulu Palembang, Indonesia

INFO ARTIKEL

Riwayat Artikel:

Diterima 00 Desember 00

Diterima setelah direvisi 00 Januari 00

Disetujui 00 Februari 00

Kata kunci:

Elektroda karbon

Elektrokimia

Hidrazina sensor

Abstract—Hydrazine is a dangerous chemical compound that is widely used in various industries. The presence of this compound in the waters resulting from the disposal of industrial waste must be monitored and controlled for its presence. For this reason, a sensor is needed that can be used to detect the presence of this compound in the waters. Commercial carbon electrodes are environmentally friendly materials and are relatively cheap to be used as potential sensor materials, but these materials have low electrochemical activity and are hydrophobic. To increase the electrochemical activity of the carbon electrode, modifications were carried out using CuS-Nafion and CuS@rGO-Nafion materials which were synthesized through solvothermal reactions and dropped-casting on the surface of the carbon electrodes. The modification was successfully carried out which was shown by the results of scanning electron microscopy which had a high response to the hydrazine compound shown from the results of cyclic voltammetry (CV) analysis. The best result is shown by carbon electrode modified using CuS@rGO-Nafion materials. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results showed excellent results where the R_{ct} value was 2178Ω which could facilitate high electron transfer on the modified electrode surface.

Intisari—Hidrazina merupakan senyawa kimia berbahaya yang banyak digunakan pada berbagai industri. Keberadaan senyawa ini pada perairan hasil buangan limbah industri haruslah dimonitor dan dikontrol keberadaannya. Untuk itu diperlukan suatu sensor yang dapat digunakan untuk mendeteksi keberadaan senyawa ini didalam perairan. Elektroda karbon komersil merupakan material yang ramah lingkungan dan harganya relatif murah untuk dijadikan material sensor yang potensial, akan tetapi material ini memiliki aktivitas elektrokimia yang rendah dan bersifat hidrofobik. Untuk meningkatkan aktivitas elektrokimia elektroda karbon, maka modifikasi dilakukan dengan menggunakan material CuS-Nafion dan CuS@rGO-Nafion yang disintesa melalui reaksi solvotermal dan di drop-casting pada permukaan elektroda karbon. Modifikasi berhasil dilakukan yang ditunjukkan oleh hasil scanning electron microscopy dimana memiliki respon yang tinggi terhadap senyawa hidrazina yang ditunjukkan dari hasil analisa cyclic voltammetry (CV). Hasil terbaik ditunjukkan oleh elektroda karbon yang dimodifikasi dengan menggunakan material CuS@rGO-Nafion. Hasil electrochemical impedance spectroscopy (EIS)nya menunjukkan hasil yang sangat baik dimana nilai R_{ct} nya adalah sebesar 2178Ω yang dapat memfasilitasi perpindahan elektron yang tinggi pada permukaan elektroda yang dimodifikasi.

1. Pendahuluan

Perkembangan berbagai jenis industri kimia dan manufaktur ikut mendorong berkembangnya teknologi dalam bidang analitik yang

berguna dalam memonitoring limbah hasil industri. Perkembangan Teknik Analisa mengarah pada peningkatan sensitifitas dan keakuratan hasil Analisa, akan tetapi terkadang membutuhkan peralatan yang mahal, jumlah sampel Analisa dan reagen yang tidak sedikit, hingga keahlian

* Corresponding Author:

E-mail: dian_kharismadewi@um-palembang.ac.id (Dian Kharismadewi)

para pekerjanya. Karenanya, kebutuhan akan Teknik atau metode Analisa yang tidak memerlukan perlakuan awal sampel, waktu Analisa yang singkat, hasil yang stabil, harga yang murah, dan tidak menggunakan banyak bahan kimia berbahaya, ataupun keahlian pekerjanya sangatlah diperlukan [1].

Metode elektrokimia menyuguhkan Teknik pendeteksian senyawa kimia yang sangat mudah, sederhana, akurat, dan cepat. Metode ini dinilai lebih murah dan simple diterapkan dibandingkan metode analitik lainnya seperti kromatografi [2], spektrofotometri [3], kolorimetri [4], dan fluorometri [5] yang memerlukan banyak reagen dan keahlian khusus dalam penggunaannya.

Banyaknya aktivitas industri yang menggunakan bahan kimia akan menghasilkan pula banyak limbah senyawa kimia yang perlu untuk terus dimonitoring keberadaan dan kadarnya. Salah satu senyawa kimia hasil limbah industri yang harus dideteksi keberadaannya didalam perairan adalah Hidrazina (N_2H_4). Hidrazina merupakan senyawa kimia yang banyak digunakan pada industri kimia, pertanian, fotografi, *fuel-cell*, dan luar angkasa [6]. Hidrazina dikategorikan sebagai senyawa yang bersifat neurotoksin dan diklasifikasikan kedalam golongan yang mutagenik dan karsinogenik [7]. Hidrazina merupakan senyawa anorganik cair yang tidak berwarna, mudah terbakar, mudah larut didalam air, dan memiliki bau seperti ammonia. Senyawa hidrazina ini sangatlah berbahaya dan beracun yang memiliki sifat yang tidak stabil, sehingga apabila masuk kedalam badan perairan dari hasil pembuangan limbah industri akan memiliki dampak yang sangat fatal bagi lingkungan dan manusia. Untuk itu, sangatlah diperlukan memonitoring kadar senyawa ini didalam perairan dengan menggunakan detektor senyawa hidrazina.

Metode elektrokimia dengan menggunakan elektroda karbon dapat digunakan dalam mendeteksi senyawa hidrazina didalam air. Material ini tersusun atas karbon fiber yang saling berhubungan dan terikat membentuk struktur tiga dimensi dengan konduktivitas listrik yang tinggi, area permukaan spesifik, fleksibel, stabil, dan murah, sehingga membuatnya baik digunakan sebagai material sensor [8, 9]. Akan tetapi, material karbon ini memiliki aktivitas elektrokimia yang rendah dan bersifat hidrofobik [10]. Maka, untuk meningkatkan tingkat kebasahan atau area permukaan dan aktivitas elektrokimia dari elektroda karbon seperti mempersingkat lamanya proses difusi elektron dan ion, dapat dilakukan aktivasi dan modifikasi pada permukaannya. Beberapa cara dapat dilakukan dalam meningkatkan aktivitas elektrokimia elektroda karbon seperti proses oksidasi permukaan untuk menambahkan gugus fungsional -COOH dan -OH, dan fungsionalisasi seperti *metal doping* [10].

Graphene oksida tereduksi (rGO) memiliki gugus fungsional -OH, -O-, dan -COOH pada permukaannya, memiliki area permukaan 2630 m^2/g , mobilitas electron $2,0 \times 10^5 \text{ cm}^2/V.s$, dan stabilitas kimia yang tinggi, membuatnya dapat dimanfaatkan sebagai material sensor [11]. Sedangkan, CuS merupakan material semikonduktor tipe-p yang memiliki karakteristik elektronik sebesar 10^{-3} S/cm yang potensial untuk digunakan sebagai material sensor, selain merupakan material yang ramah lingkungan [12].

Pada penelitian ini, elektroda karbon dari lembaran karbon komersial dimodifikasi dengan menggunakan material CuS@rGO-Nafion melalui metode *drop-casting*, dimana modifikasi yang dilakukan ini belum pernah dilakukan oleh peneliti lainnya. Modifikasi ini dilakukan guna meningkatkan sensitifitas dan spesifikasinya. Elektroda yang telah

dimodifikasi kemudian diuji sensitifitasnya terhadap senyawa hidrazina. Nafion digunakan pada proses modifikasi elektroda ini karena sebagai binder untuk mendepositkan CuS@rGO diatas permukaan elektroda karbon. Nafion juga dapat berfungsi sebagai lapisan protektif yang meningkatkan ketahanan kimia elektroda, selektifitas ion, ketahanan mekanis, *antifouling*, dan mengurangi *crossover phenomena* [13].

2. Metode Penelitian

2.1 Material

Elektroda karbon dari karbon komersial berupa lembaran dengan ketebalan 1 mm, CuS@rGO bubuk, etanol, nafion, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, KCl, KOH, dan hidrazina.

2.2 Preparasi elektroda karbon

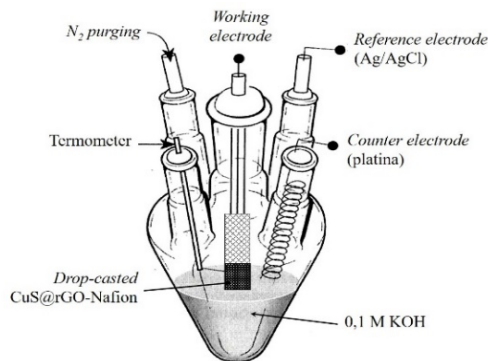
Lembaran karbon dipotong kedalam ukuran 1 cm (lebar) x 3 cm (panjang). Elektroda kemudian direndam kedalam larutan etanol dan disonikasi pada suhu $40^\circ C$ selama 30 menit untuk menghilangkan kotoran yang mungkin ada pada permukaan elektroda. Setelahnya elektroda karbon dikeringkan kedalam oven vakum pada suhu $40^\circ C$ selama 12 jam.

2.3 Modifikasi elektroda karbon

CuS@rGO atau CuS yang telah disintesa sebelumnya [14] ditimbang sebanyak 3 mg dan ditambahkan 1 mL etanol dan 1 tetes nafion (5% v/v) yang kemudian disonikasi agar tercampur merata. Setelahnya sebanyak 20 μL larutan campuran tersebut di *drop-cast* ke atas permukaan elektroda karbon dengan luasan 1 cm^2 dan dikeringkan pada suhu ruang. Prosedur yang sama juga disiapkan untuk elektroda karbon yang dimodifikasi dengan CuS. Sedangkan untuk elektroda karbon tanpa modifikasi (*bare carbon electrode*) didapatkan langsung dari hasil preparasi elektroda karbon.

2.4 Analisa elektrokimia

Seluruh Analisa elektrokimia dilakukan dengan menggunakan reaktor elektrokimia yang terhubung dengan alat potensiostat (Autolab work station PGSTAT302N) yang konfigurasiya terdiri atas 3 susunan elektroda. Sketsa reaktor elektrokimia ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Sketsa reaktor elektrokimia.

Elektroda platina digunakan sebagai *counter electrode* dan Ag/AgCl digunakan sebagai *reference electrode*. Elektroda karbon yang telah atau tanpa dimodifikasi dimasukkan kedalam reaktor elektrokimia yang berisikan 0,1 M KOH dengan luas area terendam adalah 1 cm². Selama Analisa larutan hidrazina yang dimasukkan kedalam reaktor dilakukan pengadukan secara terus menerus dengan kecepatan aduk 200 rpm. Metode Analisa elektrokimia yang digunakan adalah metode *cyclic voltammetry* pada rentang potensial -0,3 – 0,4 V.

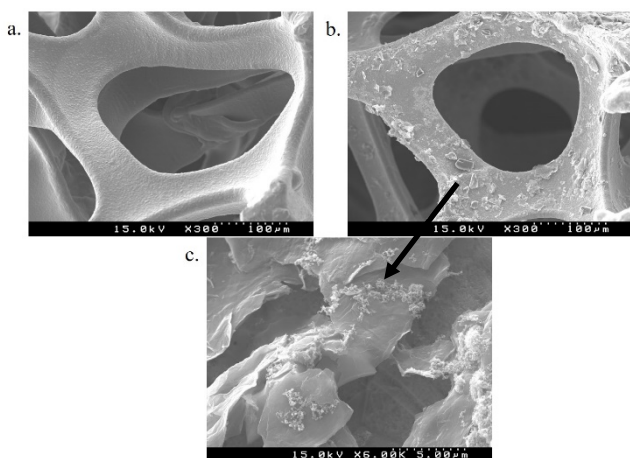
2.5 Karakterisasi

Struktur permukaan elektroda karbon yang tidak dan telah dimodifikasi dengan CuS@rGO-nafion dikarakterisasi menggunakan *Field Emission-Scanning electron microscope* (FE-SEM Hitachi S-4100).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Scanning electron microscopy (SEM)

Struktur permukaan elektroda karbon yang belum dan telah dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2a ditunjukkan permukaan elektroda karbon yang belum dimodifikasi dimana permukaan elektroda terlihat bersih. Setelah dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion yang *drop-casting* pada permukaan elektroda karbon (Gambar 2b) terlihat hampir diseluruh permukaan elektroda tertutupi oleh material komposit Pada Gambar 2c, merupakan gambar perbesaran dari material CuS@rGO-Nafion yang menempel pada permukaan elektroda karbon, dimana partikel CuS pada permukaan rGO cenderung menggumpal dengan ukuran yang sangat kecil < 0,5 μm.



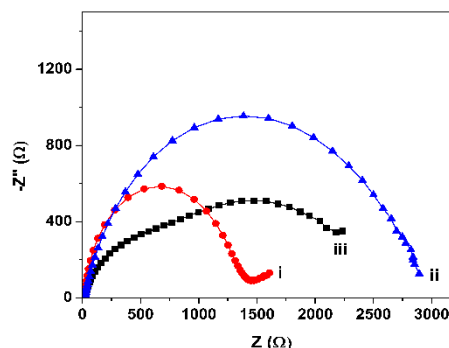
Gambar 2. SEM elektroda karbon (a) sebelum modifikasi (*bare*), (b) setelah modifikasi dengan CuS@rGO-Nafion, (c) *inset*.

3.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Dalam sel elektrokimia konvensional, interaksi antara elektroda dan material (spesies redoks) meliputi konsentrasi spesies elektroaktif, transfer muatan, dan transfer massa dari larutan ke permukaan elektroda selain resistansi elektrolit [15]. Sehingga, EIS dapat digunakan untuk

mengeksplorasi proses transfer massa, transfer muatan, dan difusi. EIS memiliki kemampuan untuk mempelajari sifat intrinsik material atau proses spesifik yang dapat mempengaruhi konduktansi, resistansi, atau kapasitansi sistem elektrokimia.

Impedansi elektrokimia elektroda karbon yang belum dan telah dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion diukur didalam larutan campuran 100 mM KCl dan 5 mM K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] diukur menggunakan metode EIS respon pada alat potensistat (Autolab work station PGSTAT302N) dengan frekuensi 100,000 – 0,1 Hz dan amplitude 10 mV. Hasil respon EIS ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Respon EIS (i) elektroda karbon sebelum modifikasi, (ii) elektroda karbon yang dimodifikasi dengan CuS-Nafion, dan (iii) elektroda karbon yang dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion.

Respon EIS yang diukur di potensial sirkuit terbuka pada suhu ruang (Gambar 3) menunjukkan bentuk *semicircle* dan *linear*. Bentuk *semicircle* pada frekuensi tinggi merujuk pada perpindahan elektron pada proses terbatas (*an electron transfer-limited process*) yang setara dengan resistansi perpindahan electron (Rct) pada elektroda karbon yang belum atau telah dimodifikasi dengan CuS-Nafion atau CuS@rGO-Nafion. Sedangkan bentuk *linear* pada frekuensi rendah merujuk pada proses difusi yang terjadi pada permukaan elektroda.

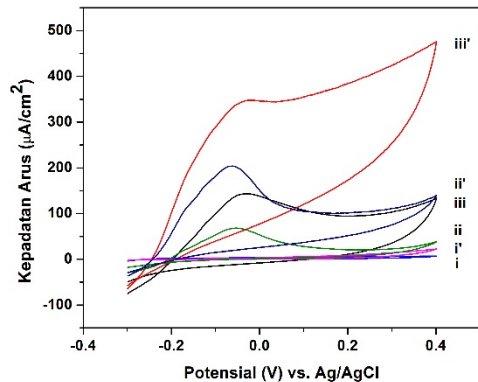
Pada Gambar 3(i) elektroda karbon yang belum dimodifikasi memiliki nilai Rct sebesar 1462 Ω. Sedangkan pada Gambar 3(ii dan iii), ditunjukkan bahwa nilai Rct pada elektroda karbon dengan CuS@rGO-Nafion (2178 Ω) memiliki nilai yang lebih rendah dari elektroda karbon dengan CuS-Nafion (2890 Ω). Hal ini menunjukkan bahwa CuS@rGO-Nafion dapat memfasilitasi perpindahan elektron yang tinggi dari pasangan redoks [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ke permukaan elektroda.

3.3 Respon *cyclic voltammetry* (CV)

Aktivitas elektrokimia terhadap hidrazina dari elektroda yang belum dan telah dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion ataupun CuS-Nafion dianalisa menggunakan metode CV pada rentang potensial -0,3 – 0,4 V didalam larutan 0,1 M KOH dengan penambahan senyawa hidrazina. Hasil respon CV ditunjukkan pada Gambar 4.

Gambar 4 menunjukan bahwa elektroda karbon yang dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion memiliki respon yang tinggi terhadap 1 mM hidrazina dibandingkan elektroda yang belum dimodifikasi ataupun yang dimodifikasi dengan CuS-Nafion. Hal ini menunjukkan bahwa elektroda karbon yang dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion memiliki aktivitas

elektrokatalitik yang baik terhadap reaksi oksidasi hidrazina akibat sinergi yang baik antara CuS dan rGO pada elektroda karbon.



Gambar 4. Respon CV dari (i) elektroda karbon, (ii) elektroda karbon yang dimodifikasi dengan CuS-Nafion, dan (iii) elektroda karbon yang dimodifikasi dengan CuS@rGO-Nafion dengan (i', ii', iii') dan tanpa (i, ii, iii) penambahan hidrazina 1 mM pada laju scan 50 mV/s.

rGO memiliki gugus fungsional -OH, -O-, dan -COOH pada permukaannya yang dapat berinteraksi dengan baik dengan senyawa hidrazina, sedangkan CuS memiliki karakteristik elektronik yang baik. Pada elektroda karbon sebelum atau tanpa dimodifikasi ditunjukkan aktivitas elektrokatalitik yang sangat kecil yang menyatakan bahwa elektroda ini tidak dapat mendeteksi keberadaan senyawa hidrazina didalam larutan.

4. Simpulan

Modifikasi permukaan elektroda karbon komersial telah berhasil dilakukan dengan menggunakan metoda *drop-casting* dan menunjukkan hasil yang sangat baik dalam merespon keberadaan senyawa hidrazina didalam larutan. Sinergi yang baik antara nanopartikel CuS dan rGO pada permukaan elektroda karbon, telah memberikan respon yang tinggi terhadap keberadaan senyawa hidrazina dibandingkan elektroda karbon yang hanya dimodifikasi dengan nanopartikel CuS. Hasil EIS juga menunjukkan hasil yang sangat baik dimana nilai Rctnya adalah sebesar 2178 Ω yang dapat memfasilitasi perpindahan elektron pada permukaan elektroda yang dimodifikasi. Dari hasil analisa dapat disimpulkan bahwa modifikasi elektroda karbon dengan menggunakan material komposit CuS@rGO-Nafion dapat digunakan sebagai material sensor untuk senyawa hidrazina.

Referensi

[1] L. Redivo, M. Stredansky, E. D. Angelis, L. Navarini, M. Resmini, and L. Svorc, "Bare carbon electrodes as simple and efficient sensors for the quantification of caffeine in commercial beverages," *R. Soc. open sci.*, vol. 5, 172146, Mar. 2018.

[2] A. D. Smolenkov, "Chromatographic methods of determining hydrazine and its polar derivatives," *Rev. J. Chem.*, vol. 2(4), pp. 329-54, Nov. 2012.

[3] D. S. Kosyakov, A. S. Amosov, N. V. Ul'yanovskii, A. V. Ladesov, Y. D. Khabarov, and O. S. Shpigun, "Spectrophotometric determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine with preliminary derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde," *J. Anal. Chem.*, vol. 72, pp. 171-177, Mar. 2017.

[4] J. Park, H. C. Eun, S. Kim, C. Roh, and S. J. Park, "Colorimetric method for detection of hydrazine decomposition in chemical decontamination process," *Energies*, vol. 12(20), 3967, Oct. 2019.

[5] A. D. Smolenkov, I. A. Rodin, and O. A. Shpigun, "Spectrophotometric and fluorometric methods for the determination of hydrazine and its methylated analogues," *J. Anal. Chem.*, vol. 67, pp. 98-113, Feb. 2012.

[6] S. Antherjanam and B. Saraswathiyama, "Simultaneous electrochemical determination of hydrazine and hydroxylamine on a thiazole derivative modified pencil graphite electrode," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 275, 125223, Jan. 2022.

[7] A. K. Mohiuddin, M. S. Ahmed, N. Roy, and S. Jeon, "Electrochemical determination of hydrazine in surface water on Co(OH)₂ nanoparticles immobilized on functionalized graphene interface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 540(2), 148346, Feb. 2021.

[8] N. Y. Stozhko, E. I. Khamzina, M. A. Bukharinova, and A. V. Tarasov, "An electrochemical sensor based on carbon paper modified with graphite powder for sensitive determination of sunset yellow and tartrazine in drinks," *Sensors*, 22(11), 4092, May 2022.

[9] Y. Wan, Y. F. Zheng, H. Y. Yin, and X. C. Song, "Au nanoparticle modified carbon paper electrode for an electrocatalytic oxidation nitrite sensor," *New J. Chem.*, 40(4), pp. 3635-3641, Feb. 2016.

[10] S. A. Qun, W. N. Fang, L. S. Qin, W. Tao, and P. Sui, "Modification of carbon paper electrode via hydrothermal oxidation applied in the vanadium redox battery," *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 28(6), pp. 1387-1392, Apr. 2012.

[11] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Btrinell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. K. Geim, "Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature," *Nano Lett.*, 11(6), pp. 2396-2399, May 2011.

[12] H. Peng, G. Ma, J. Mu, K. Sun, and Z. Lei, "Controllable synthesis of CuS with hierarchical structures via a surfactant-free method for high-performance supercapacitors," *Mat. Lett.*, 122, pp. 25-28, May 2014.

[13] Y. C. Tsai, J. M. Chen, S. C. Li, and F. Marken, "Electroanalytical thin film electrodes based on a nafionTM-multi-walled carbon nanotube composite," *Electrochem. Commun.*, 6(9), pp. 917-922, Sept. 2004.

[14] D. Kharismadewi and S. Martini, "Determinasi amperometri senyawa hidrazina menggunakan elektroda CuS/rGO-CP termodifikasi," *Publikasi penelitian terapan dan kebijakan*, vol. 4(1), pp. 26-34, Jun. 2021.

[15] H. S. Magar, R. Y. A. Hassan, and A. Mulchandani, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): principle, construction, and biosensing applications," *Sensors (Basel)*, vol. 21(19), 6578, Oct. 2021.