

STUDY OF ELECTROPOLIMERIZATION PROCESSES OF PYRROLE BY CYCLIC VOLTAMMETRIC TECHNIQUE

Studi Proses Elektropolimerisasi Pirol dengan Teknik Voltametri Siklis

Adhitasari Suratman

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gajah Mada University, Yogyakarta

Buchari, Indra Noviandri, Suryo Gandasmita

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Institute of Technology Bandung

Received 31 May 2004; Accepted 10 June 2004

ABSTRACT

Electropolymerization processes and electrochemical properties of polypyrrole as electroactive polymer have been studied by cyclic voltammetric technique. Pyrrole was electropolymerized to form polypyrrole in water-based solvent containing sodium perchlorate as supporting electrolyte in several pH values. The pH of the solutions were varied by using Britton Robinson buffer. The results showed that oxidation potential limit of electropolymerization processes of pyrrole was 1220 mV vs Ag/AgCl reference electrode. It can be seen that cyclic voltammetric respon of polypyrrole membrane that was prepared by electropolymerization processes of pyrrole at the scanning rate of 100 mV/s was stable. While the processes of pyrrole electropolymerization carried out at the variation of pH showed that the best condition was at the pH range of 2 – 6.

Keywords: polypyrrolle, electropolymer, voltammetric technique.

PENDAHULUAN

Polimer konduktif merupakan suatu senyawa polimer yang mempunyai ikatan terkonjugasi sehingga memungkinkan polimer tersebut bersifat sebagai penghantar listrik yang baik. Dewasa ini polimer konduktif telah banyak dipelajari dalam berbagai aplikasi, diantaranya bidang sensor, biosensor, membran selektif ion, transistor, kapasitor maupun baterai. Di samping itu, polimer konduktif dapat juga digunakan sebagai pengikat maupun pelepas molekul bioaktif melalui proses sederhana yang sesuai dengan sifat kimia, bentuk dan struktur molekul polimer tersebut. Polimer konduktif digunakan untuk transport molekul bioaktif karena mempunyai sifat redoks yang dapat mengontrol transpor ion yang melewati membran polimer [1]. Polimer konduktif tersebut dapat dibentuk melalui proses polimerisasi secara kimia atau elektrokimia. Proses polimerisasi secara elektrokimia telah banyak dilakukan karena memberikan ketebalan dan morfologi film yang terkendali.

Dewasa ini polipirol sebagai polimer konduktif telah banyak dipelajari. Polipirol adalah senyawa organik siklis yang mengikat nitrogen dengan struktur molekul seperti pada Gambar 1.

Keuntungan penggunaan polipirol di antaranya adalah mempunyai sifat redoks yang baik, mudah dielektrosintesis dalam larutan air dan memberikan konduktivitas yang tinggi. Selain itu pirol (monomer dari polipirol) mempunyai sifat mudah larut dalam air, mudah diperoleh dan bersifat stabil. Oleh sebab itu dengan sifat dasar yang baik, polipirol banyak digunakan untuk beberapa aplikasi diantaranya baterai, kapasitor, sensor, biosensor dan sistem transport obat.

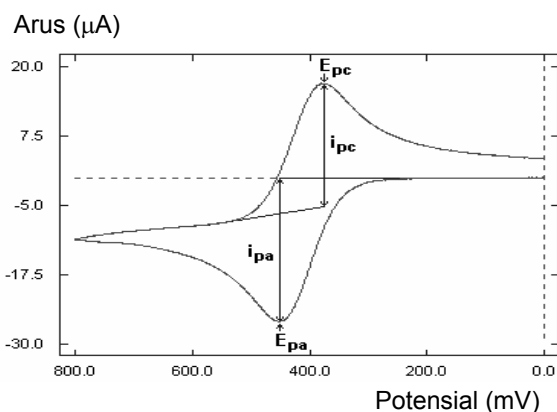
Polipirol diperoleh secara elektrokimia dengan cara mendeposisikan monomernya dalam larutan elektrolit pada permukaan elektroda melalui oksidasi anodik (elektropolimerisasi). Teknik elektrokimia yang dapat digunakan dalam proses elektropolimerisasi adalah potensiostatik (potensial konstan), galvanostatik (arus konstan) dan potensiodinamik (potensial *scanning* seperti voltametri siklis). Kondisi proses elektropolimerisasi pirol mempengaruhi sifat redoks polipirol [3].



Gambar 1 Struktur molekul polipirol [2]

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses elektropolimerisasi pirol diantaranya adalah larutan elektrolit, pelarut, pH dan metode elektropolimerisasi. Pemilihan elektrolit dilakukan dengan memperhitungkan kelarutan dan bentuk nukleofiliknya. Konsentrasi elektrolit dalam larutan juga berpengaruh pada konduktivitas polimer. Polimer dengan konduktivitas tinggi dihasilkan ketika konsentrasi elektrolit diperbesar. Pelarut yang digunakan dalam proses elektropolimerisasi harus dapat meminimalkan reaksi nukleofilik. Imanishi et al menjelaskan pengaruh kuat antaraksi pelarut dalam kaitan dengan polaritasnya. Kekuatan antaraksi antara pelarut dengan radikal kation dan kekuatan antaraksi pelarut dengan anion elektrolit sangat mempengaruhi bentuk polimer yang terbentuk [4]. Nilai pH larutan juga berpengaruh pada reaktivitas dan stabilitas bentuk polipirol pada elektroda, meskipun potensial oksidasi monomer tidak tergantung pada pH larutan. Zhou dan Heinze menunjukkan bahwa metode elektrokimia menentukan struktur polipirol yang terelektrodaposisi [5]. Oleh sebab itu diperlukan optimasi dari beberapa parameter yang terlibat dalam proses elektropolimerisasi pirol sehingga menghasilkan polimer konduktif polipirol yang baik.

Voltametri siklis adalah salah satu teknik yang digunakan untuk memperoleh informasi kualitatif tentang reaksi elektrokimia. Bentuk gelombang potensial yang digunakan pada analisis elektrokimia merupakan bentuk gelombang linear, yaitu potensial yang secara kontinyu diubah sebagai fungsi linear terhadap waktu. Untuk aluran arus terukur sebagai fungsi potensial dapat dilihat pada Gambar 2 sebagai voltamogram siklis. Hasil pengukuran voltametri siklis dapat digunakan untuk menentukan sifat termodinamika proses redoks, sifat kinetik reaksi transfer elektron dan reaksi absorpsi.



Gambar 2 Voltamogram siklis [6]

Voltametri siklis juga dapat digunakan untuk mengkarakterisasi film polimer konduktif, yang dalam hal ini merupakan metode yang dipilih untuk mempelajari reversibilitas transfer elektron karena oksidasi dan reduksi dapat diamati dari voltamogram siklis [7].

Dalam penelitian ini, dilakukan proses elektropolimerisasi pirol dalam larutan elektrolit natrium perklorat dengan menggunakan teknik voltametri siklis. Penelitian ini merupakan studi pendahuluan untuk mengetahui pengaruh beberapa parameter yang terlibat pada proses elektropolimerisasi tersebut. Tahap-tahap yang akan dilakukan adalah menentukan kondisi optimum suatu proses elektropolimerisasi pirol ditinjau dari potensial kerja, laju selusur dan kondisi pH.

METODE PENELITIAN

Bahan penelitian

Bahan-bahan yang digunakan adalah pirol, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, asam asetat, asam borat, asam ortofosfat, NaOH dan kawat platina

Peralatan

Potensiostats AD Instrument, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, elektroda platina sebagai elektroda pembantu, elektroda platina sebagai elektroda kerja, pH meter dan peralatan gelas

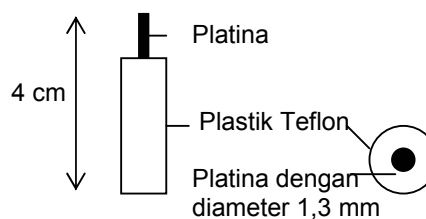
Prosedur Kerja

Pembuatan larutan buffer Britton Robinson

Sejumlah 2,3 mL asam asetat dimasukkan dalam labu ukur 1 L, kemudian ditambahkan 2,7 mL asam ortofosfat. Asam borat ditimbang seberat 2,5 g dan dilarutkan dengan akuabides, kemudian dicampurkan ke dalam labu ukur 1 L yang telah berisi larutan asam ortofosfat dan diencerkan dengan akuabides hingga tanda batas. pH larutan ditingkatkan dengan penambahan larutan NaOH 1 M tetes demi tetes.

Pembuatan badan elektroda

Badan elektroda dibuat dari plastik teflon yang dibubut membentuk tabung. Platina sepanjang 4 cm dengan diameter 1,3 mm dimasukkan dalam badan elektroda seperti Gambar 3.



Gambar 3 Skema beda elektroda

Penentuan Potensial Kerja

Penentuan potensial kerja elektropolimerisasi pirol dengan teknik voltametri siklis dilakukan dengan cara *scanning* potensial dari 0 mV hingga potensial tertentu. Potensial terukur menunjukkan potensial relatif terhadap elektroda pembanding Ag/AgCl. Larutan yang digunakan adalah pirol 0,1 M dalam pelarut akuabides dan elektrolit pendukung NaClO₄ 0,1 M. Setiap proses elektropolimerisasi dilakukan sebanyak 10 siklus. Elektroda yang digunakan :

- Elektroda Ag/AgCl (NaCl 3 M) sebagai elektroda pembanding
- Elektroda Pt sebagai elektroda pembantu
- Elektroda Pt sebagai elektroda kerja

Penentuan Laju Selusur

Laju selusur pada proses elektropolimerisasi dibuat bervariasi, yaitu 50 mV/s, 100 mV/s dan 200 mV/s dengan potensial kerja optimal. Larutan yang digunakan adalah pirol 0,1 M dalam pelarut akuabides dan elektrolit pendukung NaClO₄ 0,1 M. Setiap proses elektropolimerisasi dilakukan sebanyak 10 siklus.

Polipirol yang terbentuk melalui proses elektropolimerisasi dicelupkan ke dalam pelarut air yang mengandung elektrolit pendukung NaClO₄ 0,1 M dan diamati kestabilannya dengan teknik voltametri siklis sebanyak 6 siklus.

Pengaruh pH

Proses elektropolimerisasi pirol dalam larutan dengan berbagai pH dengan teknik voltametri siklis dilakukan pada potensial kerja dan laju selusur optimal. Setiap proses elektropolimerisasi dilakukan sebanyak 10 siklus. Larutan yang digunakan meliputi larutan pirol 0,1 M dengan pH 2-10, larutan pendukung NaClO₄ 0,1 M dan pelarut akuabides

HASIL DAN PEMBAHASAN

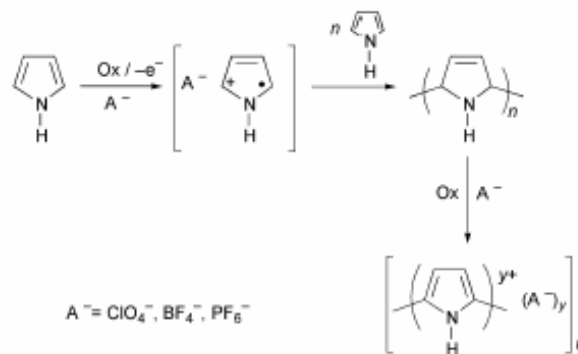
Penelitian ini mengkaji tentang proses elektropolimerisasi pirol dalam elektrolit pendukung natrium perklorat dan pelarut air dengan menggunakan teknik voltametri siklis. Pada proses elektropolimerisasi pirol, pirol dengan adanya pelarut dan elektrolit pendukung akan teroksidasi pada permukaan elektroda, sehingga pelarut dan elektrolit pendukung yang digunakan dalam proses ini harus stabil pada potensial oksidasi pirol. Hasil oksidasi awal pirol membentuk radikal kation dan bereaksi dengan pirol lain dalam larutan membentuk oligomer dan kemudian polimer. Anion yang disatukan ke dalam polipirol berakibat kenetralan listrik dari membran dan pada akhir reaksi, ketebalan terkontrol membran polipirol terbentuk pada anoda. Proses elektropolimerisasi

ini dilakukan dengan teknik voltametri siklis, sehingga informasi kualitatif tentang proses redoks yang terlibat dalam proses polimerisasi dapat teramati. Mekanisme elektropolimerisasi pirol dalam beberapa elektrolit pendukung ditunjukkan dalam mekanisme Reynold, yang ditunjukkan pada Gambar 4.

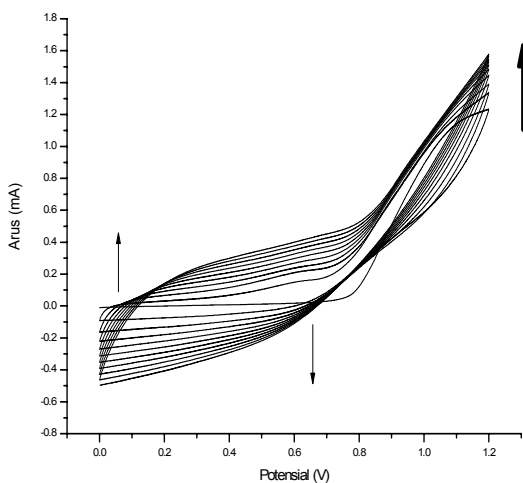
Untuk memperoleh membran polipirol yang optimal diperlukan optimasi terhadap beberapa parameter. Dalam penelitian ini parameter yang telah diselidiki adalah potensial kerja proses elektropolimerisasi pirol, laju selusur proses elektropolimerisasi pirol, dan pH larutan.

Penentuan Potensial Kerja Elektropolimerisasi Pirol.

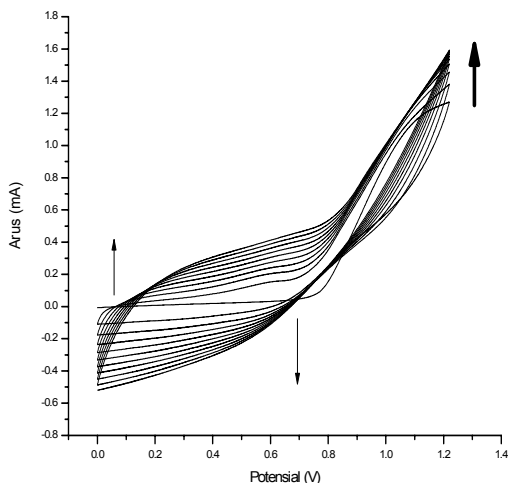
Penentuan potensial kerja pada proses elektropolimerisasi dilakukan dengan teknik voltametri siklis dengan cara *scanning* potensial dari 0 mV hingga potensial tertentu sebanyak 10 siklus yang ditunjukkan pada Gambar 5 – Gambar 8. Pada penelitian ini batas potensial oksidasi yang digunakan adalah 1200 mV, 1220 mV, 1225 mV dan 1240 mV. Dari keempat hasil voltamogram terlihat adanya pertumbuhan membran polipirol yang ditunjukkan dengan adanya kenaikan arus oksidasi dan kenaikan arus reduksi dari polipirol pada daerah potensial kerja 0,0 V – 0,8 V. Hasil voltamogram yang menunjukkan kenaikan arus oksidasi pirol terlihat pada potensial 1200 mV dan 1220 mV, sedangkan pada potensial 1225 mV terjadi penurunan arus oksidasi pirol setelah dilakukan siklus ke-5, terlebih lagi pada potensial 1240 mV terjadi penurunan arus oksidasi pirol setelah siklus ke-2. Dengan demikian batas potensial oksidasi pirol adalah potensial 1220 mV.



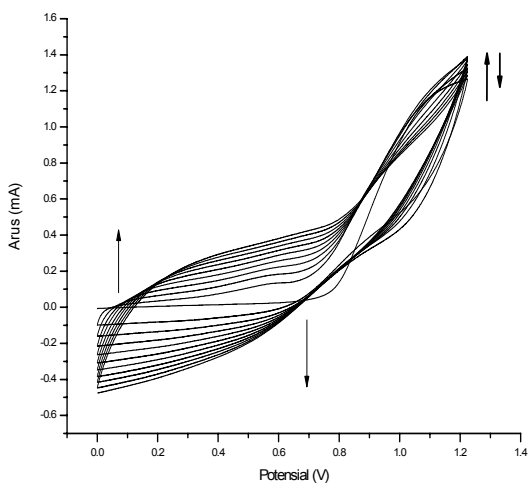
Gambar 4 Tahap-tahap elektropolimerisasi berdasarkan mekanisme Reynold [8]



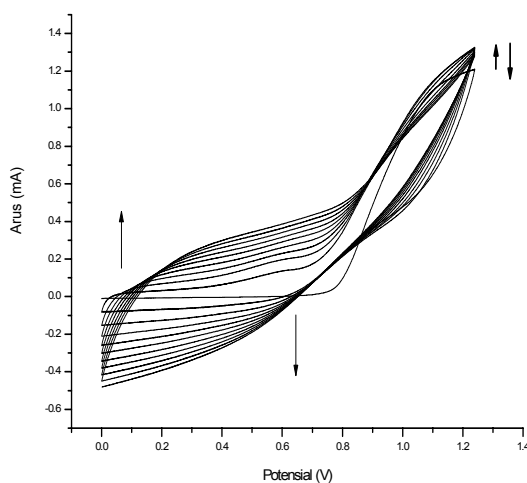
Gambar 5 Voltamogram siklis pirol pada potensial 0 – 1200 mV



Gambar 6 Voltamogram siklis pirol pada potensial 0 – 1220 mV

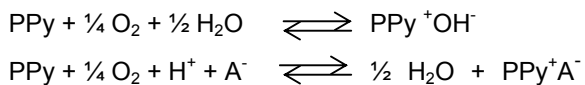


Gambar 7 Voltamogram siklis pirol pada potensial 0 – 1225 mV

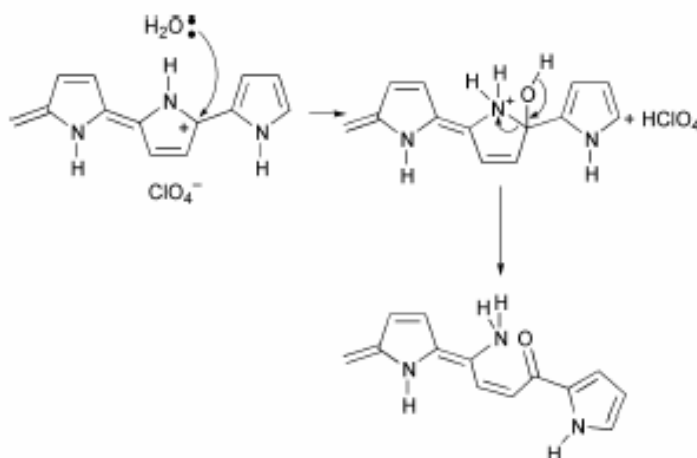


Gambar 8 Voltamogram siklis pirol pada potensial 0 – 1240 mV

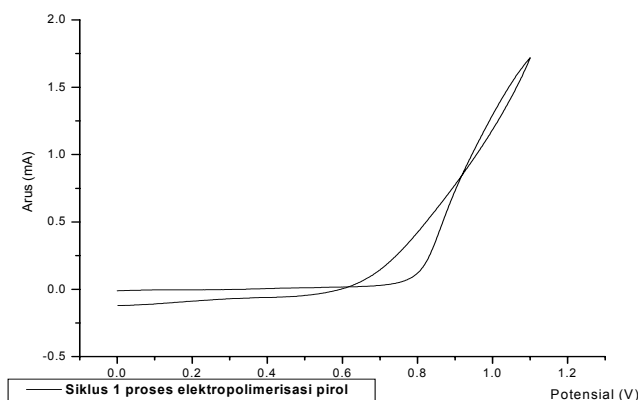
Penurunan arus oksidasi pirol ini disebabkan adanya oksidasi berlebih yang terjadi pada potensial lebih dari 1220 mV. Oksidasi berlebih ini disebabkan karena oksigen terlarut yang dihasilkan oleh oksidasi H₂O menjadi O₂ menyebabkan polipirol lebih mudah teroksidasi seperti reaksi di bawah ini [9].



Nukleofil seperti H₂O atau OH⁻ juga dapat menyerang cincin pirol yang mengakibatkan terputusnya polimer π terkonjugasi. Perusakan polipirol yang menghasilkan penurunan arus oksidasi pirol ini dipercepat dengan naiknya batas potensial oksidasi pirol [11]. Reaksi ditunjukkan pada Gambar 9. Dengan demikian elektropolimerisasi pirol dapat dilakukan pada potensial di bawah 1220 mV dan pada penelitian ini dilakukan pada potensial kerja 0 – 1100 mV.



Gambar 9 Reaksi polipirol dengan air [10]



Gambar 10 Voltamogram siklis siklus pertama dari proses elektropolimerisasi pirol

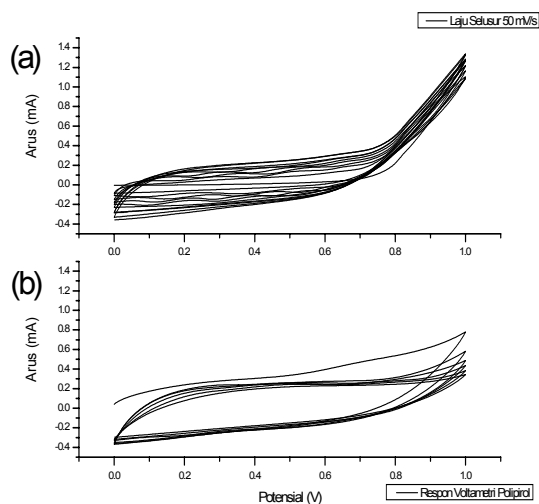
Selain oksidasi berlebih yang menyertai elektropolimerisasi pirol, pada siklus pertama dari setiap proses tersebut selalu mempunyai bentuk voltamogram yang berbeda (Gambar 9). Ini disebabkan karena berdasarkan mekanisme elektropolimerisasi pirol, reaksi yang dominan terjadi pada 2 tingkat pertama adalah pembentukan radikal kation monomer pada permukaan elektroda, kemudian diikuti dengan pertumbuhan rantai polimer. Antaraksi kuat antara pelarut (H_2O) dengan radikal kation maupun kemampuan anion untuk aktif merupakan langkah awal yang memungkinkan polimerisasi terjadi, sehingga energi aktivasi tinggi diperlukan untuk proses tersebut [8].

Dijelaskan juga oleh Reynold dengan EQCM (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*) bahwa ada 3 tahapan selama proses elektropolimerisasi dengan bilangan elektron (n)

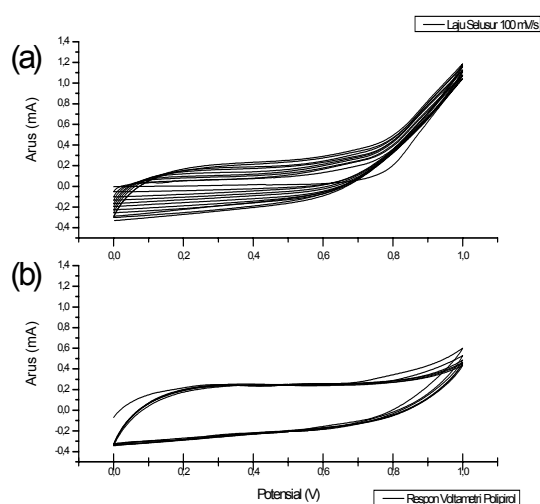
rata-rata yang terlibat pada tahap ke-1 dan ke-2 adalah berbeda, yaitu 1,6 dan 0,12, sedangkan tahap ke-3 dan seterusnya berkisar 2,5 [8].

Penentuan Laju Selusur Elektropolimerisasi Pirol

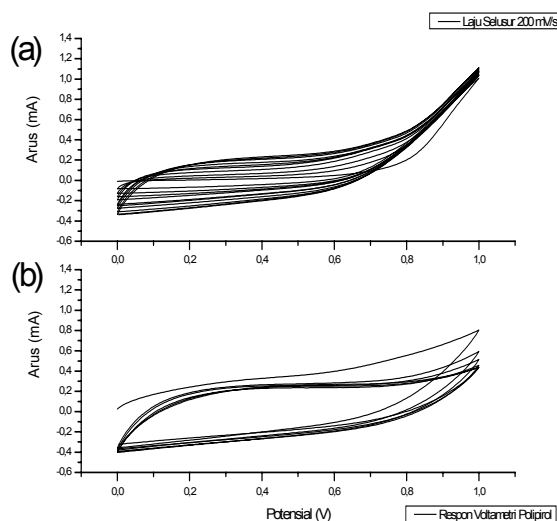
Penentuan laju selusur proses elektropolimerisasi pirol dilakukan pada daerah potensial antara 0 mV hingga 1000 mV dengan laju selusur 50, 100, dan 200 mV/s. Pada elektropolimerisasi pirol (Gambar 11-13 bagian a) dengan laju selusur rendah menunjukkan arus oksidasi pirol pada potensial 1000 mV lebih tinggi daripada proses elektropolimerisasi pirol dengan laju selusur tinggi. Hal ini disebabkan karena reaksi elektropolimerisasi pirol berlangsung lambat, sehingga pada elektropolimerisasi pirol dengan laju selusur rendah, pirol lebih banyak terdifusi ke permukaan elektroda membentuk polipirol, sehingga dihasilkan arus oksidasi pirol yang lebih tinggi.



Gambar 11 (a) Elektropolimerisasi pirol dan (b) respon voltametri siklis polipirol dengan selusur 50 mV/s



Gambar 12 (a) Elektropolimerisasi pirol dan (b) respon voltametri siklis polipirol dengan laju selusur 100 mV/s



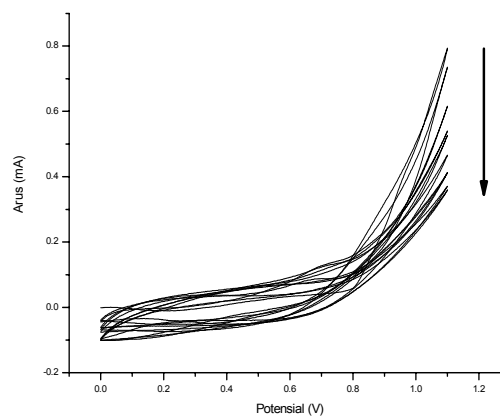
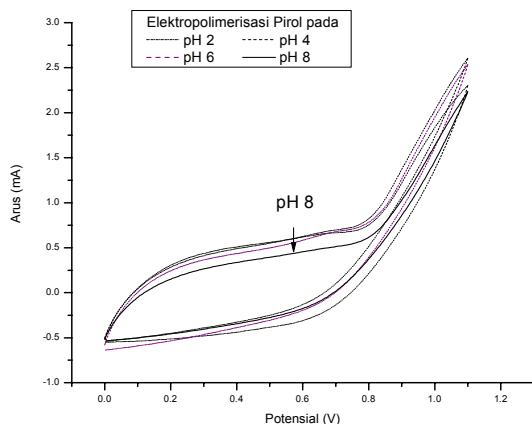
Gambar 13 (a) Elektropolimerisasi pirol dan (b) respon voltametri siklis polipirol dengan laju selusur 200 mV/s

Polipirol yang telah terbentuk selama proses elektropolimerisasi dicelupkan dalam larutan yang tidak mengandung pirol dan diamati kestabilannya dengan teknik voltametri siklis. Hasil voltamogram siklis (Gambar 11-13 bagian b) menunjukkan bahwa polipirol yang dianalisis dengan laju selusur 100 mV/s menunjukkan arus yang lebih stabil jika dibandingkan dengan laju selusur 50 dan 200 mV/s. Arus yang stabil ini menunjukkan kestabilan polipirol yang dihasilkan selama proses elektropolimerisasi, sehingga untuk analisis selanjutnya digunakan laju selusur 100 mV/s.

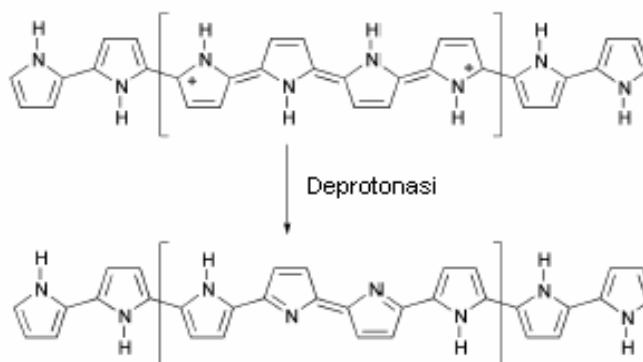
Elektropolimerisasi Pirol pada berbagai pH

Pada penelitian ini dilakukan elektropolimerisasi pirol pada berbagai pH. Voltamogram siklis pada Gambar 14 menunjukkan siklus ke-10 dari elektropolimerisasi pirol pada pH 2, 4, 6 dan 8, sedangkan pada pH 10 pada Gambar 15.

Hasil voltamogram menunjukkan bahwa elektropolimerisasi pirol yang dilakukan pada pH 2, 4 dan 6 menunjukkan hasil yang relatif sama, sedangkan pada pH 8 menunjukkan pertumbuhan polipirol maupun arus oksidasi pirol yang lebih rendah daripada elektropolimerisasi pirol pada pH 2, 4 dan 6.



Gambar 14 Elektropolimerisasi pirol pada pH 2, 4, 6 dan 8 **Gambar 15** Elektropolimerisasi pirol pada pH 10



Gambar 16 Proses deprotonasi polipirol [11]

Hasil voltamogram elektropolimerisasi pirol pada pH 10 menunjukkan penurunan tajam pada arus oksidasi pirol dan tidak terjadi pertumbuhan polipirol. Ini disebabkan karena kenaikan pH menyebabkan deprotonasi pada polipirol membentuk polipirol netral yang menyebabkan berkurangnya sifat redoks polipirol. Proses deprotonisasi polipirol ditunjukkan pada Gambar 16. Berdasarkan hasil ini dapat diketahui bahwa kondisi pH yang baik untuk elektropolimerisasi pirol adalah daerah pH 2– 6.

KESIMPULAN

1. Proses elektropolimerisasi pirol dengan teknik voltametri siklis dalam pelarut air dan elektrolit pendukung NaClO₄ mempunyai batas potensial oksidasi pirol 1220 mV terhadap Ag/AgCl.

2. Proses elektropolimerisasi pirol yang dilakukan dengan laju selusur 100 mV/s menunjukkan kestabilan pada membran polipirol.
3. Kondisi pH larutan yang baik dalam proses elektropolimerisasi pirol adalah pH 2 – 6.

DAFTAR PUSTAKA

1. Pernaut, J.M., and Reynolds, J.R. 2000, *J. Phys. Chem. B*, 104, 17
2. Genies, E.M., Bidan, G., and Diaz, A.F., 1983, *J. Electroanal. Chem*, 149, 101
3. Said, S., Schottland, P., Brodie, N., and Sabouraud, G., 2000, *Chem. Soc. Rev.*, 29, 283 – 293
4. Imanishi, K., Satho, M., Yasuda, Y., Tsushima, R., and Aoki, S., 1988, *J. Electroanal. Chem*, 242, 203

5. Zhou, M., and Heinze, J 1999, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 8451
6. Kissinger, P.T., and W.R. Heineman, 1983, *J. Chem. Educ.*, 60, 9
7. Mabbott, G.A., 1983, *J. Chem. Educ.* 9, 9
8. Qiu, Y.J., and Reynolds, J.R. 1992, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem*, 30, 1315
9. Pyo, M., Reynold, J.R., Warren, L.F., and Marcy, H.O., 1994, *Synthetic Metals*, 68, 71-77
10. Otero, T.F., Tejada, R., and Eloila, A.S., 1987, *Polymer*, 28, 651
11. Pei, Q., and Qian, R., 1991, *Synth. Met.*, 45, 35