

Sintesis Voltametri Polimer Konduktif Polipirol dan Karakterisasi Responnya Terhadap Alkohol

Voltammetric Synthesis of Conducting Polymer Polypyrrole and Its Response Characteristic to Alcohol

Susi Nurqomariyah, Asnawati, Neran, Siswoyo^{*)}

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember

^{*)}Email: siswoyo@unej.ac.id

ABSTRACT

Conducting polymer is a used material for many purposes, including active compound of chemical sensor. Polypyrrole, one type of conducting polymers, is frequently used because of its advantages, namely owing high conductivity, strong mechanical properties and relatively stable compound. This research was aimed to develop an alcohol sensor based on polypyrrole. Electropolymerisation of the polypyrrole was carried out using cyclic voltammetric technique. This research investigated some parameters electropolymerisation, namely variation of dopant electrolyte concentration, potential scan-rate, surface morphology of the polymer resulted, characteristic of the sensor performance when exposed to some alcohol compounds. According to the result of investigation, it was found that variation of potential scan-rate and dopant concentration has significant effect to the electropolymerisation process as well as to the resulted polymer, as indicated by the voltammogram profiles, the surface morphology of the resulted polymer and the response of resistance change of the polymer when exposed to the alcohol compounds.

Keywords: polypyrrole, conducting polymer, alcohol sensor, cyclic voltammetry, electropolymerisation.

PENDAHULUAN

Polimer konduktif diketahui banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan, diantara sebagai material penyusun berbagai jenis sensor kimia atau biosensor (Ramanavicius, *et al*, 2006, Bai & Shi, 2007, Lange, *et al*, 2008). Kajian terhadap sifat kespesifikan respon *array* 32 sensor yang berbahan polimer konduktif terhadap beberapa uap dari senyawa organik volatil (metanol, etanol, propanol, butanol, toluen dan etil asetat) dan uap air, telah menyatakan bahwa hampir semua sensor dalam *array* tersebut memberikan respon perubahan besarnya resistansi terhadap perubahan kandungan senyawa-senyawa tersebut dalam suatu *headspace*. Responnya terhadap uap air linear pada range kelembaban absolut antara 2 sampai 16 g/m³ (Siswoyo, 1996). Karakterisasi selanjutnya terhadap respon dari *array* sensor tersebut telah dilakukan dan ditemukan bahwa butanol memberikan respon yang besarnya setara dengan respon yang berasal dari uap air (Siswoyo, 2005).

Sementara itu sebelumnya juga telah dilaporkan bahwa resistansi polipirol berubah dengan adanya uap metanol dengan responnya yang cepat dan reversibel pada temperatur ruangan. Hubungan antara waktu perlakuan dan konsentrasi uap metanol dengan besarnya perubahan resistansi sangat konsisten. Dugaan telah dikemukakan oleh beberapa peneliti bahwa peningkatan tingkat kespesifikan polimer konduktif mungkin pula dapat diatur melalui proses sintesisnya, jenis monomer serta turunannya, jenis dopan dan konsentrasinya (Bartlett & Ling-Chung, 1989).

Suatu kajian terhadap sintesis polipirol secara elektrokimia telah menyatakan bahwa dengan dopan klorida dan bromida, polimer ini mampu berperan sebagai sensor kelembaban dengan respon yang linear pada range kelembaban relatif 30-90%, namun dilaporkan bahwa stabilitas responnya hanya bertahan dalam waktu yang relatif pendek, yaitu responnya stabil dalam kurun waktu 10 hari dalam suatu uji yang berkelanjutan (Siswoyo, *et al.*, 2006). Selanjutnya dalam pengujian pada beberapa kandidat sensor kelembaban berbahan

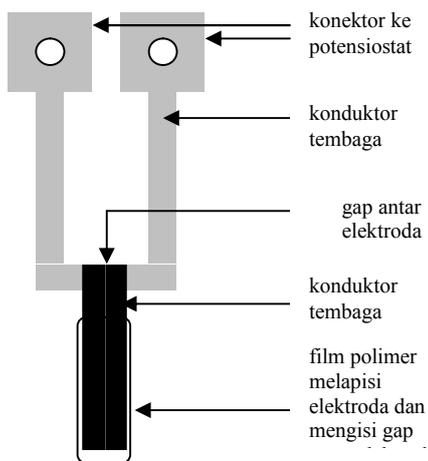
utama polipirol dengan dopan garam-garam organik, terhadap beberapa senyawa interferen menunjukkan bahwa metanol memberikan pengaruh interferensi tertinggi terhadap perubahan resistansi polipirol, sementara pengaruh terkecil berasal dari 2-propanol (Siswoyo *et al.*, 2014).

Berawal dari beberapa informasi dan studi pendahuluan di atas, penelitian ini dilakukan untuk mempelajari variasi konsentrasi dopan fluoroborat terhadap karakteristik resistansi polipirol dan diharapkan untuk memperoleh suatu polimer konduktif polipirol dengan tingkat kespesifikan respon yang tinggi terhadap senyawa alkohol tertentu.

METODE

Bahan dan Alat

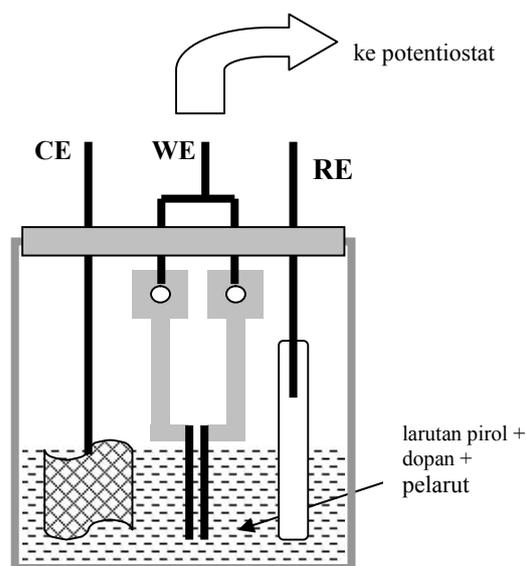
Bahan-bahan berikut digunakan langsung tanpa melalui proses purifikasi, monomer pirol (Merck), dopan tetrabutylamonium tetrafluoroborat (Aldrich), aquademin, gas N₂ dan aquades, asetonitril (Mallinckrodt), metanol, etanol, dan propanol (Merck). Udara kering dihasilkan dari kompresor yang disaring dengan arang aktif dan silika gel sebelum digunakan. Voltametri siklik dilakukan dengan potensiostat AMEL 433A®, pengukuran resistansi menggunakan multimeter digital (PC Sanwa), dan morfologi permukaan diamati dengan mikroskop optik. Polipirol ditumbuhkan pada elektroda kerja tembaga berlapis emas dengan celah mikro di bagian tengah elektroda, yang dilengkapi dengan elektroda referensi Ag/AgCl (Jenway) dan elektroda konter kawat platina. Gambar 1 memperlihatkan skema elektroda kerja sebagai tempat berlangsungnya polimerisasi.



Gambar 1. Skema sensor berbasis polimer konduktif polipirol

Elektropolimerisasi polipirol

Elektropolimerisasi polipirol dilakukan dengan teknik potensiodinamik dengan menggunakan elektroda kerja tembaga (Cu) berlapis emas dengan luas permukaan 0,5 mm² dan elektroda konter *stainless steel* dengan luas permukaan 1,5 mm² serta elektroda referensi (pembanding) Ag/AgCl. Ketiga elektroda diletakkan di dalam sel elektrokimia berupa beaker glass Pyrex® ukuran 25 mL yang berisi larutan pirol dalam asetonitril dengan konsentrasi 0,2 M dan senyawa tetrabutylamonium tetrafluoroborat sebagai dopan (Gambar 2). Polarisasi elektroda dilakukan dengan menggunakan potensiostat Amel 433A® dengan teknik voltametri siklik pada rentang tegangan 0-1200 mV, dimana diterapkan kecepatan perubahan step potensial (*scan-rate*) yang bervariasi yaitu : 30 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s. Waktu polimerisasi tergantung dari *scan-rate*, yang dibatasi adalah jumlah siklik sebanyak 10 siklik untuk setiap pembuatan satu buah sensor.



Gambar 2. Diagram sel elektrokimia untuk polimerisasi, CE=counter electrode, WE=working electrode: tempat dimana polipirol akan terbentuk, RE=reference electrode.

Karakterisasi sensor terhadap uap alkohol

Polipirol hasil elektropolimerisasi yang terdesposisi pada elektroda tembaga berlapis emas diuji responnya terhadap paparan uap tiga jenis alkohol yaitu metanol, etanol dan propanol masing-masing dengan 3 macam konsentrasi (0,05 M; 0,04 M; 0,03 M). Proses pemaparan dilakukan dengan menginjeksikan alkohol ke dalam suatu kontainer labu leher tiga melalui lubang leher pertama, yang di dalamnya terdapat kipas kecil dan elektroda yang akan diuji. Leher bagian tengah digunakan untuk menyisipkan kabel yang mengalirkan arus DC

penggerak fan kecil yang tergantung di bagian tengah labu untuk mengkondisikan agar cairan yang diinjeksikan ke dalam labu secepatnya berubah jadi fasa gas. Leher ketiga digunakan untuk menyisipkan pipa teflon sebagai outlet dan dua kabel yang menghubungkan sensor polipirol di dalam labu dengan multimeter yang berada diluar labu. Perubahan resistansi sensor diukur menggunakan multimeter PC Sanwa yang memungkinkan data disimpan langsung di komputer.

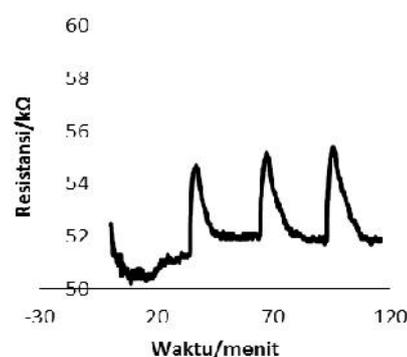
HASIL DAN PEMBAHASAN

Variasi scan-rate

Dari hasil penerapan *scan-rate* potensial yang bervariasi pada elektropolimerisasi secara voltametrik siklik diketahui bahwa terdapat perbedaan pada profil voltamogram yang mengindikasikan jalannya proses elektropolimerisasi yang relatif tidak sama, yaitu kecepatan oksidasi/reduksi yang terjadi karena dipengaruhi oleh kecepatan perubahan potensial yang diterapkan pada elektroda kerja, dalam hal ini elektroda tembaga berlapis emas. Dari kondisi tersebut ternyata menyebabkan film polipirol yang dihasilkan juga memiliki morfologi permukaan dan ketebalan yang relatif berbeda. Pada scan rate 200 mV/s, permukaan film polipirol yang dihasilkan paling tipis, sementara itu film polipirol menjadi lebih tebal pada *scan-rate* 30 mV/s. Hal ini diduga disebabkan karena pada *scan-rate* yang lambat memungkinkan reaksi yang terjadi semakin lama dan polimer hasil reaksi menjadi semakin banyak, sehingga walaupun dengan jumlah siklik yang sama, namun polipirol lebih banyak terbentuk pada scan rate yang lambat.

Dari kajian profil voltamogram dan morfologi film yang diperoleh dapat dinyatakan bahwa *scan-rate* 200 mV/s merupakan scan rate yang optimum. Namun karena target sintesis ini adalah menghasilkan film polipirol yang memberikan respon terbaik terhadap alkohol maka film yang dihasilkan dari semua variasi *scan-rate* diuji respon perubahan resistansinya ketika diekspos/dipaparkan terhadap salah satu jenis alkohol dalam hal ini digunakan adalah metanol. Dari hasil karakterisasi ini sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3 dapat dinyatakan bahwa *scan-rate* 200 mV/s juga memberikan respon yang terbaik, dibandingkan dengan hasil *scan-rate* yang lebih rendah sebagaimana yang telah dilaporkan oleh Qomariah (2011). Mengingat proses oksidasi reduksi sangat

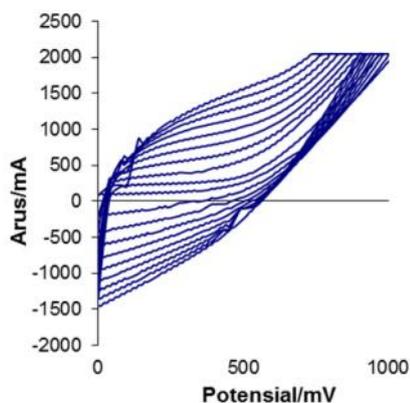
dominan dalam proses ini, dan laju reaksi oksidasi diketahui juga sangat bergantung pada perubahan potensial yang cukup untuk melakukan oksidasi dan selanjutnya mengontrol laju difusi dari pirol dan dopan yang akan mengalami oksidasi pada permukaan elektroda maka dapat dimengerti bahwa *scan-rate* dapat berpengaruh terhadap jalannya atau kecepatan oksidasi yang berujung pada terdosisinya lapisan polipirol pada elektroda yang lebih seragam ketika *scan-rate* 200 mV/detik yang diperkirakan bahwa terjadi kesetaraan antara laju difusi pirol/dopan dengan laju reaksi pada laju *scan-rate* tersebut. Sementara pada *scan-rate* yang lebih rendah laju difusi terlalu tinggi dibanding laju reaksi.



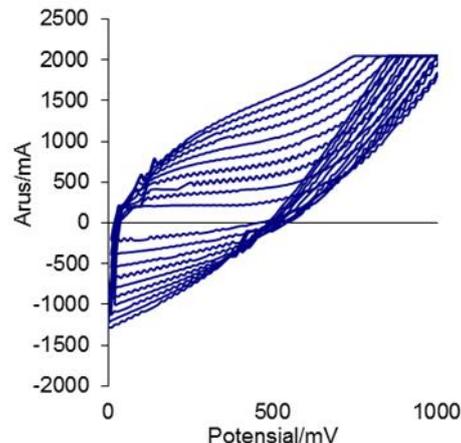
Gambar 3. Profil respons resistansi film polipirol dengan *scan-rate* potensial sintesis 200mV/s ketika dipaparkan pada uap metanol 0,05M.

Variasi konsentrasi dopan

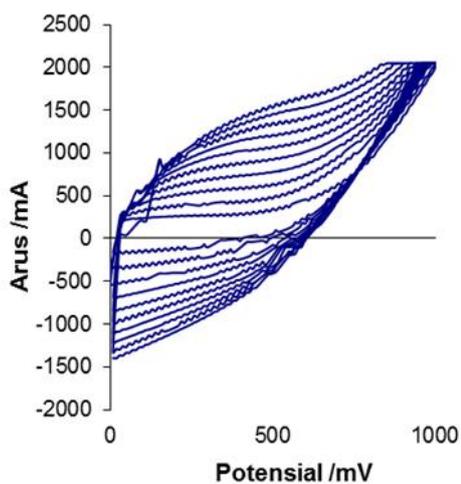
Hasil elektropolimerisasi polipirol dengan variasi konsentrasi dopan fluoroborat (0,25 M; 0,20 M; dan 0,15 M) yang dilakukan pada *scan-rate* optimum (200 mV/s), menunjukkan bahwa konsentrasi dopan memberikan efek yang berbeda baik dari profil voltamogram (Gambar 4 s/d Gambar 6) maupun morfologi permukaan yang dievaluasi dengan mikroskop optik sebagaimana yang diperlihatkan pada Gambar 7. Dari pengamatan terhadap profil voltamogram, sangat jelas bahwa polimerisasi dengan dopan 0,25M menghasilkan profil voltammogram yang lebih baik, dibandingkan dengan dopan 0,20M dan 0,15M khususnya di daerah potensial sekitar 100 mV dan 500 mV, yaitu dari aspek keteraturan profil voltamogram dan sedikitnya fluktuasi sinyal arus yang terjadi.



Gambar 4. Profil voltamogram sintesis polipirol dengan konsentrasi dopan 0,25 M dan *scan-rate* potensial 200 mV/s.



Gambar 6. Profil voltamogram sintesis polipirol dengan konsentrasi dopan 0,15 M dan *scan-rate* potensial 200 mV/s



Gambar 5. Profil voltamogram sintesis polipirol dengan konsentrasi dopan 0,20 M dan *scan-rate* potensial 200 mV/s

Hal tersebut dapat dijelaskan dari aspek hubungan antara konsentrasi dopan/pirol dengan laju difusi yang berujung pada laju reaksi yang setara dengan *scan-rate* optimum.



Gambar 7. Morfologi permukaan polipirol pada konsentrasi dopan yang bervariasi: 0,25 M (atas), 0,20 M (tengah), 0,15 M (bawah).

Dengan konsentrasi dopan yang lebih tinggi maka terjadi kenaikan laju difusi pada *scan-rate* yang tetap karena gradien konsentrasi yang terjadi menjadi lebih besar antara konsentrasi dopan/pirol dalam larutan dengan konsentrasi dopan/pirol pada permukaan elektroda.

Sementara itu morfologi permukaan polipirol yang dihasilkan juga tidak terlepas dari profil voltammogram sintesis, artinya profil voltammogram yang lebih teratur menghasilkan morfologi yang lebih homogen, meskipun tidak kelihatan cukup jelas, karena terbatas pada kemampuan kamera mikroskop yang digunakan. Akan tetapi satu hal yang bisa teramati adalah pada konsentrasi dopan terbesar, cela elektroda (bagian yang tidak ada lapisan konduktor) tertutup oleh lapisan polipirol secara sempurna, sementara pada dopan yang lebih rendah, cela tersebut masih bisa teramati. Karena pengukuran respon sensor polipirol ini berbasis pengukuran resistansi dari polipirol yang menjembatani sepasang konduktor/elektroda, maka kualitas morfologi polipirol yang menutup cela tersebut sangat menentukan kualitas dan karakteristik respon sensor.

Karakteristik respon polipirol sebagai sensor alkohol

Pengukuran terhadap respon perubahan resistansi polipirol yang ditumbuhkan pada elektroda dengan tiga macam konsentrasi dopan fluoroborat menunjukkan bahwa secara umum metanol menyebabkan perubahan resistansi yang paling besar diikuti oleh etanol dan propanol (Tabel 1). Diketahui pula bahwa semakin tinggi konsentrasi dopan nilai resistansinya juga semakin meningkat, disamping sensitifitas responnya juga semakin besar. Dari data di Tabel 1 tersebut juga terlihat bahwa sensitifitas tertinggi diperoleh responnya terhadap metanol dan berasal dari polipirol dengan konsentrasi dopan 0,25M. Hal ini menunjukkan bahwa film polipirol memiliki selektivitas respon terhadap struktur atau sifat molekul uap alkohol, disamping itu sifat resistansinya juga bisa diatur dengan konsentrasi dopan. Dari berbagai literatur memang dinyatakan bahwa polipirol atau polimer konduktif secara umum memiliki kelemahan yaitu ketika berinteraksi dengan donor proton atau akseptor proton apapun dapat memberikan respon pada perubahan resistansi (Persaud & Siswoyo, 2000; Siswoyo, 2005; Siswoyo et al, 2006), namun ternyata

terdapat perbedaan tingkat besarnya perubahan tersebut tergantung dari senyawa yang berinteraksi dengan polimer konduktif dimaksud.

Tabel 1. Respon resistansi polipirol pada berbagai konsentrasi BF_4^- terhadap variasi konsentrasi metanol, etanol, dan propanol

[BF_4^-] /M	[XOH] /M	Resistansi (k Ω)		
		Met	Eta	Pro
0,15	0,03	12,82	5,50	1,80
	0,04	13,05	5,58	1,43
	0,05	14,37	5,73	1,83
0,20	0,03	17,17	6,13	3,40
	0,04	20,50	5,53	2,77
	0,05	23,00	6,33	3,27
0,25	0,03	100,70	70,00	37,33
	0,04	126,47	79,67	34,67
	0,05	181,00	88,00	43,00

KESIMPULAN

Potensial *scan-rate* dan konsentrasi dopan sangat berpengaruh terhadap proses maupun hasil elektropolimerisasi polipirol, yang ditunjukkan oleh profil voltammogram dan morfologi permukaan polimer. Sensor dengan sensitivitas yang baik diperoleh dari sensor yang dibuat dengan konsentrasi dopan 0,25M terhadap metanol.

DAFTAR PUSTAKA

- Bartlett, P. N., dan Ling-Chung, S. K. 1989. Conducting Polymer Gas Sensors Part II: Response of Polypyrrole to Methanol Vapour. *Sensors and Actuators*, 19(2), 141-150.
- Hua Bai and Gaoquan Shi, 2007. Review: Gas Sensors Based on Conducting Polymers, *Sensors*, 7, 267-307.
- Lange, U., Roznyatovskaya, N. V., dan Mirsky, V. M. (2008). Conducting Polymers in Chemical Sensors and Arrays. *Analytica Chimica Acta*, 614(1), 1-26.
- Persaud, K. C. & Siswoyo, S. 2000. Electrically Conducting Polymer for Sensing Volatile Chemicals. *Selected Topics in Advanced Solid-State and Fibre-*

- Optic Sensors*, Eds. SM Vaezi-Nejad, Institution of Electrical Engineers, London.
- Qomariah, S.N. 2011. Pengembangan Sensor Alkohol dari Bahan Polipirol Konduktif dengan Variasi Konsentrasi Dopan Fluoroborat, Skripsi, Universitas Jember.
- Ramanavicius, A., Ramanaviciene, A., Malinauskas, A. 2006, Electrochemical Sensors Based on Conducting Polymer – Polypyrrole (Review), *Electrochimica Acta*, 51, 6025– 6037.
- Siswoyo, S. 1996. Construction of a System for Humidity Measurement Based on Conducting Polymers. University of Manchester Institute of Science and Technology.
- Siswoyo, S. 2005. Characterisation of Conducting Polymer Sensor Array : Sensors Response to Volatile Chemical and Water Vapour. *Jurnal ILMU DASAR*, 6(1), 16–23.
- Siswoyo, S., Nugroho, T. F., Zulfikar, Z. and Subekti, A. 2006. Electropolymerisation and Characterisation of Doped Polypyrrole as Humidity Sensor, *Indonesian Journal of Chemistry*, 6(2), 189-194.
- Siswoyo, S., Muslim, A., Zulfikar, Z., Haryati, T., 2014, Variation of Dopant Anions on Polypyrrole-Based Humidity Sensor: Polymerisation and Characterisation, Proceeding of International Seminar on Science & Technology 2014 (ISOSTECH '14)