

POLIMERISASI ELEKTROKIMIA GAL VANOSTATIK POLI (3-METILTIOPIEN)*

OLEH
DRS. HENOK SIAGIAN, M.Si

A. PENDAHULUAN

Polimer sintetik memiliki beberapa sifat fisis dan kimia yang menarik dengan spektrum yang lebar, mengingat struktur molekulnya antara kristal dan murni amorf; atom pembangun molekul yang memungkinkan campuran antara atom organik dan anorganik, Status energi elektronik antara terlokalisasi dan delokalisasi dan lain sebagainya. Sifat konduktivitas listrik polimer memiliki spektrum nilai yang sangat lebar, mulai dari isolator sampai konduktor bahkan mampu menyamai konduktor logam. Dalam dasa warsa terakhir ini, polimer konduktif merupakan bidang penelitian yang sangat menarik perhatian dan teorinya terus berkembang, terutama karena penggunaannya dalam penerapan yang sangat luas misalnya, komponen batere, bahan sensor, sel surya, komponen elektronik dll.

Beberapa polimer diketahui mempunyai konduktivitas listrik yang tinggi, bahkan poli (sulfur nitrid) menunjukkan super konduktivitas¹. Diawali oleh Shirakawa yang dapat mensintesa film poliasetilen, selanjutnya diketahui beberapa jenis polimer seperti polipirrol, poli (p-penilen), politiofen dan tuunannya diketahui mempunyai konduktivitas tinggi².

Syarat polimer organik yang memiliki konduktivitas tinggi ialah adanya sistem delokalisasi elektron pada rantai utama.

Kemudian jarak antar rantai harus kecil agar memudahkan muatan bergerak dari satu rantai ke rantai terdekat. Ikatan tak jenuh merupakan bentuk delokalisasi elektron dari elektron valensi (elektron π) sebagai salah satu penyebab konduktivitas tinggi.

Polimerisasi elektrokimia mendapatkan suatu polimer konduktif pada mulanya dilakukan dengan metoda konvensional, biasanya dengan suatu katalis Ziegler-Natta (Z-N). Setelah A.F.Diaz dkk. tahun 1977 berhasil membuat suatu polimer konduktif yaitu polipirrol secara elektrokimia, maka proses pembuatan polimer konduktif salah satu caranya mulai bergeser dengan cara elektrokimia³.

Dengan teknik elektrokimia, proses polimerisasi dan doping dapat dilakukan secara serempak. Selain itu proses elektrokimia juga memungkinkan pengendalian doping dengan lebih cermat, bahkan proses kebalikannya (dedoping) dapat dilakukan hanya dengan membalik tegangan elektroda. Sintesa polimer konduktif dengan cara elektrokimia menghasilkan film tipis yang mempunyai kualitas jauh lebih tinggi dibandingkan dengan cara kimia biasa 4.5.

Berikut ini akan dibahas eksperimen tentang sintesa film poli (3-metiltofен) dengan polimerisasi elektrokimia Galvano-Statik. 3-metiltofен sebagai monomer, propilenkarbonat sebagai pelarut dan tetra etil amonium tetra fluoro borat Et_4NBF_4 sebagai elektrolit sekaligus sebagai dopan.

B. METODA ELEKTROKIMIA

Polimerisasi elektrokimia adalah proses sintesa polimer dengan inisiasi medan listrik yang membentuk ion-ion dan transfer elektron dalam sel elektrokimia. Proses ini termasuk kedalam elektrolisis, dimana medan listrik yang digunakan untuk menghasilkan transfer elektron yang menyebabkan reaksi kimia. Seperti halnya dengan proses elektrokimia biasa, polimerisasi elektrokimia juga mengalami reaksi reduksi dan oksidasi. Reaksi oksidasi berlangsung di anoda dan reaksi reduksi berlangsung di katoda. Selain reaksi tersebut, terjadi juga reaksi propagasi dan reaksi lain di dalam sel elektrokimia yang berisi larutan monomer dan elektrolit jika keadaan untuk terjadinya reaksi-reaksi tersebut memungkinkan.

Perkembangan pesat polimerisasi elektrokimia terjadi sejak tahun 1977 setelah A.F.Diaz³ dan kawan-kawan memperoleh polimer konduktif polipirrol dengan metoda polimerisasi elektrokimia. Penelitian dibidang polimerisasi elektrokimia, selain untuk memahami sifat mekanisme fisis polimer konduktif juga untuk menemukan jenis bahan polimer dan proses pembuatannya yang dapat menghasilkan sifat yang diinginkan dalam aplikasi tertentu.

Secara umum metoda polimerisasi elektrokimia ada dua jenis yaitu, Metoda Galvanostatik dan Metoda Potensiostatik. Tetapi yang dibahas disini hanya metoda Galvanostatik. Pada metoda Galvanostatik digunakan dua elektroda saja, satu sebagai elektroda kerja dan yang lain sebagai elektroda lawan.

Reaksi kimia terjadi karena adanya muatan listrik yang diberikan oleh sumber arus tetap. Selama reaksi berlangsung jumlah monomer akan berkurang sehingga laju reaksi akan menurun. Pada Galvanostatik tegangan sel makin lama makin naik, hal ini disebabkan garam-garam yang terlarut sebagian ikut melekat pada elektroda bersama-sama film polimer, yang mengakibatkan potensial elektroda bertambah di lain pihak jumlah elektrolit yang menghantarkan arus listrik semakin berkurang, sehingga hambatan sel naik dan tegangan antar elektroda makin naik.

C. POLIMERISASI ELEKTROKIMIA 3-METILTIOFEN

Dibandingkan dengan metode polimerisasi yang lain, metode elektrokimia merupakan metoda yang paling menguntungkan¹⁻³ dalam mensintesa polimer konduktif, karena :

1. Polimerisasi dapat dikontrol dengan mudah.
2. Dapat dilakukan doping dengan jenis dopan yang diinginkan dan bersamaan dengan proses polimerisasi.
3. Proses dedoping dapat dilakukan dengan membalik polaritas elektroda.
4. Kualitas film jauh lebih tinggi dibandingkan dengan cara kimia biasa⁵

Dipihak lain polimerisasi elektrokimia juga memiliki kekurangan diantaranya :

1. Proses polimerisasi memerlukan kondisi larutan serta bahan yang bersangkutan harus bersih dari oksigen/impuriti.
2. Selama polimerisasi pH larutan cenderung naik, dan memerlukan pengendalian tersendiri bila perubahan pH tersebut menjadi terlalu besar.

Didalam polimerisasi elektrokimia, elektron ditransfer dari larutan ke anoda dan pada katoda elektron ditransfer ke larutan. Polimerisasi elektrokimia terbagi atas polimerisasi radikal, anion dan kation. Pada metoda elektrokimia, polimer yang dihasilkan dapat bentuk film tipis yang melekat pada elektroda atau serbuk atau larutan konduktif dan dapat diatur apakah polimer dalam keadaan konduktif atau netral (keadaan isolator), dimana kedua keadaan dapat berlangsung secara siklis.

Polimer konduktif menempel pada elektroda dan polimerisasi dapat terus berlangsung, karena polimer dapat melakukan transfer elektron. Sedangkan pada polimer non konduktif setelah polimer menyelimuti elektroda, proses polimerisasi terhenti karena tak ada lagi transfer elektron. Jika potensial oksidasi monomer lebih tinggi dari potensial polimer yang terbentuk, maka proses doping dapat berlangsung bersamaan dengan proses polimerisasi. Tetapi jika potensial oksidasi monomer lebih rendah dari potensial polimernya, maka hanya polimerisasi saja yang terjadi⁶.

Sintesa poli (3-metiltiofen) dilakukan secara elektrokimia dengan hasil polimerisasi merupakan lapisan tipis yang menempel pada elektroda kerja berdasarkan terjadinya oksidasi pada monomer, sehingga monomer akan melepaskan elektron. Kation/radikal monomerik hasil inisiasi akan terkumpul pada permukaan elektroda, yang selanjutnya akan berinteraksi dengan monomer dalam bentuk transisi density elektron dalam monomer yang bersangkutan. Proses awal/inisiasi terjadi oleh transfer elektron, karena itu disebut elektro initiated polymerization.

Tahap berikutnya adalah reaksi propagasi, dimana kation/radikal monomerik akan saling bereaksi, dimana kation/radikal monomerik akan saling bereaksi dengan monomer-monomer lain dan membentuk rantai polimer yang cukup panjang. Hal ini dapat terjadi jika/radikal cukup reaktif. Kation/radikal yang kurang reaktif akan mempunyai waktu untuk berdifusi menjauhi permukaan elektroda dan bereaksi dengan lingkungannya hingga terbentuk molekul-molekul kecil yang larut dalam larutan. Akan tetapi bila kation/radikal terlalu reaktif, maka radikal tersebut akan cepat bereaksi dengan pelarut atau anion di sekitarnya dan membentuk molekul-molekul kecil pula. Dengan demikian, reaksi yang dominan adalah kopling kation/radikal yang disusul dengan pembentukan dimer reaktif melalui pelepasan dua elektron dan selanjutnya diikuti propagasi bagi monomer-monomer berikutnya dengan membentuk trimer, tetramer, pentamer reaktif dan seterusnya.

Tahap selanjutnya merupakan proses pembentukan kation/radikal oligomer serta proses kopling pembentukan oligomer selanjutnya. Tahap terminasi polimerisasi elektrokimia sedikit berbeda dari polimerisasi adisi lainnya.

Tahap terminasi dari proses ini berlangsung setelah terjadinya kopling radikal atau kation menerima elektron tanpa terjadi koordinasi ionik yang kemudian membentuk oligomer netral dan tahap ini berlangsung terus menerus selama reaksi sampai monomer reaktif dalam medium habis. Dalam polimerisasi elektrokimia yang diuraikan di atas, setiap kopling kation/radikal akan melibatkan elektron atau ion.

D. MEKANISME DOPING

Proses doping merupakan bagian yang amat penting dengan polimerisasi bahan polimer konduktif dan dapat dilakukan secara bersamaan dengan proses polimerisasi. Dopan berasal dari elektrolit yang dilarutkan bersama-sama dengan monomer. Elektrolit sebagai suatu senyawa ionik dalam larutan akan berdisosiasi menjadi ion positif (kation) dan ion negatif (anion). Dalam reaksi polimerisasi elektrokimia 3-metiltofien anion akan berperan sebagai depan dan dalam sel reaksi anion akan bergerak menuju anoda, sehingga proses pembentukan polimernya disebut dengan polimerisasi anodik. Selanjutnya karena polimer mudah teroksidasi, anion akan tertarik dan menyusup diantara rantai polimer, sehingga kehadiran anion disini adalah untuk mengimbangi muatan positif pada polimer tanpa berikatan secara kimiawi. Et_4NBF_4 ini akan berdisosiasi menjadi kation Et_4N^+ dan anion BF_4^- , dimana anion tetra fluoro borat (BF_4^-) akan berfungsi sebagai dopan. Ion tetra fluoro borat ini tidak berikatan secara kovalen dengan kation polimer, tetapi berikatan secara ionik. Ikatan ini dapat dilepas dengan membalik polaritas tegangan pada proses dedoping.

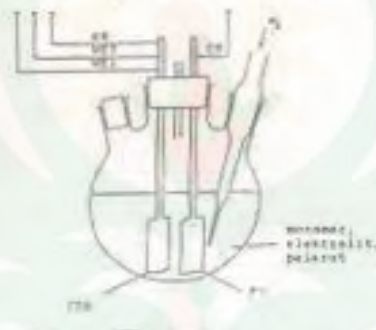
Dari uraian diatas tampak bahwa proses doping adalah proses terperangkapnya ion dopan ke kisi-kisi rantai polimer sehingga reaksi ini dipengaruhi oleh mobilitas dopan yang berkaitan dengan konsentrasi elektrolit, struktur ruang dan besarnya dopan. Ukuran dopan akan mempengaruhi kemudahan dopan menyusup ke dalam kisi-kisi rantai polimer. Besarnya konduktivitas film yang dihasilkan dipengaruhi oleh jenis dan konsentrasi elektrolit, karena konsentrasi elektrolit mempengaruhi kadar dopan dalam polimer yang dihasilkan. Jenis dopan selain mempengaruhi konduktivitas juga mempengaruhi topologi permukaan film.

E. EKSPERIMEN

PERALATAN YANG DIGUNAKAN

Galvanostat HA-501, HOKUTO DENKO, JAPAN.
Function Generator HB-104, HOKUTO DENKO, JAPAN.
Sel elektrokimia dari gelas pyrex
Elektroda platina dan ITO
Neraca analitis; Peralatan Gelas; Pengisi pipet.
Termos es; Termometer digital
Digital Linear Gauge; Four point probe.

Berikut ini adalah gambar sel elektrokimia yang digunakan



Sel elektrokimia untuk polimerisasi

- RE : Reference Electrode (Elektroda Pembanding).
- WE1 : Working Electrode 1 (Elektroda kerja 1)
- WE2 : Working Elektrode 2 (Elektroda kerja 2)
- CE : Counter Elektrode (Elektroda Lawan).
- ITO : sebagai elektroda kerja, tempat menempel film polimer.
Elektroda terbuat dari kaca, salah satu sisinya konduktif.
- Pt : Platina sebagai elektroda lawan.

Kedua elektroda dipasang vertikal dengan jarak 1,2 cm satu dengan yang lain.

BAHAN-BAHAN

Pelarut : Propilen karbonat; Monomer : 3-Metiliofen
Elektrolit : Et_4NBF_4 ; Aqua DM : aseton ; Metanol, n-Hexane. Eksperimen ini dilakukan dengan memvariasikan beberapa parameter yaitu : temperatur, waktu Sintesis dan rapat arus. Konduktivitas listrik (σ) diukur dengan metoda empat probe dan dihitung dengan rumus : $\sigma = \frac{1,1}{V.d.t}$

dimana, I : sumber arus (ampere), V : pengukur tegangan (volt),
 l : panjang bidang kontak film dengan benang mas (cm)
 d : jarak antar benang mas (cm), t : tebal film (cm).

F. HASIL EKSPERIMEN DAN DISKUSI

Film yang diperoleh berwarna hitam mengkilat dan rapuh.
Hasil-hasil polimerisasi elektrokimia.

Sampel No.	$J(\text{nA/cm}^2)$	$t(\text{menit})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$d(\mu\text{m})$	$\sigma(\text{S/cm})$
1	8	7	12	8	20,20
2	6	7	10	8	64,81
3	8	7	9	8	152,78
4	8	7	7	8	82,5
5	8	7	5	8	50
6	6	8	10	5	166,67
7	8	5	10	5	111,11
8	6	4	10	4	138,89
9	9	7	10	8	41,87
10	8	7	10	7	107,14
11	5	7	10	5	66,67
12	4	7	10	4	41,67

Pada eksperimen variasi temperatur diperoleh konduktivitas maksimum pada T sekitar 9°C .

Telah dikemukakan bahwa temperatur mempengaruhi kinetika reaksi dan struktur film yang dihasilkan. Pada percobaan lain Kaeriyama² mengamati temperatur optimum poli (3-metiltofien) adalah 15°C untuk pelarut Nitrobenzen dan 10°C untuk propilen karbonat, sedangkan Danajaya⁷ mendapatkan harga $21,5^{\circ}\text{C}$ dengan memakai pelarut Nitrobenzen.

Pada temperatur terlalu rendah, pelarut akan membeku sehingga tidak ada arus lewat sel atau mobilitas zat-zat yang bereaksi akan turun sehingga mempengaruhi laju difusi zat dalam larutan dan konduktivitas film yang diperoleh menjadi turun.

Jika temperatur rendah tetapi dekat dengan titik bekunya, pelarut akan kental sehingga penghantaran arus akan terhambat. Tegangan akan jauh lebih besar dari pada diperlukan untuk proses polimerisasi. Di lain pihak jika temperatur tinggi, ion-ion dan monomer akan bergerak dengan liarnya sehingga struktur polimer kurang reguler sebab penyambungan rantai tidak hanya pada posisi α saja tetapi juga posisi β .

Dari percobaan diperoleh harga konduktivitas maksimum pada rapat arus 6 mA/cm^2 , temperatur 10°C dan waktu sintesis 6 menit. Dalam eksperimen ini konsentrasi monomer dan elektrolit yang digunakan masing-masing $0,2 \text{ mol/l}$ dan $0,02 \text{ mol/l}$, sedang oleh Kaeriyama^{2,8} $0,2 \text{ mol/l}$ dan $0,03 \text{ mol/l}$.

Faktor utama yang menentukan tingkat konduktivitas bahan adalah tingkat doping, karena itu pengendalian doping merupakan faktor kunci. Jadi konsentrasi elektrolit mempengaruhi kadar dopan dalam polimer. Faktor lain yang mempengaruhi konduktivitas ialah struktur dan orientasi rantai polimer dalam bahan.

Dari variasi rapat arus diperoleh harga tebal film yang naik secara linier terhadap pertambahan rapat arus, seperti kita lihat pada tabel di atas. Hal ini sesuai dengan rumus rapat muatan yaitu : $Q = J.t$, dimana Q adalah rapat muatan, J adalah rapat arus κ dan t adalah waktu polimerisasi. Pada rapat arus yang semakin tinggi dengan waktu polimerisasi yang tetap, maka harga rapat muatan Q juga akan semakin tinggi; berarti makin banyak pula reaksi polimerisasi yang terjadi sehingga film yang dihasilkan semakin tebal.

Kemurnian bahan akan menghasilkan homogenitas struktur dan mengurangi hambatan transpor muatan. Oleh sebab itu pelarut dan monomer sebaiknya didestilasi dan setelah didestilasi sebaiknya bahan tersebut disimpan pada N_2 sebelum digunakan untuk menghindari bereaksinya dengan O_2 di udara. Atmosfir O_2 tidak ideal pada polimerisasi 3-metiltofien sebab memungkinkan terikatnya O_2 pada polimer yang dihasilkan dan dengan demikian merusak struktur polimer yang kita kehendaki. Atmosfir yang ideal adalah Argon (Ar), tetapi karena faktor biaya dan kesulitan untuk memperolehnya, maka dipilih gas yang memadai yaitu N_2 UHP (Nitrogen Ultra High Purity).

G. KESIMPULAN

Telah dilakukan eksperimen sintesa film poli (3-metiltiofen) dengan proses elektrokimia Galvanostatik.

Dari hasil pengukuran konduktivitas diperoleh harga σ yang berkisar dari 20,20 sampai 166,67 S/cm. Konduktivitas maksimum diperoleh pada temperatur 10°C, waktu sintesa 6 menit dan ketebalan film 5 μ m. Disamping itu telah diperoleh kesimpulan bahwa σ film pada umumnya masih bergantung pada parameter konsentrasi elektrolit.

Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini masih dapat diperbaiki dengan pemilihan bahan yang kemurniannya lebih tinggi, teknik penyimpanan bahan yang lebih baik, kondisi polimerisasi dan teknik pengukuran yang lebih baik.

DAFTAR PUSTAKA

1. S.Tanaka, M.Sato and K.Kaeriyama, Makromol, Chem. 185, 1295-1306 (1984).
2. Suparno S., K.Kaeriyama, Elektrochemical Preparation of Poly (3-Methylthiophene), Paper, Unpublish.
3. A.F.Diaz, K.Kaeriyama and G.P.Gardini, J.C.S. Chem. Comm. 635 (1979).
4. Handbook of Conducting Polymer Vol.I, Ch.9, T.A.Skotheim,ed., Marcell Dekker, Inc., New York and Bassel, 1986.
5. K.Kaneto, K.Yoshino and Y.Inuishi, Solid State Communication Vol.46, No.5, 389-391 (1983).
6. Dissertation, anon.
7. Danalaya, N., Polimerisasi Elektrokimia 3-Metiltiofen dan Karakterisasinya, Laporan Tugas Akhir, Jurusan Fisika, ITB Bandung, 1991.
8. M.Sato, S.Tanaka and K.Kaeriyama, Synthetic Metals, 14, 279-288 (1986).