

STUDI EFEK ELEKTROKROMIK PADA FILM POLIANILIN

Lienda Handoyo dan Junus Simangunsong

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung,
Bandung 40132, Indonesia

E-mail: lienda@che.itb.ac.id

Abstrak

Film elektrokromik mempunyai spektrum transmisi yang dapat berubah secara reversibel apabila diberi tegangan listrik. Perubahan ini mengganti keadaan tidak tembus cahaya (*opaque*) ke keadaan bening (*transparent*) atau sebaliknya, sehingga film dapat digunakan untuk mengatur pancaran cahaya. Dalam makalah ini dilaporkan studi tentang film polianilin sebagai salah satu bahan aktif elektrokromik. Dalam keadaan reduksi, warna film kuning transparan dan dalam keadaan oksidasi hijau sampai biru. Divais elektrokromik yang dibuat terdiri atas lapisan kaca konduktif – film polianilin – elektrolit – kaca konduktif dengan melibatkan larutan 1.0M H₂SO₄. Pengukuran rapat arus menghasilkan voltamogram untuk beberapa kecepatan perubahan tegangan, sedangkan karakteristik optik diukur dengan spektroskopi UV-Vis. Untuk memeriksa sifat pengaturan cahaya, diturunkan harga intensitas pancaran matahari yang melewatinya. Diperoleh bahwa dalam keadaan reduksi, 70% pancaran menembus divais, sedangkan dalam keadaan oksidasi, pancaran tersebut tinggal 11%. Hasil pengujian reversibilitas menunjukkan bahwa umur pakainya di atas 5.000 siklus.

Abstract

Study on Electrochromic Effect of Polyaniline Film. The light transmission factor of an electrochromic film changes reversibly with the application of an electrical voltage. Thereby the transparent film becomes reversibly opaque so that it may be used to control light transmission. In this paper the results of a study on polyaniline film as an electrochromic active material is reported. Polyaniline looks yellow transparent in the reduced state and turns to green-blue at its oxidized state. The electrochromic device considered in this paper was fabricated in planar configuration of ITO glass – polyaniline film – electrolyte – ITO glass which involved 1.0M H₂SO₄ solution. The measurement of the current density yields voltamograms for several values of the rate of voltage change, while the optical characteristics were measured with ultraviolet-visible spectroscopy. To inspect the light control properties, the intensity of solar radiation propagating through the device was derived. It is found that in its reduced state, the device transmits 70% of the incoming radiation, while in the oxidized state only 11% of the radiation is left. The result of recycling test indicated that film is stable over 5,000 cycles.

Keywords: polyaniline film, electrochromic effect, smart window, solar radiation.

1. Pendahuluan

Elektrokromik ialah sifat bahan yang memperlihatkan perubahan spektrum absorpsi atau transmisi cahaya apabila dikenai tegangan listrik. Sebuah aplikasi yang potensial ialah sebagai peraga (*display*), baik untuk karakter alfa-numerik maupun untuk layar monitor [1]. Aplikasi lain yang menarik ialah sebagai pelapis kaca jendela yang berfungsi mengatur masuknya pancaran matahari. Penggunaan ini berkaitan dengan keinginan untuk merancang bangunan dengan kaca jendela yang luas agar sebanyak mungkin pancaran matahari masuk pada cuaca yang dingin. Namun kaca yang luas dapat

menyebabkan terlalu tingginya suhu ruangan pada musim panas. Masalah ini dapat diatasi dengan sistem regulasi cahaya yang terintegrasi, tetapi membutuhkan biaya tambahan, antara lain untuk servis [2].

Alternatif yang lebih baik ialah teknologi *smart window* yang mengendalikan jumlah pancaran yang masuk [3]. Teknologi ini memanfaatkan perubahan faktor transmisi kaca, yang dengan bahan elektrokromik dicapai dengan mengatur tegangan listrik yang diberikan. Pada cuaca dingin, faktor transmisi jendela dibuat tinggi supaya banyak pancaran yang dapat masuk menghangatkan ruangan. Sebaliknya pada suhu yang panas, faktor

transmisi jendela dibuat rendah untuk menghambat masuknya pancaran matahari. Meskipun jenis aplikasi ini dipikirkan untuk negara-negara dingin [4], untuk Indonesia akan bermanfaat pula, khususnya bagi bangunan dengan banyak jendela kaca namun ingin mengurangi terik matahari yang masuk.

Sifat elektrokromik terdapat pada sejumlah oksida logam [1], antara lain WO_3 , IrO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , dengan WO_3 merupakan senyawa yang pertama kali ditemukan sifat elektrokromiknya [5]. Namun bahan-bahan seperti itu biasanya mahal dan meminta biaya fabrikasi yang tinggi (penguapan dalam vakum, *sputtering*) [6]. Kemudian ditemukan sifat elektrokromik pada bahan organik yaitu polianilin [7]. Polianilin memiliki sifat yang baik antara lain kontras warna yang tajam, siklus pemakaian yang awet [6], stabil [7], pada prinsipnya mudah disiapkan [8] dan mudah diperoleh di pasar lokal. Penelitian sudah dilakukan terhadap polianilin dengan 0,001M H_2SO_4 dan 0,01M H_2SO_4 [9], 0,1M HCl [7] dan 1,0M HCl [8,10].

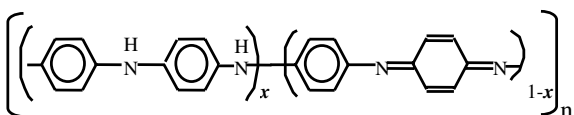
Mengingat prospek aplikasinya di Indonesia, kemudahan disiapkan dan diperoleh, dalam makalah ini dilaporkan hasil studi terhadap sifat elektrokromik polianilin dengan 1,0M H_2SO_4 , dengan meninjau pula karakteristik pengaturan terhadap pancaran matahari.

2. Metode Penelitian

Secara umum molekul polianilin terdiri atas molekul-molekul berbentuk cincin *benzenoid* dan *quinoid* yang dihubungkan satu sama lain oleh atom nitrogen melalui ikatan *amin* dan *imin*. Rumus bangun polianilin [9] diperlihatkan pada Gambar 1.

Polimer ini juga dapat dituliskan sebagai $[(-B-NH-B-NH-)_x(-B-N=Q=N-)_{1-x}]_n$, dengan B menunjukkan $(C_6H_5NH_2)$ dan Q adalah (C_6H_5N) . Gugus satuan polimer ini terdiri atas gugus tereduksi (-B-NH-B-NH-) yaitu di bagian kiri Gambar 1, dan gugus teroksidasi (-B-N=Q=N-) di sebelah kanannya. Besaran x dengan $0 < x < 1$ adalah faktor reduksi [9] yang menunjukkan fraksi gugus *quinoid* dalam polimer.

Jika $x = 1$, semua gugus berada dalam keadaan tereduksi, sehingga polianilin mempunyai rumus molekul $(-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH-)_n$ yang disebut *leucoemeraldine* dan berwarna kuning transparan. Untuk $x = 0$, gugus polimer dalam keadaan teroksidasi,



Gambar 1. Rumus bangun polianilin

menghasilkan polianilin dengan rumus molekul $(-B-N=Q=N-B-N=Q=N-)_n$, disebut *pernigraniline* dan menunjukkan warna biru. Apabila $x = 0.5$, gugus berada dalam tingkat setengah teroksidasi yang menghasilkan polimer dengan struktur molekul $[(-B-NH-B-NH-)(-B-N=Q=N-)]_n$ yang disebut *emeraldine base* (EB) dan menampilkan warna hijau [11].

Sebuah besaran yang dapat menandai karakteristik polianilin dalam bentuk *film* ialah faktor transmisi cahaya yang didefinisikan oleh:

$$\tau = I / I_0 \tag{1}$$

dengan $I_0(\lambda)$ menunjukkan intensitas cahaya pada suatu panjang gelombang λ yang datang pada *film* dan $I(\lambda)$ adalah intensitas cahaya yang menembus *film*. Besaran yang diturunkan dari faktor transmisi τ ialah absorptansi yang diberikan oleh:

$$\chi = \log (1/\tau) \tag{2}$$

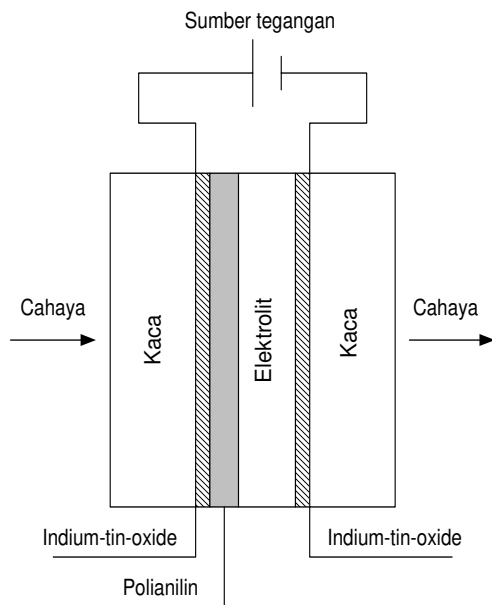
dan mempunyai hubungan dengan faktor reduksi [9] :

$$\chi = \alpha x + \beta (1-x) \tag{3}$$

Koefisien α memberikan absorptansi dalam keadaan reduksi penuh ($x = 1$) dan β adalah absorptansi dalam keadaan oksidasi penuh ($x = 0$).

Sintesis polimer dilakukan dengan potensiostat pada tegangan tetap. Digunakan pelat platina, kaca ITO (*indium tin-oxide*) dan elektroda SCE (*saturated calomel electrode*) masing-masing sebagai elektroda mitra, elektroda kerja dan elektroda referensi. Sebelum digunakan, pelat platina dipoles dulu dengan bubuk Al_2O_3 dan kemudian bersama kaca ITO dicuci di dalam alat ultrasonik selama 30 menit. Monomer anilin terlebih dahulu didestilasi untuk mendapatkan kualitas yang lebih murni.

Divais atau “jendela” elektrokromik yang dibuat terdiri atas berturut-turut lapisan: kaca konduktif – *film* polianilin – elektrolit – kaca konduktif seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2. Terhadap divais ini dilakukan pengukuran dengan potensiostat dan voltamograph. Pengaruh perubahan tegangan diperoleh dengan alat tambahan generator fungsi yang menghasilkan gelombang segitiga. Selanjutnya pengukuran spektrum UV-Vis dilakukan dengan alat spektroskopi *Shimadzu double-beam spectrophotometer* UV-210A pada tegangan -0.2, 0.2, 0.6 dan 0.75 V vs SCE. Pengujian waktu respon (*switching time*) dilakukan dengan memberikan tegangan berbentuk *step* pada *film* dan mengukur waktu untuk perubahan warna dari kuning ke hijau dengan menggunakan *stopwatch*.

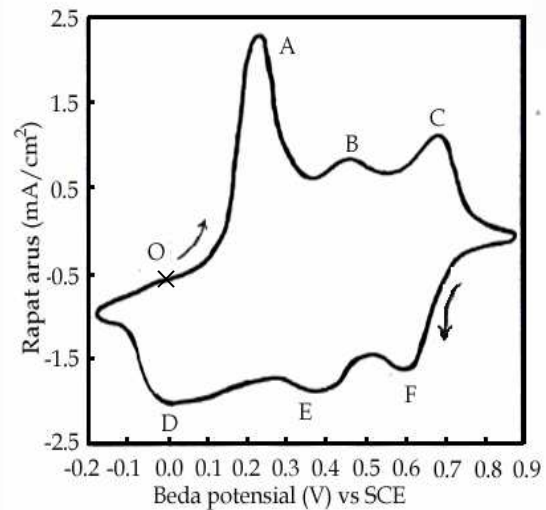


Gambar 2. Jendela elektrokromik yang digunakan

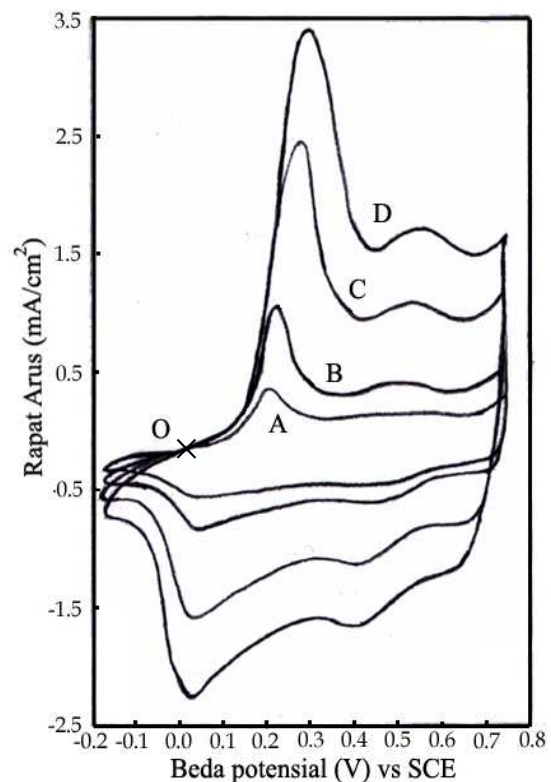
3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh beda potensial terhadap sifat elektrokimia *film* polianilin dalam larutan 1.0M H_2SO_4 ditunjukkan pada Gambar 3. Warna yang teramati secara visual dalam jangkauan tegangan antara -0.2 dan 1.0 V adalah kuning transparan, hijau muda, hijau, biru dan violet. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa *film* polianilin menghasilkan puncak-puncak oksidasi di sekitar 0.25 , 0.45 dan 0.7 V yang ditandai dengan huruf A, B dan C, sedangkan puncak reduksi berada di sekitar 0.0 , 0.35 dan 0.6 V yang ditandai dengan D, E dan F. Puncak-puncak ini disebabkan oleh peristiwa alih (*transfer*) muatan [8]. Pengaruh konsentrasi asam dapat diamati pada rapat arus yang berharga sampai sekitar 2.5 mA/cm^2 , lebih tinggi dari pada sekitar 0.1 mA/cm^2 yang diperoleh [9] dengan $0.001M$ dan $0.01M$ H_2SO_4 .

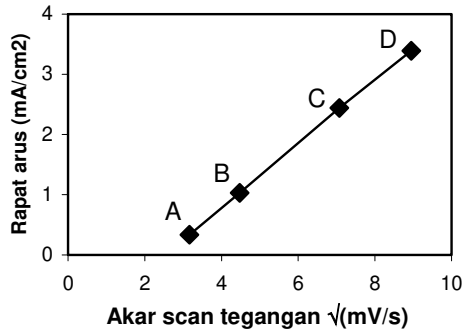
Selanjutnya hasil pengukuran voltamogram dengan beberapa perubahan tegangan ditunjukkan pada Gambar 4. Nampak bahwa tinggi dan letak puncak kurva bergantung pada kecepatan *scan* tegangan. Pada Gambar 5, setiap puncak pertama rapat arus dari Gambar 4 dipetakan sebagai fungsi dari akar kecepatan *scan*. Harga-harga puncak tersebut memperlihatkan hubungan yang linier dengan akar kecepatan *scan*, sebagaimana juga ditunjukkan oleh peneliti lain [10].



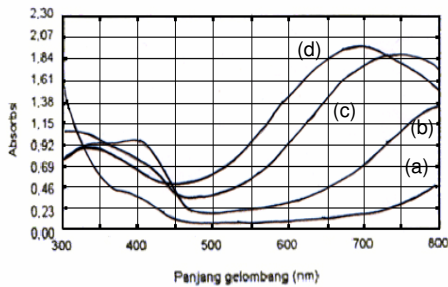
Gambar 3. Voltamogram. O adalah titik awal



Gambar 4. Voltamogram untuk beberapa kecepatan perubahan tegangan: 10 mV/s (A), 20 mV/s (B), $50mV/s$ (C), 80 mV/s (D). O adalah titik awal



Gambar 5. Rapat arus sebagai fungsi dari akar scan tegangan pada film



Gambar 6. Absorbansi sebagai fungsi dari panjang gelombang untuk tegangan (a) -0,2V, (b) 0,2V, (c) 0,6V, (d) 0,75V

Tabel 1. Faktor reduksi, dihitung pada $\lambda = 700$ nm.

Tegangan (V)	Absorbansi (χ)	Faktor reduksi (x)
-0,2	0,14	1,00
0,2	0,72	0,69
0,6	1,79	0,11
0,75	1,99	0,00

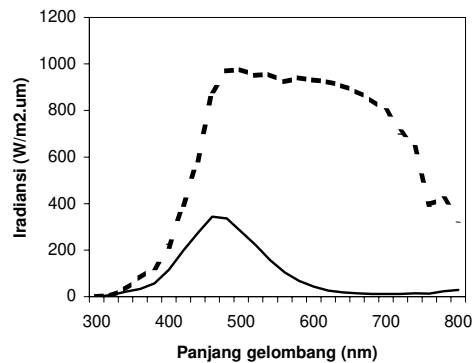
Absorbansi film polianilin χ sebagai fungsi dari panjang gelombang cahaya λ diperlihatkan pada spektrum UV-Vis pada Gambar 6 untuk empat harga tegangan. Berdasarkan kurva-kurva yang diperoleh, faktor reduksi x dapat dihitung yaitu dengan mengambil asumsi bahwa ketika film mempunyai absorbansi maksimum (keadaan paling gelap), tercapai saat teroksidasi penuh atau $x = 0$. Pada Gambar 6 nampak bahwa puncak absorbansi diperoleh pada panjang gelombang ≈ 700 nm dengan tegangan 0.75 V. Puncak pada 700 nm diamati pula

oleh peneliti lain [8], sementara dalam asam yang lebih lemah [9] tercapai puncak pada 544 nm.

Berdasarkan harga absorbansi puncak dan absorbansi terendah pada 700 nm, diperoleh dari Persamaan (3) $\alpha = 0.14$ dan $\beta = 1.99$. Pada harga-harga tegangan yang lain, absorbansi merupakan kontribusi dari keadaan teroksidasi sebagian dan tereduksi sebagian ($0 < x < 1$) [9]. Berdasarkan Persamaan (3) dan kurva-kurva pada Gambar 6, harga-harga faktor reduksi dapat dihitung dan dicantumkan dalam Tabel 1.

Sebuah aplikasi yang potensial dan menarik dari jendela elektrokromik ialah sebagai pengatur pancaran matahari yang memasuki ruangan. Di negara tropis seperti Indonesia, hal itu berarti melindungi ruangan ketika matahari sudah terik supaya suhu di dalam bangunan tidak menjadi terlalu tinggi. Untuk memeriksa kemampuan jendela elektrokromik dalam meredam sengatan matahari, mula-mula dihitung faktor transmisi cahaya $\tau(\lambda)$ dari film polianilin dengan menggunakan Persamaan (2) yang diterapkan pada kurva (a) untuk tegangan terendah dan kurva (d) untuk tegangan tertinggi dalam Gambar 6, keduanya dengan rentang panjang gelombang dari 300 nm hingga 800 nm.

Kemudian digunakan harga intensitas I_0 , lihat Persamaan (1), berdasarkan iradiansi matahari yang terdapat pada permukaan bumi [11]. Dengan memasukkan faktor transmisi $\tau(\lambda)$ yang telah dihitung sebelumnya ke dalam Persamaan (1), diperoleh harga intensitas I dari pancaran matahari yang berhasil menembus jendela elektrokromik. Hasilnya diberikan sebagai fungsi dari panjang gelombang pada Gambar 7. Pada harga tegangan tertinggi, hanya sedikit pancaran matahari yang menembus, dan pancaran ini mengumpul di daerah panjang gelombang yang mewakili warna biru.



Gambar 7. Iradiansi pancaran matahari pada permukaan bumi yang menembus film elektrokromik, pada tegangan terendah (---) dan tegangan tertinggi (—)

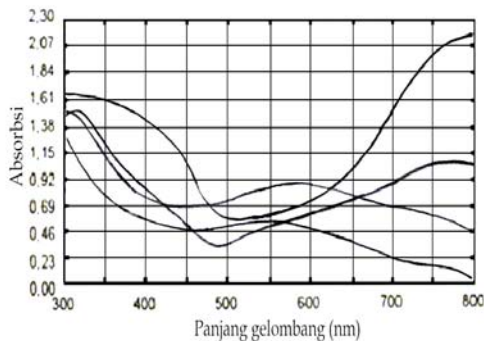
Sementara pada tegangan terendah, lebih banyak pancaran yang melewati divais elektrokromik. Dibandingkan dengan spektrum iradiansi matahari pada permukaan bumi [11], pancaran yang melalui *film* mengandung lebih banyak energi di daerah kuning hingga merah. Ini sebabnya mengapa divais pada keadaan tersebut nampak kuning transparan.

Keseluruhan energi cahaya dalam rentang antara 300nm dan 800nm dapat dihitung dengan mengintegrasikan daerah di bawah kurva. Diperoleh hasil bahwa dibandingkan dengan pancaran matahari pada permukaan bumi, divais elektrokromik dalam keadaan paling transparan (tegangan terendah) meloloskan 70% pancaran dan dalam keadaan paling gelap, hanya melewatkan 11% energi pancaran. Dengan demikian divais ini dapat berfungsi dengan baik untuk menahan terik matahari.

Pengujian umur pakai *film* polianilin dilakukan dengan menggunakan beda potensial antara -0.2 dan 0.75 V untuk siklus-siklus sebanyak 4.000, 5.000, 6.000 dan 10.000 dengan kecepatan perubahan tegangan 10 mV/s. Hasil pengulangan siklus diperiksa dengan pengukuran UV-Vis pada tegangan 0.6 V, yang hasilnya ditunjukkan pada Gambar 8.

Setelah operasi dengan 5000 siklus, mulai terdeteksi bahwa pergantian warna menjadi kurang jelas. Pada pengujian di atas 6000 siklus, *film* sudah mengalami degradasi dengan penurunan yang lebih nyata pada kontras warna. Setelah 10.000 siklus, *film* tersebut sama kali tidak mengalami perubahan warna lagi walaupun tegangan dinaikkan. Besarnya absorbansi pada saat itu sangat jauh berkurang dibandingkan dengan 4.000 siklus pada tegangan yang sama.

Dari pengujian waktu respon (*switching time*) dengan menggunakan *stopwatch* dan tegangan *step* pada *film*, waktu yang diperlukan untuk perubahan warna dari kuning ke hijau atau sebaliknya adalah di sekitar satu



Gambar 8. Setelah operasi sejumlah siklus: (a) 4000, (b) 5000, (c) 6000, (d) 10.000, spektrum UV-Vis diamati pada tegangan $0,6$ V

detik. Pengamatan perubahan warna ini dilakukan secara visual, tanpa mengukur spektrum UV-Vis. Untuk keperluan sebagai *display*, waktu respon divais elektrokromik memang tergolong lambat [1], namun untuk aplikasi sebagai *smart window* sudah memadai.

4. Kesimpulan

Pada studi sifat elektrokromik *film* polianilin dengan larutan $1.0M$ H_2SO_4 ini, harga rapat arus pada voltamogram lebih tinggi dibandingkan dengan pada larutan asam dengan konsentrasi yang lebih rendah. Apabila digunakan kecepatan perubahan tegangan yang berbeda-beda, rapat arus pada puncak pertama voltamogram memperlihatkan hubungan yang linier dengan akar kecepatan perubahan tegangan.

Dalam rentang panjang gelombang antara 300 nm dan 800 nm, telah diukur absorbansi sebagai fungsi dari panjang gelombang. Terdapat puncak absorbansi pada 700 nm. Berdasarkan absorbansi pada puncak ini, dihitung faktor reduksi *film* polianilin pada tegangan yang berlain-lainan.

Dari harga absorbansi dan harga iradiansi pancaran matahari yang mencapai permukaan bumi, dapat diturunkan besarnya intensitas pancaran yang menembus *film*. Dalam keadaan teroksidasi, *film* memperlihatkan sifat lebih transparan, dan karakteristik spektrumnya menjelaskan terjadinya warna kuning. Dalam keadaan tereduksi, *film* lebih gelap dan spektrumnya cenderung ke arah biru. Dengan melakukan integrasi sepanjang rentang panjang gelombang yang diukur, terdapat 70% energi pancaran yang melewati *film* dalam keadaan transparan dan 11% dalam keadaan gelap. Bersama dengan hasil pengujian berulang yang memberikan umur pakai di sekitar 6000 siklus, *film* polianilin merupakan material elektrokromik yang potensial untuk aplikasi sebagai pengatur lewatnya pancaran matahari.

Daftar Acuan

- [1] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] T.A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1989, p. 50.
- [3] R.B. Goldner, T.E. Haas, G. Seward, K.K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz, R. Chapman, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1715.
- [4] B.P. Jelle, G. Hagen, *Proceedings North Sun '92*, Trondheim, Norway, 1992, p. 511.
- [5] P. Judeinstein, J. Livage, A. Zarudiansky, R. Rose, *Solid State Topics* 28-30 (1988) 1722.

- [6] My T. Nguyễn, Lê H. Dao, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2131.
- [7] M. Akhtar, H.A. Weakliem, R.M. Paiste, K. Gaughan, Synth. Met. 26 (1988) 203.
- [8] P.J.S. Foot, R. Simon, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 1598.
- [9] B.P. Jelle, G. Hagen, S.M. Hesjevik, R. Ødegård, Electrochim. Acta 38 (1993) 1643.
- [10] M.A. Habib, S.P. Maheswari, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1692.
- [11] T. Osaka, S. Ogana, N. Ayama, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 306.