



P-ISSN 0126-3188

E-ISSN 2443-3926

LIPI

# METALURGI

MAJALAH ILMU DAN TEKNOLOGI

---

VOLUME 34 Nomor 3, DESEMBER 2019

AKREDITASI JURNAL ILMIAH NO.3/E/KPT/2019

---

Rancangan Proses Perlakuan Panas untuk Meningkatkan Ketahanan Sifat Erosi Baja AISI 4140

Pengaruh Material *Counter Electrode* pada *Dye-Sensitized Solar Cell*

Reaksi Karbotermik Nickeliferous Sintetik dengan Campuran Batubara Sub-Bituminous dan Sulfur Kadar Tinggi

Investigasi Model Isoterm Adsorpsi Litium dari *Brine Water* Bogor Menggunakan Adsorben *Hydrous Manganese Oxide (HMO)* dengan Variasi Dosis Adsorben dan Waktu Adsorpsi

Karakteristik Lapisan *Hot Dip Aluminizing* pada Baja Tahan Karat Martensitik 13 Cr

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material  
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia



# METALURGI

VOLUME 34 NOMOR 3, DESEMBER 2019

P-ISSN 0126-3188  
E-ISSN 2443-3926

**AKREDITASI : SK No. 3/E/KPT/2019**

**Penanggung Jawab :**

Kapuslit Metalurgi dan Material – LIPI

**Ketua Dewan Redaksi :**

Dr. Ika Kartika, S.T, M.T, P2MM - LIPI

**Dewan Editor :**

Prof. Dr. Ir. F. Firdiyono (P2MM – LIPI)  
Dr. Ir. Rudi Subagja (P2MM - LIPI)  
Prof. Dr. Ir. Rochim Suratman (ITB)  
Prof. Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono,  
M.Phil. Eng (UI)  
Dr. I Nyoman Jujur, M.Eng (BPPT)

**Mitra Bestari :**

Dr. Anawati, M.Sc (Fakultas MIPA,  
Universitas Indonesia)  
Dr. Witha Berlian Kesuma Putri S.Si, M.Si  
(Pusat Penelitian Fisika – LIPI)  
Dr. Yulianti Herbani, M.Sc (Pusat Penelitian  
Fisika - LIPI)  
Prof. Dr. mont. Mohammad Zaki Mubarak,  
S.T, M.T (Teknik Metalurgi, Institut  
Teknologi Bandung)  
Dr. Asep Ridwan S. (Teknik Mesin, Institut  
Teknologi Bandung)  
Alfirano, S.T, M.T, Ph.D (Teknik Metalurgi,  
Universitas Sultan Ageng Tirtayasa)  
Nofrijon Sofyan, Ph. D (Fakultas Teknik,  
Universitas Indonesia)  
Ir. Soesaptri Oediyani, ME (Teknik  
Metalurgi, Universitas Sultan Ageng  
Tirtayasa)  
Prof. Dr. Timotius Pasang (Auckland  
University of Technology, New Zealand)

**Redaksi :**

Lia Andriyah, M.Si  
Tri Arini, M.T

**Disain Grafis :**

Nadia Natasha, M.Si

**Website :**

Daniel Panghuhutan, M.Si  
Adi Noer Syahid, A.Md  
M. Satrio Utomo, M.Sc  
Galih Senopati, M.T

**Sekretariat dan Penerbit :**

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material –  
LIPI Ged. 470, Kawasan Puspiptek Serpong,  
Tangerang Selatan, 15314  
Telp: (021) 7560911

E-mail:

[ejurnal.material.metalurgi@gmail.com](mailto:ejurnal.material.metalurgi@gmail.com)

Majalah ilmu dan teknologi terbit berkala setiap  
tahun, satu volume terdiri atas 3 nomor

Pengantar Redaksi.....iii

Abstrak.....v

**Rancangan Proses Perlakuan Panas untuk  
Meningkatkan Sifat Ketahanan Erosi Baja AISI  
4140**

Beny Bandanadjaja, dkk.....101-108

**Pengaruh Material Counter Electrode pada Die  
Sensitized Sollar Cell**

Ellyse Oktaviani, dkk.....109-130

**Reaksi Karbotermik Nickeliferous Sintetik  
dengan Campuran Batu Bara Sub-Bituminous  
dan Sulfur Kadar Tinggi**

Muhammad Rafdli, dkk .....131-140

**Investigasi Model Isoterm Adsorpsi Litium dari  
Brine Water-Bogor Menggunakan Adsorben  
Hydrous Manganese Oxide (HMO) dengan  
Variasi Dosis Adsorben dan Waktu Adsorpsi**

Muhammad Yasin Siregar, dkk.....141-150

**Karakteristik Lapisan Hot Dip Aluminizing  
pada Baja Tahan Karat Martensitik 13Cr**

Mikhael Kevin, dkk.....151-158

Indeks



## **PENGANTAR REDAKSI**

Puji syukur Majalah Metalurgi Volume 34 Nomor 3, Desember 2019 kali ini dapat menampilkan 5 buah tulisan.

Tulisan pertama merupakan hasil kegiatan penelitian yang disampaikan oleh Benny Bandanadjaja dan kawan-kawan mengenai Rancangan Proses Perlakuan Panas untuk Meningkatkan Ketahanan Sifat Erosi Baja AISI 4140. Tulisan kedua adalah hasil review oleh Ellyse Oktaviani dan Natalita Maulani Nursam mengenai Pengaruh Material *Counter Electrode* pada *Dye-Sensitized Solar Cell*. Tulisan selanjutnya memiliki topik Reaksi Karbotermik Nickeliferous Sintetik dengan Campuran Batu Bara Sub-Bituminous dan Sulfur Kadar Tinggi yang dipaparkan oleh Muhammad Rafdli dan kawan-kawan. Untuk tulisan keempat dengan penulis Muhammad Yassin dan kawan-kawan menampilkan topik Investigasi Model Isoterm Adsorpsi Litium dari *Brine Water* Bogor Menggunakan Adsorben *Hydrous Manganese Oxide* (HMO) dengan Variasi Dosis Adsorben dan Waktu Adsorpsi. Tulisan kelima oleh Mikhael Kevin dan kawan-kawan menyampaikan topik Karakteristik Lapisan *Hot Dip Aluminizing* pada Baja Tahan Karat Martensitik 13 Cr .

Semoga penerbitan Majalah Metalurgi volume ini dapat bermanfaat bagi perkembangan dunia penelitian di Indonesia.

**REDAKSI**



UDC (OXDCF) 627.5

Beny Bandanadjaja, Dewi Idamayanti, Rinaldy Alviana Hanafi (Jurusan Teknologi Pengecoran Logam Politeknik Manufaktur Bandung)

Rancangan Proses Perlakuan Panas untuk Meningkatkan Sifat Ketahanan Erosi Baja AISI 4140

Metalurgi, Vol. 34 No. 3 Desember 2019

Part diffuser merupakan bagian dari mesin mill batu bara PLTU (pembangkit listrik tenaga uap) Bukit Asam yang terkikis habis oleh erosi serbuk batu bara. Material asli yang digunakan sebelumnya adalah FC250+0,5%Cr yang memiliki nilai laju erosi 0,0015 mg/s dan harga impact 4,25 J/cm<sup>2</sup>. Material tersebut memiliki umur pakai hanya 6 bulan, sementara umur pakai yang diinginkan adalah minimal 18 bulan. Dalam penelitian ini dilakukan perancangan proses pada material AISI 4140 untuk menjadi pengganti material lama. Tujuannya untuk mendapatkan material pengganti yang memiliki umur pakai 18 bulan atau lebih. Selain sifat ketahanan erosi, ketahanan terhadap munculnya retak akibat getaran juga menjadi tuntutan yang perlu diperhatikan. Dengan demikian yang menjadi batas atas adalah laju erosi material baru 1/3 laju erosi material asli yaitu sebesar 0,0005 mg/s dan batas bawahnya adalah nilai impact material asli sebesar 4,25 J/cm<sup>2</sup>. Metode yang dipakai pada material AISI 4140 adalah dengan proses perlakuan panas normalising-hardening yang diikuti dengan variasi tempering 200, 300, 450, dan 600 °C sebagai pilihan untuk dianalisis proses terbaiknya. Pengujian yang dilakukan adalah uji kekerasan Rockwell, uji impact dan uji keausan. Dari hasil percobaan dapat diperoleh persamaan fungsi umur pakai  $U(x)$  terhadap kekerasan HRC ( $x$ ), yaitu  $U(x) = 0,9574 \cdot e^{0,071x}$ . Hasil terbaik diperoleh pada material AISI 4140 dengan variasi tempering 200 °C dengan perkiraan umur 27 bulan dan tempering 450 °C dengan perkiraan umur pakai 18 bulan.

*Kata Kunci: Ketahanan erosi, AISI 4140, mill batu-bara, diffuser, perlakuan panas*

*Heat Treatment Process Design to Improve Erosion Resistance Characteristics of AISI 4140 Steel*

*The diffuser is a spare part of the coal mill machine of the Bukit Asam Steam Electricity Power Plant. This spare part was eroded completely by the erosion of coal powder. The previous diffuser material was FC250+0.5% Cr, which had an erosion rate of 0.0015 mg/s and an impact value of 4.25 J/cm<sup>2</sup>. This material has a service life of 6 months only, while the requirement of service life is at least 18 months. In this study, a process design was carried out on AISI 4140 material for replacing the previous materials. This study aims to make alternate diffuser materials with a lifetime of 18 months or more. Besides the erosion resistance, the resistance to cracks propagation due to vibration also becomes an important consideration. According to the requirement, the upper limit was set at the maximum erosion rate of new material, which equals 1/3 of the erosion rate of original material (0.0005 mg/s), and the lower limit was set to the minimum, which is equal to the impact value of the original material (4.25 J/cm<sup>2</sup>). The method was the normalizing-hardening heat treatment process, followed by variations of tempering at 200, 300, 450, and 600 °C. The analytical tests were conducted using the Rockwell hardness test, impact test, and jet erosion test. The analysis showed that the derived equation could be used to estimate the lifetime  $U(x)$  as a function of the hardness HRC ( $x$ ). That is  $U(x) = 0.9574 \cdot e^{0.071x}$ . The best result was achieved from the sample with a tempering of 200 and 450 °C that conforms to the requirement for a lifetime of 27 months and 18 months, respectively.*

*Keywords: Erosion resistance, AISI 4140, coal mill, diffuser, heat treatment*

UDC (OXDCF) 621.312

Ellyse Oktaviani<sup>a</sup>, Natalita Maulani Nursam<sup>b</sup> (<sup>a</sup>Program Studi Teknik Fisika Energi, Fakultas Teknik, Universitas Surya, <sup>b</sup>Pusat Penelitian Elektronika dan Telekomunikasi – LIPI)

### Pengaruh Material Counter Electrode pada Dye-Sensitized Solar Cell

Metalurgi, Vol. 34 No. 3 Desember 2019

Sel surya tersensitasi pewarna atau DSSC (dye-sensitized solar cell) merupakan sel surya generasi ketiga yang teknologinya sangat menjanjikan untuk menjadi alternatif sel surya berbasis silikon. DSSC umumnya memiliki dua bagian utama, yaitu working electrode (anoda) dan counter electrode (katoda). Counter electrode memiliki peran krusial pada DSSC, utamanya sebagai katalis untuk mempercepat reaksi reduksi-oksidasi pada elektrolit. Dengan demikian, pemilihan jenis material pada bagian counter electrode memiliki pengaruh signifikan terhadap performa DSSC secara keseluruhan. Platina merupakan salah satu material yang sangat umum digunakan pada counter electrode DSSC dikarenakan karakteristiknya yang hampir mendekati counter electrode ideal. Material counter electrode lain seperti karbon dan poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) juga digunakan sebagai alternatif counter electrode platina yang memiliki harga yang mahal dan persediaan terbatas. Dalam paper review ini akan dibahas mengenai berbagai usaha yang dilakukan untuk meningkatkan performa DSSC menggunakan counter electrode platina, karbon dan PEDOT:PSS. Usaha tersebut meliputi peningkatan aktivitas katalis, konduktivitas, porositas, dan luas permukaan counter electrode. Beberapa penelitian telah membuktikan bahwa karbon dan PEDOT:PSS mampu menghasilkan performa DSSC yang mendekati dan bahkan melebihi counter electrode platina. Pengaruh variasi metode deposisi dan jenis komponen lain seperti fotoanoda, dye, dan elektrolit terhadap performa DSSC dengan counter electrode platina, karbon dan PEDOT:PSS juga dibahas dalam paper ini. Pemilihan material dan komponen DSSC yang sesuai, sangat penting dilakukan untuk menghasilkan sel surya dengan performa tinggi.

*Kata Kunci: Dye-sensitized solar cell, counter electrode, platina, karbon, PEDOT:PSS*

### *The Influence of Counter Electrode Material on Dye-sensitized Solar Cells*

*A dye-sensitized solar cell (DSSC) is a third-generation solar cell that has a promising technology to be the alternative for replacing silicon-based solar cells. DSSC typically consists of two main components, i.e., working electrode (anode) and counter electrode (cathode). The counter electrode has a crucial role in DSSC, predominantly as a catalyst to accelerate the reduction-oxidation reactions within the electrolyte. Platinum is one of the most widely used counter electrode materials in DSSC because of its nearly ideal characteristics as counter electrode. Other materials such as carbon and poly(3,4-ethylene dioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS) are used as the alternative for the platinum counter electrode since platinum is generally high in cost and limited in supply. This review paper will discuss some studies that have been done to improve the performance of DSSC by applying platinum, carbon, and PEDOT: PSS as a counter electrode. Several studies have shown that carbon and PEDOT: PSS were capable of producing DSSC performance that approaches and even exceeded that of the platinum counter electrode. The effects of deposition methods and the selection of other components such as photoanode, dye, and electrolytes on DSSC performance related to the application of platinum, carbon, and PEDOT: PSS counter electrode is also discussed in this paper. It is important to consider the materials selection and suitable DSSC components to produce solar cells with high performance.*

*Keywords: Dye-sensitized solar cell, counter electrode, platinum, carbon, PEDOT:PSS*

UDC (OXDCF) 620.18

Muhammad Rafdli<sup>1</sup>, Iwan Setiawan<sup>2</sup>, Eni Febriana<sup>2</sup>, Rudi Subagja<sup>2</sup>, Sri Harjanto<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Departemen Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia, <sup>2</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI)

Reaksi Karbotermik Nickeliferous Sintetik dengan Campuran Batu Bara Sub-Bituminous dan Sulfur Kadar Tinggi

Metalurgi, Vol. 34 No. 3 Desember 2019

Konsumsi nikel dunia semakin meningkat seiring dengan pertumbuhan material nikel untuk energi, konstruksi dan kimia. Padahal kandungan nikel dalam bijih semakin menurun. Sehingga perlu meningkatkan kadar nikel dalam bijih kadar rendah dengan berbagai metoda. Peningkatan konsentrasi nikel dapat dilakukan dengan reduksi selektif bijih kadar rendah yaitu nickeliferous. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh kadar sulfur tinggi dan pengaruh waktu milling nilai recovery nikel dan besi. Reduksi dilakukan terhadap campuran dari nickeliferous sintetik, sub-bituminous, dan sulfur hasil dari proses milling. Nilai recovery unsur Ni dan Fe diuji oleh AAS (atomic absorption spectrometry) pada fraksi magnetik. Pada variasi penambahan sulfur, nilai recovery nikel dan besi tertinggi berada pada sampel pada penambahan 34,5% sulfur. Sedangkan pada variasi waktu milling, nilai recovery nikel dan besi tertinggi berada pada sampel dengan penambahan 52% sulfur pada 20 ja milling. Berdasarkan hasil XRD (x-ray diffraction) diketahui bahwa puncak SiO<sub>2</sub> masih muncul pada pencampuran sampel dengan cara di aduk menggunakan mortar. senyawa SiO<sub>2</sub> serta semua jenis sampel tidak terdeteksi senyawa ferronickel (FeNi). Dari hasil pemetaan EDS (energy dispersive spectrometry), hampir semua jenis sampel memperlihatkan senyawa nikel sulfida (NiS).

*Kata Kunci: Nickeliferous sintetik, kadar sulfur tinggi, milling, reaksi karbotermik*

*Carbothermic Reaction of Nickeliferous Synthetics with Sub Bituminous Coal and High Sulfur Content Coal*

*Global nickel consumption is increasing linearly with growth in the use of nickel for energy, construction, and chemistry. In fact, the content of nickel in ore decreases, so it is necessary to increase the levels of nickel in low-grade nickel ore by various methods. Increasing the concentration of nickel can be done by selective reduction. One such selective reduction method is the addition of sulfur additives and variations in the reducing agent-containing different sulfur compositions. To find out the effect of sulfur on the reduction of nickel and iron in a laterite matrix, synthetic ore-like laterite was made called synthetic nickeliferous. Synthetic nickeliferous mixture, sub-bituminous, and sulfur are milled, then reduced to a calcin. Calcin is then magnetically separated to produce tailings and concentrates. Concentrates were analyzed using AAS to determine the recovery of nickel and iron. In the variety of sulfur addition, the highest recovery value of nickel and iron was obtained in the sample with the addition of 34.5% sulfur. Whereas in the variation of milling time, the highest recovery value of nickel and iron was obtained in the sample with the addition of 52% sulfur in 20 h of milling. Based on XRD (x-ray diffraction) results, it is known that the peak of SiO<sub>2</sub> still appears in mixing the sample by stirring using a mortar. SiO<sub>2</sub> compounds and all types of samples were not detected as ferronickel (FeNi) particles. From the results of EDS mapping, almost all types of samples showed nickel sulfide compounds (NiS).*

*Keywords: Synthetic nickeliferous, high sulfur content, milling, carbothermic reaction*



UDC (OXDCF) 546.38

Muhamad Yasin Siregar<sup>1</sup>, Latifa Hanum Lalasari<sup>2</sup>, Soesaptri Oediyani<sup>1</sup>, Januar Irawan<sup>2</sup>, Lia Andriyah<sup>2</sup>, Tri Arini<sup>2</sup>, Florentinus Firdiyono<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, <sup>2</sup> Pusat Penelitian Metalurgi dan Material- LIPI )

Investigasi Model Isoterm Adsorpsi Litium dari Brine Water-Bogor Menggunakan Adsorben Hydrous Manganese Oxide (HMO) dengan Variasi Dosis Adsorben dan Waktu Adsorpsi

Metalurgi, Vol. 34 No. 3 Desember 2019

Telah dilakukan proses adsorpsi litium dari brine water yang berasal dari Ciseeng, Bogor. Adsorpsi dilakukan dengan menggunakan variasi dosis adsorben (5; 7,5; 10; 12,5; dan 15 g/L) dan waktu proses (0,5; 1; 2; 3; 4; dan 24 jam) dengan menggunakan adsorben sintesis  $H_2Mn_2O_4$ (HMO) hasil aktivasi asam dari prekursor  $LiMn_2O_4$  (LMO). Hasil penelitian menunjukkan bahwa dosis adsorben dengan persen adsorpsi litium tertinggi didapatkan pada dosis 7,5 g/L dengan persen adsorpsi litium 7,28 % dengan nilai selektifitas  $\alpha_{Li/Na}$  0,92 dan  $\alpha_{Li/K}$  1,18. Persen adsorpsi litium dengan variasi waktu tertinggi yaitu pada waktu 24 jam dengan persen adsorpsi litium sebesar 15,33 % dengan nilai selektifitas  $\alpha_{Li/Na}$  2,38 dan  $\alpha_{Li/K}$  0,89 pada dosis 7,5 g/L. Adsorpsi Li dari brine water Bogor ini mengikuti model isoterm Freundlich karena nilai  $R^2$  lebih tinggi daripada model isoterm Langmuir, sehingga adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi fisik (fisiosorpsi) dan membentuk lapisan multilayer.

*Kata Kunci: Adsorpsi, brine, dosis, litium, waktu*

*Investigation of Lithium Adsorption Isotherm Model from Brine Water Bogor Using Hydrous Manganese Oxide (HMO) Adsorbent with the Variety of Dosage and Time of Adsorption*

*The lithium adsorption process has been carried out from brine water from Ciseeng, Bogor. Adsorption was done by using various doses of adsorbent (5; 7.5; 10; 12.5; and 15 g/L) and processing times (0.5; 1; 2; 3; 4; and 24 h) using synthetic  $H_2Mn_2O_4$  (HMO) adsorbent from the result of acid activation from the precursors  $LiMn_2O_4$  (LMO). The results showed that the highest dose of lithium adsorption was 7.5 g / L with 7.28% lithium adsorption with selectivity values of  $\alpha_{Li/Na}$  0.92 and  $\alpha_{Li/K}$  1.18. Percentage of lithium adsorption with the highest time variation was at 24 h with lithium adsorption percentage of 15.33% with selectivity values of  $\alpha_{Li/Na}$  2.38 and  $\alpha_{Li/K}$  0.89 at a dose of 7.5 g/L. The Li adsorption process from Bogor brine water follows the Freundlich isotherm model because the  $R^2$  value is higher than the Langmuir isotherm model, so the adsorption that occurs is physical adsorption (physisorption) and forms a multilayer.*

*Keywords: Adsorption, brine, dose, lithium, time*

UDC (OXDCF) 620.112

Mikhael Kevin<sup>a</sup>, Mochammad Syaiful Anwar<sup>b</sup>, Alfirano<sup>a</sup>, Efendi Mabruhi<sup>b</sup> (<sup>a</sup>Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, <sup>b</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI)

Karakteristik Lapisan Hot Dip Aluminizing pada Baja Tahan Karat Martensitik 13Cr

Metalurgi, Vol. 34 No. 3 Desember 2019

Pada material aplikasi suhu tinggi, pelapisan permukaan merupakan hal penting dalam memberikan ketahanan oksidasi dan korosi temperatur tinggi, ketahanan erosi dan abrasi. Hot dip Aluminizing merupakan metode alternatif pelapisan yang dapat digunakan, karena lebih murah dari pada CVD (chemical vapour deposition), pack cementation, plasma coating. Persiapan permukaan, komposisi lelehan Al dan Al – Si, dan parameter proses seperti temperatur dan waktu pencelupan berpengaruh terhadap ketebalan, komposisi dan struktur mikro lapisan. Baja dilapisi lelehan Al murni, Al – 5% Si, Al - 11% Si, dan Al – 15% Si pada temperatur dan waktu celup yang bervariasi. Unsur Si memberikan pengaruh terhadap perubahan morfologi antara substrat dengan interface intermetalik dan mencegah kemungkinan terjadinya konsentrasi tegangan akibat morfologi finger-like. Pada waktu pencelupan yang sama sebesar 3 menit dari 4 variasi komposisi coating yang berbeda, ketebalan lapisan coating terbesar adalah sampel Al – 15% Si dengan temperatur 800 °C, sedangkan ketebalan lapisan intermetalik terbesar adalah sampel Al murni dengan temperatur 861 °C dengan nilai ketebalan masing-masing sebesar 480µm dan 46,8 µm.

*Kata Kunci: Baja tahan karat martensitik, aluminizing, intermetalik, Fe-Al, Fe-Al-Si, lapisan*

*Characteristic of Hot-Dip Aluminizing Coating on 13Cr Martensitic Stainless Steel*

*The high-temperature materials, the surface coating, is important to provide oxidation and corrosion resistance, erosion, and abrasion resistance. Hot-dip aluminizing is an alternative coating method that can be used, because it is cheaper than CVD (chemical vapour deposition), pack cementation, plasma coating. Surface preparation, the coating composition of Al and Al-Si, temperature and immersion time effect coating thickness, composition and microstructure of the coating. The steel coated by pure Al molten, Al - 5% Si, Al - 11% Si, and Al - 15% Si at varying temperatures and dip durations. An element of Si influences morphological changes between the substrate and the intermetallic interface and prevents the possibility of concentration stress due to finger-like morphology. At the same immersion time of 3 minutes from four different coating composition variations, the thickness of the most substantial coating is Al - 15% Si with a temperature of 800 °C, while the thickness of the most substantial intermetallic layer is pure Al samples with a temperature of 861 °C with a thickness of 480µm and 46.8 µm.*

*Keywords: Martensitic stainless steel, aluminizing, intermetallic, Fe-Al, Fe-Al-Si, coating*



## RANCANGAN PROSES PERLAKUAN PANAS UNTUK MENINGKATKAN SIFAT KETAHANAN EROSI BAJA AISI 4140

Beny Bandanadjaja, Dewi Idamayanti\*, Rinaldy Alviana Hanafi

Politeknik Manufaktur Bandung  
Jl. Kanayakan 21 Dago Bandung Indonesia  
\*E-mail: idamayanti79@gmail.com

Masuk tanggal : 3-10-2019, revisi tanggal : 06-10-2019, diterima untuk diterbitkan tanggal 24-11-2019

### Abstrak

*Part Diffuser* merupakan bagian dari mesin *mill* batu bara PLTU (pembangkit listrik tenaga uap) Bukit Asam yang terkikis habis oleh erosi serbuk batu bara. Material asli yang digunakan sebelumnya adalah FC250+0,5%Cr yang memiliki nilai laju erosi 0,0015 mg/s dan harga impact 4,25 J/cm<sup>2</sup>. Material tersebut memiliki umur pakai hanya 6 bulan, sementara umur pakai yang diinginkan adalah minimal 18 bulan. Dalam penelitian ini dilakukan perancangan proses pada material AISI 4140 untuk menjadi pengganti material lama. Tujuannya untuk mendapatkan material pengganti yang memiliki umur pakai 18 bulan atau lebih. Selain sifat ketahanan erosi, ketahanan terhadap munculnya retak akibat getaran juga menjadi tuntutan yang perlu diperhatikan. Dengan demikian yang menjadi batas atas adalah laju erosi material baru 1/3 laju erosi material asli yaitu sebesar 0,0005 mg/s dan batas bawahnya adalah nilai impact material asli sebesar 4,25 J/cm<sup>2</sup>. Metode yang dipakai pada material AISI 4140 adalah dengan proses perlakuan panas *normalising-hardening* yang diikuti dengan variasi *tempering* 200, 300, 450, dan 600 °C sebagai pilihan untuk dianalisis proses terbaiknya. Pengujian yang dilakukan adalah uji kekerasan Rockwell, uji impact dan uji keausan. Dari hasil percobaan dapat diperoleh persamaan fungsi umur pakai  $U(x)$  terhadap kekerasan HRC ( $x$ ), yaitu  $U(x) = 0,9574 \cdot e^{0,071x}$ . Hasil terbaik diperoleh pada material AISI 4140 dengan variasi *tempering* 200 °C dengan perkiraan umur 27 bulan dan *tempering* 450 °C dengan perkiraan umur pakai 18 bulan.

**Kata Kunci:** Ketahanan erosi, AISI 4140, *mill* batu-bara, *diffuser*, perlakuan panas

### Abstract

*The diffuser is a spare part of the coal mill machine of the Bukit Asam Steam Electricity Power Plant. This spare part was eroded completely by the erosion of coal powder. The previous diffuser material was FC250+0.5% Cr, which had an erosion rate of 0.0015 mg/s and an impact value of 4.25 J/cm<sup>2</sup>. This material has a service life of 6 months only, while the requirement of service life is at least 18 months. In this study, a process design was carried out on AISI 4140 material for replacing the previous materials. This study aims to make alternate diffuser materials with a lifetime of 18 months or more. Besides the erosion resistance, the resistance to cracks propagation due to vibration also becomes an important consideration. According to the requirement, the upper limit was set at the maximum erosion rate of new material, which equals 1/3 of the erosion rate of original material (0.0005 mg/s), and the lower limit was set to the minimum, which is equal to the impact value of the original material (4.25 J/cm<sup>2</sup>). The method was the normalizing-hardening heat treatment process, followed by variations of tempering at 200, 300, 450, and 600 °C. The analytical tests were conducted using the Rockwell hardness test, impact test, and jet erosion test. The analysis showed that the derived equation could be used to estimate the lifetime  $U(x)$  as a function of the hardness HRC ( $x$ ). That is  $U(x) = 0.9574 \cdot e^{0.071x}$ . The best result was achieved from the sample with a tempering of 200 and 450 °C that conforms to the requirement for a lifetime of 27 months and 18 months, respectively.*

**Keywords:** Erosion resistance, AISI 4140, coal mill, diffuser, heat treatment

### 1. PENDAHULUAN

*Mill* batu bara merupakan peralatan penghancur dan penggerus batu bara dari bentuk

bongkahan menjadi serbuk batu bara. Serbuk batu bara digunakan sebagai bahan bakar PLTU (pembangkit listrik tenaga uap). Seperti yang

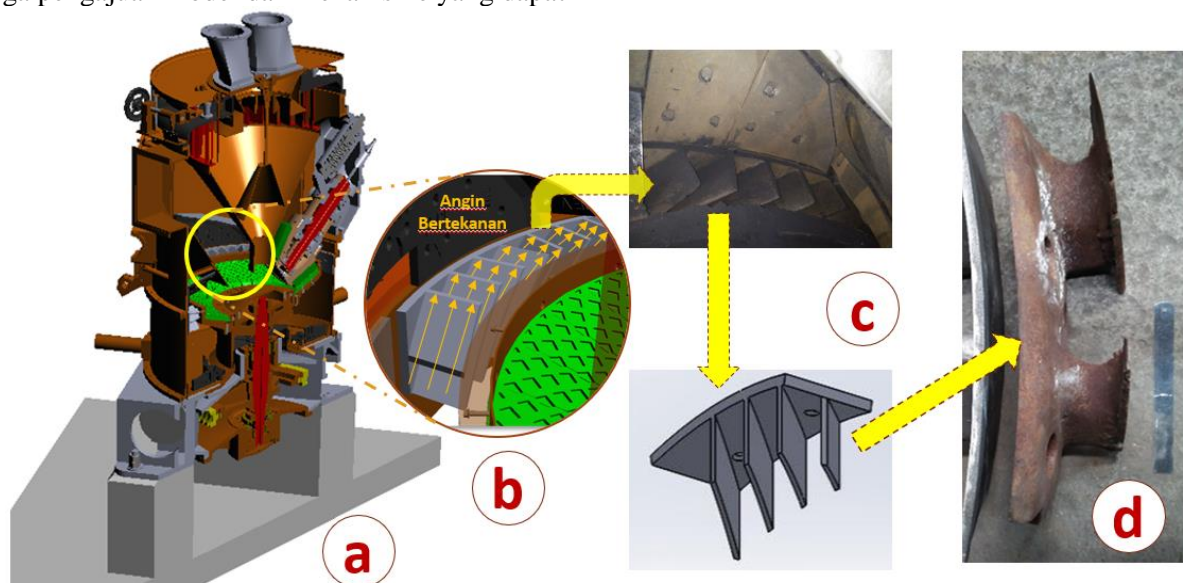
diilustrasikan pada Gambar 1(a) dan 1(b) dalam mesin *mill*, terdapat *part diffuser* yang berfungsi sebagai pengarah angin bertekanan yang ditiup dari arah bawah untuk menghasilkan putaran siklon sehingga dapat menghantarkan serbuk batu bara ke cerobong di atasnya menuju kamar pembakaran (*combustion chamber*). *Part diffuser* dibuat dalam bentuk segmen-segmen agar lebih mudah untuk dipasang melingkar (Gambar 1(c)). Material aslinya menggunakan FC250 + 0,5%Cr. Material ini dilaporkan oleh pihak pengguna hanya dapat bertahan 6 bulan [1], sedangkan umur ideal yang diinginkan adalah 18 bulan. Kerusakan utama yang terjadi pada bagian *mill* batu bara ini dikarenakan adanya erosi serbuk batu bara yang mengalir bersama angin bertekanan sehingga bagian komponen tersebut terkikis, menipis dan habis [1], seperti ditunjukkan pada Gambar 1(d) *part diffuser* mengalami erosi dan habis.

Kerusakan erosi adalah suatu kejadian hilangnya bagian permukaan dari material secara terus-menerus terkait dengan interaksi mekanik antara permukaan benda berupa tumbukan partikel padat [2]. Kerusakan akibat erosi seringkali menjadi masalah yang berat dan rumit bagi beberapa industri. Diantaranya industri migas yang banyak menggunakan pipa sebagai pengalir aliran minyak. Selama digunakan, lapisan pasif dari pipa baja dapat terkikis sebagian atau semuanya oleh keberadaan partikel pasir dalam aliran fluida minyak tersebut [3]. Oleh karenanya erosi menjadi perhatian utama bagi beberapa peneliti [4]-[6]. Banyak studi yang dilakukan untuk dapat memahami modus kegagalan erosi yang cukup kompleks ini dan juga pengajuan model dan mekanisme yang dapat

diperhitungkan untuk mengatasi laju erosi. Laju kerusakan erosi sangat tergantung kepada sifat material partikel yang menumbuk (berat jenis, kekerasan, ukuran dan bentuk), laju pengikisan partikel (*particle feed rate*), sudut impact dan kecepatan partikel abrasif dan sifat material target (kekerasan, keuletan dan struktur mikro) [7]. Syarat terjadinya erosi adalah material pengerosi (*erodent*) harus lebih keras dibandingkan material target [8].

Teknis perlindungan terhadap erosi pada material target dapat dengan menggunakan material pelapis yang keras seperti pelapisan dengan keramik [9]-[10]. Cara lainnya adalah dengan meningkatkan sifat mekanis material target sehingga memiliki sifat tahan erosi. Salah satu kesulitan dalam metode pelapis keramik adalah melibatkan temperatur proses yang cukup tinggi lebih dari 1000 °C [11], sehingga benda bisa berubah sifat mekanisnya dan juga terdeformasi, khususnya benda yang memiliki konstruksi kompleks. Benda *diffuser* memiliki bentuk kompleks, dengan demikian pilihan metode perbaikan sifat ketahanan erosi yang dapat diambil adalah dengan cara meningkatkan sifat mekanis material target.

Fokus penelitian ini dilakukan untuk meningkatkan performansi material target, dengan cara mencari material pengganti untuk *part diffuser mill* batu bara. Material pengganti yang diteliti adalah baja AISI 4140 yang diberikan proses perlakuan panas, sehingga dapat diperoleh sifat-sifat mekanis yang dapat meningkatkan kualitas ketahanan erosi *part diffuser*.



Gambar 1. Bagian komponen *diffuser* yang tererosi [1]

Baja AISI 4140 memiliki kandungan karbon 0,38-0,43 %berat dengan unsur paduan utama khromium 0,6-1,0 %berat dan molibdenum 0,15-0,3 %berat [12]. Baja ini masuk ke dalam kelompok baja paduan rendah yang diberi perlakuan panas (*low alloy heat treatable*). AISI 4140 memiliki kombinasi sifat yang cukup baik yaitu kekuatan, ketangguhan, dan ketahanan aus yang baik [13]. Tipe baja ini juga dikategorikan sebagai baja QT (*quenched-tempered*) dimana struktur mikro yang dominan terbentuk setelah perlakuan panas QT adalah martensit temper [14]-[15]. Penelitian tentang perilaku erosi pada baja AISI 4140 dalam berbagai kondisi perlakuan panas telah dilakukan oleh Ambrosini dan Bahadur [16]. Pada penelitian tersebut, pengamatan dikonsentrasikan pada pengaruh berbagai struktur mikro dan sifat mekanik baja terhadap ketahanan erosi. Hasilnya disimpulkan bahwa ketahanan erosi meningkat dengan meningkatnya kekerasan dan kekuatan material, namun menurun dengan meningkatnya keuletan. Dalam penelitian tersebut, perlakuan panas yang terbaik untuk mendapatkan kombinasi sifat mekanik dan ketahanan erosi yang baik adalah dengan proses *quench* oli diikuti dengan *tempering* pada temperatur 480-595 °C dan penahanan selama 2 jam. Pada pengamatan SEM (*scanning electron microscopy*) diperoleh informasi adanya deformasi plastis yang berat pada zona tererosi yang ditandai dengan garis-garis abrasi, hal ini mengindikasikan bahwa material yang terkena erosi, kejadiannya diawali dengan deformasi plastis yang pada akhirnya akan disapu atau dihilangkan oleh adanya abrasi.

Beban lainnya yang terjadi pada konstruksi *diffuser* pada *mill* batu bara adalah adanya getaran akibat proses penghancuran batu bara [1]. Berkaitan dengan tuntutan sifat kekerasan yang tinggi untuk dapat menanggulangi erosi [16], maka dampak negatif yang terjadi pada sifat material yang keras akan cenderung menjadi getas [17]-[18], sehingga rentan terhadap terjadinya retak. Getaran yang terjadi pada mesin *mill* batu bara dapat berpotensi untuk menginisiasi adanya retak yang berujung pada patahnya *diffuser*. Walaupun getaran bersifat ringan dapat dipandang sebagai beban minor [1], namun sifat impact material perlu juga dipertimbangkan agar tidak dipilih yang terlalu rendah, dengan demikian kemungkinan pembentukan retakan akan dapat diantisipasi. Peningkatan nilai impact atau ketangguhan material baja hasil pengerasan (*hardening*) dapat diperoleh dengan menambahkan proses *tempering* setelah pengerasan [19]. Dilaporkan oleh Bandanadjaja [19] bahwa material baja

paduan Ni-Cr-Mo memiliki ketahanan impact yang meningkat jauh dengan adanya tambahan proses *tempering* setelah proses pengerasan. Saha [20] menyatakan bahwa proses *tempering* baja paduan akan menyebabkan berdifusinya karbon keluar dari fasa martensit, inilah yang menurunkan kekuatan dan kekerasan martensit. Dengan demikian ketangguhan material dapat meningkat.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan material pengganti untuk *diffuser* yang memiliki kualitas yang lebih baik. Kualitas yang dimaksud adalah memiliki sifat ketahanan erosi yang baik namun tetap memiliki sifat impact yang baik sehingga memiliki kemampuan menahan getaran dan dapat terhindar dari terjadinya retak. Dengan menggunakan material AISI 4140 yang telah diproses perlakuan panas *hardening-tempering* maka material pengganti tersebut diharapkan dapat memiliki umur pakai yang lebih panjang dibandingkan dengan material FC250 + Cr 0,5%.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Dalam penelitian ini material *diffuser* yang sebelumnya digunakan yaitu FC250 + 0,5% Cr telah diperiksa ketahanan erosinya menggunakan metode *erosion jet testing*, diperoleh informasi material memiliki laju erosi rata-rata sebesar 0,0015 mg/s. Kekerasan material juga diperiksa dan diperoleh nilai rata-rata sebesar 26,68 HRC. Harga impact sebesar 4,25 J/cm<sup>2</sup>.

Material pengganti yang dipilih untuk digunakan dalam penelitian ini adalah jenis baja AISI 4140. Baja ini dibuat dengan cara pengecoran dalam bentuk *Y block* standar ASTM E8. Hasil pengecoran material diperiksa komposisinya menggunakan OES (*optical emission spectroscopy*) dan hasil aktualnya memiliki komposisi sebagaimana disampaikan pada Tabel 1.

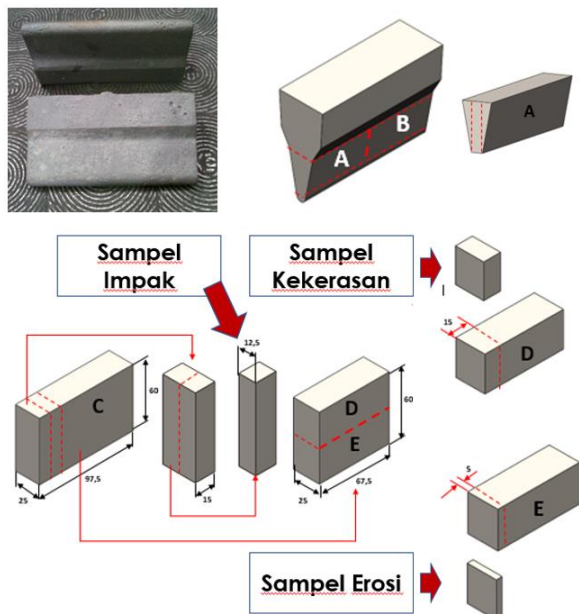
Tabel 1. Komposisi kimia material dan standar AISI 4140 (%berat)

Unsur	AISI 4140	Hasil OES
C	0,38-0,43	0,40
Si	0,2-0,35	0,36
Mn	0,75-1,0	0,99
P	0,03 max	0,02
S	0,04 max	0,01
Cr	0,6-1,0	0,95
Mo	0,15-0,3	0,25

Komposisi kimia hasil pengecoran pada *Y block* secara umum sudah mendekati nilai yang ditetapkan pada standar AISI 4140 [12]. Terdapat kelebihan pada Si sebesar 0,01 %berat, dapat dianggap minor pengaruhnya karena nilainya kecil.

Material AISI 4140 yang dicor berbentuk Y *block* dipotong untuk dibuat sampel uji impact, uji keras dan uji erosi. Posisi pemotongan material AISI 4140 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Y *block* dipotong-potong dimana untuk uji kekerasan dibuat dalam bentuk kotak ukuran 15x15x12 mm. Untuk uji erosi dibuat dalam bentuk kotak ukuran 25x25x5 mm, dan uji impact dibuat dengan ukuran 10x10x55 mm.

Masing-masing pengujian dibuatkan sampel sebanyak 14 buah untuk memenuhi variasi proses perlakuan panas yang ditetapkan.



Gambar 2. Persiapan dan pemotongan material AISI 4140

Material AISI 4140 kemudian diberikan proses perlakuan panas normalising (N) pada temperatur 853 °C, penahanan selama 2 jam, dan pendinginan udara bebas. Kemudian dilanjutkan dengan proses *hardening* (NH) pada temperatur 853 °C, penahanan selama 2 jam, dan pendinginan dengan media oli (*oil quenching*). Hasil normalising dan *hardening* diberikan proses *tempering* dengan variasi sebagai berikut:

1. NHT200 - *Tempering* pada T 200 °C, penahanan 30 menit, dan pendinginan udara bebas.
2. NHT300 - *Tempering* pada T 300 °C, penahanan 30 menit, dan pendinginan udara bebas.
3. NHT450 - *Tempering* pada T 450 °C, penahanan 30 menit, dan pendinginan udara bebas.
4. NHT600 - *Tempering* pada T 600 °C, penahanan 30 menit, dan pendinginan udara bebas.

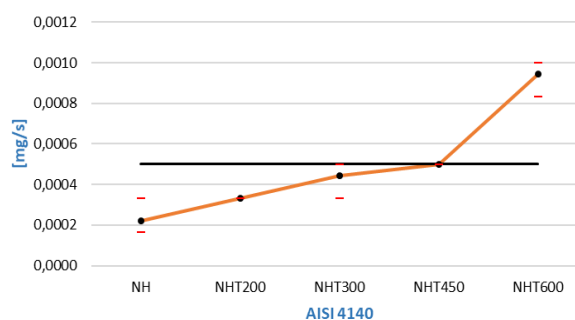
Material AISI 4140 hasil perlakuan panas kemudian diuji keras menggunakan metode Rockwell standard ASTM E 18. Material AISI

4140 untuk uji impact dibuat *notch* setelah proses perlakuan panas menggunakan mesin *wire cut*. Kemudian dilakukan pengujian impact metode *Charpy standard* ASTM E23. *Erosion jet testing* dilakukan sesuai standard ASTM G76-02.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penetapan parameter proses terbaik yang akan menjadi rekomendasi untuk digunakan sebagai material pengganti, maka yang menjadi acuannya adalah permintaan umur pakai selama 18 bulan [1]. Material sebelumnya yaitu FC250+0,5%Cr dilaporkan hanya memiliki umur pakai hanya 6 bulan [1]. Artinya material baru yang dipilih harus memiliki perkiraan umur minimal 18 bulan atau 3 kali lipat umur material asli. Umur pakai terkait dengan berapa lama material tersebut tererosi sampai habis tidak bisa digunakan lagi.

Material FC250+0,5%Cr telah diuji erosi hasilnya diperoleh nilai laju erosi sebesar 0,0015 mg/s. Dengan demikian bila permintaan umur 3 kali lipat maka laju erosi material baru dapat dihitung dapat dihitung maksimal atau sama dengan:  $6/18 \times 0,0015 = 0,0005$  mg/s. Nilai ini menjadi batas atas yang dipersyaratkan harus dipenuhi material pengganti. Pengertian nilai erosi disini adalah semakin besar nilainya maka material semakin banyak tererosi dan umurnya semakin pendek. Material AISI 4140 yang telah mengalami perlakuan panas diuji erosi, dan diperoleh hasil sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3.

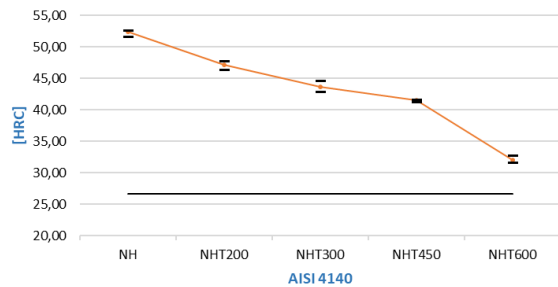


Gambar 3. Laju erosi material AISI 4140 dengan batas atas 1/3 laju erosi material asli

Dari hasil uji erosi pada Gambar 3 diperoleh informasi bahwa parameter yang memenuhi persyaratan umur adalah material AISI 4140 NH, NHT200, NHT300 dan NHT450. Dari hasil tersebut di atas dapat diperhitungkan bahwa material AISI 4140 NH memiliki nilai laju erosi terendah atau dengan kemampuan menahan erosi terbaik yaitu sebesar 0,00022 mg/s. Artinya apabila hanya menerima beban erosi saja maka material NH yang paling lama habisnya atau

umurnya paling lama.

Sifat ketahanan erosi ini terkait dengan kekerasan material, dimana semakin tinggi kekerasan maka semakin tahan terhadap erosi, seperti yang dinyatakan oleh Ambrosini dan Bahadur [16], Rodríguez, dkk. [21] dan Ojala, dkk. [22]. Material AISI 4140 hasil perlakuan panas diperiksa kekerasannya ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Hasil uji kekerasan material AISI 4140 dari seluruh proses perlakuan panas

Gambar 4 menunjukkan hasil uji kekerasan material AISI 4140, dapat dilihat bahwa hubungan kekerasan dengan laju erosi (lihat Gambar 3) berbanding terbalik, artinya semakin keras material maka semakin rendah laju erosinya. Contohnya material NH memiliki kekerasan tertinggi sebesar rata-rata 52,36 HRC memiliki laju erosi terendah sebesar rata-rata 0,00022 mg/s.

Dari data kekerasan dan laju erosi dapat dibuat korelasi fungsi kekerasan terhadap laju erosi. Data diurutkan dari nilai kekerasan terkecil sampai yang terbesar sebagai variable bebas (x), kemudian nilai laju erosinya dibuat sebagai nilai variable terikat (y) atau nilai fungsi f(x) seperti ditunjukkan pada Tabel 2.

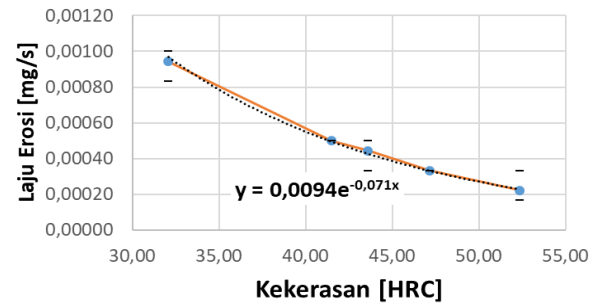
Tabel 2. Data kekerasan (HRC) vs laju erosi (mg/s) material AISI 4140

AISI 4140	Kekerasan	Laju erosi
NHT600	32,08	0,00094
NHT450	41,50	0,00050
NHT300	43,60	0,00044
NHT200	47,14	0,00033
NH	52,36	0,00022

Tabel 2 dan Gambar 5 menunjukkan grafik hubungan nilai kekerasan HRC dan laju erosi dari hasil eksperimen material AISI 4140. Hubungan keduanya dapat dinyatakan sebagai persamaan eksponensial, pada *software excel* dapat diperoleh *trend line exponential* dengan persamaan:

$$f(x) = 0,0094 \cdot e^{-0,071x} \dots\dots\dots (1)$$

Dimana x = kekerasan (HRC) dan f(x) = laju erosi (mg/s)]. Rumus ini dapat digunakan untuk memperkirakan laju erosi material AISI 4140 dengan kekerasan HRC tertentu.

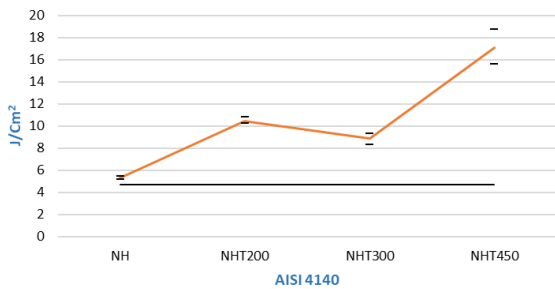


Gambar 5. Hubungan kekerasan dan laju erosi material AISI 4140 dari seluruh proses perlakuan panas

Sifat mekanis lainnya yang dievaluasi sebagai batasan adalah persyaratan kedua yaitu ketahanan material terhadap pembentukan retak [1]. Proses penghancuran dan penggerusan batu bara pada mesin *mill* menghasilkan hentakan-hentakan dan getaran yang memungkinkan memicu timbulnya retakan pada material yang berujung pada patahnya material. Material yang semakin keras memiliki sifat yang semakin getas dan material yang tangguh akan memiliki ketahanan terhadap inisiasi retakan [17], [23]. Dengan demikian perlu dievaluasi dari keempat material AISI 4140 (NH, NHT200, NHT300 dan NHT450) mana yang telah memenuhi persyaratan kriteria laju erosi aspek sifat ketangguhannya. Sifat ketangguhan dapat diperiksa menggunakan uji impact. Nilai impact referensi yang digunakan adalah nilai impact dari material asli. Berdasarkan laporan pengguna dan pengamatan part *diffuser* yang rusak bahwa material rusak karena habis tererosi dan tidak ada yang patah akibat retak [1]. Dengan demikian nilai impact material asli menjadi batas bawah dimana nilai impact material baru tidak boleh lebih rendah dari batas bawah tersebut. Semakin tinggi rentang nilai impact material baru dibanding material asli maka material semakin baik ketahanan terhadap kemungkinan munculnya retakan [17]. Hasil uji impact material AISI 4140 dibandingkan FC250+0,5%Cr diperoleh sebagai ditampilkan pada Gambar 6.

Dari hasil uji impact pada Gambar 6 nampak material AISI 4140 NH memiliki nilai impact yang hampir sama sehingga dapat dikeluarkan dari pilihan. Evaluasi dapat ditentukan dari tiga material AISI 4140 dengan proses NHT200, NHT300 dan NHT450. Dari ketiga material AISI 4140, perlu diperhatikan bahwa material AISI 4140 dengan *tempering* pada temperatur

300-350 °C masuk ke daerah *temper embrittlement*, sebagaimana yang disampaikan oleh Darwish [24]. *Embrittlement* terjadi karena adanya presipitasi karbida pada batas butir *prior austenite* [24].



Gambar 6. Hasil uji impak material AISI 4140 dari seluruh proses perlakuan panas

Dengan demikian pilihan terbaik jatuh pada material AISI 4140 NHT200 dan NHT450. Dengan menggunakan persamaan (1) maka dapat dirumuskan perkiraan umur yang merupakan fungsi dari kekerasan, yaitu dengan memasukkan data empirik material asli dengan umur 6 bulan dan laju erosi 0,0015 mg/s maka dapat disusun persamaan sebagai berikut:

$$U(x) = \frac{Ea}{Ei} Ua \dots\dots\dots (2)$$

- U(x) = Perkiraan umur (bulan), dengan variabel bebas (x) adalah kekerasan (HRC)
- Ea = Laju erosi material asli (mg/s)
- Ei = Laju erosi material baru (mg/s)
- Ua = Umur material asli (bulan)

Bila,

- Ea = 0,0015 mg/s
- Ei = f(x) ..... dari persamaan (1)
- Ua = 6 bulan

Maka,

$$U(x) = \frac{0,0015}{0,0094 \cdot e^{-0,071x}} \cdot 6$$

$$U(x) = 0,9574 \cdot e^{0,071x} \dots\dots\dots (3)$$

- U(x) = perkiraan umur (bulan)
- x = kekerasan (HRC)

Dengan menggunakan persamaan (3) maka dapat diperoleh perkiraan umur pakai material AISI 4140 NHT200 dan NHT450 seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Perhitungan umur material AISI 4140

AISI 4140	Kekerasan HRC	Umur [bulan]
NHT450	41,50	18,23
NHT200	47,14	27,21

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis data percobaan menunjukkan bahwa semakin keras material AISI 4140, maka semakin baik ketahanan erosinya. Peningkatan kekerasan diikuti oleh penurunan ketahanan impaknya. Berdasarkan persyaratan tuntutan ketahanan umur dan sifat ketangguhan material pengganti untuk *diffuser* yang ditetapkan, maka dari hasil analisis dan perhitungan dapat disimpulkan bahwa material AISI 4140 yang memenuhi persyaratan adalah material AISI 4140 NHT200 dan NHT450. Perkiraan umur pakai NHT200 adalah 27 bulan dan NHT450 18 bulan. Keduanya masih memiliki sifat impak yang baik dimana harga impaknya berada di atas harga impak material asli, dengan rentang yang cukup besar yaitu NHT200 memiliki  $\Delta +5,8 \text{ J/cm}^2$  dan NHT450 memiliki  $\Delta +12,4 \text{ J/cm}^2$ .

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih yang sebesar-besarnya disampaikan kepada Politeknik Manufaktur Bandung, Jurusan Teknik Pengecoran Logam Politeknik Manufaktur Bandung dan DRPM Kemenristekdikti atas dukungan dana hibah Penelitian Pengembangan Tahun Anggaran 2019.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] W. Purwadi, B. Bandanadjaja, D. Idamayanti, and A. Hidayat Saefudin, "Engineering Review Pulverizer Mill PLTU Sektor Pembangkitan Bukit Asam," Bandung, 2017.
- [2] M. A. Islam, T. Alam, Z. N. Farhat, A. Mohamed, dan A. Alfantazi, "Effect of microstructure on the erosion behavior of carbon steel," *Wear*, vol. 332, pp. 1080-1089, 2015. Doi :10.1016/j.wear.2014.12.004.
- [3] R. Bellman, dan A. Levy, "Erosion mechanism in ductile metals," *Wear*, vol. 70, no. 1, pp. 1-27, 1981, Doi :10.1016/0043-1648(81)90268-4.
- [4] M. V. Torres, J. R. L. Camacho, R. E. B. Castillo, E. A. G. Hernandez, E. E. V. Cárdenas, dan J. V. Torres, "Study of solid particle erosion on AISI 420 stainless steel using angular silicon carbide and steel round grit particles," *Wear*, vol. 301, no. 1-2, pp. 383-389, 2013. Doi:10.1016/j.wear.2013.01.071.
- [5] Y. P. Wang, D. Y. Li, L. Parent, dan H.



- Tian, "Performances of hybrid high-entropy high-Cr cast irons during sliding wear and air-jet solid-particle erosion," *Wear*, vol. 301, no. 1-2, pp. 390-397, 2013. Doi :10.1016/j.wear.2012.12.045.
- [6] Y. I. Oka, K. Okamura, dan T. Yoshida, "Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact: Part 1: Effects of impact parameters on a predictive equation," *Wear*, vol. 259, no. 1-6, pp. 95-101, 2005. Doi : 10.1016/j.wear.2005.01.039.
- [7] M. Liebhard dan A. Levy, "The effect of erodent particle characteristics on the erosion of metals," *Wear*, vol. 151, no. 2, pp. 381-390, 1991. Doi : 10.1016/0043-1648(91)90263-T.
- [8] A. A. Torrance, "An explanation of the hardness differential needed for abrasion," *Wear*, vol. 68, no. 2, pp. 263-266, 1981. Doi : 10.1016/0043-1648(81)90096-X.
- [9] D. Idamayanti, D. Ginanjar, B. Bandanadjaja, W. Purwadi, dan N. Lilansa, "Erosion behaviour of alumina ceramic coating on mild steel by the modified composition of phosphate binder," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 541, no. 1, 2019. Doi : 10.1088/1757-899X/541/1/012026.
- [10] D. Idamayanti, I. L. Nurhakim, B. Bandanadjaja, W. Purwadi, dan N. Lilansa, "Improvement of erosion resistance of alumina-phosphate ceramic coating on mild steel by SiC addition," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 541, no. 1, 2019. Doi : 10.1088/1757-899X/541/1/012027.
- [11] M. Bartsch, B. Saruhan, M. Schmücker, dan H. Schneider, "Novel low-temperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous SiO<sub>2</sub>-coated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle nano-composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 1388-1392, 2004. Doi : 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01928.x.
- [12] J. R. Davis, K. M. Mills, dan S. R. Lampman, "Metals handbook. Vol. 1. Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys," ASM Int. Mater. Park. Ohio 44073, USA, pp. 1063, 1990.
- [13] ASM International Handbook Committee, ASM Handbook Vol 1 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, 2001.
- [14] S. M. Copley dan E. L. Langer, ASM Handbook, vol. 4, heat treating, 2002.
- [15] H. Chandler, "*Heat treating guides*," Met. Park. Ohio Am. Soc. Met., 1996.
- [16] L. Ambrosini dan S. Bahadur, "Erosion of AISI 4140 steel," *Wear*, vol. 117, no. 1, pp. 37-48, 1987. Doi : 10.1016/0043-1648(87)90243-2.
- [17] Dieter and D. Bacon, "Mechanical Metallurgy." McGraw-Hill book company, The United States of America, 1986.
- [18] O. Haiko *et al.*, "Comparison of impact-abrasive wear characteristics and performance of direct quenched (DQ) and direct quenched and partitioned (DQ&P) steels," *Wear*, vol. 400-401, pp. 21-30, Apr. 2018, DOI:10.1016/j.wear.2017.12.016.
- [19] B. Bandanadjaja dan D. Idamayanti, "Pengaruh proses tempering ganda terhadap sifat mekanik material baja cor paduan Ni-Cr-Mo," *Metalurgi*, vol. 32, no. 1, pp. 29-36, 2017. Doi : 10.14203/metalurgi.v32i1.219.
- [20] D. C. Saha, E. Biro, A. P. Gerlich, dan Y. Zhou, "Effects of tempering mode on the structural changes of martensite," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 673, pp. 467-475, 2016. Doi : 10.1016/j.msea.2016.07.092.
- [21] E. Rodríguez, M. Flores, A. Perez, R.D. M. Solis, R. Gonzales, J. Rodriguez, dan S. Valtierra, "Erosive wear by silica sand on AISI H13 and 4140 steels," *Wear*, vol. 267, no. 11, pp. 2109-2115, 2009. Doi :10.1016/j.wear.2009.08.009.
- [22] N. Ojala, K. Valtonen, V. Heino, M. Kallio, J. Aaltonen, P. Siitonen, dan V. T. Kuokkala, "Effects of composition and microstructure on the abrasive wear performance of quenched wear resistant steels," *Wear*, vol. 317, no. 1-2, pp. 225-232, 2014. Doi : 10.1016/j.wear.2014.06.003.
- [23] O. Haiko, M. Somani, D. Porter, P. Kantanen, J. Komi, N. Ojala, dan V. Heino, "Comparison of impact-abrasive wear characteristics and performance of direct quenched (DQ) and direct quenched and partitioned (DQ&P) steels," *Wear*, vol. 400-401, pp. 21-30, 2018. Doi :10.1016/j.wear.2017.12.016.
- [24] F. A. Darwish, L. C. Pereira, C. Gatts, dan M. L. Graça, "On the tempered martensite embrittlement in AISI 4140 low alloy steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 132, no. C, pp. L5-L9, 1991. Doi : 10.1016/0921-5093(91)90388-4.





## PENGARUH MATERIAL *COUNTER ELECTRODE* PADA *DYE-SENSITIZED SOLAR CELL*

Ellyse Oktaviani<sup>a</sup>, Natalita Maulani Nursam<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Program Studi Teknik Fisika Energi, Fakultas Teknik, Universitas Surya,  
F8 & F9 Grand Serpong Mall, Jl MH Thamrin Panunggangan Utara, Pinang, Tangerang, Indonesia 15143

<sup>b</sup>Pusat Penelitian Elektronika dan Telekomunikasi – LIPI  
Komplek LIPI Gedung 20 lantai 4, Jl Sangkuriang Cisitu, Bandung, Indonesia 40135

\*E-mail : natalita.maulani.nursam@lipi.go.id

Masuk tanggal : 3-10-2019, revisi tanggal : 06-10-2019, diterima untuk diterbitkan tanggal 24-11-2019

### Abstrak

Sel surya tersensitasi pewarna atau DSSC (*dye-sensitized solar cell*) merupakan sel surya generasi ketiga yang teknologinya sangat menjanjikan untuk menjadi alternatif sel surya berbasis silikon. DSSC umumnya memiliki dua bagian utama, yaitu *working electrode* (anoda) dan *counter electrode* (katoda). *Counter electrode* memiliki peran krusial pada DSSC, utamanya sebagai katalis untuk mempercepat reaksi reduksi-oksidasi pada elektrolit. Dengan demikian, pemilihan jenis material pada bagian *counter electrode* memiliki pengaruh signifikan terhadap performa DSSC secara keseluruhan. Platina merupakan salah satu material yang sangat umum digunakan pada *counter electrode* DSSC dikarenakan karakteristiknya yang hampir mendekati *counter electrode* ideal. Material *counter electrode* lain seperti karbon dan *poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate* (PEDOT:PSS) juga digunakan sebagai alternatif *counter electrode* platina yang memiliki harga yang mahal dan persediaan terbatas. Dalam paper review ini akan dibahas mengenai berbagai usaha yang dilakukan untuk meningkatkan performa DSSC menggunakan *counter electrode* platina, karbon dan PEDOT:PSS. Usaha tersebut meliputi peningkatan aktivitas katalis, konduktivitas, porositas, dan luas permukaan *counter electrode*. Beberapa penelitian telah membuktikan bahwa karbon dan PEDOT:PSS mampu menghasilkan performa DSSC yang mendekati dan bahkan melebihi *counter electrode* platina. Pengaruh variasi metode deposisi dan jenis komponen lain seperti fotoanoda, *dye*, dan elektrolit terhadap performa DSSC dengan *counter electrode* platina, karbon dan PEDOT:PSS juga dibahas dalam paper ini. Pemilihan material dan komponen DSSC yang sesuai, sangat penting dilakukan untuk menghasilkan sel surya dengan performa tinggi.

**Kata Kunci:** Sel surya tersensitisasi warna, *counter electrode*, platina, karbon, PEDOT:PSS

### Abstract

A *dye-sensitized solar cell* (DSSC) is a third-generation solar cell that has a promising technology to be the alternative for replacing silicon-based solar cells. DSSC typically consists of two main components, i.e., *working electrode* (anode) and *counter electrode* (cathode). The *counter electrode* has a crucial role in DSSC, predominantly as a catalyst to accelerate the reduction-oxidation reactions within the electrolyte. Platinum is one of the most widely used *counter electrode* materials in DSSC because of its nearly ideal characteristics as *counter electrode*. Other materials such as carbon and *poly(3,4-ethylene dioxythiophene) polystyrene sulfonate* (PEDOT:PSS) are used as the alternative for the platinum *counter electrode* since platinum is generally high in cost and limited in supply. This review paper will discuss some studies that have been done to improve the performance of DSSC by applying platinum, carbon, and PEDOT:PSS as a *counter electrode*. Several studies have shown that carbon and PEDOT:PSS were capable of producing DSSC performance that approaches and even exceeded that of the platinum *counter electrode*. The effects of deposition methods and the selection of other components such as photoanode, *dye*, and electrolytes on DSSC performance related to the application of platinum, carbon, and PEDOT:PSS *counter electrode* is also discussed in this paper. It is important to consider the materials selection and suitable DSSC components to produce solar cells with high performance.

**Keywords:** *Dye-sensitized solar cell*, *counter electrode*, platinum, carbon, PEDOT:PSS

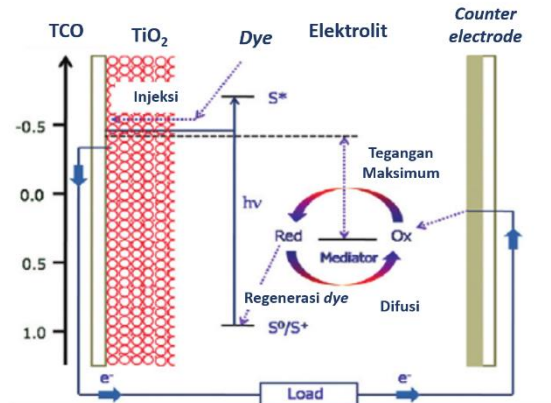
# 1. PENDAHULUAN

Sel surya tersensitisasi warna (*dye sensitized solar cell*-DSSC) pertama kali diperkenalkan oleh O'Regan dan Grätzel pada tahun 1991 yang merupakan imitasi proses fotosintesis [1]. DSSC merupakan perangkat fotovoltaik generasi ketiga yang memiliki kelebihan, diantaranya memiliki harga murah, menggunakan material yang tidak sensitif terhadap kontaminan di lingkungan, mudah difabrikasi, dapat diproduksi dalam bentuk fleksibel, dan memiliki performa yang tinggi, sehingga dianggap mampu menjadi alternatif untuk menggantikan sel surya konvensional berbahan dasar silikon [2]-[3]. Potensi yang dimiliki DSSC ini menarik perhatian para peneliti untuk melakukan penelitian secara intensif. Oleh sebab itu, terjadi perkembangan pesat terhadap performa DSSC yang pada awal diperkenalkannya hanya memiliki PCE (*power conversion efficiency*) sebesar 7,1% [1], hingga saat ini mencapai PCE 14,7% [4].

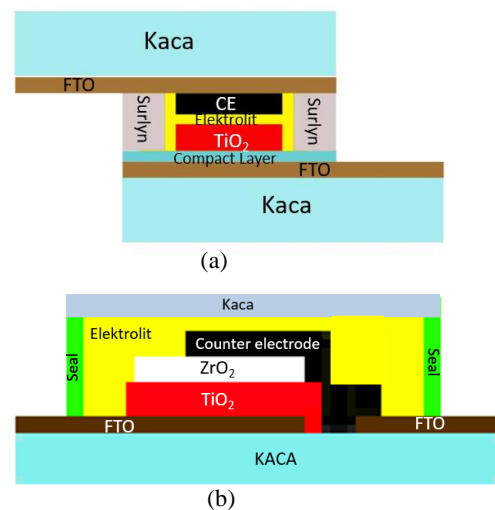
DSSC umumnya tersusun dari berbagai komponen, diantaranya kaca konduktif transparan atau TCO (*transparent conductive oxide*), zat pewarna atau *dye sensitizer*, semikonduktor (umumnya berupa metal oksida), elektrolit sebagai *redox couple*, dan *counter electrode* [5]. Skema diagram prinsip kerja DSSC ditunjukkan pada Gambar 1. Saat DSSC disinari cahaya, molekul *dye* akan mengabsorpsi energi cahaya yang ditransmisi melewati TCO. Energi foton menyebabkan elektron tereksitasi dari HOMO (*highest occupied molecular orbital*) menuju LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) pada *dye*. Elektron pada LUMO dapat kembali ke *ground state* ataupun dapat terinjeksi menuju CB (*conduction band*) semikonduktor untuk kemudian berkumpul di anode dan meninggalkan *dye* dalam kondisi *oxidized state*. *Dye* yang berada pada kondisi *oxidized state*, perlu dikembalikan ke kondisi semula melalui proses regenerasi *dye*. Regenerasi *dye* melalui iodin mencegah kembalinya elektron yang telah terinjeksi ke *conduction band*. Ion triiodida ( $I_3^-$ ) terbentuk akibat oksidasi iodin ( $I^-$ ) berdifusi dengan *counter electrode* [6]. Siklus transfer dan regenerasi elektron berakhir dengan konversi  $I_3^-$  menjadi ion  $I^-$ . Sedangkan siklus rangkaian elektrik berakhir dengan perpindahan elektron menuju rangkaian eksternal [7].

Terdapat 2 jenis konfigurasi DSSC. Konfigurasi pertama, yaitu konfigurasi *sandwich* yang tersusun dari 2 kaca konduktif (TCO). Di antara kaca TCO, terdapat elektrolit yang berfungsi mereduksi *dye* yang teroksidasi.

Penggunaan 2 TCO menjadi salah satu penyebab harga DSSC mahal, sehingga menyulitkan DSSC diproduksi massal. Oleh sebab itu, diperlukan konfigurasi DSSC *monolithic* yang terdiri dari 1 substrat TCO dengan fotoelektroda, *spacer* dan *counter electrode* yang disusun di atas satu sama lain pada satu substrat [9]. Struktur DSSC berkonfigurasi *sandwich* dan *monolithic* ditunjukkan melalui Gambar 2(a) dan 2(b).



Gambar 1. Proses transfer elektron yang terjadi pada DSSC [8]



Gambar 2. Struktur DSSC berkonfigurasi (a) *sandwich* dan (b) *monolithic*

Salah satu komponen penting yang mempengaruhi performa DSSC, baik berkonfigurasi *sandwich* maupun *monolithic* adalah *counter electrode*. Pada dasarnya, reaksi reduksi elektrolit ( $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ ) pada kaca TCO (*indium tin oxide*-ITO) atau FTO (*fluorine doped tin oxide*) terjadi dengan lambat sehingga menyebabkan terjadinya *charge transfer overpotential*. Oleh sebab itu, diperlukan material katalis pada *counter electrode* [5]. Pada DSSC, *counter electrode* memiliki 3 fungsi, yaitu: (i) sebagai katalis yang menyempurnakan proses oksidasi sebagai bentuk regenerasi *redox couple*;

(ii) sebagai elektroda positif untuk mengumpulkan elektron dari rangkaian eksternal dan menghantarkan elektron kembali ke dalam sel; dan (iii) sebagai reflektor untuk meningkatkan absorpsi cahaya dengan cara memantulkan cahaya yang tidak diabsorpsi oleh *dye* agar dapat kembali ke dalam sel [10]. Berdasarkan fungsi *counter electrode* terhadap DSSC tersebut di atas, *counter electrode* idealnya harus memiliki aktivitas katalis, konduktivitas dan refleksi tinggi; harga murah; memiliki luas permukaan besar dan berpori; memiliki ketebalan yang optimal dan stabil secara kimiawi, mekanik dan elektrokimia; resistan terhadap korosi; memiliki energi level yang sesuai dengan beda potensial *redox couple*; serta memiliki sifat adhesi yang baik terhadap TCO [11].

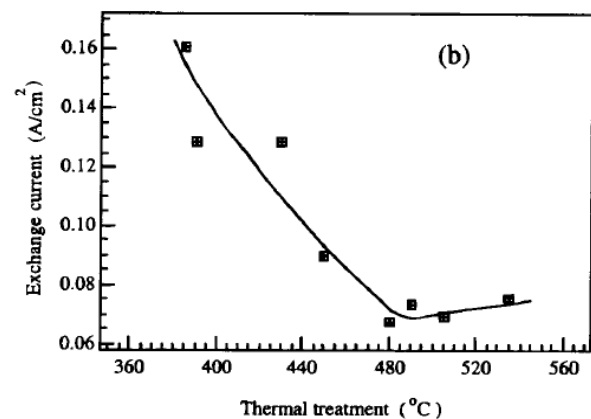
Platina merupakan material yang sering digunakan sebagai *counter electrode* DSSC. Hal ini dikarenakan platina memiliki aktivitas katalis dan stabilitas tinggi terhadap elektrolit  $I_3^-/I^-$  sebagai elektrolit yang umum digunakan pada DSSC [12]. Bahkan DSSC yang memiliki PCE tertinggi, yaitu 14% juga menggunakan platina sebagai *counter electrode* [4]. Akan tetapi, platina merupakan logam mulia yang memiliki harga relatif tinggi, dan terbatasnya persediaan menyebabkan platina sulit digunakan pada DSSC komersial [13]. Oleh karena itu, berbagai penelitian telah dilakukan terhadap material lain, seperti karbon dan PEDOT:PSS, untuk menjadi alternatif pengganti platina sebagai *counter electrode* pada DSSC [7],[12]. Dengan dilakukan berbagai macam teknik fabrikasi, telah terjadi banyak perkembangan pada *counter electrode* DSSC, yang pada akhirnya menyebabkan peningkatan terhadap kinerja DSSC [13]. Dalam makalah ini, akan dibahas perkembangan DSSC berdasarkan material *counter electrode* yang digunakan, baik berupa platina, karbon maupun PEDOT:PSS pada DSSC berkonfigurasi *sandwich* dan *monolithic*.

## 2. PLATINA

Platina merupakan logam berwarna putih yang pertama kali ditemukan oleh Julius Scaliger pada tahun 1735. Platina memiliki sifat fisik dan kimiawi yang stabil (tidak beroksidasi dengan udara, air ataupun pada temperatur tinggi); larut dengan *aqua regia* membentuk *chloroplatinic acid* ( $H_2PtCl_6$ ); memiliki konduktivitas elektrik, panas (*thermal*), dan aktivitas katalis yang baik [14]. Platina merupakan katalis yang baik pada DSSC, sehingga karakteristik material platina menjadi kriteria ideal yang harus dipenuhi oleh material lainnya untuk dapat digunakan sebagai *counter electrode* pada DSSC [6].

Dalam penelitian DSSC pertama yang dipublikasikan oleh Grätzel dan Regan pada tahun 1991, platina merupakan material yang digunakan sebagai *counter electrode*. Dengan menggunakan lapisan  $TiO_2$  dengan ketebalan 10  $\mu m$  dan *roughness factor* sebesar 780 sebagai fotoanoda, metode tersebut berhasil menghasilkan DSSC dengan PCE (*power conversion efficiency*) sebesar 7,1% – 7,9% [1].

Pada tahun 1993, Nazeerudin, dkk. [15] melaporkan percobaan menggunakan *counter electrode* platina dengan ketebalan 2  $\mu m$  yang terdepositasi di atas lapisan FTO. Dengan menggunakan fotoanoda  $TiO_2$  berketebalan 10  $\mu m$ , *dye sensitizer* cis-di(thiocyanato)-bis(2,2-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) (N3) dan elektrolit lithium iodida/triiodida, mampu menghasilkan DSSC dengan performa yang sepadan dengan performa *solar cell* konvensional pada saat tersebut. Dalam kondisi sinar AM 1,5 diperoleh  $V_{oc}$  (*open voltage circuit*) 0,72 V;  $J_{sc}$  (*short circuit current density*) 17 mA/cm<sup>2</sup> dan PCE 10% [15].

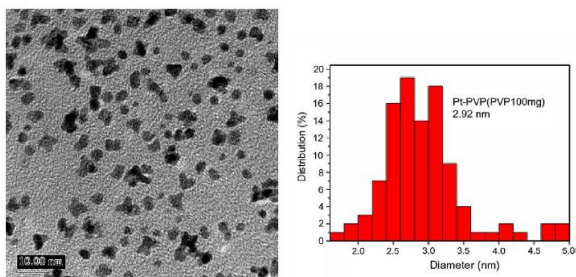


Gambar 3. Pengaruh temperatur pemanasan katalis platina di atas kaca TCO terhadap densitas *exchange current* [16]

Penelitian lain dilakukan oleh Papageoriou, dkk. [16] menggunakan platina berukuran nano sebagai *counter electrode* DSSC yang dilapiskan dengan menyemprotkan larutan  $H_2PtCl_6$ /isopropanol (5 mmol/L) ke atas permukaan kaca konduktif TCO yang dipanaskan pada temperatur 386 °C selama 10 menit (deposisi thermal). Gambar 3 menunjukkan pengaruh variasi temperatur pemanasan platina terhadap kecepatan reduksi triiodide pada *counter electrode* yang ditunjukkan melalui densitas *exchange current*. Temperatur 386 °C merupakan temperatur pemanasan yang paling optimal untuk menghasilkan *exchange current* bernilai maksimum tanpa mengakibatkan penurunan aktivitas reduksi triiodida pada katode dalam jangka panjang. Melalui percobaan tersebut,

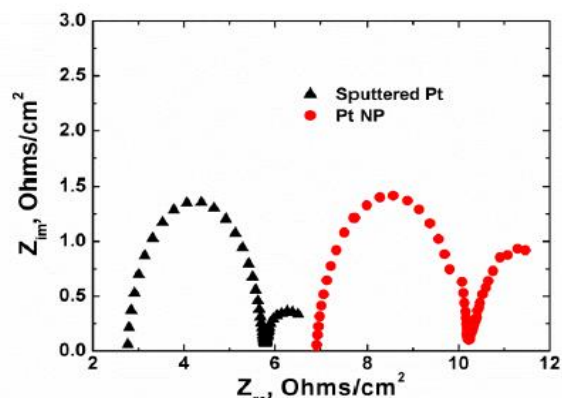
diperoleh katalis platina dengan konsentrasi rendah ( $< 3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) dan resistansi transfer muatan ( $R_{ct}$ ) yang rendah pula ( $< 0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Hal tersebut menyebabkan DSSC yang dihasilkan memiliki performa kinetik yang baik; stabil baik secara mekanik, kimiawi, maupun elektrokimia; serta memiliki harga yang rendah dan transparan [16].

Lan, dkk. [18] melakukan penelitian yang membandingkan *counter electrode* platina dengan metode deposisi berbeda, diantaranya platina yang dideposisi menggunakan metode *screen printing* dengan jumlah pelapisan sebanyak 10 kali di atas kaca ATO (*antimony tin oxide*) (*screen-printed Pt*), platina yang dideposisi menggunakan metode *sputtering* di atas kaca ITO (*sputtered Pt*), dan *PVP-capped platinum nanocluster* yang dideposisi menggunakan metode *two step dip coating* di dalam larutan kondisioner selama 5 menit dan larutan *PVP-capped platinum* selama 5 menit. Hasil karakterisasi TEM (*transmission electron microscopy*) pada Gambar 4 menunjukkan bentuk *PVP-capped platinum* berstruktur *nanocluster* dengan ukuran partikel rata-rata sebesar 3 nm. Hal tersebut menyebabkan *PVP-capped platinum* memiliki luas permukaan dan rasio volume yang tinggi, sehingga memiliki daerah aktif yang banyak. *PVP-capped platinum* meskipun memiliki jumlah platina yang terdposisi lebih sedikit, namun memiliki performa yang lebih baik sebagai *counter electrode* DSSC dibandingkan *sputtered Pt* dan *screen-printed Pt*. Melalui karakterisasi EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*), dapat diperoleh bahwa  $R_{ct}$  *PVP-capped Pt* bernilai lebih rendah ( $3,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) dibandingkan dengan *sputtered Pt* ( $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) dan *screen-printed Pt* ( $15,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Melalui karakterisasi I-V, *PVP-capped platinum* juga memiliki performa lebih unggul dengan PCE 5,28% dibandingkan *sputtered platinum* yang hanya menghasilkan PCE 4,45% dan *screen printed platinum* dengan PCE terendah 4,09% [18].



Gambar 4. Hasil karakterisasi TEM dan distribusi ukuran partikel *PVP-capped Pt nanocluster* (skala TEM 10 nm) [18]

Fabrikasi *counter electrode* DSSC menggunakan material platina yang dideposisi metode *spray deposition* dilakukan Iefanova, dkk. [19]. Metode *spray deposition* menggunakan larutan nano-partikel platina dan aseton berkonsentrasi 1 g/L mampu mengurangi jumlah platina yang terdposisi hingga 86% dibandingkan metode *sputtering*. Selain itu, *counter electrode* yang dihasilkan di atas kaca FTO memiliki transparansi yang lebih baik hingga 80% dalam penyinaran cahaya tampak. Melalui karakterisasi SEM, diketahui platina terdistribusi secara merata di atas kaca FTO dengan variasi ukuran partikel 5 nm – 70 nm. Melalui karakterisasi EIS yang ditunjukkan melalui *Nyquist plot* seperti pada Gambar 5, diperoleh nilai resistansi seri ( $R_s$ )  $3,45 \Omega/\text{cm}^2$  dan nilai  $R_{ct}$  ( $1,63 \Omega/\text{cm}^2$ ) pada *counter electrode* platina dengan metode *spray deposition*. Nilai tersebut lebih tinggi dibandingkan nilai  $R_s$  dan  $R_{ct}$  ( $1,35 \Omega/\text{cm}^2$  dan  $0,8 \Omega/\text{cm}^2$ ) yang dihasilkan oleh *counter electrode* dengan metode *sputtering*. Akan tetapi, metode *spray deposition* mampu menghasilkan performa DSSC yang tinggi dengan PCE 6,17%, yaitu 96% nilai PCE DSSC dengan metode deposisi *counter electrode sputtering*. Hal tersebut menandakan bahwa teknik *spray deposition* berpotensi digunakan untuk fabrikasi *counter electrode* [19].



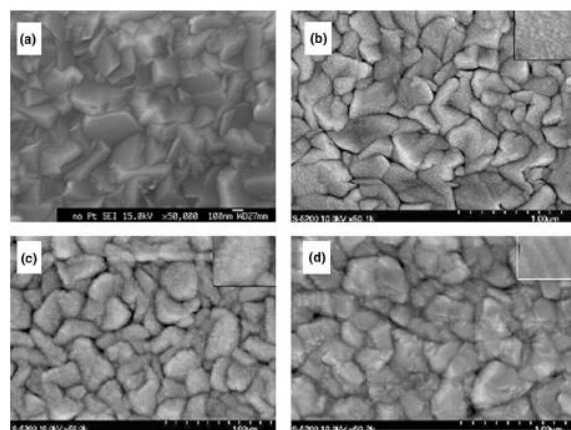
Gambar 5. *Nyquist plot counter electrode Pt* yang dideposisi menggunakan *spray-deposition* dan *counter electrode* platina yang dideposisi dengan metode *sputtering* [19]

Setiap peningkatan ketebalan lapisan material pada *counter electrode* pada rentang tertentu akan menyebabkan kenaikan terhadap konduktivitas elektroda yang dihasilkan. Hal ini dibuktikan oleh penelitian yang dilakukan oleh Fang, dkk. [20] dengan memvariasikan ketebalan platina pada rentang 2 – 415 nm. Variasi ketebalan dilakukan dengan memvariasikan waktu *sputtering* 7 s – 1500 s. Melalui karakterisasi SEM, Gambar 6(a) menunjukkan

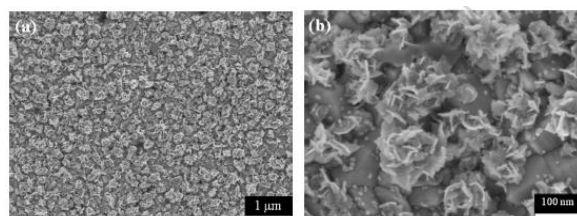
struktur permukaan kasar substrat FTO yang berfungsi untuk meningkatkan adhesi platina di atas permukaan FTO. Gambar 6(b) menunjukkan lapisan *sputtered Pt* dengan ketebalan 100 nm memiliki diameter partikel sekitar 14 nm. Ketika ketebalan platina meningkat menjadi 200 nm pada Gambar 6(c), ukuran partikel bertambah menjadi 40 – 60 nm. Saat ketebalan platina ditingkatkan menjadi 415 nm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6(d), ukuran partikel platina membesar dan beragregasi di atas lapisan FTO, sehingga tidak terlihat permukaan mikrostruktur granular. Peningkatan konduktivitas *counter electrode* terjadi pada rentang ketebalan 2 – 415 nm, namun pada rentang di atas 100 nm, peningkatan konduktivitas yang terjadi tidak signifikan. Peningkatan ketebalan platina menyebabkan partikel platina secara bertahap melapisi hingga ke seluruh permukaan FTO, sehingga interkoneksi antar partikel semakin meningkat. Namun apabila peningkatan ketebalan terus dilakukan di atas 100 nm, partikel platina yang telah melapisi seluruh permukaan FTO, akan semakin rapat dan beragregasi menjadi partikel berukuran lebih besar.  $R_{ct}$  FTO mengalami penurunan drastis setelah dilapisi oleh platina 2 nm dari  $1,5 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$  menjadi  $0,8 \Omega/\text{cm}^2$ . Sedangkan pada ketebalan 2 – 415 nm,  $R_{ct}$  yang dihasilkan berada di rentang nilai  $0,8 \Omega/\text{cm}^2$  dan  $2,1 \Omega/\text{cm}^2$ . Rentang  $R_{ct}$  yang tidak jauh tersebut menunjukkan bahwa ketebalan *counter electrode* platina tidak mempengaruhi  $R_{ct}$  secara signifikan. Hal tersebut disebabkan oleh adanya faktor yang saling mengimbangi. Peningkatan ketebalan menyebabkan peningkatan terhadap konduktivitas yang berkontribusi terhadap transfer elektron di *counter electrode*. Akan tetapi, peningkatan ketebalan juga menyebabkan peningkatan ukuran partikel platina, sehingga menghambat aktivitas katalis akibat berkurangnya porositas dan luas permukaan. Penelitian tersebut juga melaporkan bahwa perbedaan ketebalan *counter electrode* pada rentang 2 – 415 nm tidak mempengaruhi secara signifikan PCE DSSC yang dihasilkan [20].

Chen, dkk. [21] melakukan fabrikasi PtNRs (*counter electrode platinum nanoroses*) menggunakan metode *electrochemical deposition*. *Counter electrode* tersebut digunakan pada DSSC yang tersusun dari fotoanoda  $\text{TiO}_2$  dan *dye* N719. Melalui karakterisasi SEM yang ditunjukkan pada Gambar 7, partikel PtNR memiliki struktur *macroporous* dengan distribusi partikel merata dan rapat di atas kaca FTO. Tidak terlihat adanya agregasi partikel PtNR yang

menunjukkan bahwa *counter electrode* tersebut memiliki luas permukaan yang besar. Struktur permukaan yang terbentuk dari PtNR menyebabkan elektrolit dapat lebih mudah berdifusi di antara celah-celah partikel sehingga proses redoks terjadi dengan cepat. Hal tersebut ditandai dengan nilai resistansi transfer muatan PtNR lebih kecil ( $8,1 \Omega/\text{cm}^2$ ) dan densitas arus lebih besar ( $17,53 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) dibandingkan *sputtered Pt* ( $10 \Omega/\text{cm}^2$  dan  $16 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ). *Counter electrode* PtNR mampu menghasilkan DSSC dengan PCE 6,58%, yaitu 10% lebih tinggi dibandingkan dengan PCE DSSC dengan *counter electrode* yang dideposisi menggunakan metode *sputtering* [21].



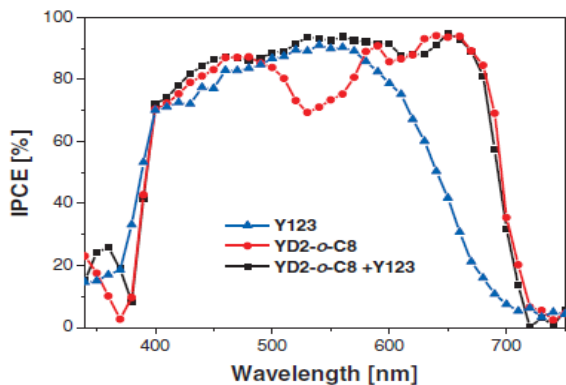
Gambar 6. Morfologi permukaan (a) substrat kaca FTO, (b)-(d) *counter electrode* platina dengan ketebalan 100 nm, 200 nm, dan 415 nm [20]



Gambar 7. Hasil karakterisasi SEM pada permukaan *counter electrode* PtNRs (a) skala 1  $\mu\text{m}$  dan (b) skala 100 nm [21]

Penggunaan platina sebagai *counter electrode* juga dapat dikombinasikan dengan elektrolit berbasis non iodida. Yella, dkk. [23] mengkombinasikan *counter electrode* platina dengan elektrolit  $\text{Co}^{(\text{II/III})}$ tris(bipyridil) yang berkonjugasi dengan *donor- $\pi$ -bridge acceptor zinc porphyrin dye sensitizer* (YD2-o-C8). YD2-o-C8 secara signifikan memperlambat rekombinasi elektron dari *conduction band*  $\text{TiO}_2$  menuju mediator kobal yang teroksidasi, sehingga memungkinkan tegangan yang dihasilkan mendekati 1 volt ( $>0,8 \text{ V}$ ). YD2-o-C8 dan sensitasi *dye* organik Y123 mampu meningkatkan performa DSSC hingga 12,3%.

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8, DSSC yang difabrikasi menggunakan *dye* YD2-o-C8+Y123 dapat menyerap hampir seluruh spektrum cahaya tampak, dengan IPCE maksimal >90% dengan domain panjang gelombang di bawah 700 nm [23].



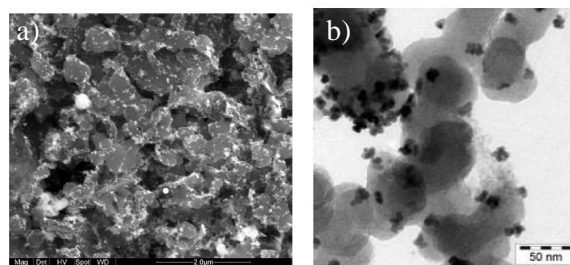
Gambar 8. IPCE DSSC yang menggunakan *dye* YD2-o-C8, Y123, dan YD2-oC8+Y123 [23]

Selain dikombinasikan dengan jenis elektrolit yang berbeda, platina juga dapat digunakan pada DSSC dengan jenis *dye* yang bervariasi. Kakiage, dkk. [4] melakukan fabrikasi DSSC menggunakan *counter electrode* platina, *alkoxysilyl-anchor dye* (ADEKA-1) dan *carboxy-anchor organic dye* (LEG4), dan elektrolit dengan *redox couple*  $I_3^-/I^-$ . DSSC tersebut mampu menghasilkan PCE hingga 11,2%. Melalui hasil tersebut, dilakukan peningkatan tegangan maksimum ( $V_{max}$ ) dengan menggunakan elektrolit yang lebih positif atau potensial redoks lebih rendah dibandingkan  $I_3^-/I^-$ . Melalui pertimbangan tersebut, *Cobalt (III/II) tris (1,10-penanthroline) complex* ( $[Co(phen)^3]^{3+/2+}$ ) digunakan sebagai elektrolit, sedangkan ADEKA-1 dan LEG4 yang memiliki HOMO lebih positif dibandingkan *cobalt (III/II)* digunakan sebagai *dye*, dan digunakan platina sebagai *counter electrode*. Kombinasi komponen tersebut menyebabkan terjadinya *thermodynamic driving force* terhadap regenerasi *dye* yang berasal dari transfer elektron  $Co^{2+}$  menuju *dye* yang teroksidasi, sehingga menghasilkan DSSC dengan PCE tertinggi sebesar 13,8% [4].

Selain digunakan sebagai *counter electrode* pada DSSC *sandwich*, platina juga digunakan sebagai *counter electrode* pada DSSC *monolithic*. Han, dkk. [24] menggunakan platina yang dicampur pada *counter electrode* karbon dengan tujuan meningkatkan aktivitas katalis *counter electrode* terhadap DSSC *monolithic*. Fabrikasi DSSC dilakukan menggunakan *polymer nanocomposite* sebagai elektrolit, dan N719 sebagai *dye sensitizer*. Hasil yang diperoleh menunjukkan terjadi peningkatan konduktivitas

pada *counter electrode* karbon yang dicampur platina dibandingkan dengan *counter electrode* yang tidak dicampur platina. Konduktivitas *counter electrode* meningkat seiring dengan meningkatnya ketebalan *counter electrode*. Adanya penambahan nano-partikel platina, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9, menyebabkan luas permukaan *counter electrode* meningkat, sehingga reduksi elektrolit terjadi lebih cepat akibat peningkatan area kontak antar elektrolit dengan *counter electrode*. Hal tersebut berpengaruh terhadap performa yang dihasilkan, dimana DSSC *monolithic* dengan kombinasi platina dan karbon sebagai *counter electrode* dapat menghasilkan PCE sebesar 3,65%, sedangkan pada DSSC *monolithic* yang hanya menggunakan karbon sebagai *counter electrode* hanya menghasilkan PCE sebesar 2,44% [24]. Peningkatan performa DSSC menggunakan *counter electrode* campuran platina dan karbon juga disebabkan oleh adanya penurunan resistansi transfer muatan ( $R_{ct}$ ) yang dibuktikan dalam penelitian Skupien, dkk. [25]. *Counter electrode* karbon memiliki  $R_{ct}$  sebesar  $1,64 \Omega \cdot cm^2$ , sedangkan *counter electrode* campuran karbon dan platina memiliki nilai  $R_{ct}$  lebih kecil, yaitu sebesar  $0,39 \Omega \cdot cm^2$  [25].

Penggunaan campuran platina dan karbon juga dapat dikombinasikan dengan material selain elektrolit berbasis iodida, yaitu berupa penghantar *hole* berbasis material organik [26].



Gambar 9. Struktur permukaan *counter electrode* campuran karbon dan platina (a) hasil karakterisasi SEM [24] dan (b) hasil karakterisasi TEM [25]

Meskipun platina merupakan material ideal sebagai *counter electrode* DSSC *sandwich* yang mampu menghasilkan DSSC dengan performa tinggi, namun pada DSSC *monolithic* penggunaan *counter electrode* platina justru menyebabkan DSSC tidak mampu menghasilkan performa yang baik. Hal tersebut ditunjukkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Nursam, dkk, yang membandingkan performa DSSC *monolithic* dengan menggunakan *counter electrode* karbon dan *counter electrode* platina yang dideposisi menggunakan metode *screen printing*. Melalui karakterisasi *four-point probe*



menunjukkan *counter electrode* platina memiliki *sheet resistance* (10,9  $\Omega$ /sq) lebih tinggi dibandingkan karbon (9,8  $\Omega$ /sq). Platina berupa pasta memiliki struktur yang kurang berpori, menghalangi adsorpsi *dye* menuju  $\text{TiO}_2$ . Faktor tersebut menyebabkan DSSC *monolithic* yang menggunakan *counter electrode* platina hanya menghasilkan PCE setengah dari DSSC karbon [27]. Perbandingan antara berbagai kombinasi *counter electrode* platina dengan elemen DSSC yang berbeda beserta variasi metode fabrikasinya dapat dilihat pada Tabel 1.

Platina memiliki beberapa kelemahan, yaitu harga yang mahal dan keberadaan material yang terbatas, sehingga mengurangi potensi komersialisasi DSSC. Studi yang dilakukan Olsen, dkk. [28] menunjukkan platina tidak benar-benar stabil terhadap elektrolit  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ . Platina dapat larut dengan elektrolit  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  membentuk senyawa baru berupa  $\text{PtI}_2$  yang menyebabkan penurunan terhadap densitas arus saat reaksi reduksi  $\text{I}_3^-$  berlangsung [28]. Larutnya platina terhadap elektrolit akan memberikan kesempatan platina berinteraksi dengan  $\text{TiO}_2$ , sehingga dapat menyebabkan terjadinya *short circuit* dikarenakan reduksi  $\text{I}_3^-$  yang seharusnya terjadi di *counter electrode* (katoda) justru terjadi di foto elektroda (anoda) [29].

### 3. KARBON

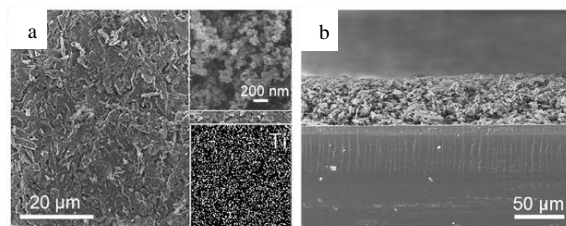
Karbon merupakan material ke-6 dengan persediaan terbanyak di permukaan bumi, dan berharga murah. Selain persediaannya yang banyak, karbon merupakan material yang ramah lingkungan, memiliki aktivitas katalis dan konduktivitas yang tinggi, stabil terhadap temperatur tinggi, dan tahan terhadap korosi, sehingga menjadi material alternatif pengganti platina sebagai *counter electrode* DSSC [3]. Berbagai macam aplikasi material berbasis karbon sebagai *counter electrode* pada DSSC dirangkum pada Tabel 2.

Pada tahun 1996, Kay dan Grätzel pertama kali melakukan percobaan menggunakan *carbon black*-grafit sebagai *counter electrode* DSSC *monolithic*. *Counter electrode* karbon tersebut memiliki konduktivitas dan aktivitas katalis yang tinggi, serta luas permukaan yang besar sehingga mampu menghasilkan PCE sebesar 6,7% [29].

*Amorphous porous carbon* memiliki struktur berpori dan luas permukaan yang tinggi, sehingga cocok digunakan sebagai material *counter electrode* DSSC. *Amorphous carbon* dapat dibedakan menjadi 3 jenis berdasarkan ukuran porinya, diantaranya: *microporous* (<2 nm),

*mesoporous* (2-50 nm) dan *macroporous* (>50 nm) [30].

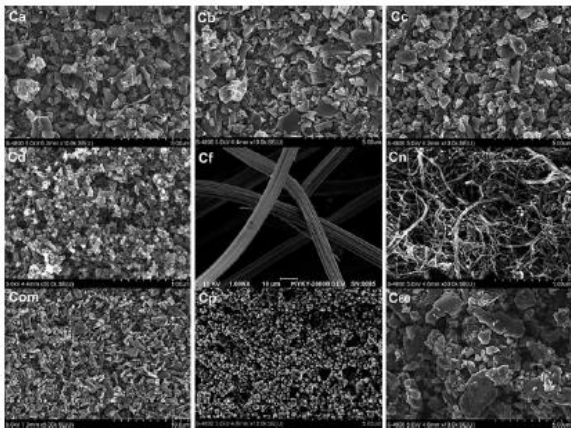
*Counter electrode microporous carbon* (MC) yang dipreparasi oleh Peng, dkk. [31] dengan menggunakan campuran batang jagung yang telah dikarbonisasi dan diaktivasi (MC aktif), karbon hitam, dan *binder*  $\text{TiO}_2$  memiliki resistansi transfer muatan  $R_{ct}$  rendah (1,32  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) yang menandakan aktivitas katalis pada reaksi redoks  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  berlangsung dengan baik. MC seperti yang digambarkan pada Gambar 10(a) memiliki luas permukaan yang besar (3000  $\text{m}^2/\text{g}$ .) dan rata-rata diameter pori sebesar 2,21 nm, dimana ukuran tersebut masih memungkinkan  $\text{I}_3^-$  untuk masuk ke dalam pori tersebut dan tereduksi menjadi  $\text{I}^-$ . Gambar 10(a) juga menunjukkan partikel *binder* Ti tersebar secara merata di seluruh permukaan lapisan *counter electrode* yang memiliki ketebalan 50  $\mu\text{m}$  (Gambar 10(b)). DSSC yang difabrikasi menggunakan *counter electrode* MC dapat menghasilkan PCE yang tinggi yaitu 7,36%, di mana nilai tersebut telah mencapai 94% dari PCE DSSC yang menggunakan *counter electrode* platina [31].



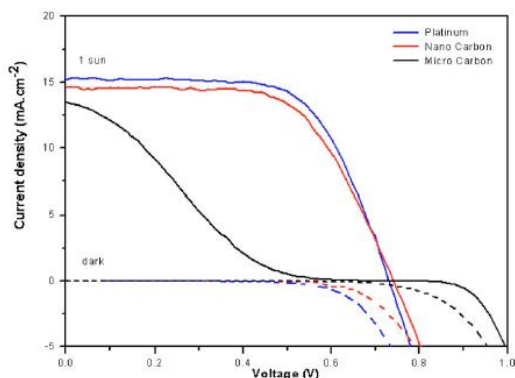
Gambar 10. Morfologi lapisan *counter electrode* MC dilihat dari (a) permukaan lapisan MC, (b) penampang melintang lapisan MC, inset atas (a) permukaan MC dengan perbesaran tinggi, inset bawah (a) *mapping* elemen Ti di permukaan MC [31]

Wu, dkk. [32] melakukan penelitian dengan membandingkan 9 jenis *counter electrode* berbasis karbon. Di antaranya *well ordered mesoporous carbon* (Com), karbon aktif (Ca), karbon hitam (Cb), karbon konduktif (Cc), karbon *dye* (Cd), karbon *fiber* (Cf), karbon *nanotube* (Cn), tinta *printer* (Cp), dan *fullerene* ( $\text{C}_{60}$ ). Hasil karakterisasi SEM yang ditunjukkan pada Gambar 11 menunjukkan bahwa kesembilan jenis karbon tersebut tersusun dari butiran karbon dengan ukuran 50 nm – 2  $\mu\text{m}$ . Cd dan Cp memiliki ukuran partikel yang lebih seragam dengan diameter 20 – 30 nm. Cf memiliki diameter 10  $\mu\text{m}$  dan masing-masing *fiber* nya tersusun oleh benang-benang yang lebih halus dengan diameter 1  $\mu\text{m}$ . Cn berdiameter 20 – 40 nm,  $\text{C}_{60}$  tersusun tumpukan partikel karbon yang berbentuk tidak beraturan dengan ukuran 100 nm – 3  $\mu\text{m}$ . *Counter electrode* Com dan Cd

merupakan katalis yang paling efektif dibandingkan dengan ketujuh *counter electrode* karbon lainnya. DSSC dengan *counter electrode* Com dan Cd mampu menghasilkan PCE sebesar 7,5%. *Counter electrode* Ca, Cb, Cc, Cf, dan Cn, juga memiliki aktivitas katalis yang cukup tinggi, bahkan Cp yang berasal dari tinta *printer* bekas, juga mampu menghasilkan PCE DSSC sebesar 4,5%. Data PCE yang cukup tinggi tersebut menunjukkan bahwa karbon memiliki potensi yang sangat baik untuk menggantikan peran platina sebagai *counter electrode* [32].



Gambar 11. Hasil karakterisasi SEM morfologi karbon Ca, Cb, Cc, Cd, Cf, Cn, Com, Cp, C60 [32]

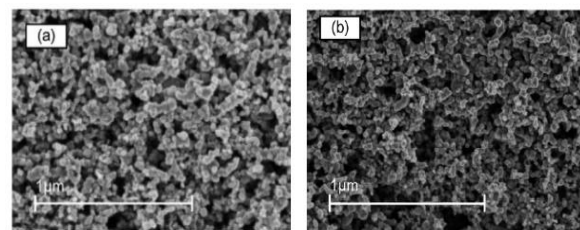


Gambar 12. Perbandingan kurva I-V DSSC menggunakan *counter electrode* mikrokarbon, nanokarbon, dan platina [33]

Ramasamy, dkk. [33] melakukan penelitian menggunakan bubuk nanokarbon berukuran 30 nm dengan luas permukaan 100 m<sup>2</sup>/g. Melalui pengukuran EIS, diperoleh hasil bahwa nilai  $R_{ct}$  *counter electrode* nanokarbon (0,74  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>) lebih kecil dibandingkan  $R_{ct}$  *counter electrode* platina yang dideposisi menggunakan metode *screen printing* (1,8  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>). Hal tersebut disebabkan oleh luas permukaan karbon lebih besar dibandingkan platina. Meskipun begitu, PCE yang dihasilkan oleh DSSC dengan *counter electrode* nanokarbon yang ditunjukkan melalui kurva I-V di Gambar 12, lebih rendah (6,73%)

dibandingkan dengan DSSC yang menggunakan *counter electrode* platina (7,26%). Dilakukan pula penelitian menggunakan mikrokarbon (ukuran partikel: 2-12  $\mu$ m, luas permukaan: 0,4 m<sup>2</sup>/g) sebagai *counter electrode*. DSSC dengan *counter electrode* mikrokarbon hanya menghasilkan PCE 1,87%. Luas permukaan yang kecil dan tingginya resistansi elektrik partikel mikro karbon menyebabkan peningkatan terhadap resistansi seri dan rendahnya *fill factor* [33].

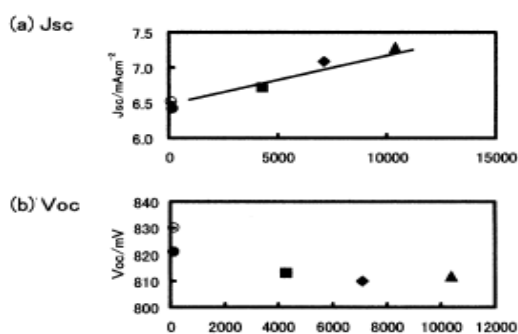
Joshi, dkk. [34] menggunakan komposit nanokarbon/TiO<sub>2</sub> sebagai *counter electrode* pada DSSC *sandwich*. Hasil karakterisasi SEM pada Gambar 13 menunjukkan lapisan *counter electrode* nanokarbon/TiO<sub>2</sub> memiliki porositas yang tinggi, sehingga proses reduksi I<sub>3</sub><sup>-</sup> dapat berlangsung dengan efektif. Pori yang terdapat pada *counter electrode* memiliki rentang ukuran 20 nm – 200 nm, sehingga I<sub>3</sub><sup>-</sup> yang berdiameter 3 Å dan panjang 6 Å dapat dengan mudah berdifusi ke dalam pori dan tereduksi di permukaan karbon. Ukuran partikel nanokarbon/TiO<sub>2</sub> pada Gambar 13(a) lebih besar dibandingkan nanopartikel TiO<sub>2</sub> murni pada Gambar 13(b) menandakan partikel karbon mendominasi lapisan *counter electrode* karbon/TiO<sub>2</sub> dan secara efektif berfungsi sebagai katalis untuk mereduksi I<sub>3</sub><sup>-</sup>. *Counter electrode* komposit nanokarbon/TiO<sub>2</sub> yang digunakan pada DSSC menghasilkan PCE sebesar 5,5% [34].



Gambar 13. Morfologi permukaan (a) komposit nanokarbon/TiO<sub>2</sub> dan (b) TiO<sub>2</sub> murni [34]

Imoto, dkk. [35] membandingkan performa yang dihasilkan DSSC menggunakan *counter electrode* karbon aktif dengan *roughness factor* berbeda (4300 – 10400) terhadap DSSC dengan *counter electrode* platina. *Counter electrode* karbon aktif difabrikasi menggunakan metode *doctor blade*, dan dilakukan *annealing* pada suhu 180 °C selama 1 jam (ketebalan 24 – 30  $\mu$ m), sedangkan *counter electrode* platina difabrikasi menggunakan metode *sputtering*. Hasil pengukuran I-V menunjukkan bahwa  $J_{sc}$  *counter electrode* karbon meningkat seiring dengan meningkatnya *roughness factor* (Gambar 14(a)). Akan tetapi, nilai  $V_{oc}$  hampir tidak terpengaruh oleh *roughness factor* (Gambar 14(b)). Dalam penelitian Imoto, dkk. [35] juga membandingkan

performa DSSC dengan ketebalan *counter electrode* karbon berbeda: 30  $\mu\text{m}$ , 99  $\mu\text{m}$ , dan 153  $\mu\text{m}$ . Performa DSSC semakin meningkat seiring dengan meningkatnya ketebalan *counter electrode*. Performa tertinggi dengan PCE 3,89% dihasilkan oleh DSSC menggunakan *counter electrode* karbon berketebalan 153  $\mu\text{m}$  dan *roughness factor* 64700. Nilai tersebut lebih tinggi dibandingkan PCE DSSC dengan *counter electrode* platina (3,61%) [35].

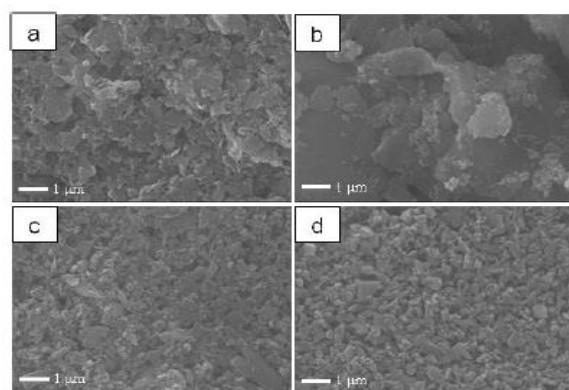


Gambar 14. Efek *roughness factor counter electrode* karbon terhadap (a)  $J_{sc}$  dan (b)  $V_{oc}$  yang dihasilkan DSSC [35]

Wu, dkk. [22] memfabrikasi DSSC menggunakan *counter electrode* berupa *graphite sheet* sebagai katalis dan elektrolit berbasis disulfida/thiolate ( $T_2/T^-$ ). PCE yang dihasilkan mencapai 4,7% dan  $R_{ct}$  1,1  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Menariknya, nilai PCE yang dihasilkan lebih tinggi dan  $R_{ct}$  lebih rendah dibandingkan nilai PCE 2,33% dan  $R_{ct}$  10,2  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  yang dihasilkan oleh DSSC dengan elektrolit triiodide/iodide ( $I_3^-/I^-$ ). Sebaliknya, DSSC yang menggunakan *counter electrode* platina dan elektrolit  $I_3^-/I^-$  memiliki performa yang lebih unggul dengan PCE 7,13% dan  $R_{ct}$  3,0  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  dibandingkan dengan elektrolit  $T_2/T^-$  yang hanya menghasilkan PCE 3,97% dengan  $R_{ct}$  7,0  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  [22].

Karbon aktif merupakan jenis karbon yang paling banyak dieksplorasi dan telah banyak digunakan untuk menggantikan peran platina sebagai katalis [36]. Selain itu, karbon aktif dan platina memiliki afinitas elektron dan energi *band gap* yang sama [37]. Karbon aktif memiliki luas permukaan yang besar dengan mempertahankan morfologi *multi edge defect rich* yang membentuk area aktif sebagai penyimpan arus dan tempat terjadinya reaksi elektrokimia [38]. Luas area karbon aktif lebih besar dibandingkan platina dan tipe karbon lainnya [39]. Akan tetapi, dikarenakan banyaknya *defect* dan sifatnya tidak stabil secara kimiawi, menyebabkan injeksi ion triiodida dari elektrolit menuju katode menjadi terhalang [40]. Oleh sebab itu, karbon aktif hanya sesuai untuk

digunakan sebagai *filler* bagi material karbon lainnya untuk membentuk komposit.



Gambar 15. Morfologi *counter electrode* karbon dengan variasi komposisi grafit (G) dan karbon aktif (AC) (a) G4:AC1; (b) G1:AC4, dan variasi komposisi grafit (G) dan karbon *nanopowder* (CN) (c) G4:CN1; (d) G1:CN4 [45]

Grafit merupakan material katalis yang efisien dikarenakan memiliki konduktivitas tinggi, stabil, dan memiliki kemampuan transfer elektron yang cepat [41]. Oleh sebab itu, grafit banyak digunakan sebagai elektroda dalam berbagai aplikasi elektrokimia [42]. Akan tetapi, ukuran partikel grafit yang besar dapat menghambat aktivitas katalis pada *counter electrode*. Hal tersebut dikarenakan grafit dengan ukuran partikel besar memiliki *edge planes* yang sedikit sehingga menyebabkan  $R_{ct}$  meningkat dan reduksi elektrolit terjadi dengan lambat [43].

Penggunaan material karbon sebagai *counter electrode* juga dapat diaplikasikan pada DSSC *monolithic*. Fabrikasi DSSC *monolithic* menggunakan *counter electrode* kombinasi karbon aktif dan grafit, berupa pasta dengan campuran terpeneol, air, dan ethyl seluosa, dilakukan oleh Ito dan Takahashi [44]. DSSC *monolithic* tersebut menghasilkan  $J_{sc}$  6,90  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $V_{oc}$  0,608 V, dan PCE 2,06% [44]. Pada penelitian lainnya, Arif, dkk. [45] dilakukan perbandingan performa DSSC *monolithic* menggunakan *counter electrode* karbon berupa kombinasi karbon aktif (AC)/grafit (G) dan kombinasi karbon *nanopowder* (CN)/ grafit (G) dengan rasio berbeda. Melalui hasil karakterisasi SEM pada Gambar 15, ukuran rata-rata partikel aglomerat G4:AC1, G1:AC4, G4:CN1, G1:CN4 berurut-turut adalah 1,04  $\mu\text{m}$ ; 0,83  $\mu\text{m}$ ; 1,3  $\mu\text{m}$ ; dan 3,32  $\mu\text{m}$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa karbon aktif dan grafit dengan rasio 4:1 merupakan komposisi yang optimal untuk menghasilkan *counter electrode* dengan struktur berpori, partikel aglomerat berukuran mikro, konduktivitas tinggi, dan nilai *sheet resistance* yang rendah [45].

Tabel 1. Variasi parameter fabrikasi DSSC dengan platina sebagai *counter electrode* dan performa DSSC yang dihasilkan [26]

No	DSSC	Counter electrode			Metode deposisi	Substrat	Jenis	Ketebalan	Annealing	Semikonduktor		Metode
		Jenis	Ketebalan	Annealing						Ketebalan	Annealing	
1	Sandwich	Platina	2 µm		Sputtering	FTO 8 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	10 µm	450 °C, 30 menit	10 µm	450 °C, 30 menit	Glass rod sliding
2	Sandwich	Platina	10 µm	385 °C, 10 menit	Spin Coating	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	12 µm	450 °C, 30 menit	12 µm	450 °C, 30 menit	Spin coating
3	Sandwich	Platina	1.2 nm		Sputtering	ITO	TO <sub>2</sub>	12 µm	450 °C, 30 menit	12 µm	450 °C, 30 menit	Spin coating
4	Sandwich	Platina	12 nm		Sputtering	ITO	TO <sub>2</sub>	7 µm	500 °C, 30 menit	7 µm	500 °C, 30 menit	Screen printing
5	Sandwich	PVP-capped platinum		270 °C, 10 menit	Dip coating	ITO 7 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	7 µm	500 °C, 30 menit	7 µm	500 °C, 30 menit	Screen printing
6	Sandwich	Platina		400 °C, 30 menit	Screen printing	ATO 13 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	7 µm	500 °C, 30 menit	7 µm	500 °C, 30 menit	Screen printing
7	Sandwich	Platina			Sputtering	ITO 7 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	7 µm	500 °C, 30 menit	7 µm	500 °C, 30 menit	Screen printing
8	Sandwich	Platinum nanoparticle		450 °C, 15 menit	Sputtering	FTO	TO <sub>2</sub>					
9	Sandwich	Platina	50 nm		Sputtering	FTO	TO <sub>2</sub>					
10	Sandwich	Platina	2 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
11	Sandwich	Platina	10 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
12	Sandwich	Platina	25 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
13	Sandwich	Platina	50 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
14	Sandwich	Platina	100 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
15	Sandwich	Platina	200 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
16	Sandwich	Platina	300 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
17	Sandwich	Platina	415 nm		Sputtering	FTO 10 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	14 µm	450 °C, 30 menit	14 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing
18	Sandwich	Platinum nanoroses (Pt/NRs)			Electrochemical deposition	FTO 8 Ω/sq	TO <sub>2</sub>		550 °C, 30 menit		550 °C, 30 menit	Screen printing
19	Sandwich	Platina	50 nm		Sputtering	FTO 8 Ω/sq	TO <sub>2</sub>		550 °C, 30 menit		550 °C, 30 menit	Screen printing
20	Sandwich	Platina	50 nm		Sputtering	FTO	TO <sub>2</sub>	10.5 µm	450 °C, 30 menit	10.5 µm	450 °C, 30 menit	Screen Printing
21	Sandwich	Platina	50 nm		Sputtering	FTO	TO <sub>2</sub>	10.5 µm	450 °C, 30 menit	10.5 µm	450 °C, 30 menit	Screen Printing
22	Sandwich	Platina	50 nm		Sputtering	FTO	TO <sub>2</sub>	5 µm		5 µm		
23	Monolithic	Platina/karbon	50 µm	380 °C, 20 menit	Doctor blade	FTO 13 Ω/sq	TO <sub>2</sub>		500 °C, 30 menit		500 °C, 30 menit	Spin coating
24	Monolithic	Platina/ATO		450 °C, 40 menit	Screen printing	FTO 7 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	11 µm	450 °C, 60 menit	11 µm	450 °C, 60 menit	Screen printing
25	Monolithic	Platina/karbon		450 °C, 40 menit	Screen printing	FTO 7 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	11 µm	450 °C, 60 menit	11 µm	450 °C, 60 menit	Screen printing
26	Monolithic	Platina/karbon	25 µm	400 °C, 30 menit	Screen printing	FTO	TO <sub>2</sub>	2 µm	500 °C, 30 menit	2 µm	500 °C, 30 menit	Screen printing
27	Monolithic	Platina/ karbon	10 µm	400 °C, 30 menit	Screen printing	FTO	TO <sub>2</sub>	2 µm	500 °C, 30 menit	2 µm	500 °C, 30 menit	Screen printing
28	Monolithic	Platina	10 µm	400 °C, 40 menit	Screen printing	FTO 15 Ω/sq	TO <sub>2</sub>	8 µm	500 °C, 15 menit	8 µm	500 °C, 15 menit	Screen printing

Lanjutan Tabel 1

Elektrodit	Jenis	Konsentrasi	Lama	Metode	Fill Factor	$R_{sc}$	PCE	Ketebalan Surlyn	Kat	$R_s$
I <sub>s</sub> /I	N3	0,3 mM	3 Jam	Perendaman	0,73	< 0,5 $\Omega \cdot cm^2$	10%	20 $\mu m$	Pocrtreatment TiCl <sub>4</sub> 200 mM	
I <sub>s</sub> /I										
I <sub>s</sub> /I	N719	0,3 mM	20 Jam	Perendaman	0,65	0,45 $\Omega \cdot cm^2$	7,3%	60 $\mu m$	di lam nitium oksidaheer	
I <sub>s</sub> /I	N719	0,3 mM	20 Jam	Perendaman	0,64	0,7 $\Omega \cdot cm^2$	6,8%	60 $\mu m$	di lam nitium oksidaheer	
I <sub>s</sub> /I	N719	0,4 mM	12 Jam	Perendaman	0,64	3,1 $\Omega \cdot cm^2$	5,28%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,4 mM	12 Jam	Perendaman	0,54	8 $\Omega \cdot cm^2$	4,09%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,4 mM	12 Jam	Perendaman	0,55	15,2 $\Omega \cdot cm^2$	4,45%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,4 mM	12 Jam	Perendaman	0,67	1,63 $\Omega \cdot cm^2$	6,17%			
I <sub>s</sub> /I					0,72	0,8 $\Omega \cdot cm^2$	6,47%			
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,6	0,8 $\Omega \cdot cm^2$	4,9%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,6	1,2 $\Omega \cdot cm^2$	4,92%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	5,9	2,1 $\Omega \cdot cm^2$	4,99%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	6,2	1,6 $\Omega \cdot cm^2$	5,18%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	6,2	2,1 $\Omega \cdot cm^2$	4,89%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	6,4	1,7 $\Omega \cdot cm^2$	5,08%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	6,3	1,7 $\Omega \cdot cm^2$	5,03%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	6,0	2,1 $\Omega \cdot cm^2$	5,18%	50 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	3 mM	24 Jam	Perendaman	0,53	8,1 $\Omega \cdot cm^2$	6,58%	60 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	3 mM	24 Jam	Perendaman	0,54	10 $\Omega \cdot cm^2$	6,00%	60 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	0,5 mM	24 Jam	Perendaman	0,54	7,7 $\Omega \cdot cm^2$	3,97%	25 $\mu m$		
T <sub>s</sub> /T	N719	0,5 mM	24 Jam	Perendaman	0,66	3,0 $\Omega \cdot cm^2$	7,13%	25 $\mu m$		
Co <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup>	YD2-0-C8 dan Y123			Perendaman	0,74		12,3%			
I <sub>s</sub> /I	ADEKA-1 dan LEG 4			Perendaman	0,75		11,20%			
[Co(polym)] <sup>3+/2+</sup>	ADEKA-1 dan LEG 4			Perendaman	0,77		13,80%			
Polymer Nanocomposite	N719	0,3 mM		Perendaman	0,72		3,65%		Pretreatment TiO <sub>2</sub> , Pocrtreatment TiCl <sub>4</sub> 50 mM	
I <sub>s</sub> /I	N719	1 mM		Perendaman		0,41 $\Omega \cdot cm^2$		Glass fiber 70 $\mu m$		
I <sub>s</sub> /I	N719	1 mM		Perendaman		0,39 $\Omega \cdot cm^2$		Glass fiber 70 $\mu m$		
PSHT	D102	0,5 mM	24 Jam	Perendaman	0,66		3,11%			
Spiro-OM6TAD	D102	0,5 mM	24 Jam	Perendaman	0,63		3,45%			
I <sub>s</sub> /I	Z907	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,23		0,019%	50 $\mu m$	TiCl <sub>4</sub> pocrtreatment 40 mM	

Tabel 2. Variasi parameter fabrikasi DSSC dengan karbon sebagai counter electrode dan performa DSSC yang dihasilkan

No	DSSC	Counter electrode			Semikonduktor			Metode	
		Jenis	Ketebalan	Annealing	Metode deposisi	Substrat	Jenis		Ketebalan
1	Sandwich	Microporous carbon	50 µm	500°C, 30 menit	Doctor blade	FTO 20 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500°C, 30 menit	Screen printing
2	Sandwich	Karbon hitam	50 µm	500°C, 30 menit	Doctor blade	FTO 20 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500°C, 30 menit	Screen printing
3	Sandwich	Karbon aktif		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
4	Sandwich	Karbon hitam		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
5	Sandwich	Karbon konduktif		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
6	Sandwich	Karbon dye		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
7	Sandwich	Karbon/fiber		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
8	Sandwich	Karbon nanotube		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
9	Sandwich	Tinta printer		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
10	Sandwich	Well ordered mesoporous carbon		500°C, 30 menit	Spray deposition	FTO 14 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	8 µm	Doctor blade
11	Sandwich	Nanokarbon	20 µm	250°C, 60 menit	Doctor blade	FTO 10 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500°, 60 menit	Screen printing
12	Sandwich	Mikrokarbon	20 µm	250°C, 60 menit	Doctor blade	FTO 10 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500°, 60 menit	Screen printing
13	Sandwich	Nanokarbon/TiO <sub>2</sub>	11 µm	250°C, 60 menit	Spin coating	FTO 8 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>		
14	Sandwich	Graphite sheet	0.2 mm			FTO	TiO <sub>2</sub>	10,5 µm	Screen printing
15	Sandwich	Graphite sheet	0.2 mm			FTO	TiO <sub>2</sub>	10,5 µm	Screen printing
16	Sandwich	Karbon aktif	153 µm	180°C, 60 menit	Doctor blade	FTO	TiO <sub>2</sub>	450 °C, 10 menit	Doctor blade
17	Monolithic	Grafit/ carbon black	60 µm	450 °C, 10 menit	Doctor blade	FTO 10 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	450 °C, 60 menit	Doctor blade
18	Monolithic	Grafit/ carbon black	50 µm	380 °C, 20 menit	Doctor blade	FTO 13 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 30 menit	Spin coating
19	Monolithic	Grafit/ carbon black	30 µm	400 °C, 30 menit	Screen printing	FTO	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 30 menit	Screen printing
20	Monolithic	Grafit/ carbon black/ graphene	30 µm	400 °C, 30 menit	Screen printing	FTO	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 30 menit	Screen printing
21	Monolithic	Carbon black/ grafit	10 µm	400C, 40 menit	Screen printing	FTO 15 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 15 menit	Screen printing
22	Monolithic	Karbon aktif grafit	13 - 14 µm	400°C, 30 menit	Screen printing	FTO	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 120 menit	Screen printing
23	Monolithic	Karbon aktif grafit (1:4)		400°C, 45 menit	Screen printing	FTO 15 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 60 menit	Screen printing
24	Monolithic	Karbon aktif grafit (4:1)		400°C, 45 menit	Screen printing	FTO 15 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 60 menit	Screen printing
25	Monolithic	nanopowder / grafit (1:4)		400°C, 45 menit	Screen printing	FTO 15 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 60 menit	Screen printing
26	Monolithic	nanopowder / grafit (4:1)		400°C, 45 menit	Screen printing	FTO 15 Ω/sq	TiO <sub>2</sub>	500 °C, 60 menit	Screen printing

Lanjutan Tabel 2

No	Elektrolit	Dyes				Metode	Fill Factor	R <sub>ct</sub>	PCE	Ketebalan Surfyn	Ket	Referensi
		Jenis	Konsentrasi	Lama								
1	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,62		7,36%		Pretreatment dan posttreatment TiCl <sub>4</sub> 50 mM	[31]	
2	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,52		4,81%		Pretreatment dan posttreatment TiCl <sub>4</sub> 50 mM	[31]	
3	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,62	2,29 Ω cm <sup>2</sup>	6,6%			[32]	
4	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,63	3,42 Ω cm <sup>2</sup>	6,3%			[32]	
5	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,66	2,89 Ω cm <sup>2</sup>	6,7%			[32]	
6	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,69	1,36 Ω cm <sup>2</sup>	7,5%			[32]	
7	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,62	1,86 Ω cm <sup>2</sup>	6,7%			[32]	
8	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,7	1,57 Ω cm <sup>2</sup>	7,00%			[32]	
9	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,43	18,5 Ω cm <sup>2</sup>	4,3%			[32]	
10	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	12 Jam	Perendaman	0,75	1,26 Ω cm <sup>2</sup>	7,5%			[32]	
11	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,3 mM	24 Jam	Perendaman	0,62	0,74 Ω / cm <sup>2</sup>	6,73%			[33]	
12	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,3 mM	24 Jam	Perendaman	0,19		1,87%			[33]	
13	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Z907			Perendaman	0,57		5,5%			[34]	
14	T <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	24 Jam	Perendaman	0,57	1,1 Ω cm <sup>2</sup>	4,79%	25 μm		[22]	
15	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N719	0,5 mM	24 Jam	Perendaman	0,59	10,2 Ω cm <sup>2</sup>	2,33%	25 μm		[22]	
16	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	N3	0,5 mM	Overnight	Perendaman	0,61		3,89%			[35]	
17	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	cis-(NCS) <sub>2</sub> bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-ruthenium(II)			Perendaman	0,71		6,67%		Menggunakan TiO <sub>2</sub> rutile sebagai spacer layer	[29]	
18	Polymer nanocomposite	N719	0,3 mM		Perendaman	0,72		3,65%		Pretreatment TiO <sub>2</sub> , Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 50 mM	[24]	
19	Polymer gel	N719	0,3 mM	24 Jam	Perendaman	0,63	9,48 Ω cm <sup>2</sup>	5,09%		Pretreatment TiO <sub>2</sub>	[26]	
20	Polymer gel	N719	0,3 mM	24 Jam	Perendaman	0,71	6,93 Ω cm <sup>2</sup>	6,27%		Pretreatment TiO <sub>3</sub>	[26]	
21	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Z907	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,29		0,011%		posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[27]	
22	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Z907	0,3 mM	12 Jam	Perendaman	0,49	10,5 Ω cm <sup>2</sup>	2,06%	150 μm		[44]	
23	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Z907	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,25		0,99%	50 μm	posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[45]	
24	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Z907	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,25		1,52%	50 μm	posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[45]	
25	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Z907	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,29		0,12%	50 μm	posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[45]	
26	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Z907	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,27		0,07%	50 μm	posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[45]	

Tabel 3. Variasi parameter fabrikasi DSSC dengan PEDOT sebagai counter electrode dan performa DSSC yang dihasilkan

No	DSSC	Counter electrode			Metode deposisi	Substrat	Jenis	Ketebalan	Semikonduktor	
		Jenis	Ketebalan	Annealing					Ketebalan	Annealing
1	Sandwich	PEDOT	270 nm	Electrodeposition	FTO	TiO <sub>2</sub>		500 °C, 60 menit	screen printing	
2	Sandwich	PEDOT		Electropolymerization	FTO	TiO <sub>2</sub> (transparan)	8 µm		screen printing	
3	Sandwich	PEDOT		Electropolymerization	FTO	TiO <sub>2</sub> (transparan)	8 µm		screen printing	
4	Sandwich	PEDOT		Electropolymerization	FTO	TiO <sub>2</sub>	8 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing	
5	Sandwich	PEDOT		Electropolymerization	FTO	TiO <sub>2</sub>	8 µm	450 °C, 30 menit	Screen printing	
6	Sandwich	PEDOT:PSS	80 °C, 30 menit	Dip coating	FTO 20 - 25 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	20 µm	500 °C, 30 menit	Glass rod	
7	Sandwich	DMSO-PEDOT:PSS	80 °C, 30 menit	Dip coating	FTO 20 - 25 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	21 µm	500 °C, 30 menit	Glass rod	
8	Sandwich	PEDOT:PSS (C 0.1 wt%)	80 °C, 30 menit	Dip coating	FTO 20 - 25 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	22 µm	500 °C, 30 menit	Glass rod	
9	Sandwich	PEDOT:PSS (C 0.02 wt%)	80 °C, 30 menit	Dip coating	FTO 20 - 25 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	23 µm	500 °C, 30 menit	Glass rod	
10	Sandwich	DMSO-PEDOT:PSS (C 0.1 wt%)	80 °C, 30 menit	Dip coating	FTO 20 - 25 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	24 µm	500 °C, 30 menit	Glass rod	
11	Sandwich	DMSO-PEDOT:PSS (C 0.02 wt%)	80 °C, 30 menit	Dip coating	FTO 20 - 25 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	25 µm	500 °C, 30 menit	Glass rod	
12	Sandwich	PEDOT:PSS	10 - 20 nm	Spin coating	FTO	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit	doctor blade	
13	Sandwich	SiNF <sub>8</sub> / PEDOT:PSS	1 - 2 µm	Spin coating	FTO	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit	Doctor blade	
14	Sandwich	PEDOT:PSS	75 °C, 1.5 menit	Spin coating	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	400 nm	450 °C, 30 menit	doctor blade	
15	Sandwich	PEDOT:PSS	45 °C, 720 menit	Spin coating	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit		
16	Sandwich	PEDOT:PSS	45 °C, 720 menit	Spin coating	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit		
17	Sandwich	PEDOT:PSS	45 °C, 720 menit	Spin coating	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit		
18	Sandwich	PEDOT:PSS	45 °C, 720 menit	Spin coating	FTO 8 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit		
19	Sandwich	MWCNT/PEDOT:PSS	100 °C, 120 menit	Spin coating	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		500 °C, 30 menit	Screen printing	
20	Sandwich	PEDOT:PSS		Electropolymerization	FTO 8 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	10 µm	450 °C, 30 menit	Doctor blade	
21	Sandwich	PEDOT:PSS/PPy		Electropolymerization	FTO 8 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>	10 µm	450 °C, 30 menit	Doctor blade	
22	monolithic	PEDOT/ Grafit /Carbon Black	18 µm	Electrodeposition	FTO 10 Ω/ sq	TiO <sub>3</sub>			Spray pyrolysis	
23	Monolithic	PEDOT	120 nm	Spin coating	FTO	TiO <sub>2</sub>		550 °C, 30 menit	screen printing	
24	Monolithic	PEDOT:PSS	6,92 µm	screen printing	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit	Screen printing	
25	Monolithic	PEDOT:PSS	8,83 µm	screen printing	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit	Screen printing	
26	Monolithic	PEDOT:PSS	10,08 µm	screen printing	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit	Screen printing	
27	Monolithic	PEDOT:PSS	12,75 µm	screen printing	FTO 15 Ω/ sq	TiO <sub>2</sub>		450 °C, 30 menit	Screen printing	



Lanjutan Tabel 3

No	Elektrolit	Dyes Jenis	Konsentrasi	Lama	Metode	Fill Factor	Ret	PCE	Ketebalan Surlyn	Keterangan	Referensi
1	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	LEG4	0,2 mM	16 Jam	Perendaman	0,69	0,2 $\Omega$ cm <sup>2</sup>	6,20%	30 $\mu\text{m}$	Pretreatment dan Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[47]
2	Co(phen) <sub>3</sub>	Y123				0,7	7,5 $\Omega$ cm <sup>2</sup>	9,30%		Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 25 mM	[48]
3	Co(bpy) <sub>3</sub>	Y123				0,74	<0,03 $\Omega$ cm <sup>2</sup>	10,30%		Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 25 mM	[48]
4	T <sub>2</sub> T	Z907 / DMF	7 mM	10 menit	drop casting	0,7	7,8 $\Omega$ cm <sup>2</sup>	6,90%	25 $\mu\text{m}$	Pretreatment dan Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[49]
5	T <sub>2</sub> T	Z907 / DMF	7 mM	10 Menit	drop casting	0,65	15,2 $\Omega$ cm <sup>2</sup>	5,90%	25 $\mu\text{m}$	Pretreatment dan Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[49]
6	I <sub>3</sub> /I	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,24	21,2 $\Omega$	1,90%		Menggunakan cell holder pengganti Surlyn	[53]
7	I <sub>3</sub> /I	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,3	19,4 $\Omega$	2,41%		Menggunakan cell holder pengganti Surlyn	[53]
8	I <sub>3</sub> /I	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,54	7,8 $\Omega$	4,17%		Menggunakan cell holder pengganti Surlyn	[53]
9	I <sub>3</sub> /I	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,57	18,9 $\Omega$	3,21%		Menggunakan cell holder pengganti Surlyn	[53]
10	I <sub>3</sub> /I	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,53	7,2 $\Omega$	5,81%		Menggunakan cell holder pengganti Surlyn	[53]
11	I <sub>3</sub> /I	N3	0,3 mM	Overnight	Perendaman	0,56	13,6 $\Omega$	3,64%		Menggunakan cell holder pengganti Surlyn	[53]
12	I <sub>3</sub> /I	N719	0,3 mM	24 Jam	Perendaman	0,25	4,27 $\Omega$	2,90%	60 $\mu\text{m}$		[54]
13	I <sub>3</sub> /I	N719	0,3 mM	24 Jam	Perendaman	0,51	1,98 $\Omega$	5,70%	60 $\mu\text{m}$		[54]
14	I <sub>3</sub> /I	N719		24 Jam	Perendaman	0,23	7,2 $\Omega$	1,80%			[55]
15	PEO	N3		18 Jam	Perendaman	0,49	59,83 $\Omega$	4,08%			[56]
16	PEG	N3		18 Jam	Perendaman	0,49	66,12 $\Omega$	3,87%			[56]
17	PMMA	N3		18 Jam	Perendaman	0,24	672,76 $\Omega$	0,49%			[56]
18	PVAc	N3		18 Jam	Perendaman	0,2	1412 $\Omega$	0,20%			[56]
19	I <sub>3</sub> /I	N719	0,3 mM	24 Jam	Perendaman	0,56		5,60%	60 $\mu\text{m}$	Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 50 mM	[57]
20	I <sub>3</sub> /I	N719	0,3 mM	12 Jam	Perendaman	0,69	22,32 $\Omega$	6,31%		Menggunakan cyanoacrylate adhesive sebagai sealant	[58]
21	I <sub>3</sub> /I	N719	0,3 mM	12 Jam	Perendaman	0,65	4,3 $\Omega$	7,60%		Menggunakan cyanoacrylate adhesive sebagai sealant	[58]
22	I <sub>3</sub> /I	N719		48 Jam	Perendaman	0,67		5,20%	60 $\mu\text{m}$		[59]
23	I <sub>3</sub> /I	N719	50 mM		Perendaman			7,73%		Menggunakan PE sebagai lapisan spacer	[60]
24	I <sub>3</sub> /I	N719	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,23		0,76%	50 $\mu\text{m}$	Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[61]
25	I <sub>3</sub> /I	N719	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,24		0,98%	50 $\mu\text{m}$	Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[61]
26	I <sub>3</sub> /I	N719	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,27		1,49%	50 $\mu\text{m}$	Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[61]
27	I <sub>3</sub> /I	N719	20 mg/L	24 Jam	Perendaman	0,22		0,93%	50 $\mu\text{m}$	Posttreatment TiCl <sub>4</sub> 40 mM	[61]

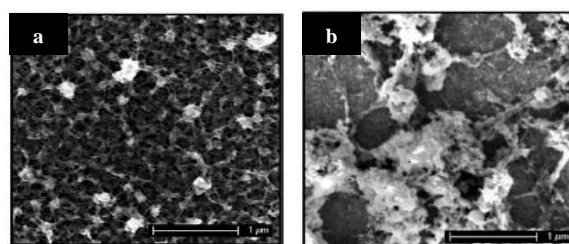
#### 4. PEDOT : PSS

*Polythiophene poly(3,4-ethylenedioxythiophene)* (PEDOT) merupakan polimer turunan yang ditemukan pada tahun 1980 oleh Bayer Lab [6]. PEDOT merupakan jenis polimer yang memiliki sifat stabil, *band gap* kecil, dan konduktivitas elektronik yang tinggi [6]. PEDOT memiliki karakteristik yang berpotensi menghasilkan PCE yang lebih tinggi dibandingkan platina. PEDOT pertama kali diaplikasikan oleh Saito, dkk. [46] sebagai *hole transport layer* pada DSSC. Tabel 3 menunjukkan beberapa contoh aplikasi PEDOT: PSS sebagai *counter electrode* DSSC yang terdapat pada literatur.

Burchaka, dkk. [49] melakukan penelitian yang berfokus membandingkan DSSC dengan *counter electrode* platina, kobalt sulfida (CoS), dan PEDOT. Elektrolit  $T_2/T^-$  digunakan sebagai alternatif elektrolit konvensional  $I_3^-/I^-$  dikarenakan warnanya yang transparan dan tidak korosif. Komposisi elektrolit yang digunakan terdiri atas 0,4 M  $T_2$  dan 0,4 M  $T^-$  (*tetraethylammonium salt*) dalam pelarut 3-*methoxypropionitrile* (MPN). Karakterisasi SEM pada Gambar 16(a), menunjukkan bahwa PEDOT yang dideposisi melalui elektropolimerisasi di atas substrat FTO memiliki struktur *nanoporous* dengan luas permukaan yang tinggi dan terlapisi secara merata pada permukaan FTO. Sebaliknya, PEDOT yang dideposisi di atas substrat ITO/PET yang ditunjukkan pada Gambar 16(b), tidak terdistribusi secara homogen dan permukaan ITO/PET tidak seluruhnya terlapisi oleh PEDOT. Distribusi PEDOT yang tidak homogen tersebut dapat disebabkan oleh buruknya kualitas PET, sehingga saat proses fabrikasi berlangsung, terjadi *crack* akibat *bending* karena sifat substrat yang fleksibel. Performa tertinggi diperoleh DSSC menggunakan *counter electrode* PEDOT/FTO/kaca dengan PCE 6,9% dan  $R_{ct}$  7,8  $\Omega \cdot cm^2$ . Sedangkan DSSC dengan PEDOT/ITO/PET hanya menghasilkan PCE 5,9% dan  $R_{ct}$  15,2  $\Omega \cdot cm^2$ . Dibandingkan dengan PEDOT, DSSC yang menggunakan *counter electrode* platina dan CoS memiliki performa yang lebih rendah dengan dengan PCE dan  $R_{ct}$  platina sebesar 5,6% dan 30,5  $\Omega \cdot cm^2$ , serta PCE dan  $R_{ct}$  CoS sebesar 4,6% dan 33,8  $\Omega \cdot cm^2$ . Performa DSSC dengan *counter electrode* PEDOT/FTO/kaca dapat ditingkatkan hingga PCE 7,9% dengan mengurangi viskositas elektrolit, yaitu dengan komposisi 0,3 M  $T_2$  dan 0,9 M  $T^-$  di dalam campuran asetonitril/ etilena karbonat (6:4 rasio volume). Meskipun memiliki performa yang baik, DSSC dengan *counter*

*electrode* PEDOT dan elektrolit  $T_2/T^-$  cenderung tidak stabil, dikarenakan performanya yang dapat berkurang hingga 20% dalam waktu 1 minggu pada temperatur 60 °C [49].

PEDOT memiliki sifat tidak larut terhadap air maupun pelarut organik lainnya, sehingga mempersulit proses sintesis PEDOT. Oleh sebab itu, diperlukan tambahan doping *poly(styrene sulfonate)* (PSS) [50]. Penambahan PSS mempermudah dispersi PEDOT dalam *aqueous medium* sehingga dihasilkan PEDOT: PSS kompleks berwarna biru tua yang stabil dan mudah diproses [51]. Sifat PEDOT: PSS yang dapat larut dengan air dan mudah diproduksi, menjadikan PEDOT: PSS banyak digunakan dalam dunia perindustrian [6].

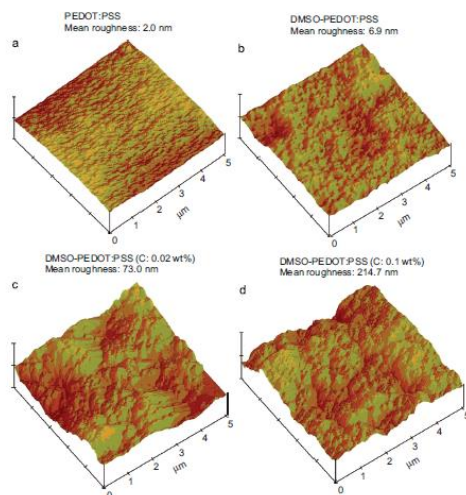


Gambar 16. Hasil karakterisasi SEM morfologi permukaan (a) PEDOT di atas kaca FTO dan (b) PEDOT di atas ITO/PET [49]

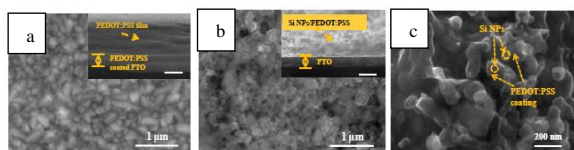
PEDOT: PSS memiliki bentuk fisik transparan dengan stabilitas kimia dan elektrokimia yang baik serta mudah diaplikasikan dengan berbagai metode *wet chemistry* seperti *spin coating* atau *doctor blade*. Akan tetapi, PEDOT: PSS memiliki konduktivitas yang rendah [51]. Umumnya PEDOT: PSS hanya memiliki konduktivitas kurang dari 1 S/cm, yaitu 10-100 kali lebih rendah dibandingkan polimer konduktif lainnya [52]. Hal tersebut dapat berdampak buruk terhadap kualitas DSSC yang menggunakan PEDOT: PSS sebagai *counter electrode*.

Chen, dkk. [53] melakukan penelitian untuk meningkatkan konduktivitas PEDOT:PSS yang awalnya sebesar  $2 \pm 0,05$  S/cm menjadi  $85 \pm 15$  S/cm;  $45 \pm 10$  S/cm;  $36 \pm 7$  S/cm setelah masing-masing diberi tambahan pelarut berupa *dimethyl sulfoxide* (DMSO), *N-dimethyl formamide* (DMF), dan *dichloromethane* (DMC). Konduktivitas tertinggi diperoleh oleh PEDOT: PSS dengan pelarut DMSO. Selanjutnya diberikan tambahan karbon hitam (0,02; 0,1; 0,5; 1,0 dan 2,0 % berat) terhadap campuran PEDOT: PSS, sehingga konduktivitas PEDOT: PSS semakin meningkat berturut-turut menjadi  $95 \pm 9$  S/cm;  $105 \pm 1$  S/cm;  $185 \pm 15$  S/cm; 280 S/cm; dan  $350 \pm 15$  S/cm. Melalui karakterisasi AFM (*atomic force microscopy*) yang ditunjukkan pada

Gambar 17 diperoleh bahwa dengan adanya penambahan pelarut DMSO dan karbon, dapat meningkatkan kekasaran permukaan PEDOT:PSS sehingga meningkatkan aktivitas katalis *counter electrode*. DSSC dengan *counter electrode* DMSO-PEDOT:PSS-karbon hitam 0,1 %berat dapat menghasilkan PCE sebesar 5,88% yang 1,03 kali lebih tinggi dibandingkan PCE DSSC dengan *counter electrode* platina [53].



Gambar 17. Hasil karakterisasi AFM lapisan (a) PEDOT:PSS, (b) DMSO-PEDOT:PSS, (c) DMSO-PEDOT:PSS (C: 0,02 %berat), (d) DMSO-PEDOT:PSS (C: 0,1 %berat) [53]

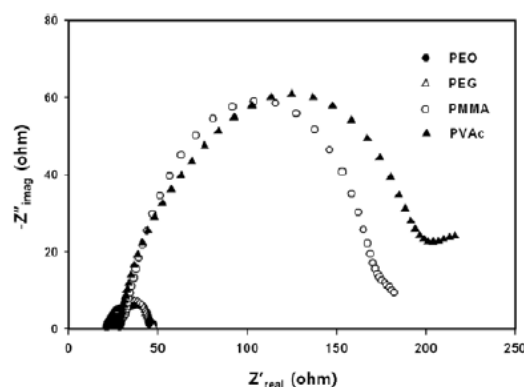


Gambar 18. Hasil karakterisasi SEM morfologi (a) PEDOT:PSS, (b) Si NPs/ PEDOT:PSS, (c) perbesaran tinggi Si NPs/ PEDOT:PSS. Inset (a) (b) menunjukkan penampang melintang lapisan [54]

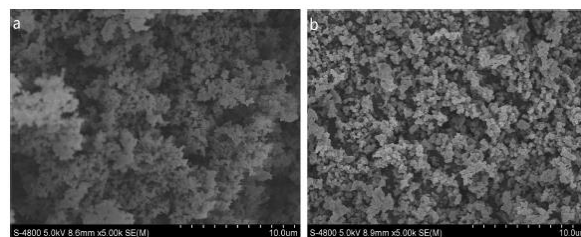
Song, dkk. [54] melakukan fabrikasi DSSC menggunakan *counter electrode* berbasis nanokomposit organik/ anorganik yang tersusun dari campuran bubuk *silicon nanoparticle* (Si NPs) dan larutan *aqueous* PEDOT: PSS. DSSC dengan *counter electrode* Si NPs mampu menghasilkan PCE sebesar 5,7%. Nilai yang diperoleh tersebut lebih tinggi dibandingkan PCE PEDOT: PSS murni yang hanya sebesar 2,9%. Nilai PCE DSSC nanokomposit hampir mendekati nilai PCE DSSC yang menggunakan *counter electrode* platina, yaitu sebesar 6,6%. Adanya tambahan Si NPs menyebabkan struktur permukaan PEDOT: PSS yang pada awalnya kasar dan rapat dengan ketebalan yang hanya sekitar 10 nm (Gambar 18 (a)) menjadi lebih kasar, berpori, ketebalan meningkat menjadi 1-2  $\mu\text{m}$ , dan luas permukaan lebih besar (Gambar 18(b) dan 18(c)). Penambahan Si NPs pada

PEDOT: PSS juga menyebabkan impedansi *counter electrode* menjadi lebih kecil, menandakan aktivitas elektrokatalitik yang lebih baik dibandingkan *counter electrode* PEDOT: PSS murni [54].

Fabrikasi DSSC menggunakan PEDOT: PSS sebagai *counter electrode* dan menggunakan elektrolit berbahan dasar polimer dilakukan oleh Kim, dkk. [56]. Elektrolit *polyethylene oxide* (PEO), *polyethylene glycol* (PEG), *polymethylmethacrylate* (PMMA), dan *polyvinyl acetate* (PVAc) digunakan pada DSSC dan menghasilkan PCE secara berturut-turut 4,08%; 3,87%; 0,49%; dan 0,20%. Karakterisasi EIS melalui Nyquist plot pada Gambar 19 mengindikasikan DSSC dengan elektrolit PEO dan PEG memiliki kontak yang baik dengan *counter electrode* PEDOT: PSS sehingga mengurangi  $R_{ct}$  dan meningkatkan  $J_{sc}$  dan PCE pada divais DSSC [56].



Gambar 19. Nyquist plot hasil pengukuran impedansi DSSC menggunakan *counter electrode* PEDOT:PSS dan elektrolit polimer [56]



Gambar 20. Hasil karakterisasi SEM permukaan *counter electrode* (a) polypyrrole dan (b) PEDOT:PSS/PPy [58]

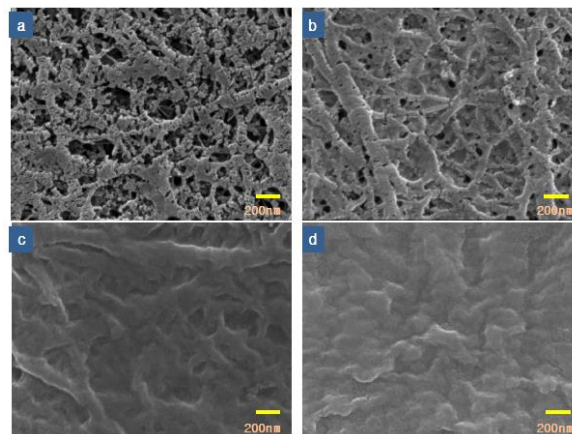
Yue, dkk. [58] melakukan fabrikasi DSSC menggunakan komposit PEDOT: PSS dan polypyrrole (PPy) sebagai *counter electrode*. Melalui karakterisasi SEM, PEDOT/PSS/PPy memiliki permukaan yang lebih halus dibandingkan lapisan polypyrrole murni (Gambar 20(a) dan 20(b)). Lapisan PEDOT:PSS/PPy beradhesi dengan baik terhadap kaca FTO.

Partikel PEDOT: PSS terdispersi secara homogen dengan monomer PPy sehingga membentuk lapisan berpori yang tersebar merata di seluruh permukaan dan memiliki luas permukaan yang besar. *Counter electrode* PEDOT: PSS/PPy memiliki *sheet resistance* rendah dengan konduktivitas yang tinggi, sehingga aktivitas katalis antar *counter electrode* dengan elektrolit  $I_3^-/I^-$  dapat berlangsung dengan baik. DSSC dengan *counter electrode* PEDOT: PSS/PPy mampu menghasilkan PCE sebesar 7,6%, yaitu 0,98 kali dari PCE DSSC platina. Sedangkan DSSC yang menggunakan *counter electrode* hanya PEDOT: PSS atau hanya PPy menghasilkan PCE yang lebih kecil yaitu masing-masing 6,31% dan 5,23% [58].

Polimer konduktif PEDOT juga digunakan sebagai *counter electrode* pada DSSC *monolithic*. Thompson, dkk. [59] melakukan elektrodeposisi PEDOT pada *counter electrode* karbon (grafit dan karbon hitam 3:1) yang diaplikasikan pada DSSC *monolithic*. Adanya komposit polimer dengan karbon pada *counter electrode* mampu mengurangi resistivitas elektrik, sehingga meningkatkan *fill factor* dan PCE berturut-turut hingga 0,67 dan 5,2% [59].

DSSC *monolithic* umumnya memiliki PCE lebih rendah dibandingkan DSSC *sandwich*, dikarenakan adanya impedansi antar material *counter electrode* dan *spacer layer*. Kwon, dkk. [60] berhasil memfabrikasi DSSC *monolithic* dengan PCE tertinggi sebesar 7,73% menggunakan gabungan material polimer dengan konduktivitas tinggi (PEDOT) sebagai *counter electrode* dan polimer makro-pori sebagai *spacer layer* (m-PE). Gambar 21(a) menunjukkan morfologi *spacer* m-PE sebelum dilapisi oleh *counter electrode* PEDOT. PEDOT memiliki kontak yang baik dengan permukaan m-PE. Saat lapisan PEDOT semakin bertambah di atas *spacer* m-PE, pori pada m-PE semakin terisi oleh PEDOT (sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 21(b), (c) dan (d)) [60].

Putra, dkk. [61] melakukan penelitian dengan memvariasikan temperatur *annealing* dan ketebalan *counter electrode* PEDOT: PSS pada DSSC *monolithic*. Dalam penelitiannya, diperoleh performa terbaik DSSC diperoleh pada temperatur *annealing* PEDOT: PSS 120 °C dan ketebalan lapisan *counter electrode* 10,08  $\mu\text{m}$ . Meningkatnya temperatur *annealing* PEDOT: PSS menyebabkan semakin berkurangnya kekasaran lapisan, sehingga mengurangi luas permukaan *counter electrode*. Semakin meningkat ketebalan lapisan PEDOT: PSS menyebabkan *sheet resistance* berkurang, namun kekasaran lapisan juga berkurang [61].



Gambar 21. Morfologi lapisan *spacer layer* m-PE yang (a) tidak dilapisi PEDOT, dan dilapisi oleh PEDOT sebanyak (b) satu kali, (c) dua kali, (d) tiga kali [60]

## 5. KESIMPULAN

DSSC memiliki potensi yang sangat baik untuk menggantikan sel surya konvensional berbahan silikon. Efisiensi yang dihasilkan oleh DSSC saat ini pun sudah mendekati level efisiensi yang diperlukan untuk beralih dari skala lab menuju skala industri. Salah satu kendala komersialisasi yang dihadapi oleh DSSC terdapat pada faktor performa dan pertimbangan harga. *Counter electrode* merupakan salah satu komponen penting yang mempengaruhi kedua faktor tersebut. *Counter electrode* berfungsi sebagai katalis untuk mempercepat reduksi elektrolit dalam proses regenerasi elektron. Platina memiliki konduktivitas, aktivitas katalis dan stabilitas yang tinggi. Oleh karena itu, platina disebut sebagai *counter electrode* ideal untuk DSSC. Dengan melakukan modifikasi terhadap struktur morfologi platina serta mengubah *dye* yang digunakan, DSSC yang diperoleh mampu menghasilkan efisiensi mencapai 13%. Akan tetapi, platina memiliki harga yang mahal dan persediaan yang terbatas sehingga sulit diaplikasikan secara komersial. Selain itu, platina juga tidak mampu menghasilkan performa yang baik saat digunakan pada DSSC *monolithic*. Material lain seperti karbon dan PEDOT:PSS merupakan material alternatif yang memenuhi kriteria *counter electrode* DSSC. Berbagai usaha sampai saat ini tetap dilakukan untuk meningkatkan konduktivitas, porositas, dan luas permukaan *counter electrode* karbon dan PEDOT:PSS sehingga mampu menghasilkan DSSC dengan performa yang mendekati, bahkan melebihi performa DSSC menggunakan *counter electrode* platina. Dengan beberapa modifikasi, penggunaan karbon dan PEDOT:PSS sebagai *counter electrode* juga terbukti mampu

menghasilkan DSSC dengan performa yang lebih baik dibandingkan platina pada DSSC *monolithic*. Hal ini menunjukkan bahwa konfigurasi DSSC berpengaruh terhadap pemilihan jenis material *counter electrode* yang ideal.

Selain pertimbangan jenis material, sifat katalitik, ketersediaan, dan harga, perlu juga dilakukan penelitian mengenai kesesuaian material *counter electrode* terhadap komponen DSSC yang lain seperti fotoanoda, *dye* dan elektrolit. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa efisiensi yang dihasilkan oleh salah satu jenis material *counter electrode* dengan kombinasi komponen DSSC tertentu belum tentu menghasilkan performa DSSC yang sama jika salah satu atau beberapa komponennya diubah. Oleh sebab itu, berbagai upaya penelitian masih perlu terus dilakukan untuk memperoleh pemahaman mengenai korelasi antara karakteristik fisik, kimia, dan elektrokimia dari material *counter electrode* agar menghasilkan DSSC berperforma tinggi. Penelitian yang dilakukan untuk memodifikasi material *counter electrode* berbahan non-logam atau bahkan mencari material *counter electrode* baru dengan harga terjangkau, memiliki sifat katalitik yang baik dan konduktivitas yang tinggi juga menjadi tantangan di masa yang akan datang.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada kelompok penelitian Material dan Divais Sel Surya di Pusat Penelitian Elektronika dan Telekomunikasi – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (P2ET-LIPI) serta anggaran kegiatan DIPA LIPI 2019, dan Universitas Surya atas dukungan yang diberikan selama penulisan studi literatur dan kegiatan penelitian dilakukan.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. O'Regan dan M. Grätzel, "A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [2] D. Wei, "Review: Dye-sensitized solar cells," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, issue 3, pp. 1103-1113, 2010.
- [3] M. Chen dan L. L. Shao, "Review on the recent progress of carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 629-645, 2016.
- [4] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. I. Fujisawa, dan M. Hanaya. "Highly efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes," *Chem. Com.*, pp. 1-4, 2015.
- [5] N. Papageorgiou dan M. Grätzel, "An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 248, issues 13-14, pp. 1421-1446, 2004.
- [6] J. H. Wu, Z. Lan, J. M. Lin, M. L. Huang, Y. F. Huang, L. Q. Fan, G. G. Luo, Y. Lin, Y. M. Xie, dan Y. L. Wei, "Counter electrodes in dye-sensitized solar cells," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, pp. 5975-6023, 2017.
- [7] S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, T. A. Arun, S. V. Nair, dan A. S. Nair, "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A.*, vol. 2, pp. 4474-4490, 2014.
- [8] L. Giribabu, R. K. Kanaparthi, dan V. Velkannan, "Molecular engineering of sensitizers for dye-sensitized solar cell applications," *Chem. Rec.*, vol. 12, issue 3, pp. 306-328, 2012.
- [9] N. M. Nursam, P. N. Anggraini, Shobih, dan J. Hidayat, "Low-cost monolithic dye-sensitized solar cells fabricated on single conductive substrate," *Internasional Conference on Radar, Antenna, Microwave, Electronics, and Telecommunications*, pp. 164-168, 2017.
- [10] J. Gong, J. Liang, dan K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells: Fundamental concepts and novel material," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 16, pp. 5848-5860, 2012.
- [11] A. Andualem dan S. Demis, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSC)," *Edelweis Applied Science and technology*, issue 2, pp. 145-150, 2018.
- [12] M. X. Wu dan T. L. Ma, "Recent progress of counter electrode catalysts in dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem.*, vol. 118, issue 30, pp. 16727-16742, 2014.
- [13] Y. J. Zhu, H. Y. Gue, H. K. Zheng, Y. N. Lin, C. J. Gao, Q. J. Han, dan M. X. Wu, "Choose a reasonable counter electrode catalyst toward a fixed redox couple in dye sensitized solar cells," *Nano Energy*, vol. 21, pp. 1-18, 2016.
- [14] Y. L. Lee, C. L. Chen, L. W. Chong, C. H. Chen, Y. F. Liu, dan C. F. Chi, "A platinum counter electrode with high electrochemical activity and high transparency for dye-sensitized solar cells," *Electrochem. Commun.*, vol. 12, pp. 1662-1665, 2010.
- [15] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, H. Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, dan M. Grätzel, "Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizer (Z=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on

- nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes,” *J. AM. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 6382-6390, 1993.
- [16] N. Papageorgiou dan M. Grätzel, “An iodine/ triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, issue 3, pp. 876-884, 1997.
- [17] Y. L. Lee, C. L. Chen, L. W. Chong, C. H. Chen, Y. F. Liu, dan C. F. Chi, “A platinum counter electrode with high electrochemical activity and high transparency for dye-sensitized solar cells,” *Electrochem. Commun.*, vol. 12, pp. 1662-1665, 2010.
- [18] J. L. Lan, T. C. Wei, S. P. Wa, dan G. Z. Cao, “Effects of iodine content in the electrolyte on the charge transfer and power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells under low light intensities,” *J. Phys. Chem.*, vol. 116, issue 49, pp. 25727-25733, 2012.
- [19] A. Iefanova, U. Gautam, P. Pudiel, D. Davoux, J. Nepal, V. Mallam, Q. Qiao, Louge, dan M. F. Baroughi, “Low cost platinum counter electrode for dye-sensitized solar cells,” *IEEE 39 Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2013. Doi: 10.1109/PVSC.2013.6745034.
- [20] X. M. Fang, T. L. Ma, G. Q. Guan, M. Akiyama, T. Kida, dan E. Abe, “Effect of the thickness of the PT film coated on counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 570, pp. 257-263, 2014.
- [21] I. C. Chen, Y. H. Wei, M. C. Tsai, F. G. Tseng, S. Y. Wei, H. C. Wu, dan C. K. Hsieh, “Performance of dye-sensitized solar cells based on platinum nanoroses counter electrode,” *Surf. Coat. Tech.*, vol. 320, pp. 409-413, 2017.
- [22] M. X. Wu, X. Lin, T. H. Wang, J. S. Qiu, dan T. L. Ma, “Low cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds electrodes,” *Energ. Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 2308-2315, 2011.
- [23] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Y. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, dan M. Grätzel, “Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency,” *Science*, vol. 334, issue 6056, pp. 629-634, 2011.
- [24] H. Han, u. Bach, Y. Cheng, R. A. Caruso, dan C. Macrae, “Design for monolithic all solid state dye-sensitized solar cells with a platinized carbon counter electrode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, pp. 103102, 2009.
- [25] K. Skupien, P. Putyra, J. Walter, R. H. Kozłowski, G. Khelashvili, A. Hinch, dan U. Würfel, “Catalytic materials manufactured by the polyol process for monolithic dye sensitized solar cells,” *Progress in Photovoltaic: Research and Applications*, vol. 17, issue 1, pp. 67-73. 2009.
- [26] Y. G. Rong, Z. L. Ku, M. Xu, G. H. Liu, H. Wang, dan H. W. Han, “Monolithic all solid state dye-sensitized solar cells,” *Fron. Optoelectron.*, vol. 6, issue 4, pp. 357-372. 2013.
- [27] N. M. Nursam, A. Istiqomah, J. Hidayat, P. Anggraini, dan Shobih, “Analysis of catalytic material effect on the photovoltaic properties of monolithic dye-sensitized solar cells,” *Jurnal Elektronika dan telekomunikasi*, vol. 17, issue 2, pp. 30-35. 2017.
- [28] E. Olsen, G. Hagen, dan S. E. Lindquist, “Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I<sub>2</sub>,” *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 63, pp. 367-373. 2000.
- [29] A. Kay dan M. Grätzel, “Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder,” *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 114, pp. 99-117, 1996.
- [30] K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, dan J. Hu, “Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials,” *Carbon*, vol. 46, issue 13, pp. 1718-1726, 2008.
- [31] S. J. Peng, F. Y. Cheng, J. F. Shi, Z. L. Tao, dan J. Chen, “High surface area microporous carbon as the efficient photocathode of dye-sensitized solar cells,” *Solid State Sci.*, vol. 11, issue 12, pp. 2051-2055. 2009.
- [32] H. W. Wu, Z. B. Lv, Z. Z. Chu, D. Wang, S. C. Hou, dan D. C. Zou, “Graphite and platinum’s catalytic selectivity for disulfide/thiolate (T<sub>2</sub>/T<sup>-</sup>) and triiodide /iodide (I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>),” *J. Mater. Chem*, vol. 21, pp. 14815-14820, 2011.
- [33] E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, dan J. S. Song, “Nanocarbon counter electrode for dye sensitized solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, pp. 173103, 2007.
- [34] P. Joshi, Y. Xie, M. Ropp, D. Galipeau, S. Bailey, dan Q. Q. Qiao, “Dye-sensitized solar cells based on low cost nanoscale carbon/TiO<sub>2</sub> composite counter electrode,” *Energ. Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 426-429. 2009.
- [35] K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. I. Nakamura, dan K. Murata, “High performance carbon counter electrode for dye sensitized solar cells,” *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 79, pp. 459-469. 2003.

- [36] C. H. Yoon, S. K. Chul, H. H. Ko, S. Yi, dan S. H. Jeong, "Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with activated carbons." *J. Nanosci. Nanoteknologi*, vol. 13, issue 12, pp. 7875-7879, 2013.
- [37] A. A. Arbab, K. C. Sun, I. A. Sahito, M. B. Qadir, Y. S. Choi, dan S. H. Jeong, "A novel activated-charcoal doped multiwalled carbon nanotube hybrid for quasi solid state dye-sensitized solar cell outperforming PT electrode," *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, vol. 8, Pp. 7471-7482, 2016.
- [38] Y. Wang, H. G. Wei, Y. Lu, S. Y. Wei, E. K. Wujcik, dan Z. H. Gui, "Multifunctional carbon nanostructures for advances energy storage applications," *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 755-777, 2015.
- [39] R.H. Lee, Y. W. Chang, J. C. Hwang, Y. C. Chen, dan R. J. Jeng, "Electrochemical impedance characterization and photovoltaic performance of N719 dye-sensitized solar cells using quaternized ammonium iodide containing polyfluorene electrolyte solutions," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, issue 12, pp. 1650-1657.
- [40] S. W. Lee dan K. S. Ahn, "Effect of TiCl<sub>4</sub> treatment of nanoporous TiO<sub>2</sub> film on morphology light harvesting and charge carrier dynamics in dye sensitized solar cells," *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 21285-21290, 2012.
- [41] A. A. Arbab, N. Mengal, I. A. Sahito, A. A. Memon, dan S. H. Jeong, "An organic route for the synthesis of cationic porous graphite nanomaterial used as photocatalyst and electrocatalyst for dye-sensitized solar cell," *Electrochim. Acta.*, vol. 266, pp. 43-53, 2018.
- [42] Q. Liu, Y. Zhou, Y. Duan, M. Wang, dan Y. Lin, "Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs) by Zn + Mg Co-doped TiO<sub>2</sub> electrode," *Electrochim. Acta.*, vol. 95, pp. 48-53, 2013.
- [43] G. Veerappan, K. Bojan, dan S. W. Rhee, "Sub-micrometer-sized graphite as a conducting and catalytic counter electrode for dye-sensitized solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, issue 3, pp. 857-862, 2011.
- [44] S. Ito dan K. Takahashi, "Fabrication of monolithic dye-sensitized solar cell using ionic liquid electrolyte," *J. Photoenergy*, pp. 1-6, 2012.
- [45] F. Arif, N. M. Nursam, N. Prastomo, dan Shobih, "Influence of carbon counter electrode composition on the performance of monolithic dye-sensitized solar cells," *J. Phys: Conference Series*, vol. 1191, series 1, pp. 012021, 2019.
- [46] Y. Saito, Kitamura, T, Y. Wada, dan S. Yanagida, "Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) as a hole conductor in solid state dye-sensitized solar cells," *Synth. Met.* Vol. 131, pp. 185-187, 2002.
- [47] H. Ellis, N. Vlachopoulos, L. Haggman, C. Perruchot, M. Jouini, G. Boschloo, dan A. Hagfeldt, "PEDOT counter electrodes for dye sensitized solar cells prepared by aqueous micellar electrodeposition," *Electrochim. Acta.*, vol. 107, pp. 45-51, 2013.
- [48] H. N. Tsao, J. Burschka, C. Y. Yi, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin, dan M. Grätzel, "Influence of the interfacial charge transfer resistance at the counter electrode in dye sensitized solar cells employing cobalt redox shuttle," *Energ. Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 4921-4924, 2011.
- [49] J. Burschka, V. Brault, S. Ahmad, L. Breau, M. K. Nazeeruddin, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin, dan M. Grätzel, "Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte," *Energ. Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 6089-6097, 2011.
- [50] F. Jonas, W. Krafft, dan B. Muys, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conductive coatings, technical applications and properties," *Macromol. Symp.*, vol. 100, issue 1, pp. 169-173, 1995.
- [51] S. Kirchmeyer dan K. Reuter, "Scientific importance properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, issue 21, pp. 2077-2088, 2005.
- [52] F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, dan O. Ingana, "Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes," *J. Adv. Mater.*, vol. 14, issue 9, pp. 662-665, 2002.
- [53] J. G. Chen, H. Y. Wei, dan K. Ho, "Using modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(Styrene Sulfonate) film as a counter electrode in dye-sensitized solar cell," *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, vol. 91, issue 91, pp. 1472-1477, 2007.
- [54] D. Song, M. Li, F. Bai, Y. Li, Y. Jiang, dan B. Jiang, "Silicon nanoparticles/ PEDOT: PSS nanocomposite as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Funct. Mater. Lett.*, vol. 6, issue 4, pp. 1350048, 2013.

- [55] S. Edalati, A. Houshangi, N. Torabi, Z. Baneshi, dan Z. Behjat, "Heuristic method of fabricating counter electrodes in dye-sensitized solar cells based on a PEDOT:PSS layer as a catalytic material," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, pp. 065501, 2016.
- [56] Y. K. Kim, S. H. Park, W. P. Hwang, M. H. Seo, H. W. Park, Y. W. Jang, M. R. Kim, dan J. K. Lee, "Impedance spectroscopy on dye sensitized solar cells with a poly(ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) counter electrode," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 60, issue 20, pp. 2049-2053, 2011.
- [57] D. J. Yun, H. Ra, dan S. W. Rhee, "Concentration effect on multiwalled carbon nanotube and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polymerized with Poly(4-Styrenesulfonate) conjugated film on the catalytic activity for counter electrode in dye-sensitized solar cells," *Renewable Energy*, vol. 50, pp. 692-700, 2012.
- [58] G. T. Yue, J. H. Wu, Y. M. Xiao, J. M. Lin, dan M. L. Huang, "Dye sensitized solar cell based on PEDOT:PSS counter electrode," *Chinese. Sci. Bul.*, vol. 58, issue 4-5, pp. 559-566, 2013.
- [59] S. J. Thompson, J. M. Pringle, X. L. Zhang, dan Y. B. Cheng, "A novel carbon PEDOT composite counter electrode for monolithic dye sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. C.*, vol 114, pp. 2365-2369, 2010.
- [60] J. Kwon, N. G. Park, J. Y. Lee, M. J. Ko, dan J. H. Park, "Highly efficient monolithic dye sensitized solar cells," *ACS Apl. Mater. Interfaces*, vol 5, issue 6, pp. 2070-2074, 2013.
- [61] K. K. Putra, E. S. Rosa, dan N. Prastomo, "Development of monolithic dye-sensitized solar cell fabrication with polymer based counter electrode," *J. Phys: Conference Series*, pp. Vol. 1191, issue 1, pp. 012029, 2019.





## REAKSI KARBOTERMIK *NICKELIFEROUS* SINTETIK DENGAN CAMPURAN BATU BARA SUB-BITUMINOUS DAN SULFUR KADAR TINGGI

Muhammad Rafdli<sup>1</sup>, Iwan Setiawan<sup>2\*</sup>, Ani Febriana<sup>2</sup>, Rudi Subagja<sup>2</sup>, Sri Harjanto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departemen Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia  
Kampus UI Depok, Jawa Barat, Indonesia 16424

<sup>2</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI  
Gedung 470, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15343  
\*E-mail : iwan028@gmail.com

Masuk tanggal : 3-10-2019, revisi tanggal : 06-10-2019, diterima untuk diterbitkan tanggal 24-11-2019

### Abstrak

Konsumsi nikel dunia semakin meningkat seiring dengan pertumbuhan material nikel untuk energi, konstruksi dan kimia. Padahal kandungan nikel dalam bijih semakin menurun. Sehingga perlu meningkatkan kadar nikel dalam bijih kadar rendah dengan berbagai metoda. Peningkatan konsentrasi nikel dapat dilakukan dengan reduksi selektif bijih kadar rendah yaitu *nickeliferous*. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh kadar sulfur tinggi dan pengaruh waktu milling nilai *recovery* nikel dan besi. Reduksi dilakukan terhadap campuran dari *nickeliferous* sintetik, sub-bituminous, dan sulfur hasil dari proses *milling*. Nilai *recovery* unsur Ni dan Fe diuji oleh AAS (*atomic absorption spectrometry*) pada fraksi magnetik. Pada variasi penambahan sulfur, nilai *recovery* nikel dan besi tertinggi berada pada sampel pada penambahan 34,5% sulfur. Sedangkan pada variasi waktu *milling*, nilai *recovery* nikel dan besi tertinggi berada pada sampel dengan penambahan 52% sulfur pada 20 jam *milling*. Berdasarkan hasil XRD (*x-ray diffraction*) diketahui bahwa puncak SiO<sub>2</sub> masih muncul pada pencampuran sampel dengan cara diaduk menggunakan mortar. Senyawa SiO<sub>2</sub> serta semua jenis sampel tidak terdeteksi senyawa ferronickel (FeNi). Dari hasil pemetaan EDS (*energy dispersive spectrometry*), hampir semua jenis sampel memperlihatkan senyawa nikel sulfida (NiS).

**Kata Kunci:** Nickeliferous sintetik, kadar sulfur tinggi, *milling*, reaksi karbotermik

### Abstract

*Global nickel consumption is increasing linearly with growth in the use of nickel for energy, construction, and chemistry. In fact, the content of nickel in ore decreases, so it is necessary to increase the levels of nickel in low-grade nickel ore by various methods. Increasing the concentration of nickel can be done by selective reduction. One such selective reduction method is the addition of sulfur additives and variations in the reducing agent-containing different sulfur compositions. To find out the effect of sulfur on the reduction of nickel and iron in a laterite matrix, synthetic ore-like laterite was made called synthetic nickeliferous. Synthetic nickeliferous mixture, sub-bituminous, and sulfur are milled, then reduced to a calcin. Calcin is then magnetically separated to produce tailings and concentrates. Concentrates were analyzed using AAS to determine the recovery of nickel and iron. In the variety of sulfur addition, the highest recovery value of nickel and iron was obtained in the sample with the addition of 34.5% sulfur. Whereas in the variation of milling time, the highest recovery value of nickel and iron was obtained in the sample with the addition of 52% sulfur in 20 h of milling. Based on XRD (x-ray diffraction) results, it is known that the peak of SiO<sub>2</sub> still appears in mixing the sample by stirring using a mortar. SiO<sub>2</sub> compounds and all types of samples were not detected as ferronickel (FeNi) particles. From the results of EDS mapping, almost all types of samples showed nickel sulfide compounds (NiS).*

**Keywords:** Synthetic nickeliferous, high sulfur content, milling, carbotermic reaction

## 1. PENDAHULUAN

Sumber logam nikel dapat ditemukan pada jenis bijih nikel sulfida ataupun bijih *nickeliferous* laterit [1]. Bijih nikel sulfida memiliki *grade* nikel yang cukup tinggi dibandingkan pada bijih *nickeliferous* laterit [2]. Akan tetapi, bijih *nickeliferous* laterit menjadi sumber nikel pada masa kini karena tingginya cadangan yang ada dan ditambah lagi cadangan bijih sulfida yang semakin menipis [1]. Sekitar total 70% sumber nikel terdapat pada bijih *nickeliferous* laterit, dimana hanya 40% dari bijih *nickeliferous* laterit yang digunakan untuk produksi nikel dunia [3]. Secara umum, bijih *nickeliferous* laterit terdiri saprolit (silikat/hidrosilikat) dan limonit (oksida/hidroksida) [4]. Bijih *nickeliferous* laterit memiliki komposisi dan mineralogi yang kompleks; dimana didalamnya terkandung logam besi, magnesium, aluminium, silikon, nikel, dan logam-logam lain. Hal tersebut menyebabkan bijih laterit sulit dibenefisiassi dengan metode fisik [5]. Namun, metode pirometalurgi dapat digunakan untuk mengekstrak nikel dari bijih *nickeliferous* laterit [1], [5].

Untuk proses ekstraksi pirometalurgi dapat digunakan proses reduksi selektif nikel dengan reduktor *sub-bituminous*. *Sub-bituminous* ini merupakan *low grade coal* dimana mengandung sedikit karbon dan tingginya kadar sulfur [6]. Berdasarkan jenis *low grade coal*, batu bara *sub-bituminous* memiliki cadangan di dunia sebesar 32% dan lignit sebesar 18% [6]. Pada akhir tahun 2013, cadangan *sub-bituminous* di seluruh dunia sebesar 488,332 juta ton [7]. Penggunaan reduktor *sub-bituminous* dengan penambahan sulfur yang tinggi ini dimaksudkan untuk mengetahui pengaruh tingginya kadar sulfur terhadap reduksi selektif *nickeliferous*.

Sulfur dapat bereaksi dengan nikel membentuk nikel sulfida. Nikel sulfida merupakan senyawa yang tidak dapat larut dalam forsterite dan akan mengelilingi logam FeNi yang terbentuk dan atau menjebak nikel oksida yang belum tereduksi. Tanpa penambahan aditif sulfur, forsterite yang terbentuk akan mudah menjebak nikel baik yang sudah tereduksi maupun yang masih oksida. Selain akan menghambat reduksi lebih lanjut juga akan mencegah logam FeNi teraglomerasi menjadi partikel yang lebih besar. Sehingga akan menurunkan *recovery* secara keseluruhan [8]. Penambahan sulfur dalam bentuk aditif natrium sulfat pada proses reduksi selektif nikel laterit dapat meningkatkan ukuran dari butir *ferronickel*. Rata-rata ukuran partikel dari *ferronickel* sekitar 50 mikrometer saat laterit direduksi di temperatur 1100 °C selama 1 jam

dengan adanya aditif natrium sulfat, dimana ukuran partikel *ferronickel* hanya sebesar 5-10 mikrometer saat kondisi reduksi yang sama tanpa adanya natrium sulfat [3]. Penambahan aditif yang mengandung sulfur dapat meningkatkan *recovery* Ni karena dengan adanya sulfur akan terjadi pembentukan besi sulfida (FeS) dan pembentukan *ferronickel* (FeNi) [9]. Proses pencampuran bahan-bahan dilakukan dengan proses *milling*. Selama proses *milling*, campuran material akan menghasilkan suatu ikatan fisik [10] dan kimia. Terdapat penelitian yang meneliti keadaan ikatan karbon-boron nitrogen setelah dilakukan *mechanical alloying* pada temperatur kamar dengan variasi waktu *milling* sebesar 60, 90, dan 120 jam. Dengan meningkatnya waktu *milling*, muncul adanya beberapa ikatan kimia yang terlihat. Hal tersebut mengindikasikan bahwa keadaan ikatan (*bonding state*) yang baru dan struktur mikro telah terbentuk. Pada batu bara, *high-energy milling* dapat menyebabkan pelepasan gas seperti O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, dan pembentukan hidrokarbon (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>n+2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>). Distribusi tersebut bergantung pada komposisi batu bara dan kondisi dari aktivasi mekanik (*mechanical activation*) [11].

Sintetik *nickeliferous* dibuat dengan cara mencampurkan sehomogen mungkin serbuk dari oksida-oksida murni penyusun dari suatu laterit dengan kandungan yang mirip. Pada dasarnya semua logam dalam bijih laterit akan menjadi bentuk oksida-oksida bila dipanaskan sampai temperatur di bawah 800 °C [12]. Di bawah temperatur tersebut hanya terjadi reaksi dehidrokilasi dari air kristal baik dari goethite maupun dari serpentin, jadi belum terjadi suatu ikatan kimia baru.

Penelitian ini dilakukan untuk membuka kemungkinan peluang melakukan peningkatan kadar nikel dengan cara sulfidasi dengan bantuan mekanik. Dengan mempelajari sampel dari sintetik akan lebih mudah mengidentifikasi senyawa yang terbentuk ketika proses sulfurisasi dan reduksi dilakukan dibandingkan dengan bijihnya, karena bijih memiliki matrik yang relatif kompleks.

Berdasarkan hal tersebut, adanya sulfur cukup penting dalam proses reduksi *nickeliferous* sintetik. Penambahan sulfur diharapkan dapat memaksimalkan *recovery* serta meningkatkan selektifitas nikel. Penambahan sulfur pada penelitian-penelitian sebelumnya relatif rendah, sedangkan pada penelitian ini menggunakan kandungan sulfur yang tinggi dan dilakukan pencampuran dengan cara *milling* yang bervariasi antara 10 dan 20 jam untuk mengetahui kondisi

optimal. Proses *milling* akan meningkatkan reaktivitas reaksi antar pereaksi-pereaksi karena terdapat daya dorong reaksi karena ada gaya mekanik tumbukan pereaksi dan itu memungkinkan untuk semua reaksi seperti reaksi organik-inorganik [13]. Dan hal ini dapat terjadi juga pada campuran *nickeliferous* sintetik, *sub-bituminous*, dan sulfur yang dilakukan dalam penelitian ini.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Penelitian dilakukan dengan mempersiapkan bahan-bahan terlebih dahulu yakni oksida NiO, MgO, SiO<sub>2</sub>, dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *analytical grade* Merck untuk pembuatan *nickeliferous* sintetik. Komposisi sampel yang dibuat menyerupai komposisi bijih nikel laterit asal Sulawesi [12], [14]. Batu bara *sub-bituminous* dan tambahan sulfur *analytical grade* Merck juga disiapkan untuk membuat campuran dengan *nickeliferous* sintetik. Semua bahan-bahan tersebut sudah dalam bentuk serbuk.

Tabel 1. Komposisi kimia dari bijih *nickeliferous* laterit (% berat)

Ni	Co	Fe	MgO	Cr	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,7	0,056	18,93	13,4	0,128	0,43	24,64	1,93

Tabel 2. Komposisi kimia dari reduktor *sub-bituminous* (% berat, *as received*)

VM	Ash	Fixed Carbon	S	Moisture	CV
26	6,5	41,5	0,6	26	4780 cal/g

Pembuatan *nickeliferous* sintetik dilakukan dengan mencampurkan NiO, MgO, SiO<sub>2</sub>, dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan komposisi tertentu. Setelah dilakukan pembuatan *nickeliferous* sintetik, pencampuran antara batu bara *sub-bituminous* dan tambahan sulfur dapat dilakukan. Diketahui bahwa nilai basisitas (SiO<sub>2</sub>/MgO) dari *nickeliferous* sintetik ini adalah sebesar 1,84%.

Tabel 3. Komposisi sampel *nickeliferous* sintetik (% berat)

Oxide	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Total
<i>Nickeliferous ore</i>	1,71	18,9	13,4	24,6	58,7
<i>Sintetics ore</i>	2,91	32,3	22,8	42,0	100

	w/w [%]	
<i>Sub-bituminous coal</i>	65,5	48
Sulfur	34,5	52

Pencampuran untuk sampel kontrol dilakukan dengan tambahan sulfur 34,5% dan 52% yang hanya dicampur manual dengan mortar dengan waktu sekitar 15 menit. Pencampuran *nickeliferous* sintetik, *sub-bituminous*, dan

tambahan sulfur 52% dilakukan dengan jumlah variasi waktu *milling* yakni 10 dan 20 jam menggunakan *planetary ball mill*. *Milling* dilakukan dengan rasio berat *ball* dengan sampel sebesar 10:1 dan frekuensi sebesar 42 Hz (2520 rpm). Sehingga didapatkan 4 jenis sampel yakni sampel yang di-mortar dengan penambahan sulfur 34,5% dan penambahan sulfur 52%, serta sampel dengan penambahan sulfur 52% yang di-*milling* selama 10 jam dan 20 jam.

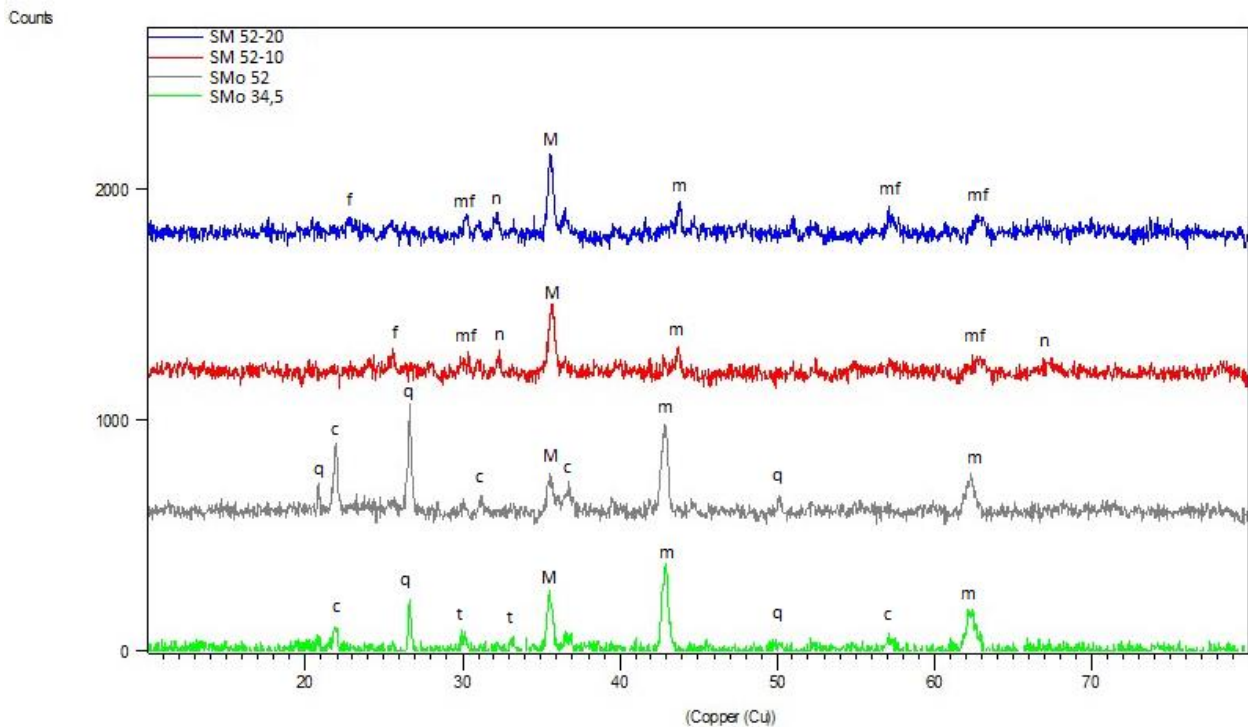
Tabel 4. Pembagian jenis sampel material sintetis nikel laterit

No	Perlakuan	Kode Sampel
1	Mortar dengan tambahan sulfur 34,5%	SMo 34,5
2	Mortar dengan tambahan sulfur 52%	SMo 52
3	<i>Milling</i> dengan tambahan sulfur 52% selama 10 jam	SM 52-10
4	<i>Milling</i> dengan tambahan sulfur 52% selama 20 jam	SM 52-20

Hasil pencampuran *milling* dan mortar kemudian dilakukan kompaksi hingga terbentuk briket dengan tekanan 60 bar (3,9 ton). Hasil briket ini kemudian direduksi dalam *furnace* dengan kenaikan temperatur 10 °C per menit hingga mencapai temperatur 1000 °C dan ditahan selama 60 menit. Setelah proses reduksi kemudian dilakukan penggerusan untuk karakterisasi XRD (*x-ray diffraction*) dan AAS (*atomic absorption spectrometry*) serta dilakukan *mounting* dan *coating* untuk karakterisasi SEM (*scanning electron microscopy*). Untuk karakterisasi AAS, hasil penggerusan terlebih dahulu dilakukan pemisahan magnetik. Kuat medan magnet yang digunakan adalah sebesar 2 Gauss (0,0002 T). Sampel yang tertarik magnet (konsentrat) lalu diuji komposisi logamnya dengan AAS. *Grade* merupakan % berat kandungan logam dalam konsentrat, sedangkan *recovery* didefinisikan sebagai rasio antara berat logam total dalam konsentrat dibandingkan dengan berat logam dalam sampel awal, dalam satuan %.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan dengan mencampurkan sampel *nickeliferous* sintetik, reduktor *sub-bituminous*, dan tambahan sulfur dengan proses *milling* dalam *planetary ball mill* dan sampel kontrol dilakukan pencampuran dengan mortar. Hasil *milling* kemudian dibuat briket dengan mesin kompaksi. Hasil kompaksi didapatkan diameter briket sebesar 1,5 cm dan tinggi 1 cm.



Gambar 1. Perbandingan senyawa yang terbentuk pada empat jenis sampel hasil uji XRD. (c: cristobalite  $\text{SiO}_2$ , Q: quartz  $\text{SiO}_2$ , t: troilite  $\text{FeS}$ , M: magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , m: periclase  $\text{MgO}$ , f: forsterite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , mf: magnioferrite  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , n: millerite  $\text{NiS}$ )

Briket kemudian direduksi dalam *furnace* dengan temperatur  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  selama 60 menit. Setelah direduksi diperoleh empat macam jenis sampel, yakni sampel yang diproses dengan mortar dengan penambahan sulfur 34,5% dan penambahan sulfur 52%, serta sampel dengan penambahan sulfur 52% yang diproses *milling* selama 10 jam dan 20 jam. Adapun keempat jenis sampel tersebut diperlakukan dalam temperatur dan waktu reduksi yang sama yaitu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  selama 60 menit. Keempat sampel tersebut kemudian dilakukan analisis untuk mengetahui pengaruh penambahan kadar tinggi sulfur dan pengaruh lamanya waktu *milling*.

Pengujian XRD (*x-ray diffraction*) dilakukan pada keempat jenis sampel hasil reduksi. Dari hasil uji XRD dapat diidentifikasi senyawa-senyawa apa saja yang terbentuk. Perbandingan hasil uji XRD antara keempat jenis sampel dapat dilihat pada Gambar 1.

Pada keempat jenis sampel terdapat adanya senyawa magnetite. Hal ini menunjukkan bahwa pereduksi dalam proses reduksi belum mampu mereduksi seluruh magnetite menjadi wustite ataupun besi metalik.

Pada sampel yang diproses dengan mortar, menunjukkan bahwa adanya senyawa  $\text{SiO}_2$  dalam bentuk quartz dan cristobalite dengan terdeteksinya pada hasil XRD. Berbeda halnya dengan sampel yang dilakukan *milling*, senyawa

$\text{SiO}_2$  tidak terdeteksi pada sampel *milling* baik selama 10 jam maupun 20 jam. Kadar  $\text{SiO}_2$  akan semakin berkurang dengan peningkatan temperatur, dimana reduksi dari silika dimulai pada temperatur  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [15]. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa  $\text{SiO}_2$  pada perlakuan mortar belum dapat seluruhnya bereaksi tetapi pada sampel yang dilakukan *milling*, senyawa  $\text{SiO}_2$  sudah bereaksi akibat proses *milling* yang dapat mengurangi temperatur operasi (reduksi) [16]. Selain itu puncak  $\text{MgO}$  yang tinggi pada sampel yang dicampur dengan mortar menunjukkan bahwa senyawa  $\text{MgO}$  ini juga belum seluruhnya bereaksi dengan unsur-unsur lain. Untuk sampel yang diproses *milling*, senyawa  $\text{MgO}$  ini sudah bereaksi membentuk magnioferrite ( $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ataupun membentuk forsterite ( $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ )

Dari keempat jenis sampel tidak terdeteksi senyawa *ferronickel* karena selain ukurannya hanya berkisar 5-10 mikron [3] dan dikelilingi senyawa  $\text{NiS}$  sehingga keberadaan *ferronickel* hanya diketahui dari tertariknya  $\text{NiS}$  oleh magnet karena didalamnya mengandung partikel magnetik yaitu *ferronickel*. Dengan mempelajari sampel dari sintetik akan lebih mudah mempelajari senyawa yang terbentuk ketika proses sulfurisasi dan reduksi dilakukan dan jumlah mineral yang menghasilkan slag dengan titik leleh tinggi (komposisi slag dengan rasio  $<2$  atau  $>2,5$ ) cocok menghasilkan *ferronickel* [17].

Sedangkan mineral yang memiliki titik leleh slag yang rendah (komposisi slag dengan rasio 1,8-2,2 SiO<sub>2</sub>/MgO) dan ditambahkan sulfur dalam *kiln* cocok untuk menghasilkan nickel-matte (nikel sulfida) [15]. Pada hasil XRD, terdeteksi senyawa FeS pada sampel yang di-mortar dengan tambahan sulfur 34,5% serta adanya senyawa NiS (matte) pada sampel yang dilakukan *milling* selama 10 dan 20 jam. Kemudian pada hasil reduksi kemungkinan tidak terbentuk senyawa *ferronickel* karena nikel tidak bereaksi dengan besi oksida. Hal ini menunjukkan bahwa pada hasil reduksi *nickeliferous* sintetik dengan sulfur tinggi terbentuk produk nikel matte dan tidak terbentuk *ferronickel*.

Pada bijih *nickeliferous* laterit, adanya Ni dalam konsentrasi fasa hematite, proses reduksi akan menghasilkan *iron-nickel oxide* (Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) dan tidak membentuk magnetite. Sehingga, reduksi dari *iron-nickel oxide* akan menghasilkan fasa *ferronickel* dan tidak membentuk besi metalik. Namun, dari hasil XRD dideteksi adanya magnetite karena hematite tidak tereduksi menjadi *iron-nickel oxide*.

### 3.1. Efek Penambahan Sulfur Kadar Tinggi pada Nilai Recovery Nikel

Pengaruh adanya penambahan sulfur terhadap nilai *recovery* nikel dapat diketahui dengan analisis sampel dengan penambahan sulfur sebesar 34,5% dan sampel dengan penambahan sulfur 52%. Kedua jenis sampel ini merupakan jenis sampel yang saat proses pencampuran *nickeliferous* sintetik, *sub-bituminous*, dan sulfur dilakukan dengan mortar manual (Tabel 5).

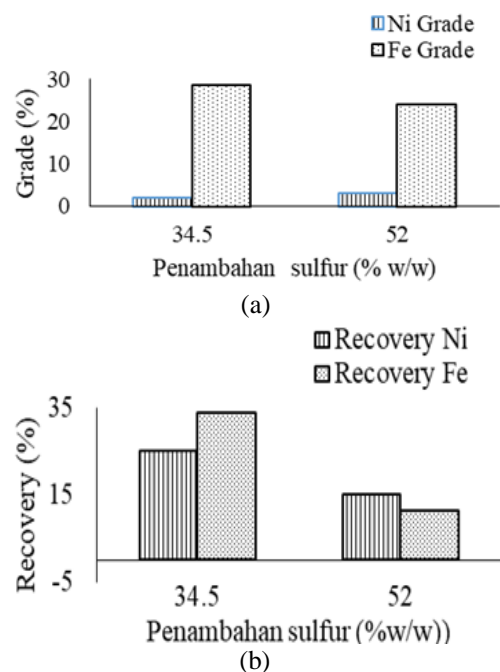
Tabel 5. Pembagian jenis sampel material sintesis nikel laterit dengan mortar manual

	Ni <i>grade</i> [%]	Ni <i>recovery</i> [%]	Fe <i>grade</i> [%]	Fe <i>recovery</i> [%]
SMo 34,5	2,16	25,1	28,5	33,6
SMo 52	3,29	15,1	24,0	11,2

Pada sampel yang ditambahkan sulfur 52% terjadi penurunan nilai *recovery* besi dibandingkan dengan sampel yang ditambahkan sulfur 34,5%. Penurunan nilai *recovery* besi ini mengindikasikan bahwa semakin banyak sulfur akan dapat memengaruhi secara signifikan proses reduksi selektif dari *nickeliferous*. Salah satu penyebab utama dari penurunan *recovery* besi adalah reaksi reduksi dari wustite yang menjadi besi metalik banyak bereaksi dengan sulfur membentuk FeS. Selain itu juga dengan terbentuknya FeS maka pada saat pemisahan magnetik, FeS tidak tertarik magnet dan menjadi

*tailing*. Sehingga, nilai *grade* dari Fe pun menjadi menurun.

Berdasarkan grafik, terjadi penurunan nilai *recovery* nikel saat sampel ditambahkan sulfur sebesar 52% dibandingkan saat ditambahkan sulfur 34,5%. Hal ini kemungkinan disebabkan tambahan sulfur tinggi belum dapat memberikan pengaruh yang maksimal dengan hanya pencampuran mortar. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh banyaknya nikel oksida yang bereaksi dengan sulfur yang tinggi membentuk millerite atau nikel sulfida (NiS). Sulfur dapat bereaksi dengan nikel dan membentuk nikel sulfida [8], [18]. Adanya senyawa NiS ini dapat meningkatkan *grade*, hal ini karena NiS akan cenderung membentuk lelehan dan bergabung membentuk partikel yang lebih besar dan menempel pada partikel logam feronikel yang terbentuk sehingga dapat tertarik magnet.



Gambar 2. (a) Grafik nilai *grade* dan (b) *recovery* Ni dan Fe dengan pengaruh tambahan sulfur pada reduksi 1000 °C selama 60 menit

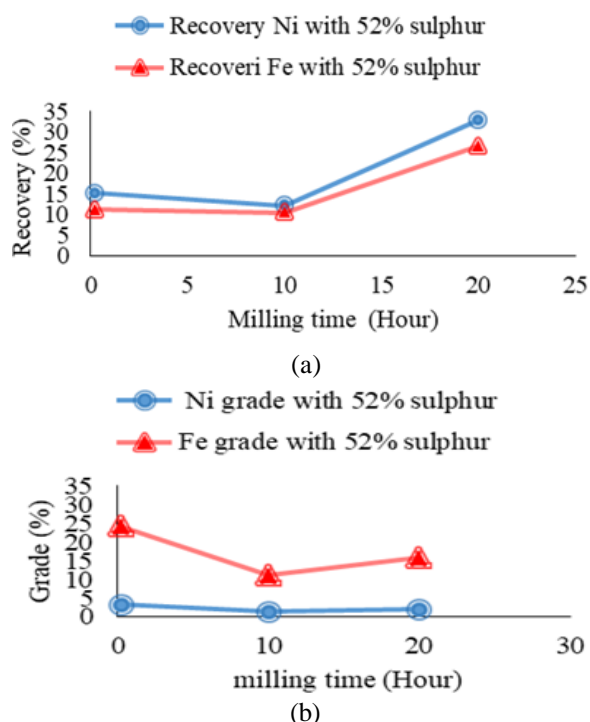
Tabel 6. Nilai *grade* dan *recovery* Ni dan Fe dengan penambahan sulfur 34,5% dan 52%

	Ni <i>grade</i> [%]	Ni <i>Recovery</i> [%]	Fe <i>grade</i> [%]	Fe <i>Recovery</i> [%]
SMo 52	3,29	15,1	24,0	11,2
SM 52-10	1,30	12,2	11,1	10,5
SM 52-20	1,97	32,9	15,7	26,6

### 3.2. Efek Waktu Milling pada Nilai Recovery Nikel

Sampel yang akan direduksi sebelumnya dilakukan pencampuran terlebih dahulu dengan cara *milling* dengan *planetary ball mill*. Proses *milling* ini dilakukan untuk mencampurkan

*nickeliferous* sintetik, *sub-bituminous*, dan tambahan sulfur agar terbentuk ikatan fisik dan kimia serta membuat campuran sampel menjadi halus dan reaktif untuk proses reduksi. Dengan tingginya kadar sulfur dan adanya variasi waktu *milling* dapat diketahui seberapa optimal waktu *milling* yang dibutuhkan terhadap nilai *recovery* nikel dan besi.



Gambar 3. (a) Grafik nilai *recovery* dan (b) *grade* Ni dan Fe dengan pengaruh waktu *milling* pada reduksi 1000 °C selama 60 menit

Dengan dilakukannya waktu *milling* selama 10 jam didapatkan nilai *recovery* besi dan nikel sebesar 12,15% dan 10,48% (Gambar 3 (a)). Nilai *recovery* ini lebih rendah bila dibandingkan dengan sampel yang dicampur hanya dengan mortar yakni 15,11% dan 11,21%. Namun apabila waktu *milling* ditambahkan hingga 20 jam, *recovery* dari nikel maupun besi akan meningkat sekitar 2 kali lipat yakni sebesar 32,95% dan 26,61%.

Peningkatan nilai *recovery* nikel dan besi dengan tingginya kadar sulfur dan total waktu selama 20 jam dikarenakan campuran sampel telah menjadi reaktif dengan berkurangnya ukuran partikel dan meningkatnya luas permukaan partikel. Dengan kata lain sampel telah teraktivasi secara mekanik saat waktu *milling* selama 20 jam. Aktivasi mekanik dapat meningkatkan luas permukaan, terbentuk cacat dalam struktur mikro, meningkatkan reaktivitas permukaan, dan mengurangi ukuran partikel serbuk. Dengan telah teraktivasi mekanik saat diproses *milling*, laju reaksi reduksi akan

meningkat dan sampel akan optimal saat direduksi dengan temperatur 1000 °C selama 60 menit.

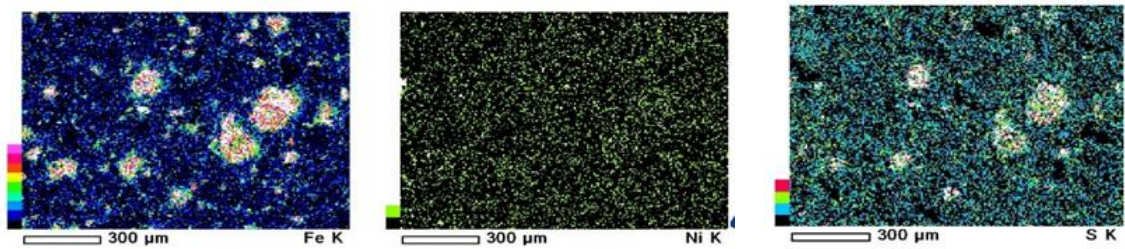
### 3.3. Struktur Mikro dan Pembentukan Senyawa

Hasil struktur mikro SEM digunakan untuk mengetahui morfologi atau bentuk dari senyawa yang terbentuk dan bila digabungkan dengan hasil EDS dapat memperkirakan sebaran senyawa beserta komposisi kualitatif unsur unsur yang terkandung didalamnya. Hasil uji EDS digunakan untuk mengetahui kadar dan penyebaran unsur yang terbentuk pada sampel pada skala mikro. Daerah berwarna putih pada pemetaan EDS menandakan bahwa adanya unsur tertentu di daerah tersebut.

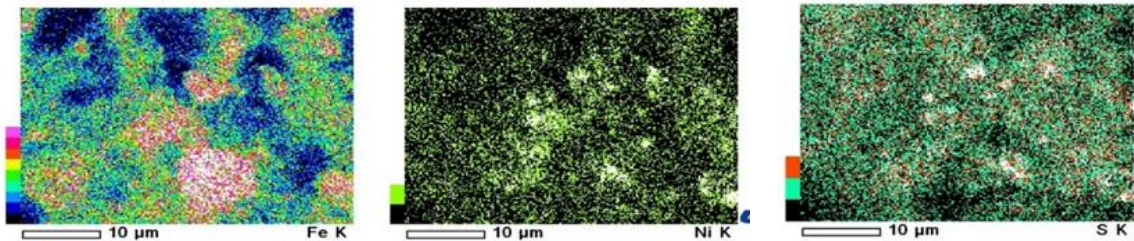
Gambar 4 menunjukkan struktur mikro SEM pada sampel yang dilakukan mortar dengan tambahan sulfur 34,5% dengan perbesaran 100x. Pada gambar telah terlihat bahwa teraglomerasinya unsur Fe dan S di daerah yang sama dengan pemetaan EDS. Hal tersebut menandakan pada sampel tersebut telah bereaksinya besi metalik dengan sulfur dan terbentuk senyawa FeS. Unsur lain termasuk nikel dalam sampel dengan penambahan S 3,4% terlihat menyebar di seluruh daerah sampel.

Sampel yang dilakukan dengan mortar dan ditambahkan sulfur hingga 52% terlihat teraglomerasinya unsur Ni dan S serta Mg dan O pada perbesaran 3000x (Gambar 5). Hal tersebut menandakan bahwa adanya senyawa NiS serta MgO. Unsur-unsur lain pun terlihat lebih teraglomerasi dibandingkan dengan sampel yang dimortar dengan penambahan sulfur 34,5%.

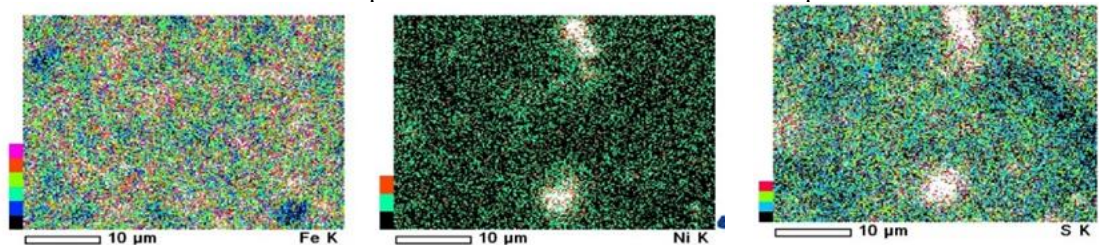
Sampel yang dilakukan *milling* selama 10 jam memperlihatkan terbentuknya senyawa NiS (Gambar 6). Pada perbesaran 3000x sangat jelas terlihat adanya senyawa NiS pada sampel tersebut. Pada pemetaan EDS, tidak terlihat adanya senyawa SiO<sub>2</sub>. Unsur-unsur yang lain pun terlihat menyebar di seluruh daerah sampel. Pada sampel yang dilakukan proses *milling* selama 20 jam menunjukkan dengan jelas bahwa adanya senyawa NiS pada perbesaran 3000x (Gambar 7). Unsur-unsur lain pun terlihat tersebar dan tidak teraglomerisasi. Pada kedua jenis sampel *milling*, tidak terlihat adanya senyawa *ferronickel*. Hal itu dikarenakan senyawa-senyawa pembentuk *nickeliferous* sintetik kemungkinan tidak saling bereaksi dan berikatan. Oleh karena itu, dengan tidak bereaksinya antara nikel dan besi serta tidak bereaksinya nikel dengan besi oksida yang membentuk *nickel iron oxide* maka *ferronickel* pun tidak terbentuk.



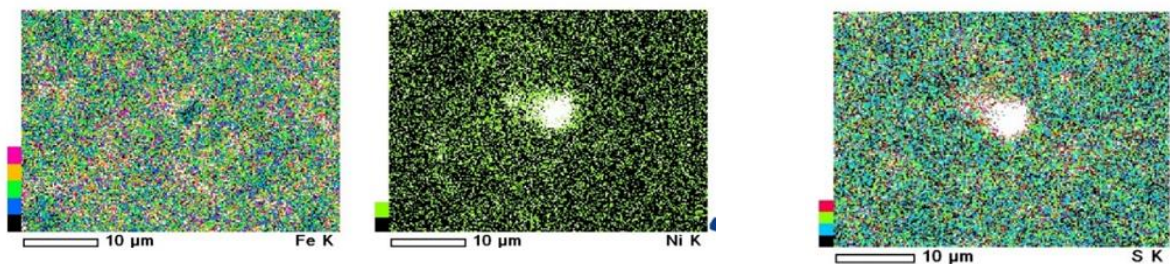
Gambar 4. Pemetaan EDS sampel material sintetis nikel laterit SMO 34,5 perbesaran 100x



Gambar 5. Pemetaan EDS sampel material sintetis nikel laterit SMO 52 perbesaran 3000x



Gambar 6. Pemetaan EDS sampel material sintetis nikel laterit SM 52-10 perbesaran 3000x



Gambar 7. Pemetaan EDS sampel material sintetis nikel laterit SM 52-20 perbesaran 3000x

Pencampuran antara *nickeliferous* sintetis dan *sub-bituminous* dengan cara mortar yang diberi tambahan sulfur hingga 52% akan menurunkan nilai *recovery* dari nikel maupun besi. Nilai *recovery* nikel dan besi yang dilakukan mortar dan dengan tambahan sulfur 34,5% sebesar 25,09% dan 33,60% sedangkan saat ditambahkan sulfur 52%, nilai *recovery* turun menjadi 15,11% dan 11,21%.

Nilai *recovery* nikel dan besi campuran antara *nickeliferous* sintetis, *sub-bituminous*, dan tambahan sulfur hingga 52% yang dilakukan proses *milling* selama 10 jam lebih rendah dengan nilai *recovery* yang dilakukan mortar dengan tambahan sulfur 52%. Akan tetapi saat *milling* selama 20 jam, nilai *recovery* nikel naik menjadi 32,95% dan nilai *recovery* besi naik menjadi 26,61%.

Tingginya kadar sulfur sebesar 52% dan pencampuran dengan *milling* selama 20 jam akan membuat campuran sampel telah menjadi reaktif. Hal ini dikarenakan berkurangnya ukuran partikel dan meningkatnya luas permukaan partikel yang membuat laju reduksi semakin cepat sehingga dapat meningkatkan nilai *recovery* nikel dan besi.

Berdasarkan hasil XRD, keempat jenis sampel tidak terdeteksi adanya senyawa *ferronickel* karena tidak tereduksinya hematite menjadi *nickel-iron oxide* serta besi dan nikel oksida yang telah tereduksi langsung bereaksi dengan sulfur membentuk FeS dan NiS. Hasil pemetaan unsur pada keempat jenis sampel juga tidak terlihat adanya senyawa *ferronickel*. Pada sampel yang dilakukan mortar dengan tambahan sulfur 34,5% telah terbentuk senyawa FeS. Sedangkan pada ketiga jenis sampel lain terlihat adanya senyawa NiS.

#### 4. KESIMPULAN

Pencampuran antara *nickeliferous* sintetik dan *sub-bituminous* dengan cara mortar yang diberi tambahan sulfur hingga 52% akan menurunkan nilai *recovery* dari nikel maupun besi. Nilai *recovery* nikel dan besi yang dilakukan mortar dan dengan tambahan sulfur 34,5% sebesar 25,09% dan 33,60% sedangkan saat ditambahkan sulfur 52%, nilai *recovery* turun menjadi 15,11% dan 11,21%.

Nilai *recovery* nikel dan besi campuran antara *nickeliferous* sintetik, *sub-bituminous*, dan tambahan sulfur hingga 52% yang di-*milling* selama 10 jam lebih rendah dengan nilai *recovery* yang dilakukan mortar dengan tambahan sulfur 52%. Akan tetapi saat *milling* selama 20 jam, nilai *recovery* nikel naik menjadi 32,95% dan nilai *recovery* besi naik menjadi 26,61%.

Tingginya kadar sulfur sebesar 52% dan pencampuran dengan *milling* selama 20 jam akan membuat campuran sampel telah menjadi reaktif. Hal ini dikarenakan berkurangnya ukuran partikel dan meningkatnya luas permukaan partikel yang membuat laju reduksi semakin cepat sehingga dapat meningkatkan nilai *recovery* nikel dan besi. Berdasarkan hasil XRD, keempat jenis sampel tidak terdeteksi adanya senyawa *ferronickel* karena tidak tereduksinya hematite menjadi *nickel-iron oxide* serta besi dan nikel oksida yang telah tereduksi langsung bereaksi dengan sulfur membentuk FeS dan NiS. Hasil pemetaan unsur pada keempat jenis sampel juga tidak terlihat adanya senyawa *ferronickel*. Pada sampel yang dilakukan mortar dengan tambahan sulfur 34,5% telah terbentuk senyawa FeS. Sedangkan pada ketiga jenis sampel lain terlihat adanya senyawa NiS.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI yang telah mendanai penelitian ini melalui kegiatan Kompetensi Inti Tahun Anggaran 2019.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. M. Mudd, "Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites," *Ore Geol. Rev.*, vol. 38, pp. 9–26, 2010.
- [2] M. Jiang, T. Sun, Z. Liu, J. Kou, N. Liu, dan S. Zhang, "Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 123, pp. 32–38, 2013.
- [3] G. Li, T. Shi, M. Rao, T. Jiang, dan Y. Zhang, "Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate," *Miner. Eng.*, vol. 32, pp. 19–26, 2012.
- [4] F. O'Connor, W. H. Cheung, dan M. Valix, "Reduction roasting of limonite ores: effect of dehydroxylation," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 80, no. 2–4, pp. 88–99, 2006.
- [5] T. Norgate dan S. Jahanshahi, "Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing," *J. Miner. Eng.*, vol. 24, pp. 698–707, 2010. Doi:10.1016/j.mineng.2010.10.002.
- [6] S. J. Mills, "Integrating intermittent renewable energy technologies with coal-fired power plant," Copyright @ IEA Clean Coal Center, pp. 59–64, 2011.
- [7] B. Dudley, "BP Statistical Review of World Energy," 67th edition, 2018.
- [8] I. Setiawan, S. Harjanto, dan R. Subagja, "Low-temperature carbothermic reduction of indonesia nickel lateritic ore with sub-bituminous," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 202, no. 012019, 2017.
- [9] M. A. Rhamdhani, P. C. Hayes, dan E. Jak, "Nickel laterite part 2 – thermodynamic analysis of phase transformations occurring during reduction roasting," *Miner. Process. Extr. Metall. (Trans. Inst. Min. Met. C)*, vol. 118, no. 3, pp. 146–155, 2009.
- [10] Y. H. Xiong, C. S. Xiong, S. Q. Wei, H. W. Yang, Y. T. Mai, W. Xu, S. Yang, G. H. Dai, S. J. Song, J. Xiong, Z. M. Ren, J. Zang, H. L. Phi, Z. C. Xia, dan S. L. Yuan, "Study on the bonding state for carbon – boron nitrogen with different ball milling time," *Journal Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 2515–2521, 2006.
- [11] E. Dutková dan P. Baláz, "Fine milling in applied mechanochemistry," *Journal of Minerals Engineering*, vol. 22, pp. 681–694, 2009.
- [12] I. Setiawan, E. Febrina, R. Subagja, S. Harjanto, dan F. Firdiyono, "Investigations on mineralogical characteristics of Indonesian nickel laterite ores during the roasting process," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 541, 2019. Doi:10.1088/1757-899X/541/1/012038.
- [13] C. DING, J. YONG, C. JIAN-GUO, C. ZHEN-HUA, dan HUANG PEI-YUN, "Production of intermetallic compound powders by a mechanochemical approach: solid–liquid reaction ball milling,"



- ChemInform*, vol. 42, no. 16, pp. 149–166, 2011. Doi: 10.1002/chin.201116224
- [14] I. Setiawan, E. Febrina, A. B Prasetyo, R. Subagja, dan F. Firdiyono, “The effect of iron content on the reduction of nickel laterite by direct reduction method,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 541, no. 012039, 2019. Doi: 10.1088/1757-899X/541/1/012039.
- [15] D. Yu, T. A. Utigard, dan M. Barati, “Fluidized bed selective oxidation-sulfation roasting of nickel sulfide concentrate: Part II. Sulfation roasting,” *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 662–674, 2014.
- [16] Z. Changming dan Z. Yuchun, “Research development on nickel recovery technologies from nickel-bearing laterite,” *Mater. Rev.*, vol. 11, 2009.
- [17] A. D. Dalvi, W. G. Bacon, dan R. C. Osborne, “The past and the future of nickel laterites,” *PDAC 2004 Int. Conv. Trade Show Investors Exch.*, pp. 23–24, 2004.
- [18] M. Valix dan W. H. Cheung, “Effect of sulfur on the mineral phases of laterite ores at high temperature reduction,” *Miner. Eng.*, vol. 15, no. 4, pp. 523–530, 2002.





## INVESTIGASI MODEL ISOTERM ADSORPSI LITIUM DARI *BRINE* WATER-BOGOR MENGGUNAKAN ADSORBEN HYDROUS MANGANESE OXIDE (HMO) DENGAN VARIASI DOSIS ADSORBEN DAN WAKTU ADSORPSI

Muhamad Yasin Siregar<sup>1</sup>, Latifa Hanum Lalasari<sup>2</sup>, Soesaptri Oediyani<sup>1</sup>, Januar Irawan<sup>2</sup>, Lia Andriyah<sup>2</sup>, Tri Arini<sup>2</sup>, Florentinus Firdiyono<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa  
Jl. Jenderal Sudirman Km 3 Cilegon, Banten, Indonesia 42435

<sup>2</sup> Pusat Penelitian Metalurgi dan Material- LIPI  
Gedung 470, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Banten, Indonesia 15343

\*E-mail : yasin.siregar36@gmail.com

Masuk tanggal : 3-10-2019, revisi tanggal : 06-10-2019, diterima untuk diterbitkan tanggal 24-11-2019

### Abstrak

Telah dilakukan proses adsorpsi litium dari *brine water* yang berasal dari Ciseeng, Bogor. Adsorpsi dilakukan dengan menggunakan variasi dosis adsorben (5; 7,5; 10; 12,5; dan 15 g/L) dan waktu proses (0,5; 1; 2; 3; 4; dan 24 jam) dengan menggunakan adsorben sintesis  $H_2Mn_2O_4$  (HMO) hasil aktivasi asam dari prekursor  $LiMn_2O_4$  (LMO). Hasil penelitian menunjukkan bahwa dosis adsorben dengan persen adsorpsi litium tertinggi didapatkan pada dosis 7,5 g/L dengan persen adsorpsi litium 7,28 % dengan nilai selektifitas  $\alpha_{Li/Na}$  0,92 dan  $\alpha_{Li/K}$  1,18. Persen adsorpsi litium dengan variasi waktu tertinggi yaitu pada waktu 24 jam dengan persen adsorpsi litium sebesar 15,33 % dengan nilai selektifitas  $\alpha_{Li/Na}$  2,38 dan  $\alpha_{Li/K}$  0,89 pada dosis 7,5 g/L. Adsorpsi Li dari *brine water* Bogor ini mengikuti model isoterm Freundlich karena nilai  $R^2$  lebih tinggi daripada model isoterm Langmuir, sehingga adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi fisik (fisiosorpsi) dan membentuk lapisan *multilayer*.

**Kata Kunci:** Adsorpsi, *brine*, dosis, litium, waktu

### Abstract

The lithium adsorption process has been carried out from brine water from Ciseeng, Bogor. Adsorption was done by using various doses of adsorbent (5; 7.5; 10; 12.5; and 15 g/L) and processing times (0.5; 1; 2; 3; 4; and 24 h) using synthetic  $H_2Mn_2O_4$  (HMO) adsorbent from the result of acid activation from the precursors  $LiMn_2O_4$  (LMO). The results showed that the highest dose of lithium adsorption was 7.5 g / L with 7.28% lithium adsorption with selectivity values of  $\alpha_{Li/Na}$  0.92 and  $\alpha_{Li/K}$  1.18. Percentage of lithium adsorption with the highest time variation was at 24 h with lithium adsorption percentage of 15.33% with selectivity values of  $\alpha_{Li/Na}$  2.38 and  $\alpha_{Li/K}$  0.89 at a dose of 7.5 g/L. The Li adsorption process from Bogor brine water follows the Freundlich isotherm model because the  $R^2$  value is higher than the Langmuir isotherm model, so the adsorption that occurs is physical adsorption (physisorption) and forms a multilayer.

**Keywords:** Adsorption, brine, dose, lithium, time

## 1. PENDAHULUAN

Revolusi industri terkini atau generasi keempat mendorong sistem otomatisasi berbasis komputer. Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi dalam komputer meningkatkan permintaan dalam penggunaan baterai sekunder

Li-ion [1]. Litium adalah bahan baku penting untuk bahan katoda pada baterai isi ulang. Hingga saat ini sumber utama litium berasal dari *brine water* dan bijih litium seperti spodumene.

*Brine* adalah salah satu sumber litium yang paling penting [2]. Teknologi *recovery* yang dapat digunakan untuk *recovery* litium dari *brine*

adalah *solvent extraction*, *solar evaporation*, dan adsorpsi. Adsorpsi adalah metode yang cukup baik untuk mengambil litium dari air asin (*brine*).

Adsorpsi yang dilakukan dalam usaha mengambil litium adalah dengan menggunakan metode pertukaran ion [3]. Dalam metode ini, ion litium dipisahkan secara selektif dari larutan berair melalui adsorpsi fisik atau kimia.

Salah satu faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah dosis adsorben. Dosis adsorben memiliki pengaruh besar karena dosis adsorben yang ditambahkan dalam larutan menentukan jumlah tempat pengikatan (*binding site*) yang tersedia untuk proses adsorpsi, selain itu dosis adsorben juga menentukan jumlah tempat penyisipan ion  $\text{Li}^+$  [4]. Selain dosis adsorben waktu juga mempengaruhi adsorpsi litium sebab semakin lama waktu proses maka litium yang terserap akan semakin banyak.

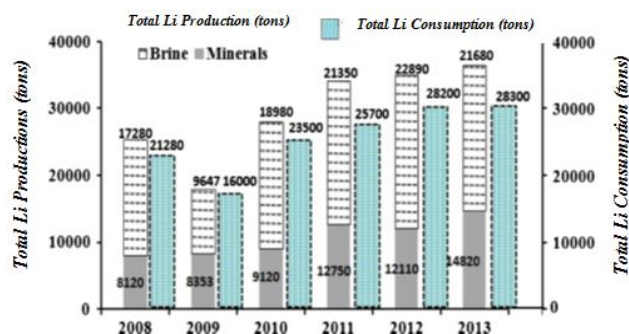
Litium (Li) merupakan unsur kimia dengan atom terkecil dari golongan alkali sehingga litium adalah logam yang paling reaktif karena elektron valensi litium berada pada kulit K sehingga paling dekat dengan inti atom. Litium adalah unsur yang paling ringan ketiga setelah hidrogen dan helium, dengan berat atom rata-rata sekitar 7. Selain itu litium adalah logam paling ringan sekaligus unsur dengan densitas (massa jenis) paling kecil di tabel periodik, sehingga litium dapat mengapung dalam air atau bahkan minyak, di samping natrium dan kalium yang juga dapat mengapung di dalam air atau minyak. Litium mempunyai massa jenis yang sangat rendah, yaitu sebesar  $0,534 \text{ g/cm}^3$  [5]. Litium adalah salah satu sumber daya yang paling penting dalam masyarakat modern. Senyawa litium banyak digunakan pada berbagai area, termasuk keramik, kaca, farmasi, aluminium, minyak pelumas, industri nuklir, dan teknologi baterai terkenal. Litium memiliki banyak kegunaan dalam masyarakat industri saat ini. Area penggunaan senyawa litium dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Aplikasi litium [6]

Area Kegunaan	Rasio Penggunaan (%)
Keramik and Kaca	31
Baterai	23
Minyak Pelumas	10
Sistem Ventilasi dan AC	5
Produksi Aluminium	3
Lainnya	28

Industri mineral sangat terkait dengan energi terbarukan dan ramah lingkungan. Oleh karena itu, sangat penting untuk melanjutkan penelitian dalam upaya menjawab pertanyaan terbuka mengenai penambangan litium. Kelayakan

ekonomi dari ekstraksi litium tergantung pada konsentrasi litium dan prosesnya digunakan untuk mengekstrak litium dari sumber litium [7]. Konsentrasi litium dalam *brine* lebih rendah daripada mineral tetapi jumlah total litium dalam *brine* mencapai hingga 66% dari sumber dayalitium dunia. Kontribusi *brine* hampir dua kali lipat mineral yang dapat dilihat pada Gambar 1. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian yang bertujuan untuk mengetahui tentang pengaruh dosis adsorben dan waktu proses terhadap adsorpsi litium.



Gambar 1. Produksi dan konsumsi litium global [2]

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Contoh *brine water* hasil penguapan rumah prisma disiapkan 100 ml sebagai sumber adsorbat. Rumah prisma adalah suatu alat untuk pembuatan konsentrat litium dari *brine water* berbentuk rumah prisma. Reagen kimia yang digunakan lainnya adalah mangan (IV) oksida ( $\text{MnO}_2$ ) dan litium hidroksida ( $\text{LiOH}$ ) dengan spesifikasi *grade pro analisis Merck (PA)*.

Tahapan pertama adalah mengidentifikasi konsentrasi awal litium pada larutan contoh *brine water* sebelum adsorpsi menggunakan pengujian ICP-OES (*inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*). Tahap kedua adalah  $\text{MnO}_2$  dipanggang pada temperatur  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam untuk menghasilkan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dicampurkan dengan  $\text{LiOH}$  dengan rasio mol Li:Mn (0,5:1) dan dilakukan proses *solid state 1* pada temperatur  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Produk dari proses *solid state 1* dilakukan proses *solid state 2* pada temperatur  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 5 jam pada tekanan atmosfer menghasilkan prekursor awal LMO (litium mangan oksida spinel) dan dianalisis dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*) dan SEM-EDS (*scanning electron microscopy – energy dispersive x-ray spectroscopy*). LMO dilakukan proses *acid treatment* dalam  $\text{HCl}$  1 M dengan rasio mol Li:H (1:45) selama 24 jam dengan kecepatan putar *magnetic stirrer* 300 rpm untuk menghasilkan adsorben HMO (*hydrous manganese oxide*). Adsorben tersebut dicuci dengan akuades tiga

kali kemudian dikeringkan di dalam oven dan dianalisis kembali dengan menggunakan XRD dan SEM-EDS.

*Brine water* yang telah disiapkan 100 ml di dalam gelas beaker dan diletakkan di atas *hot plate* lalu dimasukkan *magnetic stirrer*. Selanjutnya kondisi adsorpsi diatur dengan kecepatan putaran *magnetic stirrer* 100 rpm dan waktu adsorpsi 1 jam pada temperatur 30 °C. Adsorben ditambahkan dengan variasi dosis 5; 7,5; 10; 12,5 dan 15 g/L kemudian diperoleh hasil persen adsorpsi terbaik pada dosis adsorben tertentu. Dosis adsorben dengan hasil persen adsorpsi terbaik kemudian diaplikasikan pada percobaan kedua yaitu percobaan dengan variasi waktu proses adsorpsi 0,5; 1; 2; 3; 4; dan 24 jam dan kemudian diperoleh hasil persen adsorpsi pada waktu proses tertentu. Setelah proses adsorpsi selesai, dilakukan penyaringan yang akan menghasilkan residu dan filtrat. Filtrat dianalisis kadar unsurnya dengan ICP-OES untuk mengetahui kandungan litiumnya setelah dilakukan proses adsorpsi. Residu pada dosis adsorben dan waktu proses terbaik dikarakterisasi dengan menggunakan XRD.

Persen adsorpsi litium yang menunjukkan banyaknya litium teradsorpsi ke dalam adsorben dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$A_{Li}(\%) = \left( \frac{C_o - C}{C_o} \right) V \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan:

$A_{Li}$  = Persen adsorpsi litium (%)

$C_o$  = Konsentrasi awal litium dalam larutan filtrat (mg/L)

$C$  = Konsentrasi akhir litium dalam larutan filtrat (mg/L)

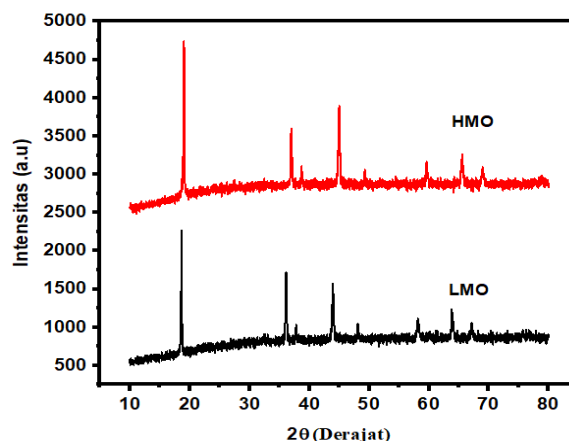
$V$  = volume larutan filtrat (L)

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1. Karakteristik Adsorben

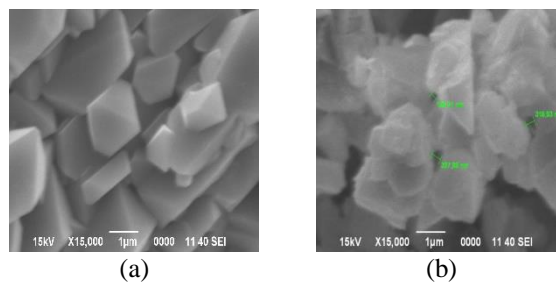
Pola difraksi dari LMO dan HMO dianalisis dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*) yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2. Pengujian XRD dilakukan dimulai dengan sudut  $2\theta$  sebesar 10-80° kemudian diinterpretasi dengan menggunakan perangkat lunak *highscore plus*. Dari hasil analisis dengan menggunakan *highscore plus* terdapat pergeseran puncak adsorben ketika LMO dilakukan perlakuan asam dimana senyawa spinel yang terbentuk pada LMO yang semula berada pada sudut  $2\theta$  sebesar 18,63; 36,13; 37,8; dan 43,92° bergeser ke sudut  $2\theta$  sebesar 19,04; 36,98; 38,7; dan 44,97° pada HMO. Tingkat pergeseran puncak difraksi

dikaitkan dengan jumlah litium dalam sampel yang diolah. Ketika kandungan litium yang terendah adalah pada HMO maka puncak akan bergeser ke derajat kanan yang lebih besar [8]. Hasil menunjukkan bahwa puncak difraksi yang sesuai dengan struktur spinel tetap setelah ekstraksi  $Li^+$  kecuali sedikit bergeser ke puncak dengan nilai  $2\theta$  lebih tinggi. Ini berarti bahwa ekstraksi  $Li^+$  berlangsung secara topotaktik dan tetap menjadi struktur spinel. Topotaktik adalah reaksi dimana struktur unsur-unsur reaktan dipertahankan dalam produknya dengan cara interkalasi dan pertukaran ion yang biasanya disebabkan oleh gaya *Van Der Waals* [8].



Gambar 2. Pola difraksi LMO dan HMO

Untuk mengetahui morfologi dari LMO dan HMO yang terbentuk dilakukan pengujian SEM (*scanning electron microscopy*) pada perbesaran 15000X yang hasilnya terdapat pada Gambar 3.



Gambar 3. Morfologi dari; (a) LMO dan (b) HMO

Hasil SEM dengan perbesaran 15000 X menunjukkan bahwa morfologi baik dari LMO dan HMO terdiri dari partikel kubik spinel dengan agregatnya, sebagian besar morfologi kubik karena pembentukan spinel seperti yang dikonfirmasi oleh pola XRD [9]. Untuk mengetahui komposisi kimia adsorben dilakukan karakterisasi dengan menggunakan SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*). Analisis EDS diambil dari foto SEM dengan titik pengambilan yang sama akan tetapi dengan perbesaran yang lebih rendah.

Analisis EDS dilakukan pada perbesaran 3000X agar mampu merepresentasikan persebaran unsur-unsur dalam adsorben LMO dan HMO. Komposisi kimia dari LMO dan HMO dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi kimia adsorben hasil analisis EDS

Sampel	Kadar Unsur (%)	
	Mn	O
LMO	88,64	11,36
HMO	87,02	12,98

Hasil EDS menunjukkan tingginya persentase O dan Mn (elemen spinel utama). Tidak terdeteksi adanya litium atau hidrogen yang sulit dideteksi oleh analisis EDS karena ukuran atomnya yang kecil [9].

### 3.2. Karakteristik Brine Water

Brine water yang digunakan merupakan hasil proses penguapan rumah prisma yang berasal dari sumber mata air geotermal Tirta Sanita Ciseeng, Bogor. Kadar awal dan akhir brine water (setelah proses konsentrasi) diuji dengan menggunakan instrument ICP-OES (*inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*) yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Komposisi kimia brine hasil penguapan rumah prisma

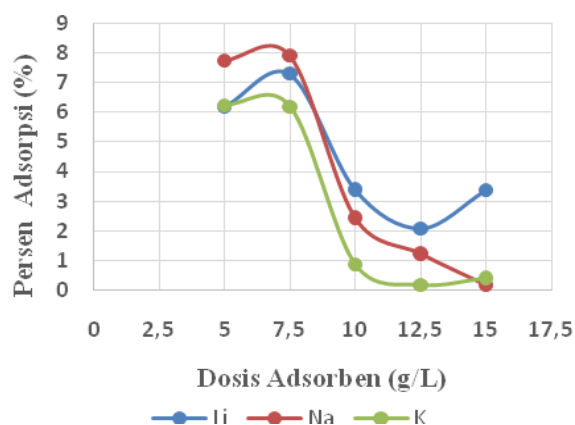
Unsur	Kadar Brine Awal (ppm)	Kadar Brine Akhir (ppm)
Li	17,27	800-1000
Na	1929,87	2000-3000
K	409,98	26000-30000

### 3.3. Adsorpsi dengan Variasi Dosis Adsorben

Setelah dilakukan adsorpsi, larutan hasil adsorpsi disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan residu dan filtrat. Filtrat hasil adsorpsi dianalisis dengan menggunakan ICP-OES untuk mengetahui pengurangan kadar litium, natrium, dan kalium yang dapat diadsorpsi. Apabila variasi dosis diplot terhadap persen adsorpsi maka akan menghasilkan suatu kurva yang dapat dilihat pada Gambar 4.

Berdasarkan Gambar 4 maka terdapat kenaikan persen adsorpsi litium ketika dosis ditambah dari 5 g/L menjadi 7,5 g/L dengan persen adsorpsi litium sebesar 6,18 % menjadi 7,28% dan kemudian menurun pada dosis 10 g/L, dan 12,5 g/L dan meningkat kembali pada dosis adsorben 15 g/L akan tetapi tidak

melampaui persen adsorpsi pada dosis 7,5 g/L. Hal ini dapat terjadi karena dengan peningkatan dosis adsorben (HMO) terus menerus menyebabkan terlepasnya proton ( $H^+$ ) dari adsorben ke dalam larutan yang menunjukkan pertukaran reaksi antara proton dan litium dengan semakin banyaknya proton yang terlepas menghasilkan penurunan pH. Pada pH rendah, proton bersaing efektif dengan ion litium untuk situs pertukaran ion adsorben, menghasilkan tingkat adsorpsi litium yang lebih rendah [10]. Selain itu untuk mengetahui selektifitas adsorben dapat ditentukan dengan koefisien pemisahan ( $\alpha_{Li/Me}$ ) pada Tabel 4.



Gambar 4. Pengaruh variasi dosis terhadap persen adsorpsi Li, Na, dan K

Koefisien pemisahan ( $\alpha_{Li/Me}$ ) diidentifikasi sebagai tingkat pemisahan dua zat ketika pertukaran ion mencapai kesetimbangan. Lebih mudah untuk memisahkan dua zat ketika nilai koefisien pemisahan lebih besar dari 1. Nilai  $\alpha_{Li/Me}$  dihitung menggunakan persamaan (2) di bawah ini.

$$\alpha_{Li/Me} = \frac{\text{Persen Adsorpsi Litium } (A_{Li})}{\text{Persen Adsorpsi Elemen Na/K } (A_{Na/K})} \quad (2)$$

dimana :

$\alpha_{Li/Me}$  = selektifitas adsorpsi litium terhadap dengan elemen lain seperti natrium (Na) dan kalium (K)

Dari Tabel 4 dapat dilihat bahwa dengan semakin bertambahnya dosis menyebabkan semakin meningkatnya selektifitas adsorben dan jika dilihat selektifitas adsorben terhadap K lebih daripada terhadap Na. Hal ini disebabkan perbedaan ukuran ion dari Li dan Na lebih kecil daripada ion Li dan K.

Tabel 4. Pengaruh dosis terhadap selektifitas

Nama Sampel	Dosis Adsorben (g/L)	$\alpha$	
		Li/Na	Li/K
AD-A1	5	0,80	0,99
AD-A2	7,5	0,92	1,18
AD-A3	10	1,39	3,85
AD-A4	12,5	1,69	11,29
AD-A5	15	19,59	8,18

Adapun ukuran ion  $\text{Li}^+$  sebesar 72 pm,  $\text{Na}^+$  sebesar 116 pm, dan  $\text{K}^+$  sebesar 152 pm [11].

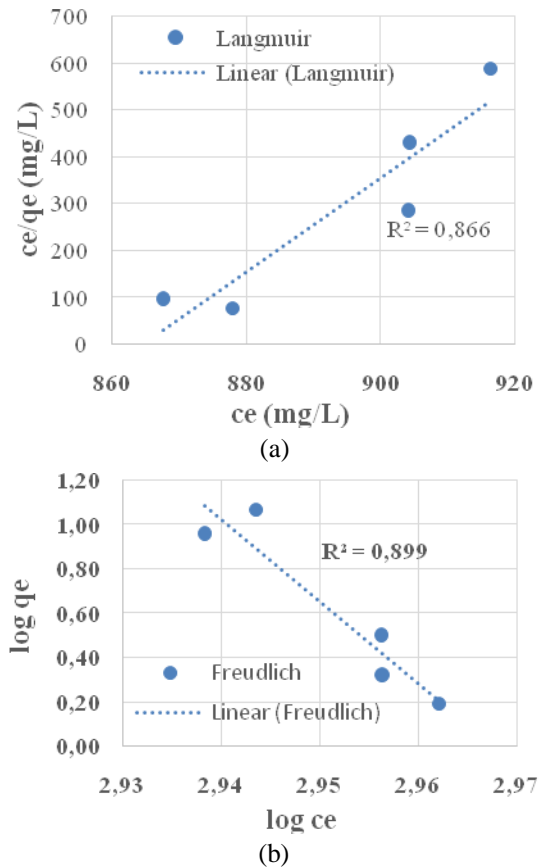
Isoterm adsorpsi adalah untuk menjelaskan hubungan spesifik antara kesetimbangan konsentrasi adsorbat dalam jumlah besar dan jumlah teradsorpsi pada permukaan adsorben. Dua model isoterm adsorpsi yang umum digunakan adalah isoterm Freundlich dan Langmuir digunakan untuk menyelidiki perilaku adsorpsi. Isoterm adsorpsi menyediakan sumber data penting untuk hubungan dengan adsorben dan adsorbat dan desain praktis sistem adsorpsi [12]. Data kesetimbangan dapat ditunjukkan dengan baik isoterm adsorpsi Langmuir atau Freundlich. Adapun isoterm adsorpsi untuk variasi dosis dapat dilihat pada Gambar 5 dengan  $q_e$  (mg/g) merupakan kesetimbangan kapasitas adsorpsi ion pada adsorben,  $C_e$  (mg/L): kesetimbangan konsentrasi ion di larutan.

Berdasarkan Gambar 5. sebagai bukti dari nilai  $R^2$ , adsorpsi litium dapat dijelaskan dengan lebih baik oleh model isoterm freudlich yang artinya adsorpsi berlangsung secara adsorpsi fisik dan membentuk lapisan *multilayer* [13].

### 3.4. Adsorpsi dengan Variasi Waktu

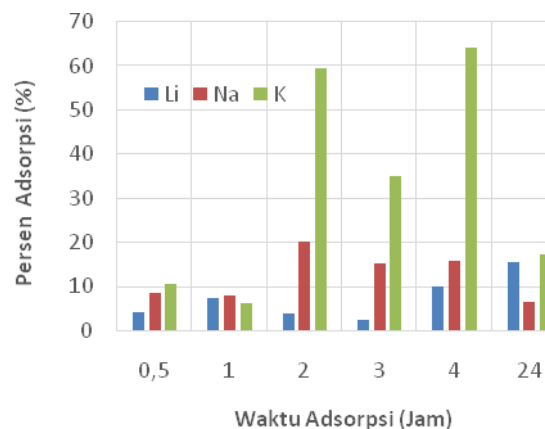
Pada adsorpsi dengan variasi dosis ditemukan bahwa dosis adsorben 7,5 g/L menghasilkan persen adsorpsi litium yang tertinggi namun selektifitasnya rendah, sehingga dilakukan variasi waktu untuk mengetahui pengaruh parameter waktu terhadap adsorpsi dan selektifitas adsorben terhadap litium. Setelah dilakukan adsorpsi dengan variasi waktu yaitu selama 0,5; 1; 2; 3; 4; dan 24 Jam Setelah dilakukan adsorpsi, larutan hasil adsorpsi disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan antara residu dan filtrat.

Filtrat hasil adsorpsi dianalisis dengan menggunakan ICP-OES untuk mengetahui pengurangan kadar unsur litium, natrium, dan kalium yang teradsorpsi pada adsorbat dan apabila variasi waktu diplot terhadap persen adsorpsi maka akan menghasilkan suatu diagram yang dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 5. Isotermal adsorpsi variasi dosis dari (a) Langmuir dan (b) Freundlich

Dari Gambar 6 terlihat persen adsorpsi yang fluktuatif dengan semakin meningkatnya waktu dan didominasi oleh adsorpsi ion-ion yang berukuran lebih besar dari litium, hal ini disebabkan peningkatan waktu meningkatkan kapasitas adsorpsi ion dengan ukuran yang lebih besar. Lebih lama waktu adsorpsi akan memiliki yaitu pembesaran pori. Natrium dan kalium memiliki ukuran ion yang lebih besar dari litium.



Gambar 6. Pengaruh waktu terhadap persen adsorpsi pada dosis 7,5 g/L

Pori yang lebih besar akan menguntungkan untuk ion yang lebih besar untuk diadsorpsi. Pada saat yang sama, pori-pori besar akan memiliki daya tarik yang lebih rendah ke partikel-partikel kecil yang mungkin mengurangi kapasitas adsorpsi ion litium [14]. Adapun pengaruh waktu terhadap selektifitas dapat dilihat pada Tabel 5.

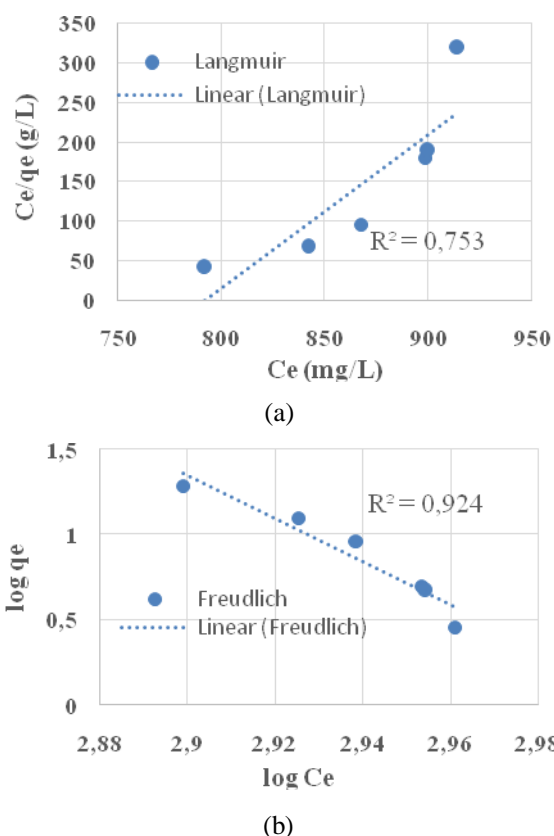
Tabel 5. Pengaruh waktu terhadap selektifitas litium terhadap Na dan K pada dosis 7,5 g/L

Nama Sampel	Waktu Adsorpsi (Jam)	$\alpha$	
		Li/Na	Li/K
AD-B1	0,5	0,48	0,38
AD-B2	1	0,92	1,18
AD-B3	2	0,19	0,06
AD-B4	3	0,15	0,07
AD-B5	4	0,64	0,16
AD-B6	24	2,38	0,89

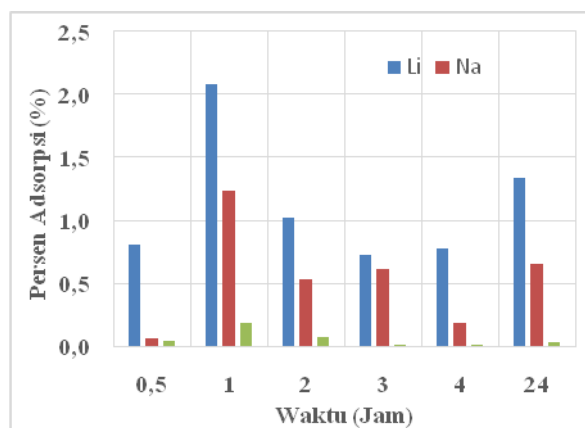
Dari Tabel 5 menunjukkan nilai selektifitas yang rendah yang didominasi dengan nilai selektifitas yang lebih kecil dari 1 hal ini disebabkan dengan meningkatnya waktu adsorpsi maka adsorpsi tiap unsur akan semakin besar akan tetapi selektifitasnya menurun karena ketika ion logam Na dan K yang ukurannya lebih besar dari Li telah terserap sepenuhnya sementara adsorpsi ion Li masih berlanjut ke penyelesaian sehingga celah penyerapan ion semakin tertutup [14]. Dua model isoterm adsorpsi juga digunakan untuk mengetahui jenis adsorpsi yang terjadi pada adsorpsi dengan variasi waktu pada dosis 7,5 g/L yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.

Berdasarkan Gambar 7, model adsorpsi litium yang terjadi juga ditentukan menggunakan isotherm Freundlich dan menunjukkan kecocokan dengan nilai  $R^2$  sebesar 0,9234 sehingga jenis adsorpsi yang terjadi dengan variasi waktu adalah adsorpsi fisik dan membentuk lapisan *multilayer*.

Selain pada dosis 7,5 g/L, variasi waktu juga dilakukan pada dosis 12,5 g/L. Adapun pengaruh waktu terhadap kemampuan adsorpsi pada dosis 12,5 g/L juga dihasilkan persen adsorpsi yang fluktuatif baik terhadap litium, natrium, dan kalium, akan tetapi pada dosis 12,5 g/L dihasilkan persen adsorpsi litium yang lebih tinggi disetiap waktu diikuti dengan Na kemudian K. Pada dosis 12,5 g/L adsorben memiliki selektifitas yang lebih tinggi terhadap litium, adapun pengaruh waktu terhadap persen adsorpsi selektifitas dapat dilihat pada Gambar 8 dan Tabel 6.



Gambar 7. Isoterm adsorpsi variasi waktu pada dosis 7,5 g/L untuk ; (a) Langmuir, dan (b) Freundlich



Gambar 8. Pengaruh waktu terhadap persen adsorpsi pada dosis 12,5 g/L

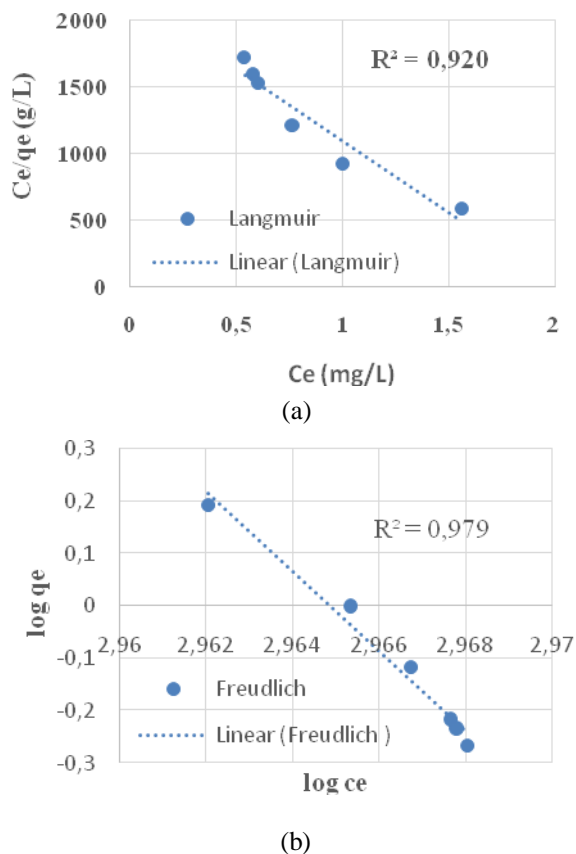
Berdasarkan Tabel 6, maka pada variasi waktu pada dosis adsorben 12,5g/L dihasilkan selektifitas adsorben yang lebih tinggi terhadap K dibandingkan Na, hal ini disebabkan ukuran ion K jauh lebih besar dibandingkan Na, sehingga ion K yang memiliki ukuran yang lebih besar akan sulit untuk masuk kedalam pori adsorben dan mengakibatkan selektifitasnya meningkat. Adsorpsi adsorbat oleh adsorben dengan variasi waktu pada dosis 12,5 g/L juga mengikuti isotherm Freundlich dengan nilai  $R^2 = 0,9791$  seperti yang terlihat pada Gambar 9.



Tabel 6. Pengaruh waktu terhadap selektifitas litium terhadap Na dan K pada dosis 12,5 g/L

Nama Sampel	Waktu Adsorpsi (Jam)	$\alpha$	
		Li/Na	Li/K
AD-B1	0,5	12,43	21,42
AD-B2	1	1,69	11,29
AD-B3	2	1,93	14,89
AD-B4	3	1,19	56,73
AD-B5	4	4,18	55,01
AD-B6	24	2,04	39,83

Data tersebut menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi terjadi secara adsorpsi fisik sehingga ikatan antara adsorbat dan adsorben bersifat lemah dan membentuk lapisan *multilayer*.



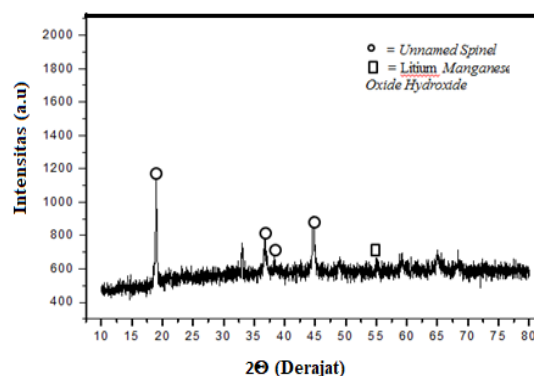
Gambar 9. Isoterm adsorpsi variasi waktu pada dosis 12,5 g/L untuk ; (a) Langmuir, dan (b) Freudlich

### 3.5. Adsorpsi Litium

Setelah dilakukan proses adsorpsi dengan variasi dosis adsorben dan waktu proses terbaik yaitu pada dosis 7,5 g/L dan waktu proses adsorpsi 24 jam dengan persen adsorpsi sebesar 15,33 % dan nilai selektifitas  $\alpha_{Li/Na}$  sebesar 2,38 dan  $\alpha_{Li/K}$  sebesar 0,89. Residu dari hasil adsorpsi

dari adsorben tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan analisis XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10.

Dari hasil analisis XRD dengan menggunakan *Highscore Plus* teridentifikasi senyawa dari residu hasil adsorpsi yaitu *unnamed spinel* ( $H_{0,304}Li_{0,42}Mn_{1,81}O_4$ ) dan litium mangan oksida hidroksida ( $H_{0,28}Li_{0,72}Mn_{1,8}O_4$ ). Pola difraksi menunjukkan terdapat pergeseran puncak adsorben ketika HMO mengadsorpsi litium pada *brine* dimana senyawa spinel yang terbentuk pada HMO yang semula berada pada sudut  $2\theta$  sebesar 19,04; 36,98; 38,7; dan 44,7 (Gambar 2) bergeser ke sudut  $2\theta$  sebesar 18,95; 36,74; 38,35; dan 44,67 pada residu hasil adsorpsi (Gambar 10). Pergeseran puncak dikaitkan dengan kandungan litium dalam sampel yang diolah ketika kandungan litium yang tertinggi ada pada residu hasil adsorpsi maka puncak bergeser ke sudut  $2\theta$  dengan nilai yang lebih rendah sebaliknya ketika kandungan litium menurun maka puncak akan bergeser ke derajat kanan yang lebih besar [7].



Gambar 10. Pola difraksi residu adsorpsi

Hasil penelitian menunjukkan persen adsorpsi litium yang diperoleh relatif rendah sebesar 15,33% disebabkan karena litium adalah logam yang paling reaktif dengan elektron valensi litium berada pada kulit K sehingga paling dekat dengan inti atom sehingga cenderung membentuk senyawa dengan unsur lainnya [5]. Hasil ini sesuai dengan pola difraksi pada residu adsorpsi pada Gambar 10 yang menunjukkan tidak terdapat litium tunggal sebagai unsur. Efek adsorpsi residu menunjukkan bahwa puncak difraksi yang sesuai dengan struktur spinel dan tetap setelah adsorpsi kecuali pergeseran *peak* yang dikaitkan dengan kandungan litium yang ada pada residu tersebut.

Indikasi lainnya yang menyebabkan persen adsorpsi litium cukup rendah sebesar 15,33 % adalah ukuran pori adsorben yang membesar dengan semakin lamanya waktu adsorpsi sehingga natrium dan kalium yang memiliki

ukuran ion yang lebih besar dari litium dapat teradsorpsi dengan lebih mudah. Pori yang lebih besar akan menguntungkan untuk ion yang lebih besar untuk diadsorpsi. Pada saat yang sama, pori-pori besar akan memiliki daya tarik yang lebih rendah ke partikel-partikel kecil yang mungkin mengurangi kapasitas adsorpsi ion litium [14].

Dalam upaya meningkatkan persen adsorpsi litium perlu dilakukan penambahan *dopant* logam seperti (Mg, Fe, Co, Ni, dan Ti) untuk meningkatkan stabilitas kimia spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sehingga menghasilkan ikatan kimia yang kuat antara kation yang telah tersubstitusi dengan oksigen yang terbentuk. Di samping itu juga perlu dilakukan pengontrolan ukuran pori adsorben sehingga selektif mengadsorpsi litium dibandingkan elemen lain seperti natrium dan kalium, dengan cara optimasi kembali proses aktivasi adsorben menggunakan variasi asam, konsentrasi dan waktu proses aktivasi asam.

#### 4. KESIMPULAN

Pada proses adsorpsi litium dari *brine water* dengan menggunakan adsorben hasil aktivasi asam dari prekursor dengan metode *solid state* dapat disimpulkan bahwa semakin banyak dosis adsorben yang ditambahkan maka kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi Li dibandingkan Na dan K semakin tinggi ditunjukkan dengan selektifitas Li terhadap Na  $\alpha_{\text{Li/Na}}$  sebesar 19,59 dan selektifitas Li terhadap K  $\alpha_{\text{Li/K}}$  sebesar 8,18 pada dosis 15 g/L. Persen adsorpsi litium tertinggi sebesar 7,28% didapatkan pada dosis 7,5g/L dengan waktu adsorpsi 1 jam,  $T = 30^\circ\text{C}$ , dan kecepatan pengadukan 100 rpm. Semakin lama waktu proses adsorpsi maka persen adsorpsi litium juga cenderung meningkat. Persen adsorpsi litium tertinggi pada dosis 7,5 g/L pada waktu 24 jam dengan persen adsorpsi litium sebesar 15,33 % dengan nilai selektifitas  $\alpha_{\text{Li/Na}}$  sebesar 2,38 dan  $\alpha_{\text{Li/K}}$  sebesar 0,89 dan pada dosis 12,5 g/L dengan waktu proses adsorpsi 1 jam persen adsorpsi litium sebesar 2,08 % dengan nilai selektifitas  $\alpha_{\text{Li/Na}}$  sebesar 1,69 dan  $\alpha_{\text{Li/K}}$  sebesar 11,29. Hasil proses adsorpsi Li dari *brine water* Bogor mengikuti model isoterm Freundlich karena nilai  $R^2$  yang lebih tinggi daripada model isoterm Langmuir.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ucapkan terima kasih pada Program Insinas Riset Pratama Kemitraan Tahun 2019 yang telah membiayai terlaksananya penelitian ini yang merupakan bagian dari penelitian “Ekstraksi Lithium dari Bahan Alam Indonesia Sebagai Bahan Baku Baterai Lithium”.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] E. M. Wigayati dan I. Purwariyadi, “Sintesis  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan metode solid state reaction dan hydrothermal,” *Metalurgi*, vol. 33, no. 2, pp. 79-90, 2018.
- [2] P. K. Choubey, M. S. Kim, R. R. Srivastava, J. C. Lee, dan J. Y. Lee, “Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources,” *Minerals Engineering*, vol. 89, pp 119-137, 2016.
- [3] Sumarno, Ratnawati, dan A. Nugroho, “Recovery garam lithium dari air asin (brine) dengan metoda presipitasi,” *Teknik*, vol. 33, no.2, pp. 66-70, 2012.
- [4] L. Tian, W. Ma, dan M. Han, “Adsorption behavior of  $\text{Li}^+$  onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide,” *Journal Chemical Engineering*, vol. 156, pp. 134-140, 2010.
- [5] R. E. Krebs, “*The history and use of our earth’s chemical elements : a reference guide*”, United States of America : Greenwood Press, pp. 47, 2006.
- [6] Baris Erdogan, “*Separation of Lithium from brines*,” Chemical Engineering Department: Middle East Technical University, pp. 2, 2015.
- [7] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi dan A. Sonoda, “Lithium recovery from salt lake brine by  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ ,” *Dalton Transaction*, vol. 43, pp. 8933-8939, 2014. Doi: 10.1039/c4dt00467a.
- [8] Z. Y. Ji, M. Y. Zhao, J. S. Yuan, J. Wang, J. Q. Zhou, H. B. Yin, dan B. Y. Sun, “ $\text{Li}^+$  extraction from spinel-type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in different eluents and  $\text{Li}^+$  isertion in the aqueous phase,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 34, no. 6, pp. 549-557, 2016.
- [9] M. H. Sorour, H. A. Hani, M. M. H. El-Sayed, A. A. Mostafa, dan H. F. Shaalan, “Synthesis, characterization and performance evaluation of lithium manganese oxide spinels for lithium adsorption,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 60, no. 4, pp. 697 – 710, 2016.
- [10] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi, dan A. Sonoda, “Selective uptake of lithium ion from brine by  $\text{H}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$  and  $\text{H}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ ,” *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 1647-1649, 2012.
- [11] T. Wajima, K. Munakata, dan T. Uda, “Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent,” *Journal of Plasma and Fusion Research*, vol. 7, pp. 2405021.1-2405021.4, 2012.

- [12] D. Kim, dan K. S. Ryoo, "A study on adsorption of Li from aqueous solution using various adsorbents," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 36, pp. 1089-1095, 2015. Doi.org/10.1002/bkcs.10200
- [13] C. W. Purnomo, E. Kusuma, S. K. Wirawan, dan H. Hinode, "The development of lithium ion recovery method by activated carbon and natural zeolite based adsorbent," *AjChe*, vol. 17, no. 1, pp. 91-98, 2017.
- [14] R. A. Sari, M. L. Firdaus, dan R. Elvia, "Penentuan kesetimbangan, termodinamika dan kinetika adsorpsi arang aktif tempurung kelapa sawit pada zat warna reactive red dan direct blue," *Jurnal Pendidikan dan Ilmu Kimia*, vol. 1, no. 1, pp. 10-14, 2017.





## KARAKTERISTIK LAPISAN *HOT DIP ALUMINIZING* PADA BAJA TAHAN KARAT MARTENSITIK 13Cr

Mikhael Kevin<sup>a</sup>, Mochammad Syaiful Anwar<sup>b,\*</sup>, Alfirano<sup>a</sup>, Efendi Mabru<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Universitas Sultan Ageng Tirtayasa  
Jl. Jenderal Sudirman Km 03 Cilegon, Banten, Indonesia 42435

<sup>b</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI  
Gedung 470 Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15343

\*E-mail: moch026@lipi.go.id

Masuk tanggal : 3-10-2019, revisi tanggal : 06-10-2019, diterima untuk diterbitkan tanggal 24-11-2019

### Abstrak

Pada material aplikasi suhu tinggi, pelapisan permukaan merupakan hal penting dalam memberikan ketahanan oksidasi dan korosi temperatur tinggi, ketahanan erosi dan abrasi. *Hot dip Aluminizing* merupakan metode alternatif pelapisan yang dapat digunakan, karena lebih murah dari pada CVD (*chemical vapour deposition*), *pack cementation*, *plasma coating*. Persiapan permukaan, komposisi lelehan Al dan Al – Si, dan parameter proses seperti temperatur dan waktu pencelupan berpengaruh terhadap ketebalan, komposisi dan struktur mikro lapisan. Baja dilapisi lelehan Al murni, Al – 5% Si, Al - 11% Si, dan Al – 15% Si pada temperatur dan waktu celup yang bervariasi. Unsur Si memberikan pengaruh terhadap perubahan morfologi antara substrat dengan *interface* intermetalik dan mencegah kemungkinan terjadinya konsentrasi tegangan akibat morfologi *finger-like*. Pada waktu pencelupan yang sama sebesar 3 menit dari 4 variasi komposisi *coating* yang berbeda, ketebalan lapisan *coating* terbesar adalah sampel Al – 15% Si dengan temperatur 800 °C, sedangkan ketebalan lapisan intermetalik terbesar adalah sampel Al murni dengan temperatur 861 °C dengan nilai ketebalan masing-masing sebesar 480 µm dan 46,8 µm.

**Kata Kunci:** Baja tahan karat martensitik, *aluminizing*, intermetalik, Fe-Al, Fe-Al-Si, lapisan

### Abstract

*The high-temperature materials, the surface coating, is important to provide oxidation and corrosion resistance, erosion, and abrasion resistance. Hot-dip aluminizing is an alternative coating method that can be used, because it is cheaper than CVD (chemical vapour deposition), pack cementation, plasma coating. Surface preparation, the coating composition of Al and Al-Si, temperature and immersion time effect coating thickness, composition and microstructure of the coating. The steel coated by pure Al molten, Al - 5% Si, Al - 11% Si, and Al - 15% Si at varying temperatures and dip durations. An element of Si influences morphological changes between the substrate and the intermetallic interface and prevents the possibility of concentration stress due to finger-like morphology. At the same immersion time of 3 minutes from four different coating composition variations, the thickness of the most substantial coating is Al - 15% Si with a temperature of 800 °C, while the thickness of the most substantial intermetallic layer is pure Al samples with a temperature of 861 °C with a thickness of 480µm and 46.8 µm.*

**Keywords:** *Martensitic stainless steel, aluminizing, intermetallic, Fe-Al, Fe-Al-Si, coating*

## 1. PENDAHULUAN

Turbin uap banyak digunakan untuk pembangkit tenaga listrik dengan menggunakan bahan bakar batubara, solar, atau tenaga nuklir. Material untuk sudu turbin uap umumnya adalah baja tahan karat martensitik, karena memiliki kombinasi kekuatan, ketangguhan, dan ketahanan

korosi yang sangat baik. Ketahanan aus, *fatigue*, dan korosi adalah sifat yang harus dimiliki di dalam material sudu turbin uap. Namun fenomena kegagalan masih terjadi pada sudu turbin uap. Beberapa cara untuk memperkecil kegagalan pada material sudu turbin adalah proses *alloying* dilanjutkan dengan *heat*

*treatment*, mempertahankan kondisi dalam tahap normal tanpa perubahan beban, lingkungan korosif rendah, dan stabilisasi temperatur [1].

Kombinasi temperatur tinggi dengan lingkungan yang terkontaminasi dengan sulfur, vanadium,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yang akan bertindak sebagai sulfida memerlukan perhatian khusus terhadap fenomena korosi temperatur tinggi. Bentuk korosi ini bisa merusak material pada laju yang sangat cepat. Korosi ini merusak bagian panas tempat lapisan oksida pelindung material sudu dan akan membentuk deposit kromium dan sulfida, yang akan mengurangi kandungan Cr pada material sudu dan akan mengurangi ketahanan korosinya [2].

Pada material untuk aplikasi suhu tinggi, ketahanan terhadap oksidasi dan korosi temperatur tinggi, ketahanan erosi dan abrasi merupakan hal penting dalam pembuatannya. Pelapisan *aluminizing* merupakan salah satu pelapisan yang menghasilkan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sehingga dapat melindungi baja dari temperatur tinggi hingga  $\pm 1000^\circ\text{C}$  [3].

*Hot dip Aluminizing* merupakan salah satu metode pelapisan *aluminizing* baja dengan cara mencelupkan baja di dalam lelehan logam aluminium sehingga aluminium berdifusi ke substrat baja dan terbentuk lapisan intermetalik *aluminide*. Lapisan intermetalik tersebut menentukan besar kecilnya ketahanan terhadap temperatur tinggi. Perlakuan permukaan, komposisi lelehan Al dan Al – Si, dan parameter proses seperti temperatur dan waktu pencelupan berpengaruh terhadap terbentuknya lapisan intermetalik [4].

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan proses *cladding* melalui proses rolling panas, *pack cementation*, CVD (*chemical vapour deposition*) untuk menghasilkan paduan intermetalik Fe-Al [5]-[6], namun proses-proses tersebut relatif mahal. Penelitian ini bertujuan untuk mengarakterisasi lapisan *hot dip aluminizing* pada baja tahan karat martensitik 13Cr serta mengobservasi pengaruh penambahan unsur Si terhadap terbentuknya lapisan intermetalik Fe-Al pada *interface* lapisan aluminium dan substrat baja

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Proses *hot dip aluminizing* dilakukan dengan preparasi penghalusan permukaan sampel menggunakan amplas 100, 400, dan 800#. Kemudian sampel dilakukan *rinsing* menggunakan larutan 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan pembilasan dengan air mengalir sebelum dilakukan pencelupan di dalam *crucible*. Spesimen tersebut dikaitkan menggunakan

kawat nikel untuk memudahkan proses pencelupan di dalam *crucible*. *Crucible* yang digunakan untuk proses pelelehan paduan Aluminium harus memiliki ketahanan terhadap temperatur tinggi. Komposisi paduan aluminium *coating* yang digunakan adalah Al Murni, Al - 5%Si, Al - 11%Si, dan Al - 15%Si. Masing-masing komposisi tersebut ditempatkan di dalam *crucible* dan dipanaskan pada temperatur 700 sampai 800  $^\circ\text{C}$  di dalam *muffle furnace* dengan waktu pencelupan yaitu 1, 3, dan 5 menit. Sampel baja yang telah terlapisasi oleh lapisan paduan aluminium dilakukan pengamatan SEM-EDS (*scanning electron microscopy - energy dispersive spectroscopy*) untuk mengetahui morfologi permukaan dan ketebalan lapisan serta komposisi kimia hasil pelapisan *hot dip aluminizing* pada baja martensitik *stainless steel* 13Cr dengan unsur *coating* Al murni dan paduan Al - Si dengan variasi kandungan Al dan Si yang berbeda.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1. Komposisi Kimia Coating Hasil Hot Dip Aluminizing

Analisa komposisi kimia *coating* hasil *hot dip aluminizing* menggunakan EDS dan kemungkinan senyawa yang terbentuk ditunjukkan pada Tabel 1. Pada sampel A, B, D, G, dan H kemungkinan tidak terbentuk senyawa logam karena belum sempatnya terjadi difusi atom dari substrat ke arah lapisan Al, atau juga karena terlepasnya lapisan intermetalik dari substrat baja saat melakukan *fine cutting* saat preparasi untuk pengujian SEM-EDS (*scanning electron microscopy - energy dispersive spectroscopy*).

Senyawa logam yang kemungkinan terbentuk pada *coating* setelah proses *hot dip aluminizing* antara lain  $\text{Fe}_2\text{AlSi}_7$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$ ,  $\text{FeAl}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}_2$  yang ditemukan pada sampel C, E, F, I, J, K, L, M, N, dan O.

Tabel 1. Senyawa yang mungkin terbentuk pada lapisan *coating* hasil *hot dip aluminizing*

Sampel	Komposisi (%at.)				Kemungkinan senyawa yang terbentuk
	Fe	Al	Si	Cr	
A	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-
C	19,35	9,88	65,13	5,65	$\text{Fe}_2\text{AlSi}_7$
D	-	-	-	-	-
E	65,83	16,83	5,46	11,15	$\text{Fe}_3\text{Al}$
F	30,95	43,18	20,18	5,47	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$
G	-	-	-	-	-
H	-	-	-	-	-
I	58,61	20,35	10,22	10,15	$\text{Fe}_3\text{Al}$
J	27,6	67,91	-	4,48	$\text{FeAl}_3$
K	31,98	62,81	-	5,21	$\text{FeAl}_2$
L	20,03	67,26	8,75	3,96	$\text{FeAl}_3$
M	25,1	59,08	6,2	3,99	$\text{FeAl}_2$
N	15,83	58,34	16,03	2,68	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$
O	21,15	58,52	12,73	2,56	$\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$

Senyawa logam yang kemungkinan terbentuk seperti  $\text{FeAl}_2$  dan  $\text{FeAl}_3$  memiliki kandungan Al tinggi yang kemungkinan dapat menyebabkan ikatan Fe-Al relatif sedikit terbentuk di lapisan *intermetallic* sehingga unsur Al yang tidak terikat oleh Fe akan teroksidasi membentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang memiliki sifat getas. Sebaliknya,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  dengan kandungan Fe yang tinggi menunjukkan ketahanan aus, ketahanan oksidasi dan korosi yang relatif baik. Hal ini kemungkinan dapat disebabkan karena ikatan kuat Fe-Al terbentuk di lapisan *intermetallic* yang kaya akan kandungan Fe. Oleh karena itu yang lebih disukai adalah pertumbuhan lapisan  $\text{Fe}_3\text{Al}$  yang bisa meningkatkan ketangguhan, ketahanan oksidasi dan kekuatan antarmuka dari baja *aluminized* [7]. Penambahan unsur Si ke dalam bahan *coating* Al dapat menghalangi pertumbuhan senyawa logam  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$  dalam proses *hot-dip aluminizing*, sehingga tidak terbentuk morfologi *finger-like*. Kinetika pertumbuhan senyawa ini dikendalikan oleh proses difusi, yakni proses difusi atom Al melewati batas lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$ . Unsur Si juga dapat mengubah kondisi difusi senyawa  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$  dan mengurangi pertumbuhan *solid state*. Unsur Si menempati kekosongan (*vacancy*) di dalam senyawa  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}$  yang menyebabkan Al berdifusi untuk mempercepat pertumbuhan senyawa ini [4], [7].

Penambahan Si ke dalam campuran *coating bath* mempercepat kecepatan pengayaan Fe di dalam leburan Fe-bebas Al, lalu Fe ini menyatu dengan Al bebas dan membentuk senyawa baru yang akan mengurangi difusi atom Al ke substrat baja serta mengurangi pertumbuhan senyawa logam. Meskipun komposisi senyawa Fe-Al lebih tinggi daripada  $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$ , ketebalan lapisan Fe-Al yang terbentuk tidak terpengaruh oleh temperatur *bath*. Ketebalan *interlayer* berkurang signifikan ketika kandungan Si di dalam campuran *coating* mencapai 6 % berat [8].

### 3.2. Pengamatan SEM pada Coating Hasil Hot Dip Aluminizing

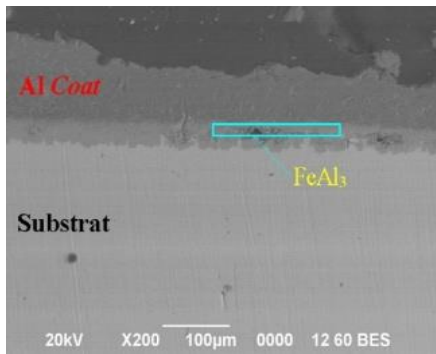
Hasil pengamatan SEM dari senyawa logam masing-masing sampel menunjukkan adanya morfologi *finger-like*, permukaan intermetalik yang mengarah ke lapisan *coating*. Hal ini terjadi karena pertumbuhan senyawa  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$  yang tumbuh ke arah tempat terjadinya proses difusi. Pada Gambar 1 menunjukkan hasil pengamatan SEM secara potongan melintang dari baja 13Cr yang dicelup dalam lelehan Al pada temperatur 761 dan 861 °C selama 3 menit. Lapisan *coating* yang terbentuk di antara permukaan Al-*coating* dan baja terlihat cenderung tidak merata pada

bagian antar-mukanya. Morfologi dari lapisan tersebut seperti *finger-like*, hal itu dikarenakan pertumbuhan senyawa  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$  ke arah terjadinya difusi dan menyebabkan terjadinya nukleasi *aluminide* kristal di bidang kristal tertentu pada substrat baja. Morfologi ini sangat tidak menguntungkan karena sifat ketahanan aus dan kestabilan termalnya yang buruk, dimana pada aplikasi turbin hal ini dapat menyebabkan retak saat penggunaannya karena terjadinya konsentrasi tegangan pada antar-muka yang tidak rata dan halus [7]-[8].

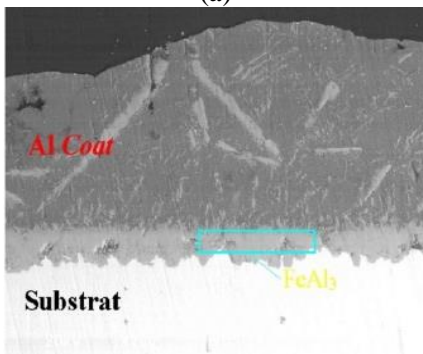
Pada Gambar 2 menunjukkan hasil pengamatan SEM secara potongan melintang (*cross-section*) pada baja 13Cr yang dicelup dalam lelehan Al-Si pada temperatur 739 dan 839 °C. Lapisan yang terbentuk di antara permukaan Al-*coating* dan baja cenderung merata pada bagian antar-mukanya. Struktur mikro tersebut memiliki morfologi planar. Hal itu kemungkinan karena semakin besar Si yang ditambahkan di dalam *bath* maka semakin halus morfologi *finger-like* yang dihasilkan. Pada temperatur 739 °C terdapat lapisan intermetalik namun tidak merata, mungkin disebabkan akibat kurangnya temperatur dan waktu untuk melakukan reaksi antara Fe dan *coating*. Pada temperatur 839 °C terdapat lapisan intermetalik yang lebih merata, mungkin disebabkan akibat cukupnya temperatur dan waktu untuk melakukan reaksi antara Fe dan *coating* [8]. Lapisan (*coating*) hasil dari proses *hot dip aluminizing* umumnya dipengaruhi oleh temperatur dan waktu pencelupan. Semakin tinggi temperatur maka semakin rendah kekentalan (*viscosity*) cairan *coating*. Semakin lama waktu pencelupan maka semakin tinggi kekentalan cairan *coating* yang kemungkinan dapat mengakibatkan terjadinya aglomerasi di dalam cairan *coating*.

Pada Gambar 3 menunjukkan hasil pengamatan SEM secara *cross-sectional* baja 13Cr yang dicelup dalam lelehan Al - Si pada temperatur 700 dan 800 °C. Lapisan yang terbentuk di antara permukaan Al-*coating* dan baja terlihat cenderung tidak merata. Lapisan tersebut tidak memiliki morfologi *finger-like*, hal itu dikarenakan semakin besar Si yang ditambahkan pada campuran *coating* maka semakin halus morfologi *finger-like*. Pada temperatur 700 °C menunjukkan lapisan yang terbentuk di antara permukaan aluminium hasil *coating* dan baja sangat tipis. Hal ini kemungkinan disebabkan karena penambahan unsur Si 15 % berat di dalam campuran *coating* dapat menurunkan proses difusi Al ke dalam substrat baja. Hal yang sama terjadi pada baja

yang telah mengalami proses *hot dip aluminizing* pada temperatur 800 °C [9].

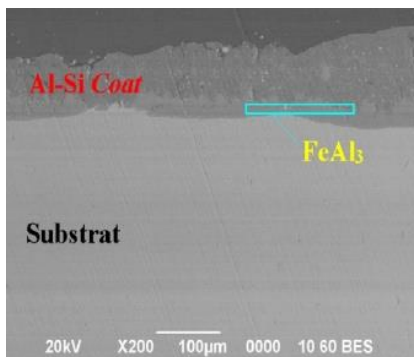


(a)

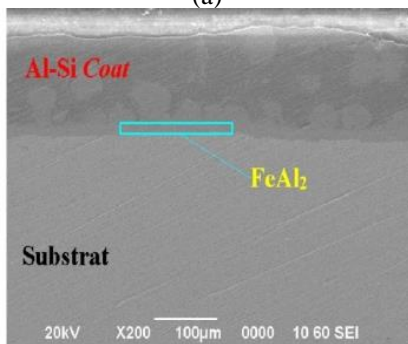


(b)

Gambar 1. Struktur mikro lapisan aluminizing dengan komposisi Al murni pada temperatur (°C); (a) 761, dan (b) 861 selama 3 menit



(a)



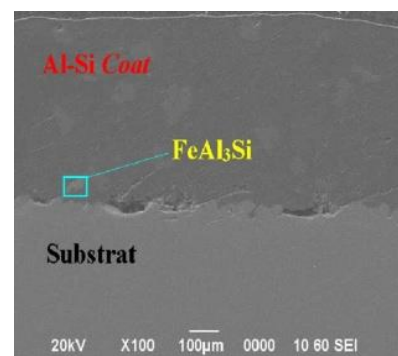
(b)

Gambar 2. Struktur mikro lapisan dengan SEM pada komposisi Al-5% Si selama 3 menit pada temperatur (°C); (a) 739, dan (b) 839

### 3.3. Ketebalan Lapisan *Coating* Aluminium

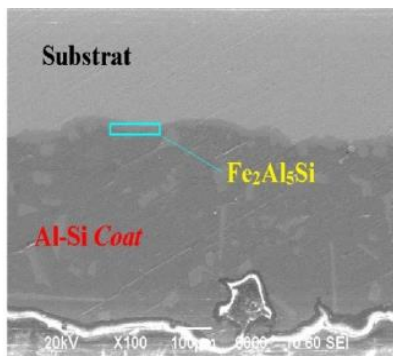
Ketebalan lapisan yang menempel pada substrat baja telah diamati menggunakan SEM. Salah satu yang mempengaruhi ketebalan lapisan adalah komposisi kimia lelehan paduan. Elemen paduan yang dapat mengubah ketebalan lapisan secara signifikan adalah Si. Oleh karena itu *hot dip aluminizing* ini dilakukan dengan mereaksikan baja tahan karat martensitik dengan Al murni dan paduan Al dengan Si. Unsur Si dapat mengurangi ketebalan lapisan tengah yang getas serta meningkatkan kekuatan lapisan. Silikon yang ditambahkan ke dalam lelehan aluminium akan mengurangi ketebalan lapisan paduan, dimana atom Si akan menempati kekosongan pada fasa  $\eta(\text{Al}_5\text{Fe}_2)$ . Si di dalam sistem Fe - Al akan mengurangi laju difusi atom Al dalam matriks Fe dan akan mengurangi laju pembentukan karena mengentalkan lapisan antar-logam getas yang terbentuk di permukaan lapisan logam [8].

Gambar 4(a) dan 4(b) menunjukkan ketebalan lapisan atas dan tengah yang terbentuk akibat reaksi antara substrat baja dengan paduan Al - 11% Si *-coating*. Pada Gambar 4(a) dapat dilihat bahwa ketebalan lapisan atas paling tebal terdapat pada temperatur celup 850 °C sebesar 388,04 µm dan ketebalan lapisan atas paling tipis terdapat pada temperatur celup 650 °C sebesar 105,8 µm. Ketebalan lapisan meningkat seiring bertambahnya temperatur dan waktu celup. Hal ini sama seperti yang dilakukan pada penelitian sebelumnya dimana terjadi peningkatan ketebalan lapisan saat waktu pencelupannya ditingkatkan [9].



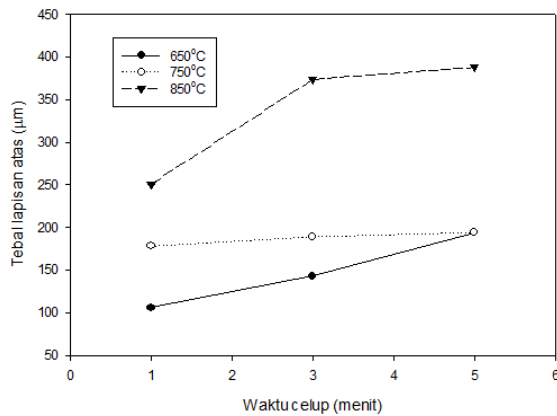
(a)



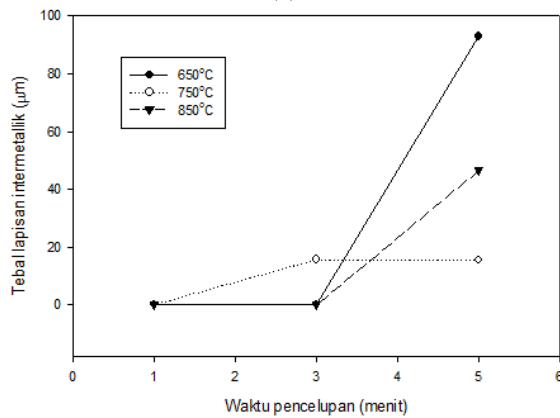


(b)

Gambar 3. Struktur mikro lapisan dengan SEM pada komposisi Al -15% Si selama 3 menit pada temperatur (°C); (a) 700, dan (b) 800



(a)

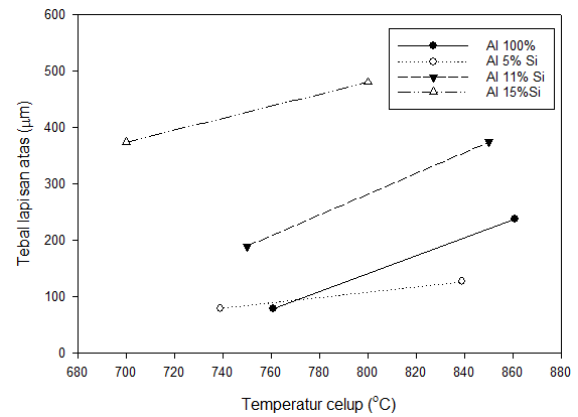


(b)

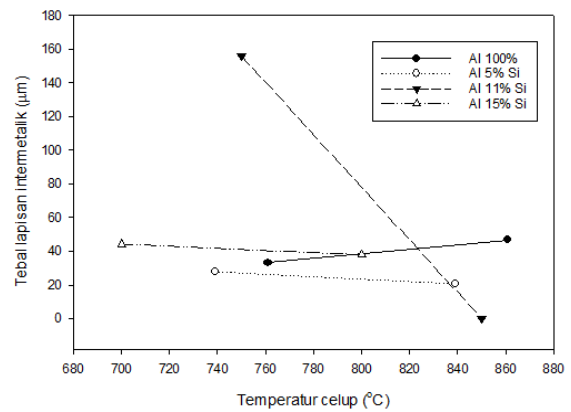
Gambar 4. Ketebalan lapisan (a) lapisan atas, (b) lapisan tengah hasil *hot dip aluminizing* dengan komposisi Al - 11% Si selama 1,3 dan 5 menit

Gambar 4(b) menunjukkan ketebalan lapisan tengah yang terbentuk akibat reaksi antara substrat baja dengan paduan Al -11% Si-coating pada temperatur 650 – 850 °C selama 1 – 5 menit. Hal ini menunjukkan bahwa lapisan tengah yang terbentuk lebih tipis penambahan unsur Si hingga 11 %berat di dalam lelehan Al dapat mengurangi pembentukan lapisan tengah [10]. Namun, hal tersebut tidak berlaku apabila temperatur lelehan Al sampai 850 °C dan lama pencelupan substrat baja di dalam lelehan Al selama 5 menit. Semakin tinggi temperatur dan

waktu pencelupan maka kemungkinan Al berdifusi ke substrat baja semakin tinggi [11]. Gambar 5 (a), dan 5(b) menunjukkan ketebalan lapisan atas dan tengah yang terbentuk akibat reaksi antara substrat baja dengan Al-coating, Al - 5% Si, Al - 11% Si dan Al - 15% Si-coating dengan waktu 3 menit.



(a)



(b)

Gambar 5. Ketebalan lapisan hasil *hot dip aluminizing* selama 3 menit dengan komposisi yang berbeda; (a) lapisan atas, (b) lapisan tengah

Pada Gambar 5(a) menunjukkan bahwa semakin tinggi kandungan Si dan temperatur lelehan Al maka ketebalan lapisan atas semakin tinggi. Sedangkan Gambar 5 (b) menunjukkan bahwa ketebalan lapisan tengah paling tinggi ditemukan pada komposisi Al-coating dengan penambahan silikon sampai 11 %berat pada temperatur celup 750 °C. Sedangkan ketebalan lapisan tengah paling kecil ditemukan pada komposisi Al-coating dengan penambahan silikon 11 % berat pada temperatur celup 850 °C. Hal ini berarti bahwa semakin banyak silikon di dalam lelehan Al tidak memberikan pengaruh terhadap terbentuknya ikatan antara substrat baja dengan lapisan aluminium sehingga menghasilkan lapisan tengah yang tipis [9]-[10]. Pada penelitian sebelumnya mengungkapkan bahwa lapisan tengah yang tebal akan mudah memunculkan retakan pada lapisan daripada

lapisan intermetalik yang tipis apabila sejumlah kecil regangan diterapkan pada lapisan Al [9], [11]. Oleh karena itu, lapisan *aluminizing* dengan penambahan Si 11% berat dengan temperatur celup 850 °C dan waktu celup selama 3 menit memberikan dampak terhadap ketahanan munculnya retak awal.

Berdasarkan hasil pengujian sebelumnya, tebal *coating* yang dihasilkan dari proses CVD pada temperatur 700 °C selama 4 jam sekitar 50 µm [12]. Hasil tersebut lebih rendah daripada tebal *coating aluminizing* dimana tebal *coating* nya bisa mencapai sekitar 400 µm dengan waktu sekitar 5 menit. Kemudian, *coating* dari proses *aluminizing* hampir sama karakteristiknya dengan *coating* dari proses plasma namun *coating aluminizing* lebih ekonomis daripada *coating* plasma. Sedangkan proses deposisi unsur *coating aluminizing* ke substrat lebih mudah daripada proses *coating pack cementation*[6].

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka diperoleh kesimpulan bahwa komposisi paduan lapisan Al, temperatur lelehan dan waktu pencelupan dapat mempengaruhi terbentuknya lapisan *aluminizing* pada substrat baja tahan karat martensitik 13Cr. Komposisi paduan yang memberikan efek positif ditemukan pada komposisi lapisan Al-11%Si. Pada komposisi lapisan tersebut dengan temperatur lelehan 850 °C dan waktu pencelupan 3 menit terbentuk lapisan tipis intermetalik FeAl<sub>3</sub> dan FeAl<sub>2</sub> yang memiliki sifat ketahanan terhadap munculnya retakan.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini adalah bagian dari penelitian tentang pengembangan material suhu tinggi untuk pembangkit listrik tenaga uap. Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) yang telah mendanai kegiatan ini melalui Kompetensi Inti Tahun Anggaran 2018. Pada penelitian ini, Mikhael Kevin sebagai pelaksana penelitian, Mochammad Syaiful Anwar sebagai penyusun karya tulis ilmiah dan korespondensi penulis, Alfirano dan Efendi Mabruri sebagai narasumber dan pembimbing penelitian.

#### DAFTAR PUSTAKA

[1] M. S. Anwar, S. Prifiharni, dan E. Mabruri, "Optimizing heat treatment process of Fe-13Cr-3Mo-3Ni martensitic stainless steel," *Proceeding IOP Conference Series:*

- Materials Science and Engineering*, pp. 202, 2017. Doi:10.1088/1757-899X/202/1/012037.
- [2] A. I. Almazrouee, K. J. Al-Fadhlah, S. N. Alhajeri, dan S. Alfehaid, "High temperature corrosion of martensitic steel of reheater pipes in a desalination power plant," *Journal Engineering Failure Analysis*, vol. 85, pp. 89-96, 2018. Doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.12.003.
- [3] V. A. Ravi, T. K. Nguyen, dan J. C. Nava, "Aluminizing of steel to improve high temperature corrosion resistance," *Book Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Elsevier, pp. 751-767, 2017. Doi.org/10.1533/9780857096524.5.751.
- [4] H. Azimae, M. Sarfaraz, M. Mirjalili, dan K. Aminian, "Effect of silicon and manganese on the kinetics and morphology of the intermetallic layer growth during hot-dip aluminizing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 483-496, 2018. Doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.035.
- [5] D. Wang, dan Z. Shi, "Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel." *Appl. Surf. Sci.*, vol. 227, no. 1, pp. 255-260, 2014. Doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.11.076.
- [6] H. Strakov, V. Papageorgiou, R. Bonetti, V. Lieberman, dan A. Scott, "Advanced chemical vapor aluminizing technology: Co-deposition process and doped aluminized coatings," *Proceedings of ASME Turbo Expo*, pp. 11-15, 2012. Doi.org/10.1115/GT2012-70135.
- [7] G. H. Awan, "The morphology of coating-substrate interface in hot-dip-aluminized steels," Doctor Thesis, University of Engineering and Technology, 2001. <http://pr.hec.gov.pk/jspui/bitstream/123456789/16/1/86S.pdf>.
- [8] H. R. Shahverdi, M. R. Ghomashchi, S. Shabestari, dan J. Hejazi, "Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminium and solid iron," *Journal of Material Processing Technology*, vol. 124, pp. 345-352, 2002. Doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00225-X.
- [9] B. Lemmens, H. Springer, M. Peeters, I. De Graeve, J. De Strycker, D. Raabe, dan K. Verbeken, "Deformation induced degradation of hot dip aluminized steel," *Material Science and Engineering A.*, vol. 710, pp. 385-391, 2018. Doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.094.
- [10] B. Dangi, T. W. Brown, dan K. N. Kulkarni, "Effect of silicon, manganese and nickel

- present in iron on the intermetallic growth at iron – aluminium alloy interface,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 769, pp. 777-787, 2018.  
Doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.364.
- [11] B. Lemmens, H. Springer, M. Peeters, I. De Graeve, J. De Strycker, D. Raabe, dan K. Verbeken, “Effect of silicon on the microstructure and growth kinetics of intermetallic phases formed during hot-dip aluminizing of ferritic steel,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 319, pp. 104-109, 2017.  
Doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.040.
- [12] J. L. M. Arevalo, F. J. P. Trujillo, dan S. I. C. Quintana, “Behaviour of aluminium coating by CVD-FBR in steam oxidation at 700°C,” *Journal Ciencia Tecnologia y Futuro*, vol. 5, pp. 75-84, 2014.



## INDEKS PENULIS

### A

Alfirano, 151

### B

Beny Bandanadjaja, 101

### D

Dewi Idamayanti, 101

### E

Ellyse Oktaviani, 109

Eni Febriana, 131

Efendi Mabruri, 151

### F

Florentinus Firdiyono, 141

### I

Iwan Setiawan, 131

### J

Januar Irawan, 141

### L

Latifa Hanum Lallasari, 141

Lia Andriyah, 141

### M

Muhammad Rafdli, 131

Muhamad Yasin Siregar, 141

Mikhael Kevin, 151

Moch. Syaiful Anwar, 151

### R

Rudi Subagja, 131

### S

Sri Harjanto, 131

Soesaptri Oediyani, 141

### T

Tri Arini, 141

## INDEKS KATA

### A

AISI 4140, 101  
Adsorpsi, 141  
Aluminizing, 151

### B

*Brine*, 141  
Baja tahan karat martensitik, 151

### C

*Counter electrode*, 109

### D

Diffuser, 101  
*Dose*, 141

### F

Fe-Al, 151  
Fe-Al-Si, 151

### I

Intermetalik, 151

### L

*Lithium*, 141  
Lapisan, 151

### K

Karbon, 109  
Kadar Sulfur tinggi, 131

### M

*Mill* batu bara, 101  
*Milling*, 131

### N

*Nickeliferous* sintetik, 131

### P

Platina, 109  
PEDOT:PSS, 109

### R

Reaksi Karbotermik, 131

### S

Sel surya tersensitisasi warna, 109

### T

Time, 141