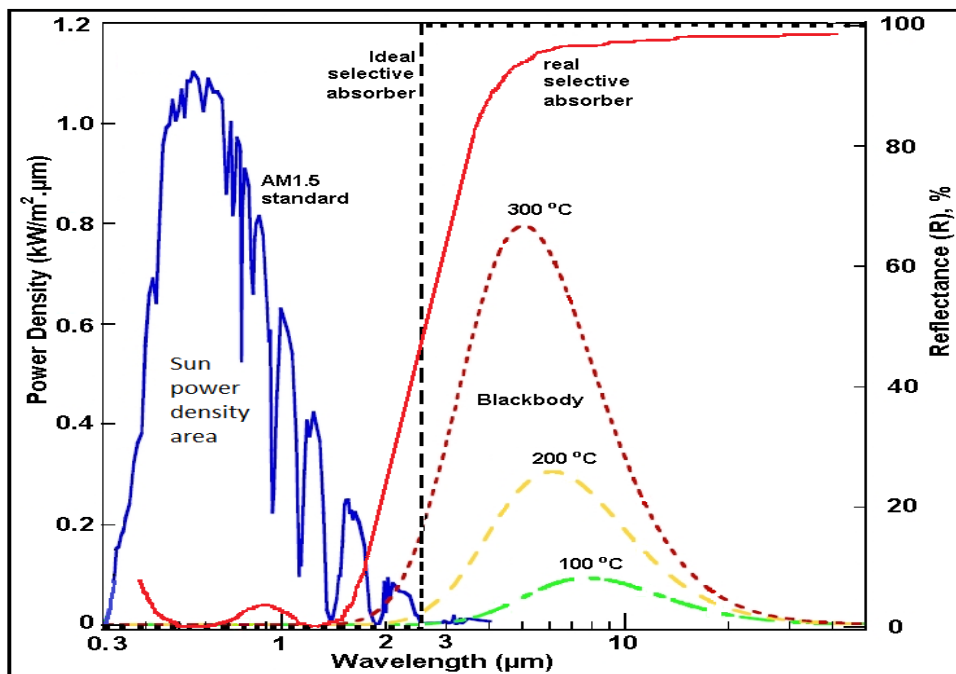


## BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Solar Selektif Absorber (SSA)

Spektra radiasi matahari yang mengandung densitas daya tinggi yang sampai ke permukaan bumi setelah penyerapan oleh atmosfer, terbatas pada kisaran antara 0,3 dan 2,5  $\mu\text{m}$  yaitu pada area radiasi ultraviolet-cahaya tampak-near infrared (UV/Vis/NIR) dengan intensitas maksimum terjadi pada panjang gelombang sekitar 0,55  $\mu\text{m}$ . Disisi lain sifat optik dari *real body* dalam rentang panjang gelombang inframerah dapat dicirikan oleh emisi termal ( $\lambda > 2\mu\text{m}$ ) yang mengacu pada emisi *black body ideal* yang pada 100, 200 dan 300  $^{\circ}\text{C}$  terlihat seperti pada Gambar 1 (Duffie and Beckman 2006).



**Gambar 2.1.** Densitas daya radiasi yang dipancarkan matahari (AM1.5), radiasi black body pada berbagai suhu dan unjuk kerja solar selektif absorber (ideal dan real) (Duffie and Beckman 2006).

Pada dasarnya tidak ada tumpang tindih yang signifikan antara densitas daya matahari dalam rentang panjang gelombang 0,3-2,5  $\mu\text{m}$  dengan radiasi termal yang dipancarkan oleh suatu permukaan pada panjang gelombang di atas 2  $\mu\text{m}$  terutama untuk suhu di bawah 200  $^{\circ}\text{C}$ . Jika suhu permukaan meningkat, jumlah energi yang dipancarkan juga meningkat, dan lokasi puncak dari emisi thermal bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih pendek. Profil ini menunjukkan kemungkinan merancang bahan lapisan tipis yang menyerap secara maksimum radiasi matahari berdensitas daya tinggi (absorptansi tinggi) sekaligus memiliki emitansi yang

rendah pada area MFIR (emitansi rendah). Lapisan ini biasa disebut sebagai solar selektif absorber (SSA), yang dapat mendekati penyerap selektif ideal (Gambar 1).

Absorptansi ( $\alpha$ ) secara luas didefinisikan sebagai fraksi tertimbang antara radiasi yang diserap benda dan radiasi matahari yang masuk ( $I_{sol}$ ), sedangkan emitansi ( $\epsilon$ ) didefinisikan sebagai fraksi tertimbang antara radiasi yang dipancarkan benda dan distribusi Planck *black body* ( $I_p$ ), dan keduanya biasanya ditulis dalam term reflektansi permukaan ( $R(\lambda)$ ) seperti terlihat pada persamaan (1) dan (2) (Duffie and Beckman 2006):

$$\alpha = \int_{0.3}^{2.5} I_{sol}(\lambda)(1 - R(\lambda))d\lambda \bigg/ \int_{0.3}^{2.5} I_{sol}(\lambda)d\lambda \quad (1)$$

$$\epsilon_{(T)} = \int_{2.5}^{20} I_p(\lambda)(1 - R(\lambda))d\lambda \bigg/ \int_{2.5}^{20} I_p(\lambda)d\lambda \quad (2)$$

Besarnya absorptansi dan emitansi dari SSA tergantung dari berbagai faktor diantaranya sifat optis intrinsik bahan, komposisi kimia dan struktur material. Fenomena penyerapan, transmisi dan refleksi dalam SSA berhubungan juga dengan efek interferensi akibat *interchanging* antara dielektrik dan logam pada bidang batas, morfologi permukaan, dan kandungan serta ukuran partikel logam dalam matrik dielektrik (Kennedy 2002). Salah satu strategi yang paling umum dalam mempersiapkan permukaan SSA adalah menerapkan suatu film tipis absorber di atas permukaan logam yang reflektif (*absorber-reflector tandem*). Untuk tipe ini, lapisan absorber harus bersifat transparan di wilayah MFIR agar emitansi panas dari sistem secara keseluruhan bernilai rendah akibat sifat refleksi MFIR yang tinggi dari substrate (Katumba et al. 2005).

## 2.2. Proses Sol-gel

Proses sol-gel merupakan proses kimia basah dimana prekursor umumnya dalam bentuk larutan sol berbasis koloid yang pada saatnya akan membentuk *network* molekul terkondensasi (gel). Brinker et al. (Brinker et al. 1991) secara singkat menjelaskan bahwa proses sol-gel melibatkan penggunaan senyawa organik atau anorganik/metal-organik sebagai prekursor dalam pelarut yang kemudian membentuk dispersi koloid. Dalam pelarut air atau organik, prekursor organik dihidrolisis dan akan mengental membentuk polimer (*network*) organik yang terdiri dari oxo (M-O-M) atau hydroxo (M-OH-M). Untuk prekursor anorganik, hidrolisis dilanjutkan dengan penghapusan proton dari ion aquo  $[MO_NH_{2N}]^{z+}$  untuk membentuk hydroxo (M-OH) atau oxo (M=O) ligan (dengan M=metal). Reaksi kondensasi yang berkaitan

dengan ligan hydroxo akan menghasilkan polimer anorganik dimana pusat metal berhubungan dengan oksigen atau hidroksil (Brinker et al. 1991). Berbagai prekursor yang dapat dibentuk menjadi jaringan anorganik dapat digunakan dalam teknik sol-gel. Senyawa metal organik yang paling sering digunakan adalah metal alkoksida  $M(OR)_z$  di mana R adalah gugus alkil  $C_xH_{2x+1}$  (Brinker et al. 1991). Umumnya alkoksida dilarutkan dalam alkohol dan dihidrolisis dengan penambahan air baik dalam kondisi asam, netral, atau basa. Hidrolisis menghasilkan substitusi dari alkoksida dengan ligan hidroksil:



Setiap modifikasi dalam penyiapan larutan sol seperti penambahan agen pengkompleks, penambahan bubuk metal oksida bubuk atau penambahan aditif lainnya, atau penyusunan sol dengan atau tanpa penambahan katalis juga diklasifikasikan sebagai metode sol-gel atau disebut sol-gel-like.

Dalam hal sintesis lapisan solar selektif absorber, metode sol-gel memfasilitasi pengontrolan berbagai parameter seperti ukuran dan distribusi ukuran partikel, homogenitas, komposisi kimia dan ketebalan lapisan film. Proses sol-gel dikenal sebagai proses yang murah dan ramah lingkungan karena mengkonsumsi bahan baku secara efisien dan aman. Proses ini juga dapat dilakukan dalam kondisi tekanan ambient serta dapat di-scale up dengan mudah untuk skala industri (Rincón et al. 2007). Bostrom, et al. (Bostrom, Wackelgard, and Westin 2003) telah membuktikan bahwa metode sol-gel mampu mengurangi biaya produksi SSA secara drastis dibandingkan dengan metode sputtering. Biaya bahan baku material film itu sendiri dapat diabaikan dibanding dengan biaya substrat. Dengan metode sol-gel, setidaknya setengah dari biaya produksi dapat dikurangi (Bostrom, Wackelgard, and Westin 2003). Keuntungan lain, metode sol-gel tidak memerlukan kondisi vakum sebagaimana yang dibutuhkan dalam metode sputtering, dimana penyiapan kondisi vakum dikenal mahal, rumit dan butuh intensitas energi tinggi. Keuntungan yang paling penting dari metode sol-gel adalah kemampuannya dalam tailoring struktur mikro multikomponen (Brinker et al. 1991)

### 2.3. State of the Art dari dari SSA yang disintesis dengan metode Sol-gel

Sintesis SSA dengan metode sol-gel merupakan bidang yang baru berkembang, setidaknya dalam satu dasawarsa terakhir (Bostrom, et al., 2003). Dewasa ini ada tiga kategori utama bahan SSA yang disintesis dengan metode sol-gel yaitu metal oksida, partikel logam dalam matriks dielektrik (cermet absorber) dan metal spinel absorber. Metal oksida, baik sendiri atau dalam bentuk campuran dengan metal lain telah disintesis sebagai bahan SSA. Avila, et. Al. (Avila G et al. 2004) mensintesa oksida kobalt di atas stainless steel dan paduan



nikel-stainless menggunakan teknik *spray pirolisis* pada suhu 350-600°C selama 5 jam. Prekursor kobalt nitrat dilarutkan dalam sistem pelarut air-etanol. Nilai absorptansi optimum yang diperoleh sebesar  $\alpha=0,77$  dengan emitansi  $\varepsilon=0,20$  yang dicapai ketika substrat stainless steel digunakan. Untuk melindungi SSA dari degradasi, Barrera et al. (Barrera et al. 2003) mensintesis kobalt oksida dalam matriks silikon membentuk lapisan tipis amorf kobalt-silikon di atas substrat stainless steel dengan teknik sol-gel dip-coating. Kobalt (II) tetrahidrat asetat dan tetraetilortosilikat (TEOS), masing-masing dilarutkan ke dalam etanol yang diasamkan. Nilai absorptansi dari film tipis ini berkisar  $\alpha=0,82$  dengan stabilitas termal yang tinggi. Peran matriks silika melindungi oksida kobalt dari penurunan kinerja.

Morales-Ortiz, et al. (Morales-Ortiz, Avila-García, and Hugo Lara C 2006) menemukan bahwa film tipis ruthenium oksida ( $\text{RuO}_2$ ) di atas substrat titanium berperilaku sebagai SSA. Ruthenium klorida dalam larutan alkohol digunakan sebagai larutan prekursor. Deposisi larutan sol dilakukan dengan metode spray. Lapisan SSA menunjukkan nilai absorptansi yang sangat tinggi ( $\alpha=0,98$ ), tapi sayangnya nilai emitansinya juga sangat tinggi ( $\varepsilon=0,8$ ).

Qian et al. (Qian et al. 2011) melaporkan bahwa film nikel oksida komposit dengan alumina ( $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ ) yang disintesis dengan rute sol-gel memiliki karakteristik sebagai SSA. Mereka menggunakan sebuah isopropoksida aluminium dan nikel nitrat dan kemudian dideposikan di atas substrat stainless steel dengan teknik dip-coating. Hasil penelitian menunjukkan bahwa film homogen diperoleh ketika kecepatan penarikan adalah 1 mm/s, dengan perlakuan thermal pada suhu adalah 700 °C. Penambahan lapisan antirefleksi silika meningkatkan efektivitas absorber. Kinerja optimal komposit ini setelah penambahan lapisan antirefleksi bisa mencapai absorptansi 0,84.

Kluster logam tertentu yang tertanam keramik/dielektrik matriks (cermet) seperti Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  atau Ni- $\text{NiO}_x$  menunjukkan sifat SSA yang baik. Penyerapan solar radiasi dalam lapisan cermet merupakan hasil dari hamburan cahaya oleh batas antar fasa logam dan fasa dielektrik oksida. Umumnya, tingkat selektivitas spektral dari lapisan cermet ini dapat ditingkatkan dengan menggunakan substrat logam miskin emitansi (Rincón et al. 2007).

Sistem cermet mampu memberikan fleksibilitas yang tinggi dalam penyetelan parameter optik dengan cara mengontrol kandungan, bentuk, ukuran dan orientasi partikel logam tertanam. Ketebalan dan sifat kimia dari fase dielektrik dapat disesuaikan untuk mendapatkan selektivitas spektral yang diinginkan. Mikrostruktur matriks juga mempengaruhi kualitas film. Dalam hal ini, matriks berpori adalah host yang konduktif. Begitu pula dengan morfologi permukaan cermet juga memainkan peran penting dalam menentukan absorptansi permukaan dengan cara menyediakan *resonance-scattering* dalam pori sehingga meningkatkan



penyerapan solar radiasi matahari (Ienei et al. 2010). Dengan memfariasikan banyak parameter diatas, tak terhitung kombinasi dapat disintesis. Dengan demikian, selektivitas spektral yang dibutuhkan dapat dengan mudah dicapai (Bostrom, Wackelgard, and Westin 2003). Meskipun demikian sintesis SSA cermet umumnya lebih sulit dari SSA metal oksida.

Bostrom, et al. (Boström et al. 2011) telah mensintesis film tipis nanopartikel nikel tertanam dalam matriks alumina ( $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ) di atas substrat reflektif aluminium dengan metode sol-gel-like. Film yang dihasilkan homogen dengan kandungan nikel hingga 80% dari fraksi volume. Mereka menyarankan bahwa untuk mengkonstruksi SSA  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  yang lebih efisien, bagian bawah lapisan harus memiliki kandungan nikel yang tinggi sementara di bagian atas harus memiliki kandungan nikel minimum. Penggunaan permukaan aluminium kasar sebagai substrat juga diterapkan dalam penelitian ini, tetapi hasilnya kurang memuaskan dibandingkan dengan substrat halus.

Wang (Wang et al. 2012) mensintesis Ni plasmonik nanopartikel-alumina di atas substrat stainless steel sebagai SSA melalui metode sol-gel. Ni nanopartikel (diameter ~80 nm dan panjang 2-3  $\mu\text{m}$ ) disintesis dengan mereduksi  $\text{Ni}^{2+}$  dengan  $\text{N}_2\text{H}_4$  dan plasmonik nikel terdispersi dalam sol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untuk selanjutnya dideposisi dengan spin-coating. Final anealing dilakukan pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 1 jam dalam atmosfer nitrogen. Nilai absorptansi  $>90\%$  dan emitansi  $<10\%$  diperoleh dengan SSA ini.

Khamlich (Khamlich et al. 2012) mensintesis lapisan cermet  $\text{Cr}/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  di atas substrat tembaga kasar dengan rute sol-gel. Larutan  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (1mM) digunakan sebagai sol prekursor untuk mencelupkan substrat. Substrat yang telah terkoating kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu konstan  $75^\circ\text{C}$ . Akhirnya, lapisan dikeraskan dalam aliran gas  $\text{H}_2$  pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 1 jam. Meskipun spektral reflektansi yang diperoleh pada UV-VIS range cukup bagus, namun tidak dilaporkan besarnya absorptansi.

Selama dekade terakhir, spinel metal oksida diatas substrat logam reflektif telah menarik minat yang cukup besar karena sifat mereka yang menjanjikan sebagai SSA untuk kolektor panas matahari. Spinel merujuk kepada sekelompok mineral yang mengkristal dalam struktur kristal kubik (isometrik). Kaluza, et al. (Kaluza et al. 2001) telah berhasil mensintesis film hitam spinel  $\text{CuFeMnO}_4$  menggunakan sol-gel dip-coating dengan perlakuan panas pada  $500^\circ\text{C}$ . Mn-asetat, Cu- dan prekursor Fe- klorida masing-masing dicampur dengan perbandingan molar 03:03:01. Untuk melindungi spinel dari korosi, sebuah prekursor silan 3-aminopropyltriethoxy (3-APTES) silika ditambahkan ke Cu, Mn dan Fe sol prekursor dengan rasio molar (Mn-Cu-Fe):silika=1:1. Hasil analisis menunjukkan bahwa film terdiri dari dua



lapisan, bagian bawah adalah amorf SiO<sub>2</sub> dan atas adalah spinel memiliki komposisi Cu<sub>1,4</sub>Mn<sub>1,6</sub>O<sub>4</sub>. Film-film menunjukkan absorptansi sekitar  $\alpha=0,6$  dan emitansi  $\varepsilon=0,29-0,39$ .

#### 2.4. Studi Pendahuluan yang Telah Dilakukan dan Rencana

Berdasarkan uraian *state of the art* di atas, rute sol-gel yang diterapkan umumnya masih cukup rumit dengan banyak tahap dan bahkan terkadang dengan sistim annealing dengan kondisi atmosfer hidrogen berbahaya. Untuk itu kami telah mengusulkan konsep sintesis SSA yang sangat sederhana. Kami telah mensintesis struktur nano dari tembaga kobalt spinel oksida melalui proses sol-gel menggunakan prekursor tembaga (II) asetat monohidrat (Cu(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) dan kobalt (II) klorida (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Amri et al. 2012; Amri, Duan, et al. 2013; Amri, Jiang, et al. 2013; Amri et al. 2014). Tembaga asetat dan kobalt klorida dicampur dalam pelarut etanol absolut, kemudian asam propionat ditambahkan ke dalam larutan sebagai pengompleks lalu diaduk selama 2 jam pada suhu kamar. Larutan yang dihasilkan kemudian digunakan untuk deposisi film tipis pada substrat aluminium melalui metode dip-coating. Lapisan dengan ketebalan yang berbeda disintesis dengan mengulang siklus *dip-drying* lalu dilakukan annealing akhir dalam oven beratmosfir udara pada 500°C selama 1 jam. Absorptansi yang ditunjukkan oleh lapisan optimum adalah sebesar  $\alpha=85\%$  (sebelum penambahan lapisan antirefleksi) dengan emitansi  $\varepsilon =5\%$  yang diperoleh dengan menggunakan 0,25 M tembaga asetat dan 0,25 M kobalt klorida (Cu/Co rasio=1) dengan kecepatan penarikan 120 mm/menit (empat siklus *dip-drying*) (Amri, Duan, et al. 2013). Hasil ini sangat menjanjikan sebagai bahan SSA karena kemudahan dari proses sintesis dan nilai absorptansi yang tinggi untuk suatu SSA sebelum penambahan lapisan antirefleksi yang biasanya memberikan peningkatan absorptance sekitar 5-10 % (Bostrom, Wackelgard, and Westin 2003; Bayón et al. 2008). Sifat mekanis yang diuji dengan nanoindentasi menggunakan indentor Berkovich menunjukkan bahwa lapisan memiliki ketahanan aus yang tinggi (Amri, Jiang, et al. 2013).

Adapun kelemahan dalam sintesis SSA tembaga kobalt ini adalah bahwa tembaga asetat dan/atau kobalt klorida dalam sistem larutan etanol terlalu cepat mengalami pengendapan (kisaran 1-2 hari ) jadi proses ini belum *reproducible* sepenuhnya untuk ditingkatkan ke skala industri.

