

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Zirkonium Dioksida ( $ZrO_2$ )

Bahan  $ZrO_2$  ditemukan oleh M.H. Kalaproth pada tahun 1788 dalam bentuk mineral zirkon yang tidak ditemukan di alam dalam bentuk bebas tetapi sebagai oksida atau silikat dalam kerak bumi dan bebatuan dalam kadar kecil. Zirkonium dioksida adalah logam berwarna putih keabu-abuan, berbentuk kristal (amorf/struktur kristal yang tidak teratur), lunak, dapat ditempa dan diulur bila murni, juga tahan terhadap udara bahkan api. Bahan ini termasuk keramik teknik yang mempunyai sifat kegetasan (*brittle*) yang tinggi dan resistansi tinggi terhadap berbagai jenis asam dan alkali, air laut dan agen lain-lain, memiliki titik lebur yang sangat tinggi ( $>2000\text{ }^\circ\text{C}$ ) dan sensitif terhadap gas oksigen (Fleming and Cahn, 2000).

Umumnya mineral zirkonium mengandung unsur besi, kalsium sodium, mangan putih, bening hingga kuning kehijauan, coklat kemerahan, kuning kecoklatan dan gelap (Sajima dkk., 2007). Unsur zirkonium termasuk dalam golongan IV B pada sistem periodik yang mempunyai struktur kristal berbentuk heksagonal pejal (HCP) dan mempunyai penampang makroskopis yang kecil dengan keuletan yang tinggi. Bahan ini dapat mengalami transformasi fasa dari heksagonal tumpukan padat (HTP) menjadi kubus pusat ruang pada suhu sekitar  $870\text{ }^\circ\text{C}$  (Schmuck,

1992). Garam-garam Zr (II) dan (III) akan segera berubah menjadi Zr (IV) dalam media berair. Hidrat zirkonium oksida hanya larut dalam asam (Haissinky and Adloff, 1965) yang memiliki daya tangkap yang rendah untuk neutron termal sehingga cenderung sulit diaktifkan melalui iradiasi. Karakteristik zirkonium dioksida dapat dilihat pada Tabel 2.1 di bawah ini.

**Tabel 2.1** Karakteristik zirkonium dioksida

Karakteristik	Nilai
Rumus molekul	ZrO <sub>2</sub>
Warna	Putih keabu-abuan
Struktur kristal	kubik, monoklinik, dan tetragonal
Parameter sel (Å)	monoklinik : a = 5,1450 b = 5,2070 c = 5,3110  tetragonal : a = 3,640 b = 3,640 c = 5,270
Nomor atom	40
Indeks refleksi	1,92 – 2,19
Kekerasan (MPa)	903
Kepadatan (g.cm <sup>-3</sup> )	6,49 pada suhu 20°C
Titik lebur (°C)	1852
Titik didih (°C)	4400

Zirkonium melimpah keberadaanya di alam seperti zirkon (*hyacianth*) dan zirkonium (*baddeleyite*). *Baddeleyite* merupakan oksida zirkonium yang tahan terhadap suhu yang sangat tinggi sehingga dapat digunakan untuk pelapis tanur tinggi. Zirkonium terjadi secara alami, terdapat 4 isotop yang stabil dan dari 1 radioisotop yang mempunyai waktu hidup yang sangat panjang. Radioisotop kedua yang paling stabil adalah <sup>93</sup>Zr yang mempunyai waktu paruh 1,53 juta tahun. Berdasarkan penelitian Simbolon (2000) tentang penentuan unsur-unsur

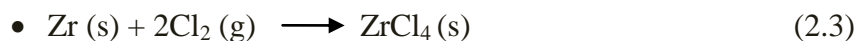
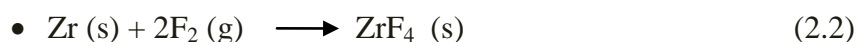
tak murnian di dalam zirkonium oksida, didapatkan hasil bahwa zirkonium oksida mengandung unsur kadmium (Cd) dengan konsentrasi 3,8-7,44 ppm, unsur silikat (Si) antara 74,38-150,33 ppm dan krom (Cr) antara 19,00-45,76 ppm (Sholikhati dan Prayitno, 2009). Pada keadaan di bawah normal zirkonium tidak dapat bereaksi dengan air. Namun dengan udara zirkonium dapat bereaksi sehingga dapat menghasilkan  $ZrO_2$ , seperti reaksi berikut:

- Reaksi dengan udara:

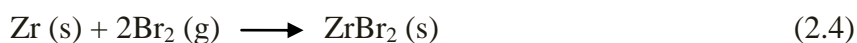


- Reaksi dengan halogen

Zirkonium bereaksi dengan halogen membentuk zirkonium (IV) halida:



$ZrCl_4$  adalah kristal tak berwarna (tersublimasi di atas 331 °C). Zirkonium berkoordinasi oktahedral dan membentuk jembatan rantai zig zag melalui jembatan khlorin. Senyawa ini bersifat higroskopik dan larut dalam air, etanol, dan sebagainya.  $ZrCl_4$  digunakan sebagai katalis Friedel-Crafts dan sebagai komponen katalis polimerisasi olefin.



- Reaksi dengan asam

Hanya terdapat sedikit kemungkinan logam zirkonium bereaksi dengan asam. Zirkonium tidak dapat bercampur dengan asam hidrofliorik, HF, dalam membentuk kompleks fluoro.

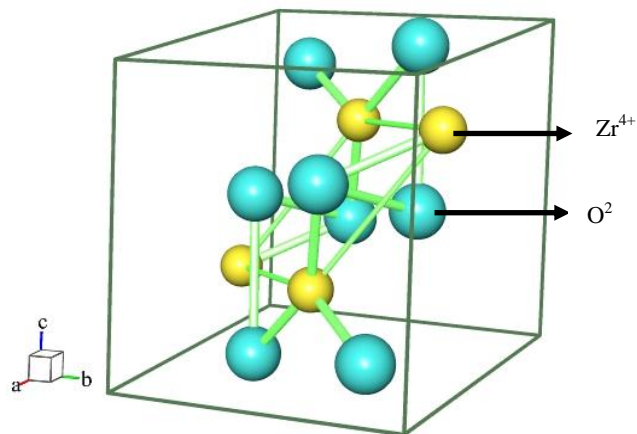
Zirkonium dioksida sering didoping dengan Ca demi terjadinya kekosongan oksigen. Karena difusi oksigen ke dalam  $ZrO_2$  dapat terjadi manakala ada kekosongan oksigen pada  $ZrO_2$ , maka semakin mudah pula oksigen terdifusi ke dalam  $ZrO_2$  (Alvina blog, 2008). Beberapa metode yang tersedia untuk memproduksi nanopartikel zirkonia adalah metode sol-gel, metode pirolisis, penyemprotan, hidrolisis dan *microwave* plasma (Vahidshad *et al*, 2012).

### 1. Struktur Kristal $ZrO_2$

Zirkonium tergolong material yang bersifat polimorfi yang memiliki tiga macam struktur kristal yaitu monoklinik (<1170 °C), tetragonal (1170 - 2370 °C), kubus (>2370 °C). Zirkonium murni pada suhu kamar memiliki struktur kristal monoklinik (m- $ZrO_2$ ) dan bila terkena pemanasan sampai 1000 - 1100 °C akan berubah struktur kristalnya menjadi tetragonal (t- $ZrO_2$ ). Karena pada kisaran suhu 1000 - 1100 °C masih tergolong fase yang tidak stabil dan bila didinginkan kembali pada suhu ruang akan berubah kembali menjadi monoklinik (m- $ZrO_2$ ).

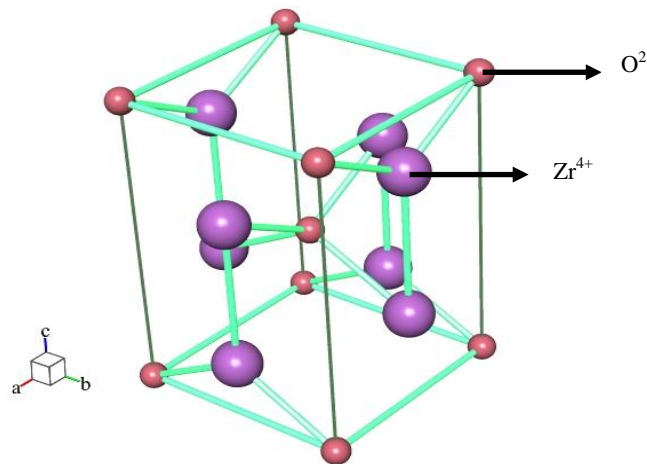
Oleh karena itu, m- $ZrO_2$  atau t- $ZrO_2$  hanya sesuai untuk aplikasi pada suhu rendah atau suhu ruang, akan tetapi m- $ZrO_2$  atau t- $ZrO_2$  memiliki kekuatan mekanik lebih tinggi dibanding dengan c- $ZrO_2$ . Sedangkan c- $ZrO_2$  tergolong fasa yang paling stabil terhadap perubahan suhu. Untuk menstabilkannya perlu struktur kristalnya sebagian atau seluruh diubah ke fasa c- $ZrO_2$ . Proses penstabilan ini ada bermacam-macam yaitu *Fully Stabilized Zirconia* (FSZ), *Partially Stabilized Zirconia* (PSZ), dan *Tetragonal Zirconia Polycrystal* (TZP) dimana dalam proses penstabilan tersebut memerlukan material penstabilan yang berbeda-beda seperti

CaO, MgO, atau  $Y_2O_3$  (Maghfirah, 2008). Gambar 2.1 dan 2.2 menunjukkan struktur kristal zirkonium menggunakan perangkat lunak Balls and Sticks (Ozawa and Kang, 2004). Pada Gambar 2.1 model yang digambar adalah sistem monoklinik dengan nomor grup ruang 14, parameter sel:  $a = 5,1450 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,2070 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,3110 \text{ \AA}$  dan sudut  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99,2^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (model yang dipakai adalah Smith dan Newkirk, 1965).



**Gambar 2.1** Kristal  $ZrO_2$  monoklinik dengan ion  $Zr^{4+}$  ditunjukkan dengan bulatan kecil berwarna kuning dan ion  $O^{2-}$  bulatan besar berwarna biru di mana atom Zr dikelilingi oleh lima atom oksigen. Perangkat lunak yang digunakan untuk menggambar adalah program Ball and Sticks.

Sedangkan pada Gambar 2.2 model yang digambar adalah tetragonal dengan nomor grup ruang 14, parameter sel:  $a = 3.640 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.640 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.270 \text{ \AA}$  dan sudut  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (model yang dipakai adalah Smith and Newkirk, 1965).



**Gambar 2.2** Kristal  $\text{ZrO}_2$  tetragonal dengan ion  $\text{Zr}^{4+}$  ditunjukkan dengan bulatan kecil berwarna ungu dan ion  $\text{O}^{2-}$  bulatan besar berwarna merah dimana atom Zr dikelilingi oleh lima atom oksigen. Perangkat lunak yang digunakan untuk menggambar adalah program Balls and Sticks.

## 2. Aplikasi $\text{ZrO}_2$

Zirkonium merupakan bahan yang mempunyai peran yang sangat strategis dalam berbagai industri (Sajima dkk., 2007) dan pemakaian zirkonium saat ini masih relatif sedikit (Roziqin dan Wahyuni, 2007). Salah satu aplikasinya digunakan sebagai penghias batu permata alami yang digunakan pada intan kemudian diproses untuk menghasilkan kubik zirkonia. Kubik zirkonia ini berwujud kristal yang bisa digunakan sebagai pengganti intan dengan harga yang lebih terjangkau. Dalam matriks, zirkonium berperan meningkatkan densitas matriks yang memberikan kekuatan pada matriks agar lebih tahan terhadap kompresi dan perlakuan mekanis (Hidayat dkk., 2009). Sedangkan pada bidang mekanik/otomotif, elektrik, refraktori bahan ini termasuk salah satu jenis dari keramik teknik yang aplikasinya sangat luas (Maghfirah, 2008).

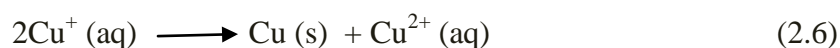
Material berbasis  $ZrO_2$  dengan struktur nanokristal mempunyai ketahanan oksidasi lebih tinggi dibandingkan dengan fasa amorf maupun kuasikristalnya. Kristalisasi bahan amorf berbasis  $ZrO_2$  dengan penambahan unsur pepadu Cu untuk 2 komponen ( $ZrCu$ ) dan 3 komponen ( $ZrCuAl$ ) dapat menambah nilai kekerasannya (Triwikantoro dan Sukendar, 2007).  $ZrO_2$  termasuk keramik teknik yaitu keramik yang dibuat dengan oksida-oksida logam atau logam, selain  $ZrO_2$  ada oksida logam seperti  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  dan lain-lain. Keramik oksida ini tahan sampai dengan suhu  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Pada tipe sel pembakaran *solid oxide fuel cell* (SOFC) yang bekerja pada suhu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  menggunakan keramik padat yaitu  $ZrO_2$  sebagai elektrolit (Yandi-sage, 2009).  $ZrO_2$  dengan tambahan  $CaO$  dan  $Y_2O_3$  digunakan sebagai bahan elektrolit oksida dalam sel bahan bakar oksida. Ketetapan struktur kristal yang dimiliki zirkonia dapat memiliki sifat konduktor yang baik sehingga dikatakan sebagai elektokeramik. Dalam elektokeramik, zirkonia dapat digunakan sebagai fotoanoda untuk reaksi redoks (Veda *et al*, 2004) apabila didoping dengan oksida metal, seperti tembaga, platina, rodium, paladium, dan nikel dalam fotoelektrokimia (sel elektrolisis) dan sensor oksigen karena dengan kemampuannya, ion-ion oksigen dapat memungkinkan berpindah secara bebas melalui struktur kristalnya pada temperatur yang sangat tinggi.

Dalam bidang industri non nuklir, zirkonium berperan dalam industri keramik, cat (*pigmen*), semikonduktor dan pelapisan pengikat keras seperti turbin. Oksida zirkonium apabila dipadukan dengan oksida logam lainnya dapat digunakan sebagai bahan elektrolit oksida dalam sel bahan bakar oksida padat (Usada dkk., 2001).  $ZrO_2-CuO$  biasanya digunakan untuk pembangkit hidrogen dari metanol dalam sistem sel bahan bakar.  $ZrO_2$  adalah bahan pendukung yang penting untuk

katalisis karena bersifat mekanis dan stabilitas termal, daerah permukaan yang besar dan sifat asam basa. Zirkonium selain diterapkan sebagai penyangga katalis yang menjanjikan, dapat digunakan diberbagai reaksi penting dalam industri seperti pengolahan air, oksidasi alkohol dan sintesis metanol dan alkohol tinggi (Vahidshad *et al*, 2011;2012). Dalam bidang industri nuklir, bahan zirkonium dapat diolah menjadi logam yang berguna sebagai struktur reaktor atau kelongsong bahan bakar nuklir, karena mempunyai sifat yang unggul seperti tahan korosi mempunyai serapan neutron yang kecil (0,18-0,2 barn) yang membuatnya menjadi bahan yang ideal dan menaikkan sifat fisik terhadap logam paduannya (Lutsman and Kerze, 1995).

## **B. Tembaga Dioksida (CuO) dan Aplikasinya**

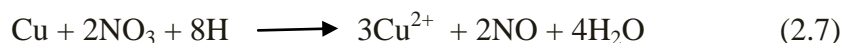
Tembaga (Cu) merupakan unsur yang jarang ditemukan di alam (*precious metal*). Tembaga umumnya ditemukan dalam bentuk senyawa yaitu bijih mineral, *chalcopyrite* (CuFeS<sub>2</sub>), *copper glance* atau *chalcolite* (Cu<sub>2</sub>S), *cuprite* (Cu<sub>2</sub>O), *malachite* (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dan *malaconite/tenorite* (CuO). Logam tembaga bereaksi hanya dengan campuran asam sulfat dan asam nitrat pekat panas (*aqua regia*). Bilangan oksidasi tembaga adalah +1 dan +2. Ion Cu<sup>+</sup> kurang stabil dan cenderung mengalami disproporsionasi yaitu reaksi redoks yang reduktor dan oksidatornya merupakan zat yang sama. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:





Tembaga tidak bereaksi dengan asam klorida dan asam sulfat encer dan beberapa asam organik, tetapi larut dalam asam nitrat encer dan asam oksidator lain.

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

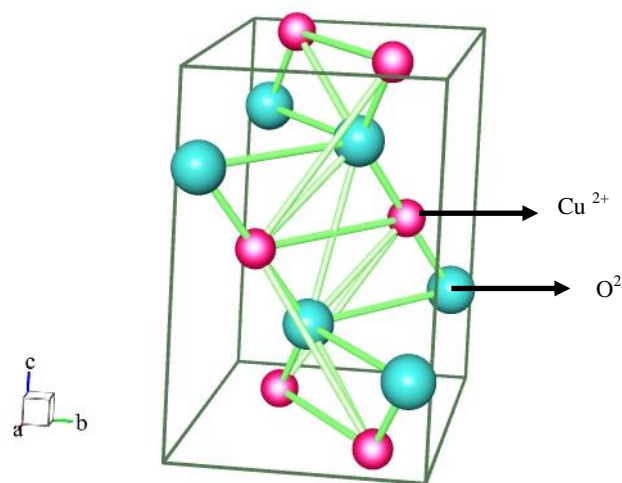


Tembaga (II) bersifat paramagnetik dan berwarna sedangkan untuk senyawa hidrat yang mengandung ion  $\text{Cu}^{2+}$  berwarna biru. Beberapa contoh senyawa yang mengandung tembaga (II) adalah  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (biru),  $\text{CuS}$  (hitam),  $\text{CuO}$  (hitam). Tembaga dioksida merupakan senyawa yang terdiri dari Cu dan O dalam senyawa mineral  $\text{CuO}$  atau tenorite, salah satu dari senyawa oksida tembaga disamping  $\text{Cu}_2\text{O}$  (*cupric*). Tembaga dioksida ini termasuk tembaga yang bereaksi dengan oksigen membentuk oksidanya, berwarna kristal hitam yang diperoleh melalui pirolisis dari garam okso yang lain, dan memiliki struktur kristal monoklinik (Ohya *et al*, 2000). Karakteristik tembaga dioksida dapat dilihat dari Tabel 2.2.

**Tabel 2.2** Karakteristik tembaga dioksida

Karakteristik	Nilai
Rumus molekul	$\text{CuO}$
Struktur kristal dan parameter kisi	Monoklinik : $a = 4,653 \text{ \AA}$ $b = 3,4106 \text{ \AA}$ $c = 5,108 \text{ \AA}$
Warna	abu-abu baja, abu-abu besi, hitam
Energi gap (eV)	1,2, tidak tembus cahaya
Massa molar (gr/mol)	79,545
Kerapatan $\text{gr/cm}^3$	6,31
Titik lebur ( $^{\circ}\text{C}$ )	1134
Pita konduksi ( $m_e$ )	0,16-0,46
Permittivitas relatif	12,0
Pita valensi lubang masa ( $m_e$ )	0,54-3,7
Resistivitas (ohm/cm)	$10^5$

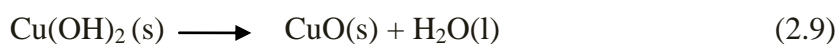
Berikut ini adalah gambar struktur kristal CuO menggunakan perangkat lunak Balls and Sticks (Ozawa and Kang, 2004) (Gambar 2.3). Model pada Gambar 2.3 adalah monoklinik dengan nomor grup ruang 15, parameter sel:  $a = 4,653 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,4106 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,108 \text{ \AA}$  dan sudut  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99,48^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (model yang dipakai adalah Tunell *et al*, 1935).



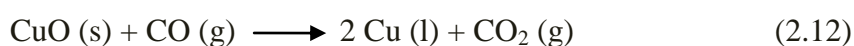
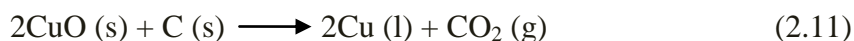
**Gambar.2.3** Kristal CuO dengan ion  $\text{Cu}^{2+}$  ditunjukkan dengan bulatan kecil berwarna merah muda dan ion  $\text{O}^{2-}$  bulatan besar berwarna biru di mana atom Cu dikelilingi oleh empat atom oksigen. Perangkat lunak yang digunakan untuk menggambar adalah program Balls and Sticks.

CuO terdekomposisi pada suhu di atas  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  menjadi  $\text{CuO}_2$  halida (Annisanfushie's weblog, 2012). Dalam senyawa mineral, CuO atau *tenorite* merupakan senyawa keramik yang paling sederhana yang terdiri dari atom logam dan non logam dalam jumlah yang sama. Seperti halnya keramik pada umumnya ikatan CuO terbentuk oleh ikatan ion dan kovalen. Ikatan ion yang terbentuk melalui serah terima elektron, jadi ikatan ion pada CuO dapat terjadi dimana dua

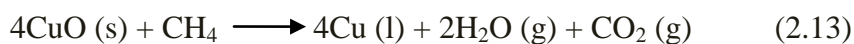
elektron dipindahkan dari atom Cu ke atom O sehingga menghasilkan kation ( $\text{Cu}^{2+}$ ) dan anion ( $\text{O}^{2-}$ ). Ikatan kovalen CuO pada hal ini elektron valensi dipakai bersama dan terjadinya pembagian elektron valensi. Sebagaimana definisi dari ikatan kovalen yaitu terbentuk karena penggunaan bersama pasangan elektron. Senyawa CuO diperoleh dari hasil pemanasan senyawa *copper* (II) *nitrate* ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), *copper* (II) *hydroxide* ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) atau *copper* (II) *carbonate* ( $\text{CuCO}_3$ ) seperti yang ditunjukkan pada persamaan reaksi di bawah ini:



Pada ekstraksi logam zaman dahulu, prosesnya dimulai dengan bara arang sebagai reduktornya. Karbon dan karbon monoksida (CO) mempunyai kemampuan mereduksi beberapa oksida logam menjadi logam, misalnya:



Gas netral seperti metana ( $\text{CH}_4$ ) dapat juga digunakan untuk mereduksi tembaga (II) oksida panas menjadi logam tembaga. Namun perlu diingat tidak semua senyawa logam dapat direduksi oleh C atau  $\text{CH}_4$



Senyawa CuO memiliki sifat optik dan listrik yang cocok untuk piranti-piranti optoelektronik seperti piranti sel surya dan baterai lithium sebagai elektroda aktif (Wismadi, 2001). Bahan CuO memiliki sifat serapan (*absorption*) gas yang baik dan berubah stoikiometri bahan *bulk* CuO oleh serapan gas, sehingga cocok

diaplikasikan sebagai sensor gas, di antaranya gas oksigen, karbon monoksida, asam sulfida dan sebagainya. CuO murni memiliki koefisien absorpsi yang tinggi sehingga sebagian besar cahaya dapat diabsorpsi pada CuO dalam bentuk lapisan tipis (Ohya, 2000). CuO banyak digunakan sebagai katalis yang digunakan pada hidrogenasi CO<sub>2</sub> dalam berbagai riset karena cukup aktif dalam sintesis metanol dengan metode kopresipitasi (Nasikin dkk., 2004).

### C. Sistem Pembuatan ZrO<sub>2</sub>-CuO

Ada beberapa penelitian yang dilakukan untuk mendapatkan bahan ZrO<sub>2</sub>-CuO dengan teknik yang berbeda-beda. Dalam penelitian Esposito *et al* (2011), katalis Cu-ZrO<sub>2</sub> dibuat dengan metode sol-gel dan dikarakterisasi dengan XRD, adsorpsi N<sub>2</sub>, DTA/TGA, TPR dan pengukuran dispersi N<sub>2</sub>O sebagai katalis untuk *oxidatif steam reforming methanol* (OSRM). Prosedur sintesis untuk masing-masing prekursor Cu-ZrO<sub>2</sub> yaitu prekursor Cu untuk sampel A-ZrCu pada bahan Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O dibandingkan dengan prekursor Cu untuk sampel N-ZrCu dari Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O untuk menyelidiki akibat dari sintesis parameter pada sifat fisik dan kimia dari bahan. Prosedur yang diterapkan menghasilkan perbedaan yang luar biasa dalam perilaku termal, seperti kristalisasi ZrO<sub>2</sub> tetragonal dialihkan ke suhu yang lebih tinggi pada sampel N-ZrCu, efek ini tidak teramati pada sampel A-ZrCu. Sistem Cu-ZrO<sub>2</sub> menunjukkan aktifitas katalitik yang baik untuk OSRM bahkan tanpa perlakuan pra-reduksi. Sampel N-ZrCu ternyata menghasilkan metanol yang lebih tinggi dan juga menghasilkan H<sub>2</sub>. N-ZrCu menghasilkan banyak CO sedangkan A-ZrCu menghasilkan CH<sub>2</sub>O dan (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O.

Pada penelitian Wang and Caruso (2002), partikel *nanosized* tembaga oksida-zirkonia mengandung 10-30% mol yang dibuat dengan teknik presipitasi dalam larutan hidroksida tetra metil amonium cair. Dua metode yang digunakan yaitu metode yang berbeda yaitu *in situ* dan metode tahap demi tahap dimana tembaga diperkenalkan dengan prosedur sintesisnya dan memungkinkan perbandingan sifat serbuk akhir yang dihasilkan dalam dua metode itu. Setelah dikalsinasi pada suhu 500 °C, area permukaan dan tahap komposisi yang didapat berbeda dari dua metode itu.  $ZrO_2$  tetragonal diamati dari pola XRD pada metode tahap demi tahap, ini menunjukkan bahwa semua tembaga yang halus terdistribusi. Sedangkan metode *in situ*,  $ZrO_2$  tetragonal diperoleh kadar tembaga rendah dan puncak yang terindeks untuk  $ZrO_2$  tetragonal bergeser ke sudut yang lebih tinggi dengan meningkatnya kadar tembaga. Senyawa amorf diperoleh pada kadar tembaga yang tinggi (30% mol). Penelitian menunjukkan bahwa  $ZrO_2$  tetragonal dan tembaga oksida hadir setelah dikalsinasi pada 400 °C, dalam jumlah kecil terdapat  $ZrO_2$  monoklinik dan hadirnya tembaga oksida setelah dikalsinasi 700 °C. Jadi, setelah pemanasan 500 °C senyawa amorf diperoleh dan suhu ini menunjukkan titik tahap transisi. Penggabungan tembaga dalam kisi  $ZrO_2$  mengakibatkan hilangnya urutan dalam struktur  $ZrO_2$  ketika dikalsinasi pada suhu 500 °C, dengan peningkatan suhu kalsinasi yang dapat mengarah ke perubahan fasa.

Struktural dan morfologi sampel tembaga-zirkonia pada penelitian Vahidshad (2009) dibuat dengan metode teknik sol-gel dengan suhu kalsinasi dan waktu yang berbeda. Suhu kalsinasi dan waktu sangat mempengaruhi morfologi serta interaksi antara spesies yang aktif dan pendukungnya. Hasil penelitian

menunjukkan  $\text{ZrO}_2$  kubik dan tembaga oksida hadir dalam struktur bila suhu di bawah  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Terdapat  $\text{ZrO}_2$  kubik,  $\text{ZrO}_2$  tetragonal dan  $\text{ZrO}_2$  monoklinik hadir meski dalam jumlah kecil serta  $\text{CuO}$  terbentuk setelah kalsinasi  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Pemanasan di bawah  $500\text{ }^\circ\text{C}$  akan menghasilkan senyawa amorf yang terbentuk dan suhu ini menyatakan titik transisi fase. Pengaruh waktu kalsinasi ini diamati dalam morfologi dan perubahan struktural  $\text{CuO-ZrO}_2$  pada suhu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2, 3.5, 5.5, 7.5, dan 10 jam. Penggabungan tembaga dalam  $\text{ZrO}_2$  menghasilkan kisi dan hilangnya urutan dalam struktur  $\text{ZrO}_2$  saat dikalsinasi. Peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan perubahan fasa dalam struktur  $\text{ZrO}_2$ .

*Steam reforming methanol* yang digunakan untuk memproduksi hidrogen dapat dilakukan pada katalis yang berbasis tembaga seperti penelitian Purnama dkk (2004). Menurut penelitian mereka, sifat katalitik dari katalis  $\text{CuO-ZrO}_2$  (8.5 % wt) disintesis dengan teknik *templating* yang diselidiki berhubungan dengan aktifitas, stabilitas jangka panjang, pembentukan  $\text{CuO}$ . Setelah aktivasi, katalis  $\text{CuO-ZrO}_2$  ini ditemukan menjadi lebih aktif dari sistem  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , lebih stabil selama beroperasi dan dapat menghasilkan sedikit  $\text{CO}$ . Karakterisasi struktural dengan XRD dan XAS menunjukkan bahwa katalis terdiri dari kristal, zirkonia tetragonal juga hadir dalam ukuran domain kecil dan struktur  $\text{CuO}$  yang teratur atau kecil.

Zirkonia sebagai pendukung komposit fotokatalis  $\text{CuO-ZrO}_2$  berhasil disintesis oleh Wang and Caruso (2012) melalui teknik sol-gel yang dibantu dengan asam sitrat. Sebagai perbandingan, bahan  $\text{CuO-ZrO}_2$  juga dibuat dengan reaksi *solid-state* dan metode *co-precipitation*. Sebagaimana yang telah disiapkan, bubuk

dikarakterisasi dengan XRD, TEM, TGA-DTA. Aktifitas fotokatalitik katalis CuO-ZrO<sub>2</sub> diselidiki berdasarkan evolusi H<sub>2</sub> dari larutan asam oksalat di bawah simulasi iradiasi sinar matahari. Hal ini ditemukan bahwa aktifitas optimal fotokatalitik evolusi H<sub>2</sub> dapat diperoleh ketika fotokatalis komposit CuO-ZrO<sub>2</sub> disintesis dengan teknik sol-gel dan perbandingan mol CuO ke ZrO<sub>2</sub> ini 40%. Aktifitas oksida tembaga didukung oleh ZrO<sub>2</sub> monoklinik yang dikalsinasi pada suhu yang lebih tinggi ini ternyata hasilnya jauh lebih tinggi dibandingkan pada ZrO<sub>2</sub> tetragonal yang dikalsinasi pada suhu yang lebih rendah dan suhu kalsinasi terbaik adalah 900 °C.

#### **D. Sintesis Partikel dengan Metode Sol-Gel**

Metode sol-gel dikenal sebagai salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana dan mudah. Salah satu metode basah karena prosesnya melibatkan larutan sebagai medianya. Pada metode sol-gel, sesuai dengan namanya larutan mengalami perubahan fasa menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi *solid* yang lebih besar daripada sol). Adapun parameter dari poses sol-gel dapat dilihat dari Tabel 2.3.

**Tabel 2.3** Parameter proses sol-gel

Tahapan Proses	Tujuan Proses	Parameter Proses
Larutan Kimia	membentuk gel	tipe prekursor, tipe pelarut, kadar air, konsentrasi prekursor, temperatur, pH
<i>Aging</i>	mendiamkan gel untuk mengubah sifat	waktu temperatur, komposisi cairan, lingkungan <i>aging</i>
Penyaringan ( <i>drying</i> )	menghilangkan air dari gel	metode pengeringan ( <i>evaporative, supercritical</i> dan <i>freeze drynig</i> ), temperatur, tekanan waktu
Kalsinasi	mengubah sifat-sifat fisik/kimia padatan, sering menghasilkan kristalisasi dan densifikasi	temperatur waktu, gas ( <i>inert</i> atau reaktif)

(Widodo, 2010).

Beberapa keuntungan menggunakan metode sol-gel adalah homogenitasnya lebih baik, temperatur proses rendah, kemurnian lebih baik, hemat energi, pencemaran rendah, tidak terjadi reaksi dengan senyawa sisa, kehilangan bahan akibat penguapan dapat diperkecil. Sedangkan beberapa kerugian menggunakan metode sol-gel adalah material proses cukup mahal, penyusutan yang besar selama proses pengeringan, sisa hidroksil dan karbon, menggunakan pelarut organik yang berbahaya bagi kesehatan, waktu proses cukup lama (Mackenzie, 1982).

Metode sol-gel digunakan dalam pembuatan teknologi nanokristalin metal oksida karena prosesnya lebih singkat, temperatur yang digunakan lebih rendah, menghasilkan serbuk metal oksida dengan ukuran nanopartikel dan dapat menghasilkan karakteristik yang lebih baik dari pada proses metalurgi serbuk (Widodo, 2010). Metode sol-gel terutama untuk pembuatan bahan (biasanya bahan oksida logam) mulai dari larutan kimia (*sol/solution*) yang bertindak



sebagai prekursor untuk jaringan terpadu (gel) baik dari diskrit partikel atau polimer jaringan. Proses yang terjadi selama perubahan fase dari sol menjadi gel ada dua tahap yaitu reaksi hidrolisis komponen logam alkoksida dan reaksi tahap kedua adalah reaksi polimerasi logam hidroksida menjadi jaringan polimer anorganik yang menyebabkan viskositas makin tinggi dan akhirnya membentuk gel (Mahreni, 2010).

Penghapusan sisa cairan (pelarut) fase memerlukan proses pengeringan yang biasanya disertai dengan sejumlah besar penyusutan dan densifikasi. Tingkat di mana pelarut dapat dihapus pada akhirnya ditentukan oleh distribusi porositas dalam gel. Metode sol-gel juga berperan dalam pembentukan teknologi katalis heterogen karena proses sol-gel dapat dikontrol untuk mendapatkan kemurnian dan homogenitas komposisi yang tinggi, sehingga katalis yang diperoleh memiliki unjuk kerja yang konsisten (Brinker and Scherer, 1990). Beberapa metode telah dikembangkan untuk mempersiapkan nanopartikel  $ZrO_2-CuO$ , seperti metode sol-gel (Dongare *et al.*, 2001), presipitasi (Ritzkopf *et al.*, 2006), mikroemulsi (Ramaswamy *et al.*, 2004), metode template dan sebagainya (Ritzkopf *et al.*, 2006). Metode sol-gel adalah metode yang menjanjikan untuk sintesis partikel berukuran nanometer (Vahidshad *et al.*, 2011).

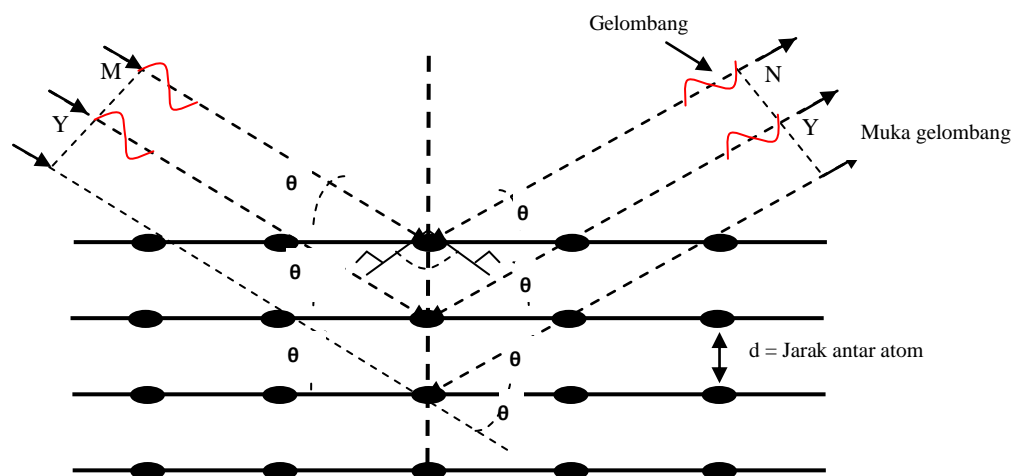
### **E. Difraksi Sinar-X**

Spektroskopi XRD merupakan salah satu metode karakterisasi material yang paling tua dan paling sering digunakan hingga sekarang. Teknik ini digunakan

untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel.

Difraksi sinar-X mulai dikenal pada tahun 1912 sebagai awal dari studi intensif mengenai difraksi sinar-X. Dimulai dari pertanyaan Max Von Lau kepada salah seorang kandidat doktor P.P. Ewald yang dibimbing A. Sommerfeld, W. Friedrich (asisten riset Sommerfeld) menawari dilakukannya eksperimen mengenai difraksi sinar-X (Beiser, 1982). Max Von Lau mengawasi pekerjaannya dengan menuliskan hasil pemikiran teoritiknya dengan mengacu pada hasil eksperimen Barkla. Max Von Lau berargumentasi, ketika sinar-X melewati sebuah kristal, atom-atom pada kristal bertindak sebagai sumber-sumber gelombang sekunder, layaknya garis-garis pada kisi optik (*optical grating*). Efek-efek difraksi bisa jadi menjadi lebih rumit karena atom-atom tersebut membentuk pola tiga dimensi.

Untuk analisis struktur kristal dari suatu material dapat dilakukan dengan difraksi sinar-X. Sinar-X adalah suatu radiasi elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang mendekati jarak antar atom pada kristal. Karena kristal terdiri atas susunan atom-atom yang teratur, maka kristal akan mampu mendifraksikan sinar-X yang melaluinya. Berkas sinar-X monokromatis yang jatuh pada suatu permukaan kristal akan didifraksi ke segala arah, tetapi karena keteraturan letak atom-atom kristal pada arah tertentu gelombang hambur itu akan berinterferensi konstruktif dan berinterferensi destruktif. Skema difraksi sinar-X pada kisi kristal dapat dilihat pada Gambar 2.4 di bawah ini.



**Gambar 2.4** Difraksi sinar-X pada kisi kristal (Vlack, 1989).

Agar berkas sinar yang dihamburkan atom-atom kristal secara konstruktif maka beda lintasan antara kedua berkas sinar harus sama dengan kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombangnya, yaitu  $\lambda$ ,  $2\lambda$ ,  $3\lambda$  dan seterusnya. Selisih jarak antara dua berkas sinar adalah  $2 d \sin \theta$ , maka persamaan matematis untuk terjadinya interferensi konstruktif adalah sebagai berikut:

$$2 d \sin \theta = \lambda \quad (2.14)$$

dengan  $d$  = jarak antar bidang,  $\theta$  = sudut difraksi,  $\lambda$  = panjang gelombang sinar-X, rumus di atas dikenal dengan Hukum Bragg (Beiser, 1982). Keuntungan utama penggunaan sinar-X dalam karakterisasi material adalah kemampuan penetrasinya, sebab sinar-X memiliki energi yang sangat tinggi akibat panjang gelombangnya pendek. Sinar-X adalah gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang 0,5-0,2 mikron. Sinar ini dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Elektron itu mengalami perlambatan saat menumbuk logam dan menyebabkan elektron pada kulit atau logam tersebut

terpentak membentuk kekosongan. Elektron dengan energi yang lebih tinggi masuk ke tempat kosong dengan memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar-X.

Sinar-X dihasilkan di suatu tabung sinar katode dengan pemanasan kawat pijar untuk menghasilkan elektron-elektron, kemudian elektron-elektron tersebut dipercepat terhadap suatu target dengan memberikan beda tegangan yang besar, dan menembak target dengan elektron. Ketika elektron-elektron mempunyai energi yang cukup untuk mengeluarkan elektron-elektron dalam target, karakteristik spektrum sinar-X akan dihasilkan. Spektrum ini terdiri atas beberapa komponen-komponen, yang paling umum adalah  $K\alpha$  dan  $K\beta$ .  $K\alpha$  berisi pada sebagian dari  $K\alpha_1$  dan  $K\alpha_2$ .  $K\alpha_1$  mempunyai panjang gelombang sedikit lebih pendek dan dua kali lebih intensitas dari  $K\alpha_2$ . Panjang gelombang yang spesifik merupakan karakteristik dari bahan target (Cu, Fe, Mo, Cr).

Lalu kertas perak atau kristal monokrometer sebagai penyaring untuk menghasilkan sinar-X monokromatik yang diperlukan untuk difraksi. Tembaga adalah bahan sasaran yang paling umum untuk difraksi kristal tunggal, dengan radiasi Cu  $K\alpha = 0,5418 \text{ \AA}$ . Berkas sinar-X ini melewati kolimator dan diarahkan ke sampel. Saat sampel dan detektor diputar, intensitas sinar-X pantul itu direkam. Ketika geometri dari peristiwa sinar-X tersebut memenuhi persamaan Bragg, interferensi konstruktif terjadi dan suatu puncak di dalam intensitas terjadi. Detektor akan merekam dan memproses isyarat penyinaran ini dan mengkonversi isyarat itu menjadi suatu arus yang akan dikeluarkan pada *printer* atau layar komputer (Connolly, 2007).

Dalam penelitian oksida logam yang berbentuk serbuk, sering digunakan metode difraksi sinar-X serbuk. Pada difraksi sinar-X serbuk ini, terkadang terjadi *overlap* dari puncak difraksi, terutama pada nilai  $2\theta$  yang tinggi. Hal tersebut disebabkan semua pemantulan sinar-X terjadi pada sumbu  $2\theta$ . Terjadinya *overlap* ini menyebabkan pemisahan intensitas dari tiap-tiap pemantulan sinar sangat sulit dilakukan, padahal intensitas pemantulan sinar ini sangat penting dalam penentuan struktur senyawa yang dianalisis.

Seperti serbuk di atas, analisis kualitatif data difraksi sinar-X serbuk dapat dilakukan dengan *database* PCPDWIN (PDF, *Powder Diffraction File*) yang dikeluarkan oleh JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*). Sementara itu, untuk dapat memastikan struktur senyawa yang dianalisis dapat digunakan metode Rietveld.

Dalam metode Rietveld, intensitas dari berbagai macam pemantulan dihitung dengan suatu model struktur. Pembentukan pola difraksi serbuk dilakukan dengan melakukan penggabungan antara intensitas yang dihasilkan dengan faktor-faktor pengontrol, seperti panjang gelombang radiasi dan parameter kisi. Hal ini dimaksudkan agar pola difraksi serbuk dapat dihitung berdasarkan model struktur. Prinsip dari metode Rietveld ini adalah penyesuaian antara pola difraksi serbuk hasil eksperimen dengan pola difraksi model struktur. Dalam metode Rietveld ini dilakukan pergeseran nilai-nilai parameter struktur model sehingga dihasilkan kemiripan yang maksimal dengan pola difraksi serbuk hasil eksperimen dan model. Nilai-nilai parameter struktur hasil pergeseran akan menjadi nilai parameter struktur dari pola difraksi serbuk hasil eksperimen (Hunter, 1997).

## **F. Analisis Mikrostruktur dengan SEM**

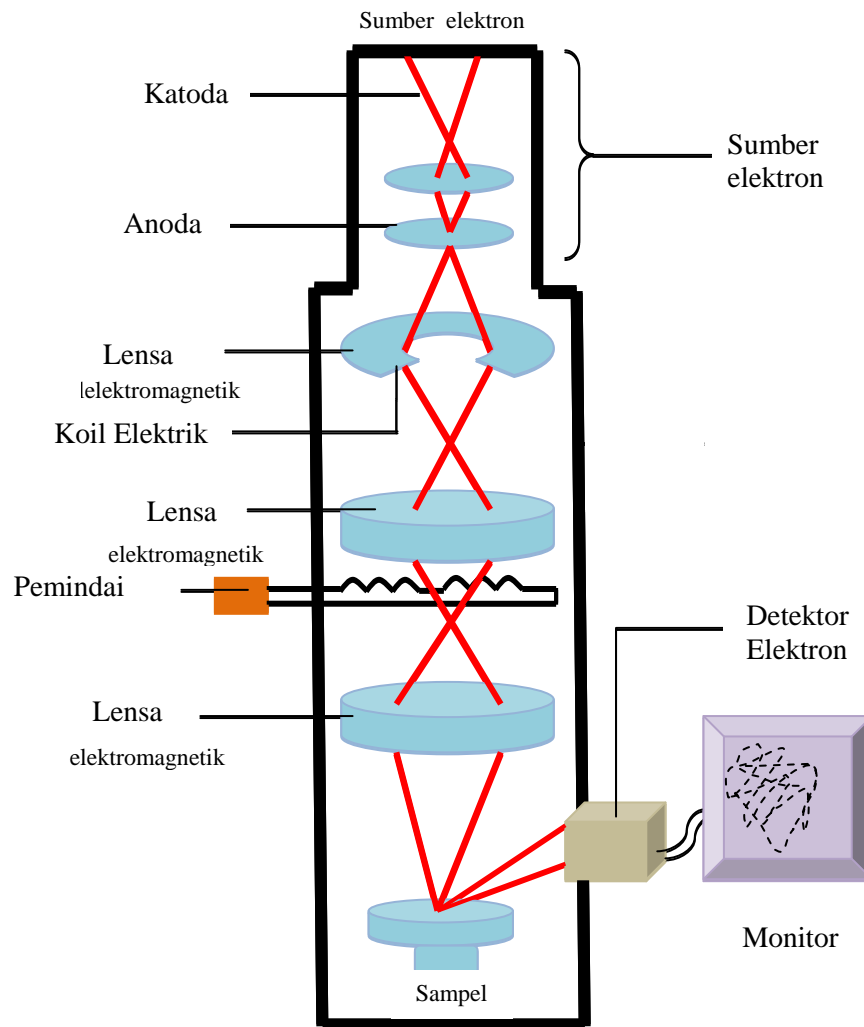
Analisis mikrostruktur untuk mengetahui bentuk dan ukuran dari butir-butir serta mengetahui interaksi satu butir dengan butir lainnya. Melalui observasi dengan SEM dapat diamati dengan seberapa jauh ikatan butiran yang satu dengan yang lainnya dan apakah terbentuk lapisan di antara butiran atau disebut *grain boundary*. SEM adalah mikroskop elektron yang memiliki pembesaran yang lebih tinggi dibandingkan dengan mikroskop optik. Namun untuk pembesaran di bawah 500 kali, gambar yang dihasilkan oleh SEM memiliki kualitas yang kurang baik dibandingkan dengan mikroskop optik, sehingga keduanya dapat saling melengkapi. Teknik SEM merupakan suatu teknik yang umumnya dipakai untuk menganalisis morfologi permukaan lapisan tipis.

Analisis mikrostruktur dengan SEM bertujuan untuk mengetahui susunan partikel-partikel setelah proses sintering dan juga dapat diketahui perubahannya akibat variasi suhu sintering (William, 1991). Keunggulan SEM terutama pada beragam sinyal yang dihasilkan oleh interaksi antara berkas elektron dengan sampel. Hasil dari pola refleksi dalam proses SEM ini memberikan informasi kepada kita berupa topologi, morfologi, komposisi, informasi mengenai kekristalan bahan.

Gambaran permukaan yang diperoleh merupakan gambaran topologi dengan semua tonjolan dan lekukan permukaan. Gambaran topologi ini diperoleh dari penangkapan elektron sekunder yang dipancarkan oleh sampel yang dilapisi konduktor sehingga berinteraksi dengan berkas elektron yang dapat memberi informasi mengenai struktur morfologi dan jenis unsur. Sinyal yang dihasilkan

ditangkap oleh detektor kemudian direkam melalui monitor sehingga diperoleh gambaran topologi permukaan sampel.

Elektron yang dihasilkan dari proses SEM ini dihasilkan dari senjata elektron (*electron gun*), elektron yang dipancarkan dari senjata elektron ini bersifat monokromatik. Pancaran elektron tersebut kemudian diteruskan pada anoda, pada proses ini elektron mengalami penyearahan menuju titik fokus, selain itu anoda pun berfungsi untuk membatasi (meng-eliminasi) pancaran elektron yang memiliki sudut hambur yang terlalu besar. Kemudian berkas elektron yang telah melewati anoda diteruskan menuju lensa magnetik, *scanning coils*, dan akhirnya elektron tersebut menembak spesimen. Skema SEM ditunjukkan pada Gambar 2.5.



**Gambar 2.5** Skema kerja alat SEM (Goldstein *et al*, 1981).