

Sintesis dan Karakterisasi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ Sebagai Fungsi Perbandingan Mol

Windhini Anggraeni dan Posman Manurung

Jurusan Fisika FMIPA Universitas Lampung
Jl. Sumantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung
Email: win.dhini_anggra@rocketmail.com

Diterima (2 Agustus 2013), direvisi (25 Maret 2014)

Abstract. The synthesis of $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ has been carried out by sol gel method. The starting material used is zirconium chloride and copper nitrate. Preparation begins with the mixing of raw materials under stirring for 10 hours to produce the gel. Powder was molded into pellets and then calcined at 700°C for 10 hours. The samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to determine the crystal structure and microstructural. XRD characterization results on samples with composition $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 8 shows that the peak of CuO (tenorite) is higher than the other comparison and addition of CuO as lower dopant ZrO_2 crystal size. In the XRD results of the grain size on the composition of 1 : 1 is 313 nm and composition 1 : 8 is 77 nm. SEM microstructural characterization results indicate that the $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ ratio 1 : 8 is smaller than the ratio of 1 : 1.

Keywords. ZrO_2 , CuO, sol-gel, calcination.

Abstrak. Telah dilakukan preparasi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dengan metode sol-gel. Bahan awal yang digunakan adalah zirkonium klorida dan tembaga nitrat. Komposisi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dilakukan dengan variasi perbandingan antara $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$. Serbuk dicetak menjadi pelet lalu dikalsinasi pada suhu 700°C selama 10 jam. Sampel dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscopy (SEM) untuk mengetahui karakteristik struktur kristal dan mikrostruktur. Hasil karakterisasi XRD pada sampel dengan komposisi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 8 menunjukkan bahwa puncak CuO (tenorite) lebih tinggi daripada perbandingan yang lain dan penambahan CuO sebagai dopan menurunkan ukuran kristal ZrO_2 . Pada hasil XRD ukuran butir pada komposisi 1 : 1 adalah 313 nm dan komposisi 1 : 8 adalah 77 nm. Hasil karakterisasi SEM menunjukkan mikrostruktur pada perbandingan $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 8 semakin kecil dan merata dibandingkan dengan sampel perbandingan 1 : 1.

Kata kunci. ZrO_2 , CuO, sol-gel, kalsinasi.

PENDAHULUAN

$\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ banyak menarik perhatian karena dapat diaplikasikan sebagai katalis. Selain itu dapat juga digunakan sebagai

bahan elektrolit oksida dalam sel bahan bakar oksida padat, sebab bahan ini merupakan bahan penghantar ionik yang baik (Usada dkk., 2001).

Hasil penelitian sebelumnya (Vahidshad et al, 2008) menunjukkan bahwa $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ menjanjikan untuk digunakan sebagai

*Corresponding author:

E-mail: win.dhini_anggra@rocketmail.com

katalis pada sintesis hidrogen untuk menghasilkan metanol. ZrO_2 mempunyai 3 polimorfis yaitu monoklinik dengan suhu di bawah 1170°C , tetragonal dikisaran suhu 1170°C - 2370°C dan kubik pada suhu 2370°C . Sebagai oksida logam transisi, CuO juga banyak digunakan sebagai baterai, elektroda, pigmen dan terutama digunakan sebagai katalis. Katalis logam transisi CuO biasanya didukung oleh logam oksida seperti ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Ce_2O_3 . Menurut penelitian Vahidshad *et al* (2008) ada beberapa perbedaan yang mendukung logam transisi untuk aktif membentuk uap pada metanol.

Salah satu aplikasi penting $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ adalah sebagai fotodegradasi zat warna (Illisz *et al.*, 2002). Fotodegradasi merupakan salah satu metode penanggulangan cemaran organik yang sedang berkembang akhir-akhir ini. Keberhasilan metode fotodegradasi bertumpu pada fotokatalis, yaitu zat yang digunakan sebagai pemercepat reaksi degradasi, biasanya bahan padatan yang memiliki sifat semikonduktor (Illisz *et al.*, 2002). Fotokatalis yang sudah banyak dikenal adalah logam transisi yang memiliki struktur semikonduktor (Ekimav *et al.*, 1985) seperti bahan $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$.

Dalam penelitian pembuatan $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ ini dilakukan dengan metode sol-gel. Metode ini dipilih karena beberapa hal keunggulan dibandingkan dengan metode lain. Salah satu keunggulan itu adalah kemungkinan bias mendapatkan ukuran butir bahan dalam skala nanometer sebagaimana tujuan dari penelitian ini. Dengan mensintesis bahan dalam ukuran nano maka luas permukaan butir akan semakin luas sehingga pemanfaatannya sebagai bahan katalis semakin baik.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk zirkonium (IV) klorida dari Merck dan serbuk tembaga nitrat dari

Merck, etilen glikol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), asam sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), KOH dan air.

Preparasi sampel diawali dengan penimbangan serbuk zirkonium (IV) klorida dan tembaga nitrat dengan komposisi masing-masing bahan yang telah disiapkan.

Sintesis $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dilakukan dengan metode sol-gel dimana serbuk ZrCl_4 dan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dicampur dengan perbandingan molar 1 : 1, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7, 1 : 8. Setelah penimbangan bahan ZrCl_4 dilarutkan dengan 25 ml air dalam gelas *beaker* kemudian barulah dimasukkan bahan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Selanjutnya semua bahan yang telah dicampur diaduk dengan pengaduk magnetik selama 10 jam pada temperatur ruangan dan seraya diaduk dengan menambahkan bahan etilen glikol 1 ml dan asam sitrat 1 gr. Dalam hal ini etilen glikol bias berfungsi sebagai peredam panas yang timbul pada saat pemanasan atau pelarutan sedangkan asam sitrat berfungsi sebagai katalis yang artinya untuk merangsang campuran reaksi.

Setelah diaduk selama 10 jam kemudian ditambahkan KOH sebanyak 4 gr untuk mendapatkan gelnya dan dipanaskan sampai kering pada suhu 150°C selama 7 jam. Setelah dikeringkan material ditumbuk sampai halus dan dilanjutkan dengan proses pencetakan dan kalsinasi.

Tahap pencetakan menggunakan *die pressing*, serbuk ditekan dengan cetakan (*die*) berbentuk silinder dengan tekanan 100 MPa. Pembuatan pelet $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ ini dengan massa 1,3 gr dan diameter 1 cm. Proses kalsinasi berfungsi untuk menghilangkan zat-zat lain yang terdapat pada serbuk $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ seperti asam sitrat, etilen glikol dan kadar uap air (H_2O). Kalsinasi dilakukan dengan menggunakan tungku pembakaran selama 10 jam pada suhu 700°C .

Karakterisasi struktur bahan dilakukan dengan alat difraksi sinar-X atau XRD dan mikrosuktur dianalisis dengan alat

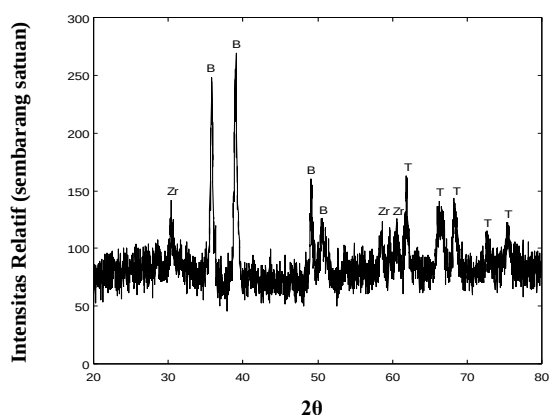
mikroskop elektron atau SEM. Alat XRD yang digunakan adalah merk PANalytical dengan V sebesar 40 Kv, I sebesar 30 mA, untuk 2θ sebesar $20^\circ - 120^\circ$, dan step size yang digunakan yaitu $0,02^\circ$. Pada SEM, alat yang digunakan merk Zeiss dengan perbesaran 500 kali. Kombinasi kedua analisis ini dapat menganalisis besar butir sebagaimana halnya tujuan penelitian.

HASIL DAN PEMBAHASAN

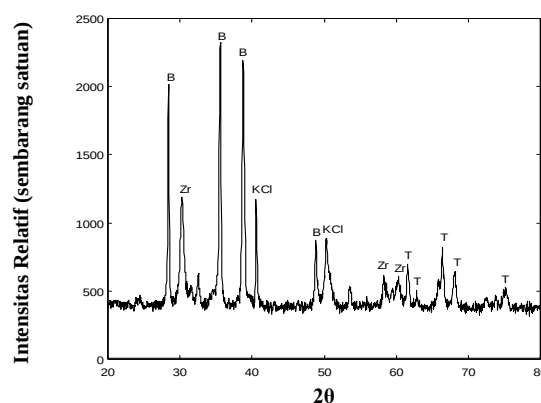
A. Analisis Karakterisasi Struktur $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dengan XRD

Struktur padatan $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dapat ditentukan dengan metode XRD untuk mengetahui fasa yang terbentuk. Caranya data yang diperoleh dicocokkan dengan penghalusan data yang ada pada program PCPDFWIN 1997. Puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi menunjukkan padatan tersebut bersifat kristalin dan sebaliknya puncak yang melebar menunjukkan bahwa padatan bersifat amorf.

Pada penelitian ini karakterisasi XRD hanya dilakukan pada sampel a dan b dengan pertimbangan bahan awal dengan metode preparasi semua sama. Perbandingan hanya dalam perbandingan mol antara ZrO_2 dan CuO. Hasil difraktogram untuk kedua sampel diperlihatkan seperti pada **Gambar 1**.



Gambar 1.a. Pola difraksi sinar-X pada sampel adalah komposisi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 1.



Gambar 1.b. Pola difraksi sinar-X pada sampel adalah komposisi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 8.

Pola difraksi sinar-X sampel a dan d dengan panjang gelombang sinar-X yang digunakan adalah $1,54060 \text{ \AA}$. Tanda T = fasa *tenorite* untuk CuO, B = fasa *baddeleyite* untuk ZrO_2 , Zr = fasa *zirconium yttrium oxide* untuk ZrYO , dan KCl = fasa *sylvite* untuk *potassium chloride*. Untuk fasa *zirconium yttrium oxide* merupakan pembentukan fasa baru dan fasa *sylvite* merupakan pengotor dari sampel $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$. Ini disebabkan tidak mengalami tahap pencucian dengan air, sehingga zat-zat pengotornya masih ada. *Software* yang digunakan untuk menggambar difraktogram adalah Matlab versi 5.3.1.29215a (R11.1).

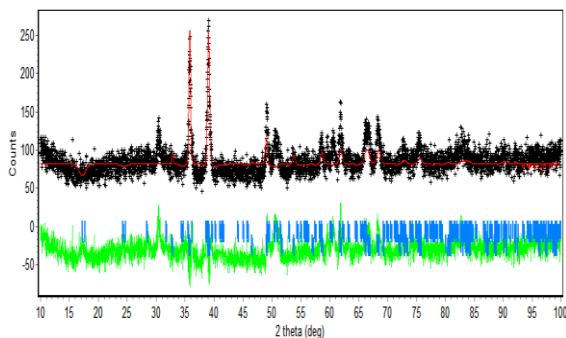
Setelah dilakukan *search match* maka fasa yang cocok dengan ZrO_2 pada sampel a dan b adalah ZrO_2 dengan nomor PDF#37-1484 (Mc.Murdie *et al.*, 1986) dan untuk CuO dengan nomor PDF#02-1041 (Tunell *et al.*, 1935). Sedangkan untuk zat berupa pengotor yaitu KCl dengan nomor PDF#00-004-0587 (Swanson, 1953) dan untuk fasa baru yaitu ZrYO dengan nomor PDF#01-089-9068 (Wang, D.-N *et al.*, 1999).

Sampel yang telah dianalisis dengan XRD kemudian diproses penghalusan (*refinement*) menggunakan perangkat lunak Rietica (Hunter, 1997). Puncak ZrO_2 pada **Gambar 1. (b)** mengalami pergeseran ke intensitas atau sudut yang lebih tinggi

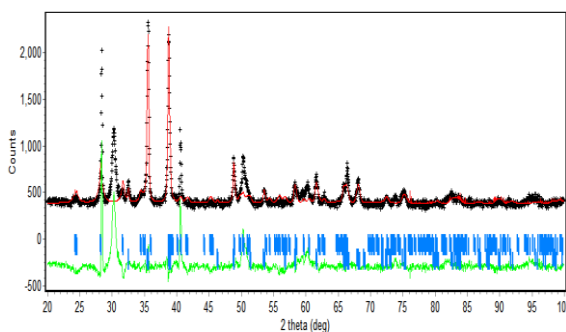
dengan meningkatnya kadar tembaga yaitu CuO. CuO ini diibaratkan menjadi fase *liquid* dan bertindak sebagai material transport yang memungkinkan terjadinya densifikasi seperti pada *liquid phase sintering*, jadi CuO ini meleleh dan bergabung bersama dengan partikel lain (German, 1985).

Sampel $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dengan komposisi mol 1 : 1 (a) dan komposisi mol 1 : 8 (b) diproses penghalusan menggunakan perangkat lunak Rietica. Hasil penghalusan (*refinement*) masing-masing sampel ditunjukkan pada **Gambar 2. (a) dan (b)**.

Data pengamatan ditunjukkan warna hitam, hasil perhitungan warna merah, selisih antara data pengamatan dan hasil perhitungan warna hijau dan titik nilai hkl ditunjukkan warna biru.



Gambar 2.a. Hasil penghalusan pola difraksi sinar-X pada masing-masing sampel dengan komposisi mol $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 1 (a).



Gambar 2.b. Hasil penghalusan pola difraksi sinar-X pada masing-masing sampel dengan komposisi mol $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dan 1 : 8 (b).

Hasil analisis penghalusan pada **Gambar 2. (a) dan (b)** menunjukkan bahwa fasa-fasa yang terbentuk adalah CuO (*tenorite*) dan ZrO_2 (*baddeleyite*). Nilai terbaik (χ^2) yang diperoleh untuk masing-masing sampel adalah 9,849 dan 1,810. Tetapi pada sampel dengan komposisi mol $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 8 (**Gambar 2. (b)**) dinilai kurang sesuai teoritis ($\chi^2 > 4$) apabila nilai terbaik secara teoritis adalah ($\chi^2 < 4$) (Kisi, 1994).

Hal ini dipengaruhi oleh ketidakpastian parameter *scale factor* sehingga berdampak pada nilai terbaik (χ^2). Sekali lagi pada sampel ini kelihatan puncak difraksi pada $2\theta = 30,198^\circ$ dan $59,314^\circ$ adalah puncak fasa *sylvite* untuk *potassium chloride* dan $2\theta = 40,529^\circ$ dan $50,197^\circ$ adalah puncak fasa *zirconium yttrium oxide*. Tentu saja ini tidak cocok dengan puncak ZrO_2 dan CuO.

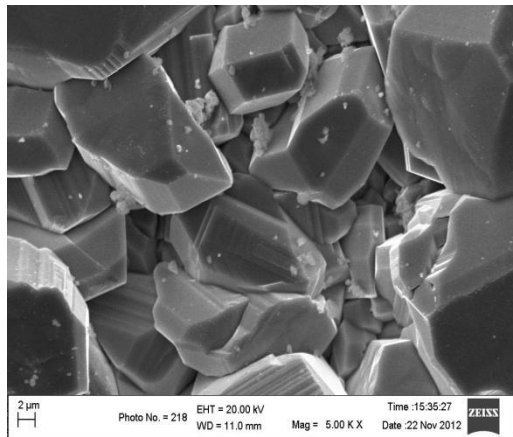
Penambahan CuO sebagai dopan menurunkan ukuran kristal ZrO_2 . Dengan meningkatnya kalsinasi suhu, puncak kristalit $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ menjadi tajam dan semakin tajam (Vahidshad *et al.*, 2011).

Untuk ukuran butir yang terdapat pada sampel a adalah 77 nm dan pada sampel b adalah 313 nm. Pada kalsinasi suhu 700°C fasa zirkonia monoklinik dihasilkan karena sebagai kenaikan suhu kalsinasi.

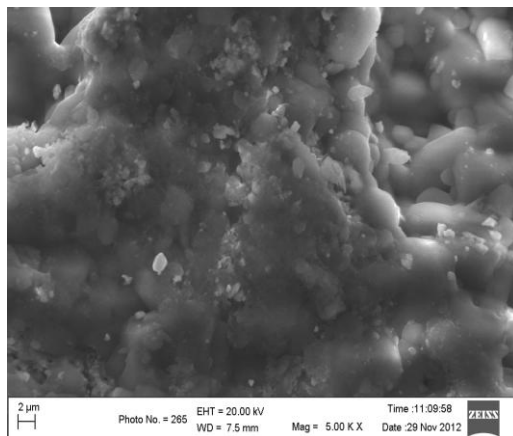
Pada suhu ini puncak mengalami ukuran yang semakin kecil yang diindikasikan bahwa ukuran kristal bertambah (Vahidshad *et al.*, 2008). Lebih lanjut, untuk menuju aktifitas katalis yang baik, besar penyebaran antara ZrO_2 dan CuO dipengaruhi oleh penambahan, kekuatan dan sifat interaksinya.

B. Analisis Karakteristik Mikrostruktur $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dengan SEM-EDS

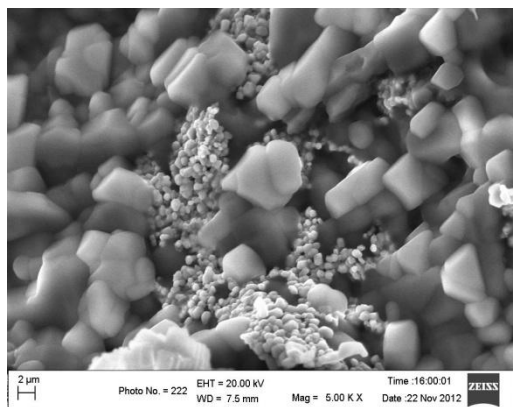
Analisis mikrostruktur permukaan sampel $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ dengan variasi komposisi sampel (a) 1 : 1, sampel (b) 1 : 4, sampel (c) 1 : 7, sampel (d) 1 : 8 masing-masing diperlihatkan pada **Gambar 3**.



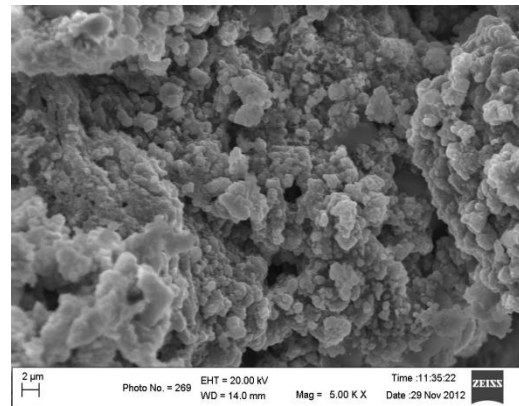
(a)



(b)



(c)

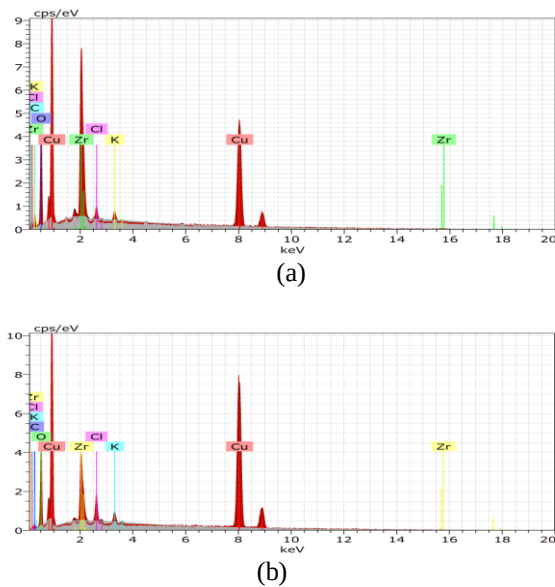


(d)

Gambar 3. Hasil analisis mikrostruktur masing-masing sampel dengan komposisi mol antara $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ (a) 1 : 1, sampel (b) 1 : 4, sampel (c) 1 : 7, sampel (d) 1 : 8.

Jadi dari gambar SEM pada **Gambar 3.** (d) menunjukkan aglomerasi partikel. Sebagaimana dikemukakan pada penelitian Vahidshad *et al.* (2011), ketika suhu kalsinasi meningkat melampaui suhu 700°C , luas permukaan menurun dan pada waktu yang sama, ukuran pori meningkat. Hal ini disebabkan partikel logam oksida mengalami penyusutan dan tingkat aglomerasi tinggi ketika dikalsinasi pada suhu tinggi.

Untuk ukuran butir, rata-rata nilai ukuran terbesar pada sampel **Gambar 3.** (a) adalah $19,3\ \mu\text{m}$, sampel **Gambar 3.** (b) adalah $11\ \mu\text{m}$, sampel **Gambar 3.** (c) adalah $12\ \mu\text{m}$, dan untuk sampel **Gambar 3.** (d) adalah $9,8\ \mu\text{m}$. Sebagai informasi tambahan, data EDS menunjukkan bahwa unsur-unsur yang terdapat pada sampel antara lain Cu, O, Zr yang merupakan komposisi kimia pembentukan fasa CuO dan ZrO_2 (**Gambar 4.** (a), (b)).



Gambar 4. Hasil data EDS masing-masing sampel dengan komposisi mol antara $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ pada sampel (a) 1 : 7 dan sampel (b) 1 : 8.

Hasil EDS pada **Gambar 4. (a dan b)** menunjukkan masih ditemukannya unsur Cl dari zat chlorine dan unsur K dari zat potasium. Hal ini diduga dalam proses sintesis $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ tidak mengalami tahapan pencucian dengan air, sehingga unsur Cl dan unsur K masih ada dan intensitas paling tinggi terdapat pada **Gambar 4.b**.

Adanya hubungan antara hasil XRD dan SEM-EDS bahwa penambahan kandungan CuO pada sampel dengan komposisi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 8 menunjukkan menurunnya ukuran kristal ZrO_2 , sama halnya dengan hasil SEM seperti dilaporkan Vahidshad *et al.* (2011) menyusutnya partikel logam oksida serta tingkat aglomerasi tinggi ketika dikalsinasi pada suhu tinggi sedangkan EDS proses penembakan elektron pada posisi tertentu memperlihatkan sedikitnya kandungan ZrO_2 dibanding kandungan CuO.

Diduga dalam 1 butir gambar dalam SEM kemungkinan sudah mengandung beberapa kumpulan butir ZrO_2 dan CuO. Ini sesuai dengan hasil XRD yang dihitung

berdasarkan rumus Scherrer (Cullity, 1978):

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

dimana D adalah ukuran (diameter) partikel, B adalah FWHM (*Full Width Half Maximum*) satu puncak yang dipilih, λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, θ adalah sudut Bragg.

Berikut adalah nilai ukuran butir pada hasil XRD untuk sampel a dengan komposisi perbandingan 1 : 1 yaitu 313 nm dan sampel b dengan komposisi perbandingan 1 : 8 yaitu 77 nm.

Sedangkan pada SEM nilai ukuran butir yang didapat pada sampel a dengan komposisi perbandingan 1 : 1 yaitu 19,3 μm dan sampel b dengan komposisi perbandingan 1 : 8 yaitu 9,8 μm .

KESIMPULAN

Dalam sintesis dan karakterisasi $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ mempengaruhi hasil analisis struktur dan mikrostrukturnya, maka disimpulkan bahwa fasa yang muncul setelah kalsinasi pada suhu 700 $^{\circ}\text{C}$ adalah fasa *baddeleyite* dan *tenorite*. Hasil analisis dengan SEM menunjukkan mikrostruktur yang dihasilkan semakin kecil dan homogen seiring dengan penambahan perbandingan komposisi CuO dan ukuran butiran partikel relatif berukuran mikro. Ukuran butiran partikel berkisar 9 μm – 19 μm . Penggabungan ZrO_2 terhadap CuO berpengaruh terhadap struktur dan mikrostrukturnya. Tingkat kekristalan ZrO_2 mengalami penurunan dengan hadirnya fasa amorf dari CuO dan mikrostruktur $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ yang dihasilkan lebih kecil dari ukuran butiran pada komposisi mol antara $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ 1 : 1.

DAFTAR PUSTAKA

Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-Ray*

- Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. New Jersey, USA. Page. 84, 102.
- Ekimav, A.I., Effros, A.I.L., Anuchenko, A.A. (1985). Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystal. *Solid State Communication*. Vol. 5611. Page. 921-1524.
- German, R.M. (1985). *Liquid Phase Sintering*. New York. Plenum.
- Hunter, B.A. (1997). *Rietica for 85/98/Nt Vresion 1*. 62. Australia.
- Illisz, I., Dombi, A., Mogyorosi, K., Farkas, A., and Pekwny, I. (2002). Removal of 2-chlorophenol from Waterby Adsorption Combines with Photocatalysis. *Applied Catalysis B*. Vol. 39. Page. 247-256.
- Kisi, E.H. (1994). *Rietveld Analysis of Powder Diffraction Pattern*. *Material Forum*. 18:135-153.
- Mc. Murdie, H.F., Morris, M.C., Evans, E.H., Paretzkin, B., Wong-NG, W. and Hubbard, C.R. (1986). *Methods of Producing Standards X-Ray Diffraction Powder Patterns*. *Powder Diffraction*. Vol 1. Page. 265-275.
- Swanson, H.E., and Tatge, E. (1953). *Standard X-Ray Diffraction Powder Pattern*. Washington D.C. United States.
- Department of Commerce. National Bureau of Standards Circular. Vol. 539. Page. 1-10.
- Tunell, E.G., Ponsjak, C.J. and Ksanda, Z. (1935). Identification of The Copper Ore Minerals by Means of X-Rays Powder Diffraction Pattern. *Zeit Krist*. Vol.90. Page.138-139.
- Usada, W., Isyuniarto., Mintolo., Sukmajaya, S. (2001). *Kajian Pustaka Prospek Pengembangan Sel Bahan Bakar Oksida Padat*. Vol. IV. No. 2.
- Vahidshad, Y., Abdizadeh, H., Baharvandi, H.R., and Baseri, M. Akbari. (2008). Effects of Calcinations Temperature on The Structure of CuO-ZrO₂ Nanoparticles. *International Journal of Modern Physics B*. World Scientific Publishing Company. Vol. 22. Page. 3201-3209.
- Vahidshad, Y and Abdizadeh, H. (2011). Influence of Taguchi Selected Parameters on Properties of CuO-ZrO₂ Nanoparticles Produced via Sol-Gel Method. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. Vol. 50. Page. 305-313.
- Wang, D.-N., Guo, Y.-Q., Liang, K.-M., and Tao, K. (1999). *A: Math. Phys., Astron. Sci. China, Ser.* Vol. 42 Page. 80.

