

## Sintesis dan Karakterisasi Nanokristal Zirkonia dari $ZrCl_4$ melalui Metode Sol-Gel

Ahlul Hafizan Resha\* dan Aep Patah

### Abstrak

Nanokristal zirkonia berukuran 9-26 nm telah berhasil disintesis dengan prekursor  $ZrCl_4$  melalui metode sol-gel. Pengaruh suhu prekursor, komposisi pelarut, pH hidrolisis, dan suhu kalsinasi terhadap fasa nano-zirkonia juga diamati. Kondisi optimum sintesis telah diperoleh dari hasil pengukuran TGA dan XRD bahwa pembentukan fasa tetragonal terbentuk dari prekursor yang tidak mengalami pendinginan, perbandingan volume etanol:air = 5:1, pH hidrolisis adalah 9, serta suhu kalsinasi pada 400 °C. Kristalinitas fasa tetragonal yang cukup tinggi diperoleh dengan kalsinasi pada 600 °C. Karakterisasi menggunakan SEM menunjukkan partikel zirkonia berukuran nano dan teramati aglomerasi antar partikel cukup tinggi.

**Kata-kata kunci:** Sol-gel,  $ZrCl_4$ , Zirkonia, Tetragonal

### Pendahuluan

Salah satu material nano yang sering digunakan adalah zirkonia (zirkonium dioksida,  $ZrO_2$ ). Penggunaan nano-zirkonia mencakup bidang yang sangat luas mulai dari katalis pada proses kimia, keramik, membran, hingga menjadi material optoelektronik [1]. Metode-metode yang digunakan dalam sintesis nano-zirkonia terus berkembang. Metode-metode tersebut antara lain adalah teknik penguapan prekursor [2], sintesis ultrasonikasi hidrotermal [3], teknik ablasi laser [4], *microwave assisted* [5], *ball milling* [6], metode mikroemulsi [7], dan metode hidrotermal biasa [8]. Metode *microwave assisted* sering digunakan, namun pada metode ini reaksi lebih susah dikontrol dan masih sulit untuk produksi dalam skala besar [9]. Metode sol-gel merupakan salah satu metode yang mendapat perhatian cukup besar di kalangan peneliti karena teknik sol-gel merupakan teknik sederhana dan ekonomis, sintesis tidak memerlukan peralatan khusus ataupun peralatan dalam ukuran besar. Dengan metoda ini, dapat dihasilkan serbuk metal oksida dengan ukuran yang seragam dengan karakteristik struktur yang lebih baik dari pada proses metalurgi serbuk [10]. Selama ini, proses pembentukan nano zirkonia dari  $ZrCl_4$  belum pernah dilakukan dengan metode sol-gel. Pembentukan nano zirkonia sering dilakukan dengan prekursor garam alkoxi dari zirkonium dan  $ZrOCl_2$  [11] begitu juga dengan pembentukan dari  $ZrCl_4$  baru dilakukan dengan metode mekanokimia [12].

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis nanokristal zirkonia dengan menggunakan prekursor zirkonium tetraklorida melalui metode sol-gel. Suhu awal prekursor, pH hidrolisis, komposisi pelarut, serta suhu kalsinasi akan

menjadi variabel yang dioptimasi terhadap sifat fisik dari produk. Dispersan yang digunakan adalah asam sitrat dan etilen glikol.

### Eksperimen

Sebanyak 4,9 g zirkonium tetraklorida (Merck, 98%) yang telah didinginkan selama 24 jam dilarutkan ke dalam 16 mL campuran etanol (Merck, absolut) dan aqua DM dingin dengan rasio V/V 3:1. Setelah larut kemudian ditambahkan 0,4 g asam sitrat (Merck, 99,95%) dan 8 mL etanol hingga asam sitrat larut. Lalu ditambahkan etilen glikol 99% 0,5 mL (Aldrich, 99,8%) sambil diaduk selama 1 jam pada suhu 50 °C hingga terbentuk sol. Sol yang terbentuk kemudian dipanaskan pada suhu 75 °C selama 1 jam hingga suspensi putih, xerogel, terbentuk. Kemudian ditambahkan larutan amonia (Aldrich, 25+%) hingga pH larutan menjadi 5, 7, dan 9 sambil dipanaskan pada suhu 50°C selama 30 menit. Setelah pengendapan terjadi, disaring dan dicuci dengan aqua DM untuk menghilangkan ion klorida, kemudian air yang tersisa dicuci dengan etanol. Gel dikeringkan pada suhu 150 °C selama 12 jam. Kalsinasi dilakukan pada suhu antara 400 °C hingga 900 °C sesuai dengan hasil analisis TG/DTA terhadap gel.

Selanjutnya, zirkonia yang disintesis menggunakan prekursor bertemperatur ruang, pH hidrolisis 9, dan suhu kalsinasi 900 °C disebut dengan Z-W (air dan etanol sebagai pelarut) dan Z-NW (etanol saja) mewakili variasi pelarut. Zirkonia yang disintesis dengan pelarut etanol:air = 3:1, pH hidrolisis 9, dan suhu kalsinasi 900 °C disebut dengan Z-0 (prekursor didinginkan 24 jam pada 0 °C) dan Z-RT (tanpa pendinginan prekursor, temperatur ruang) mewakili variasi suhu prekursor. Zirkonia yang

disintesis dengan prekursor bertemperatur ruang, pelarut etanol:air = 3:1, dan suhu kalsinasi 900 °C disebut dengan Z-5 (pH 5), Z-7 (pH 7), dan Z-9 (pH 9) mewakili variasi pH setelah penambahan larutan amonia saat hidrolisis. Zirkonia yang disintesis dengan prekursor bertemperatur ruang, pelarut etanol:air = 3:1, dan pH hidrolisis 9 disebut dengan Z-400 (400 °C), Z-450 (450 °C), Z-490 (490 °C), Z-540 (540 °C), Z-600 (600 °C), dan Z-900 (900 °C) mewakili variasi suhu kalsinasi.

Oven yang digunakan adalah OF-12G Jepo Tech. Furnace (DMF-03 Human Lab Instrumen Co.) digunakan untuk kalsinasi. Difraksi sinar-x dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar-x (Philips Analytical X-Ray B.V PW1710) dengan material target adalah Cu dan detektor Lynx-Eye. Analisis TGA dilakukan dengan NETZSCH STA menggunakan krus alumina pada atmosfer nitrogen. Instrumen FTIR yang digunakan adalah Alpha Bruker.

### Hasil dan diskusi

Dalam sintesis nanokristal, sifat fisik produk yang terbentuk dapat dipengaruhi oleh jenis pelarut yang digunakan. Zirkonium tetraklorida merupakan reagen yang sangat sensitif terhadap reaksi hidrolisis. Jika reaksi ini berlangsung cepat dan masif, akan terbentuk partikel dengan ukuran yang besar akibat reaksi polikondensasi yang tidak terkontrol. Untuk itu, dilakukan variasi dengan pelarut yang digunakan terlebih dahulu didinginkan reaksi pelarutan yang sangat eksotermik dan mampu menguapkan sebagian pelarut, dapat berlangsung secara perlahan. Diperoleh hasil XRD seperti Gambar 1.

Ukuran kristal zirkonia hasil sintesis diukur menggunakan persamaan Debye-Scherrer [13] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

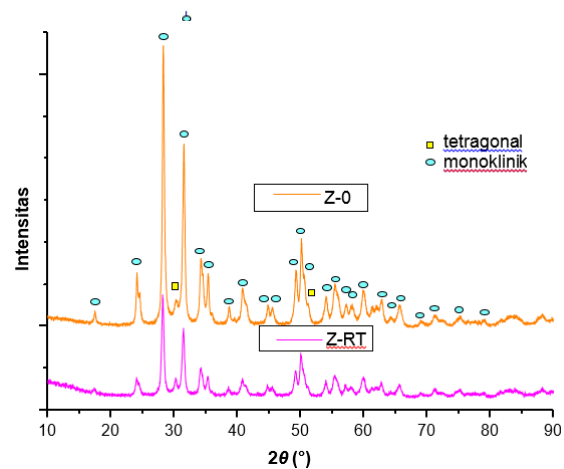
$D$  adalah ukuran kristal dalam satuan Å,  $K$  merupakan faktor struktur dengan asumsi bentuk kristal adalah sferik yaitu 0,9,  $\lambda$  merupakan panjang gelombang sinar-X yaitu 1.541874 Å,  $\beta$  merupakan lebar puncak pada setengah tinggi maksimum (FWHM), dan  $\theta$  merupakan sudut

ragg.

Fraksi fasa tetragonal dari suatu difraktogram XRD dapat dihitung menggunakan persamaan yang diajukan oleh Toraya [14];

$$X_{c,t} = \frac{I_{t(101)}}{I_{m(111)} + I_{m(-111)} + I_{t(101)}} \quad (2)$$

$X_{c,t}$  adalah fraksi fasa kubik dan tetragonal,  $I_{t(101)}$  (terkadang  $I_{c(111)}$ ) adalah intensitas puncak tetragonal/kubik pada  $2\theta = 30.485^\circ$ , sedangkan  $I_{m(111)}$  dan  $I_{m(-111)}$  adalah intensitas puncak monoklinik pada  $2\theta = 28.037^\circ$  dan  $2\theta = 31.362^\circ$ .



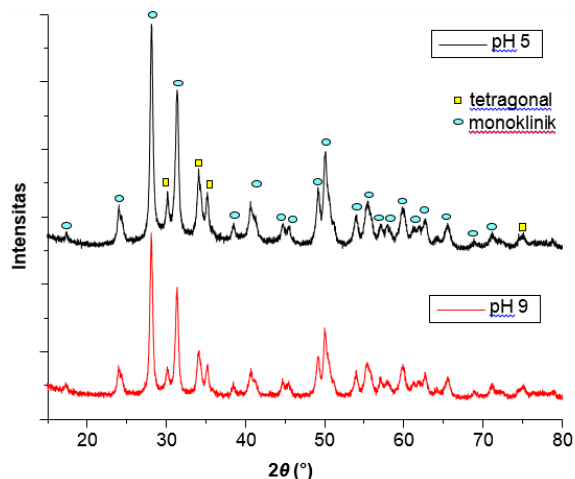
Gambar 1. Difraktogram XRD untuk Z-0 dan Z-RT.

Seperti yang terlihat pada Tabel 1, fasa tetragonal relatif lebih banyak pada Z-W. Fasa tetragonal dapat terbentuk jika oksigen yang berikatan dengan atom pusat zirkonium dengan jumlah yang cukup serta ukuran kristal lebih kecil dibandingkan fasa monoklinik. [15]

Z-0 menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar akibat jarak antar logam pusat berdekatan. Hal ini disebabkan oleh energi kinetik dari prekursor lebih kecil sehingga ketika proses pelarutan, molekul tidak terdispersi dengan baik. Adanya molekul air di sekitar logam pusat menginisiasi reaksi kondensasi antara dua nukleus. Ukuran kristal yang lebih besar dari 14 nm membuat fasa monoklinik lebih stabil. [15]

Tabel 1. Ukuran dan Fraksi Fasa Tetragonal pada Z-NW, Z-W, Z-0, dan Z-RT.

Fasa	$2\theta$ (°)	hkl	Ukuran kristal (nm)			
			Z-NW	Z-W	Z-0	Z-RT
Fasa Monoklinik	28.1	(-1) 1 1	26.00	19.34	23.37	19.33
	31.4	1 1 1	24.67	17.15	22.65	17.15
	34.2	2 0 0	16.47	11.43	14.76	11.43
	50.2	0 2 2	25.10	10.76	15.96	10.76
Tetragonal	30.3	0 1 1	-	17.32	21.84	17.32
$X_{c,t}$			0.017	0.07	0.04	0.07

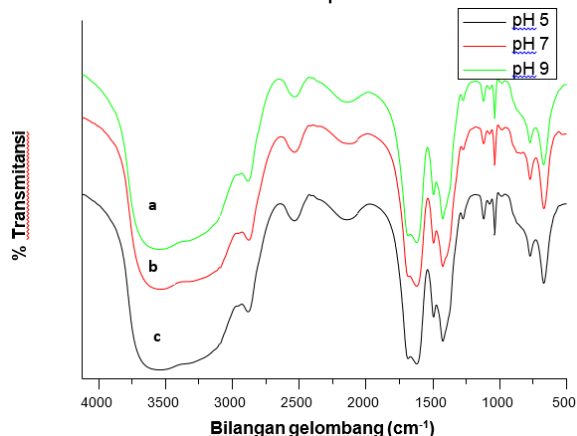


Gambar 2. Difraktogram XRD untuk Z-5 dan Z-9.

Reaksi polikondensasi dapat terjadi melalui dua mekanisme yaitu oksolasi dan alkoksolasi [16]. Pemanasan dilakukan agar air dan etanol yang dihasilkan menguap sehingga kesetimbangan reaksi bergerak ke arah produk. Pada pH yang semakin tinggi (Z-9), semakin banyak gugus etoksi tersubstitusi oleh gugus hidroksil sehingga reaksi kondensasi akan lebih banyak. Proses ini mempunyai kekurangan yaitu ukuran kristal yang semakin besar karena hasil polikondensasi yang semakin panjang, namun keuntungannya adalah kristalinitas dari zirkonia yang dihasilkan lebih tinggi karena adanya keseragaman dari arah tumbuh kristal.

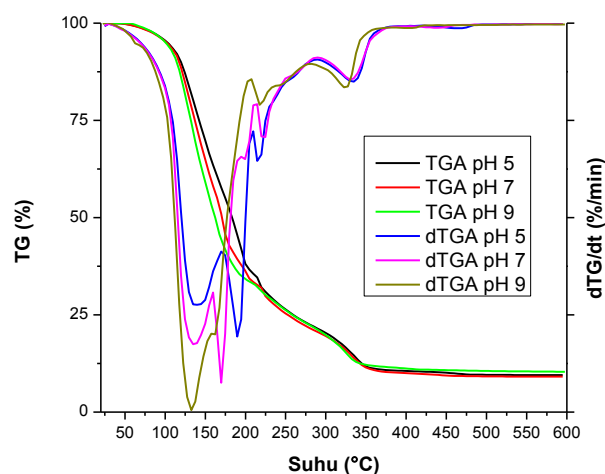
Pada Gambar 3 teramati puncak lebar di sekitar  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $3088\text{ cm}^{-1}$ , dan  $2809\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi regangan dari O-H, N-H, dan C-H. Pada  $1654\text{ cm}^{-1}$  dan  $1255\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi tekuk dari Zr-OH. Vibrasi regangan karboksilat asimetri tampak pada  $1597\text{ cm}^{-1}$  dan  $1470\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan untuk vibrasi simetri terlihat pada  $1402\text{ cm}^{-1}$ . Di  $1108\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ikatan C-O. Ikatan Zr-O dapat ditunjukkan pada bilangan gelombang  $1066\text{ cm}^{-1}$  dan  $1024\text{ cm}^{-1}$ . Adanya gugus perokso ligan terdapat di bilangan gelombang  $668\text{ cm}^{-1}$  dengan jembatan perokso yang bisa terlihat pada  $766\text{ cm}^{-1}$ . Puncak sitrat yang teramati pada

vibrasi karboksilat dapat diindikasikan bahwa



Gambar 3. Spektra FTIR gel Z-5, Z-7, dan Z-9.

asam sitrat telah terkoordinasi dengan atom



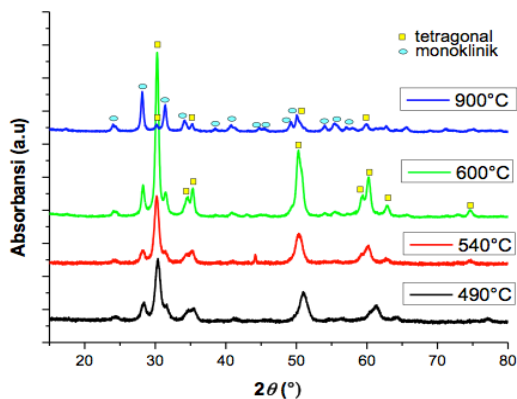
Gambar 4. Grafik TGA dan dTGA gel Z-5, Z-7, dan Z-9.

Suhu pengurangan 50% massa gel masing-masing untuk Z-5, Z-7, dan Z-9 adalah  $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dan  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  yang terlihat pada Gambar 4. Proses ini sangat berpengaruh kepada tahap selanjutnya yaitu polikondensasi dan gelasi yang semakin mudah jika jumlah etanol dan air lebih sedikit. Massa dari Z-5, Z-7, dan Z-9 mulai stabil

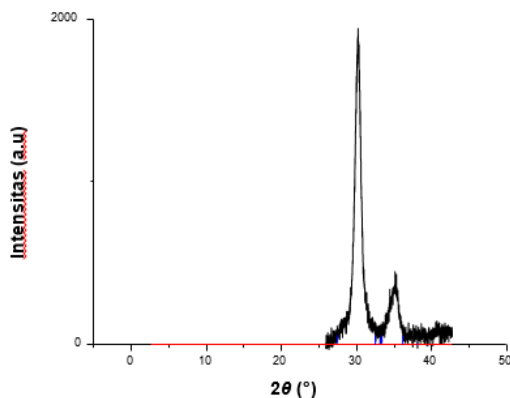
Tabel 2. Ukuran dan Fraksi Fasa Tetragonal pada Z-5, Z-9, Z-400, Z-490, Z-540, Z-600, dan Z-900.

	$2\theta\ (^{\circ})$	hkl	Ukuran kristal (nm)						
			Z-5	Z-9	Z-400	Z-490	Z-540	Z-600	Z-900
Fasa Monoklinik	28.1	(-1) 1 1	18.34	19.34	-	7.00	8.18	14.80	19.34
	31.4	1 1 1	15.70	17.15	-	8.70	11.13	12.02	17.15
	34.2	2 0 0	11.35	11.43	-	8.02	8.31	9.98	11.43
	50.2	0 2 2	10.49	10.76	-	-	-	-	10.76
Tetragonal	30.3	0 1 1	12.5	17.32	8.74	9.09	10.31	15.38	17.32
$X_{c,t}$			0.1	0.07	1.00	0.62	0.75	0.76	0.07

pada suhu sekitar 536 °C, 530 °C, dan 420 °C. Suhu minimal ini digunakan sebagai suhu terendah untuk kalsinasi.



Gambar 5. Difraktogram XRD Z-490, Z-540, Z-600, dan Z-900.



Gambar 6. Difraktogram XRD Z-400.

Pada Gambar 5 dan Gambar 6 terjadi perbedaan kecenderungan dari pertumbuhan fasa tetragonal metastabil zirkonia ini pada berbagai suhu kalsinasi. Faktor pertama adalah pertumbuhan zirkonia dapat terjadi pada sudut dan atau rusuk geometri molekul. Pertumbuhan pada rusuk geometri membuat struktur menjadi lebih kecil. Faktor kedua adalah efek dari energi permukaan yang rendah dari fasa tetragonal zirkonia daripada fasa monoklinik dan akan terbentuk terlebih dahulu hingga tercapai ukuran kritis. Ukuran kritis ini juga dipengaruhi oleh kerangka di dalam partikel dan vakansi oksigen. [12]

## Kesimpulan

Prekursor yang diinginkan menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar serta fasa monoklinik yang lebih banyak. Komposisi pelarut etanol : air = 3 : 1 mengurangi aglomerasi serta ukuran kristal yang lebih kecil dengan fraksi fasa tetragonal yang lebih banyak. Kestabilan termal pada pH 9 lebih cepat tercapai. Kenaikan suhu kalsinasi meningkatkan aglomerasi dan ukuran kristal. Teramati bahwa kalsinasi untuk

mendapatkan zirkonia dengan fasa tetragonal murni sudah dapat dilakukan pada suhu 400 °C, sedangkan untuk memperoleh zirkonia yang kristalin dapat dilakukan pada suhu optimal 600 °C.

## Referensi

- [1] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 461–487.
- [2] V.V. Srdic, M. Winterer. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3145–3151
- [3] P.E. Meskin, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov, Y.D. Tretyakov. *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 47–53.
- [4] H.Y. Lee, W. Riehemann, B.L. Mordike. *J. Eur. Ceram. Soc.* 10 (1992) 245–253.
- [5] K.P.S.S. Hembram, G. Mohan Rao. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 4159–4162.
- [6] M. Gatheshki, V. Petkov, G. Williams, S.K. Pradhan, Y. Ren. *Phys. Rev. B* 71 (2005) 224107–224116.
- [7] C.Y. Tai, B.Y. Hsiao, H.Y. Chiu. *Mater. Lett.* 61 (2007) 834–836.
- [8] Anandan, K., & Rajendran, V. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 17 (2013) 179–184.
- [9] Ambrožič, G., Orel, Z. C., & Žigon, M. *Materiali in Tehnologije*, 45 (2011) 173–177.
- [10] Dallali, T., Javadpour, J., Khavandi, A., Dinnebier, R., Reza, H., & Goodarzi, M. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 31 (2012) 21–27.
- [11] Kumar, S., Bhunia, S., & Ojha, A. K. *Physica E* 66 (2015) 74–80.
- [12] Bensaha, R., & Bensouyad, H. (2012). *Intech.* 10 (2012) 207-234.
- [13] R. Stevens, 1986. *Introduction to Zirconia*. Magnesium Elektron Publication No 113.
- [14] L. Gao, W. Li, J. Wang and J.K. Guo, *J. Nanopart. Res.* 1 (1999) 349–352.
- [15] Malek, J., Benes, L. Mitsushashi, T. *Powder Diffraction*, 12, 96, (1997)
- [16] McMurdie, H. Morris. M., E. Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, 1, 275, (1986)
- [17] Bringer, J. Jeffrey; Scherer, George W. J. *Alloys Compd.* 24 (2011) 6848–6851.

Ahlul Hafizan Resha\*  
Inorganic Chemistry Research Division  
Institut Teknologi Bandung  
[a.hafizan.resha@gmail.com](mailto:a.hafizan.resha@gmail.com)

Aep Patah  
Inorganic Chemistry Research Division  
Institut Teknologi Bandung  
[aep@chem.itb.ac.id](mailto:aep@chem.itb.ac.id)

\*Corresponding author