

Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Zirkonia Terstabilkan Kalsium (CSZ) Berbasis Prekursor Zirkonium Hidroksida dari Pasir Zirkon Menggunakan Templat Etilen Glikol

Hasna R. Novianti^{1*}, Eneng Maryani², Diana R. Eddy¹, Solihudin¹, Ferry Arifiadi², Dewi Idamayanti²

¹Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang km. 21 Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat 45363

²Balai Besar Keramik, Jl. Akhmad Yani No. 392, Bandung, Jawa Barat 40272

*Penulis korespondensi: hasna18005@mail.unpad.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v10.n2.40335>

Abstrak: Zirkonia yang distabilkan (*stabilized zirconia*) sangat menjanjikan karena memiliki sifat fisik, mekanik, termal, serta biokompatibilitas yang baik. Penelitian terkini memperlihatkan zirkonia yang distabilkan dapat digunakan pada bidang lingkungan, elektrolit, dan katalis. Zirkonia memiliki tiga fase yang stabil pada rentang suhu berbeda yaitu fase monoklinik, tetragonal dan kubik. Transformasi yang terjadi dari fase tetragonal ke monoklinik menyebabkan terjadinya retak mikro. Zirkonia perlu ditambahkan doping untuk dapat stabil selama pendinginan setelah tahap kalsinasi. Telah dilakukan sintesis zirkonia yang distabilkan dengan penambahan doping CaCl_2 sebesar 1, 5 dan 10% b/b serta variasi suhu 600, 800 dan 1000°C untuk melihat pengaruhnya terhadap pembentukan fase ZrO_2 . Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah metode sol-gel sehingga diperoleh *calcia stabilized zirconia* (CSZ) berukuran nano menggunakan bantuan etilen glikol sebagai templat. Hasil FTIR menunjukkan ikatan Ca-O muncul pada area sidik jari 455,9 cm^{-1} . Ikatan Ca-O ini tumpang tindih dengan ikatan Zr-O pada daerah sidik jari 509,6 cm^{-1} (m- ZrO_2) dan 754,16 cm^{-1} (t- ZrO_2). Pengaruh doping dan suhu kalsinasi terhadap fase pembentukan nanopartikel CSZ dipelajari menggunakan difraksi sinar-X menunjukkan fase tetragonal teridentifikasi pada suhu kalsinasi 800°C dan fase monoklinik teridentifikasi pada suhu kalsinasi 1000°C. Konsentrasi CaCl_2 mempengaruhi transformasi fase ZrO_2 , semakin tinggi konsentrasi CaCl_2 yang ditambahkan ke dalam ZrO_2 maka semakin stabil fase tetragonal ZrO_2 pada sampel CSZ. Hasil morfologi dipelajari menggunakan TEM dan SEM menunjukkan nanopartikel dengan ukuran rata-rata 11-25 nm berbentuk aglomerasi dengan sebagian besar memiliki partikel berbentuk sferik dan sebagian kecil berbentuk nanorod dan nanotube.

Kata kunci: etilen glikol, kalsium, sol-gel, tetragonal, zirkonia

Abstract: *Stabilized zirconia is very promising because it has good physical, mechanical, thermal, chemical and biocompatibility properties. Recent research has shown that stabilized zirconia can be used in electrolyte, environmental, and catalytic applications. Zirconia has three stable phases at different temperature ranges, namely monoclinic, tetragonal and cubic phases. The transformation that occurs from the tetragonal to monoclinic phase causes micro-cracks. Zirconia needs to be added dopant to be stable during cooling after the calcination stage. Synthesis of stabilized zirconia has been carried out with the addition of 1, 5 and 10% w/w CaCl_2 doping and temperature variations of 600, 800 and 1000°C to see its effect on the formation of the ZrO_2 phase. The method used in this research is the sol-gel method to obtain nano-sized *calcia stabilized zirconia* (CSZ) using ethylene glycol as a template. FTIR results show that Ca-O bonds appear in the fingerprint area of 455.9 cm^{-1} . This Ca-O bond overlaps with the Zr-O bond in the fingerprint region of 509.6 cm^{-1} (m- ZrO_2) and 754.16 cm^{-1} (t- ZrO_2). The effect of doping and calcination temperature on the formation phase of CSZ nanoparticles studied using X-ray diffraction showed that the tetragonal phase was identified at a calcination temperature of 800°C and the monoclinic phase was identified at a calcination temperature of 1000°C. The concentration of CaCl_2 affects the ZrO_2 phase transformation, the higher the concentration of CaCl_2 added to ZrO_2 , the more stable the ZrO_2 tetragonal phase in the CSZ sample. Morphological results studied using TEM and SEM showed nanoparticles with an average size of 11-25 nm in the form of agglomerations with most of them having spherical particles and a small portion in the form of nanorods and nanotubes.*

Keywords: calcium, ethylene glycol, sol-gel, tetragonal, zirconia

PENDAHULUAN

Ketertarikan pada keramik berbasis zirkonia berhubungan dengan serangkaian sifat yang dimilikinya yaitu mempunyai sifat kekerasan yang tinggi, bersifat polimorf, kerapatan yang tinggi, serta sifat konduktivitas panas yang rendah (Kwela 2006). Serangkaian sifat unik yang dimiliki zirkonia, tak lepas dari kekurangan yang dimilikinya dimana zirkonia dapat mengalami perubahan fase reversible pada suhu tinggi (Worral 1986). Zirkonia memiliki tiga fase yaitu: fase monoklinik, tetragonal, dan kubik yang dapat stabil pada rentang suhu berbeda-beda. Pada suhu ruang hingga suhu 1170°C zirkonia terbentuk fase monoklinik. Kemudian berubah menjadi tetragonal pada saat suhu mencapai 2370°C. Sementara ketika diberikan suhu lebih tinggi, zirkonia dapat meleleh pada suhu lebih dari 2680°C dan fase yang dimilikinya berubah menjadi fase kubik (Garvie *et al.* 1984). Transformasi yang terjadi dari fase tetragonal ke monoklinik berdampak pada keretakan mikro (*micro crack*) apabila retak tersebut menjalar maka dapat menimbulkan kerusakan (*failure*) pada material, sehingga perlu dilakukan sintesis zirkonia agar fasenya stabil dengan bantuan doping (Ardiansyah 2011).

Bahan penstabil yang umum digunakan untuk menstabilkan zirkonia diantaranya adalah CaO, MgO, Y₂O₃, dan Sc₂O₃ (Munggaran dkk. 2014). Kalsium dan magnesia merupakan sumber kation yang paling banyak digunakan untuk menstabilkan zirkonia pada suhu tinggi karena prekursor ini mudah didapat karena murah serta bersifat tahan terhadap panas. Kalsium dapat menstabilkan zirkonia karena terjadi mobilitas ion oksigen yang berasal dari doping ion logam Ca²⁺ bervalensi rendah, keberadaan kalsium akan menggantikan kekosongan oksigen yang ada pada kisi zirkon sehingga terjadi defek yang menyebabkan vakansi oksigen. Zirkonia yang distabilkan dengan penambahan kalsium sering disebut dengan CSZ (*calcia stabilized zirconia*). CSZ dengan fase tetragonal telah banyak digunakan untuk berbagai aplikasi seperti sensor karbondioksida (Zhou & Ahmad 2007), serta aplikasi biomedis seperti penggantian tulang dan gigi. CSZ dengan fase monoklinik digunakan sebagai pigmen pewarna, perangkat optoelektronik, dan elektrolit (Fassina *et al.* 1992).

Keuntungan dari menggunakan metode sol-gel adalah hasilnya akan memiliki homogenitas yang baik, suhu yang digunakan rendah, dapat dihasilkan kermunian yang baik, hemat energi, ramah lingkungan, tidak terjadi reaksi dengan senyawa lain, serta dapat memperkecil kehilangan bahan akibat penguapan (Widodo 2010). Sintesis zirkonia dapat dilakukan dengan bantuan templat. Pada penelitian ini digunakan templat etilen glikol sebagai fungsi untuk menghambat dan memperlambat pertumbuhan kristal dan butiran inti partikel zirkonia, sehingga dapat mencegah terjadinya aglomerasi pada partikel. Aglomerasi dapat terjadi karena adanya ikatan antar

ion logam, adanya rantai etilen glikol dapat memastikan bahwa ion logam terdistribusi secara homogen serta tidak menggumpal atau mengendap dalam larutan sehingga dapat diperoleh ukuran nano (Septawendar *et al.* 2018).

Melalui pengembangan material zirkonia terstabilkan oksida logam, penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh doping kalsium dan variasi suhu kalsinasi pada suhu rendah dalam sintesis CSZ terhadap fase zirkonia yang dihasilkan, serta pengaruh templat etilen glikol terhadap struktur morfologi yang dihasilkan menggunakan metode sol-gel. Penelitian ini menggunakan templat sebagai fungsi untuk menghambat dan memperlambat pertumbuhan kristal dan butiran inti partikel zirkonia, sehingga dapat mencegah terjadinya aglomerasi partikel tidak tumbuh membesar dan didapatkan ukuran nanopartikel. Pada penelitian ini digunakan prekursor zirkonia yang berasal dari zirkonium hidroksida berbasis zirkonium silikat lokal yang telah disintesis sebelumnya. Zirkonium silikat lokal digunakan karena harganya murah dan merupakan hasil samping dari pemrosesan timah yang belum dimanfaatkan dengan baik untuk produk bernilai tinggi (Septawendar *et al.* 2018). Karakteristik yang diamati meliputi : analisis mikrostruktur dengan *X-Ray Diffractometer* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Transmission Electron Microscope* (TEM), dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR).

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah akuades, 96% asam sulfat (H₂SO₄), amonium bikarbonat ((NH₄)₂CO₃), larutan etilen glikol dan padatan kalsium klorida (CaCl₂) dari Merck Inc, dan zirkonium hidroksida (ZrO₂ lokal dari Kalimantan Barat). Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini meliputi alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium, magnetic stirrer, dan tungku listrik Nabertherm dengan suhu maksimum 1700°C. Sedangkan instrumen yang digunakan untuk karakterisasi material adalah difraktometer sinar-X Bruker D8 Advance, Prestige 21 Shimadzu FT-IR, SEM JEOL-JSM-IT300LV, dan TEM JEM-1400 120kV.

Sintesis Zirkonia Terstabilkan Kalsium (CSZ)

Prekursor zirkonium hidroksida digunakan sebanyak 500 gram dengan dilarutkan dalam 80 mL asam sulfat hingga semua gel zirkonium hidroksida larut menghasilkan larutan garam zirkonium. pH prekursor ditingkatkan dengan cara hidrolisis garam zirkonium menggunakan amonium bikarbonat hingga pH larutan mencapai pH 3 menghasilkan gel putih. Etilen glikol ditambahkan sebanyak 250 g pada prekursor dengan perbandingan (1:2). *Aging* dilakukan selama 3 jam sehingga menghasilkan dua fase yang terdiri dari gel putih sangat halus dan

larutan bening. Kalsium klorida ditambahkan dengan variasi 1% (1CSZ), 5% (5CSZ) dan 10% (10CSZ) kemudian dihomogenkan di atas magnetic stirer pada suhu 80°C.

Sampel yang sudah disintesis dan berbentuk gel kemudian dikalsinasi menggunakan suhu 600°C, 800°C dan 1.000°C dengan penahanan selama 6 jam. Proses kalsinasi membutuhkan waktu yang cukup lama, hal ini dikarenakan kenaikan suhunya secara bertahap serta waktu untuk pendinginannya relatif sama dengan waktu untuk mencapai suhu tingginya. Produk akhir dievaluasi termasuk fase mineral dan struktur mikro.

Identifikasi Sampel CSZ

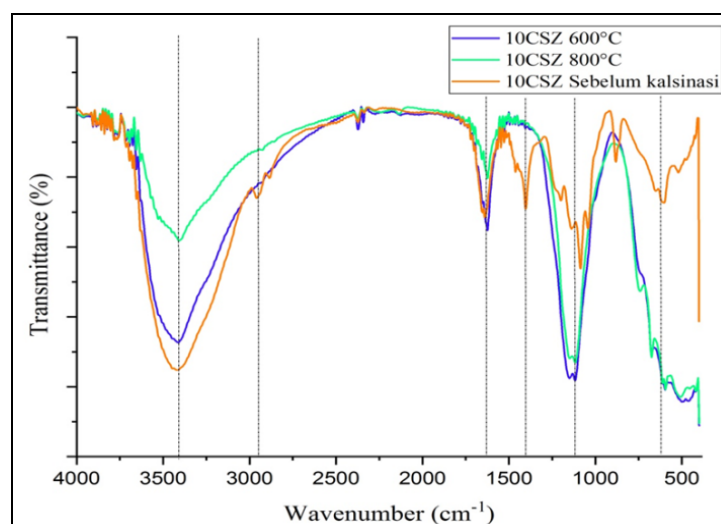
Sampel yang sudah melalui proses kalsinasi dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR Prestige 21 Shimadzu untuk menganalisis spektrum

khas EG, sampel CSZ suhu kalsinasi 600°C dan 800°C. Analisis fase menggunakan difraktometer sinar-X Bruker D8 pada 40 kV, 40 mA dengan sumber radiasi Cu/K α ($\lambda=1.54060$ Å). Pola difraksi dipindai dari 10.00 hingga 90.00 (2 θ) dengan langkah 0,020. Struktur mikro diamati dari semua CSZ yang dikalsinasi menggunakan SEM JEOL-JSM-IT300LV dan TEM JEM-1400 120kV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Identifikasi Gugus Fungsi CSZ dengan FTIR

Spektrum FTIR dapat dilihat pada Gambar 1. Spektrum yang dihasilkan sampel 10CSZ dari variasi konsentrasi doping CaCl₂ 10% b/b sebelum kalsinasi, kalsinasi suhu 600°C, dan kalsinasi suhu 800°C memiliki pita transmisi dalam kisaran 4000-400 cm⁻¹.



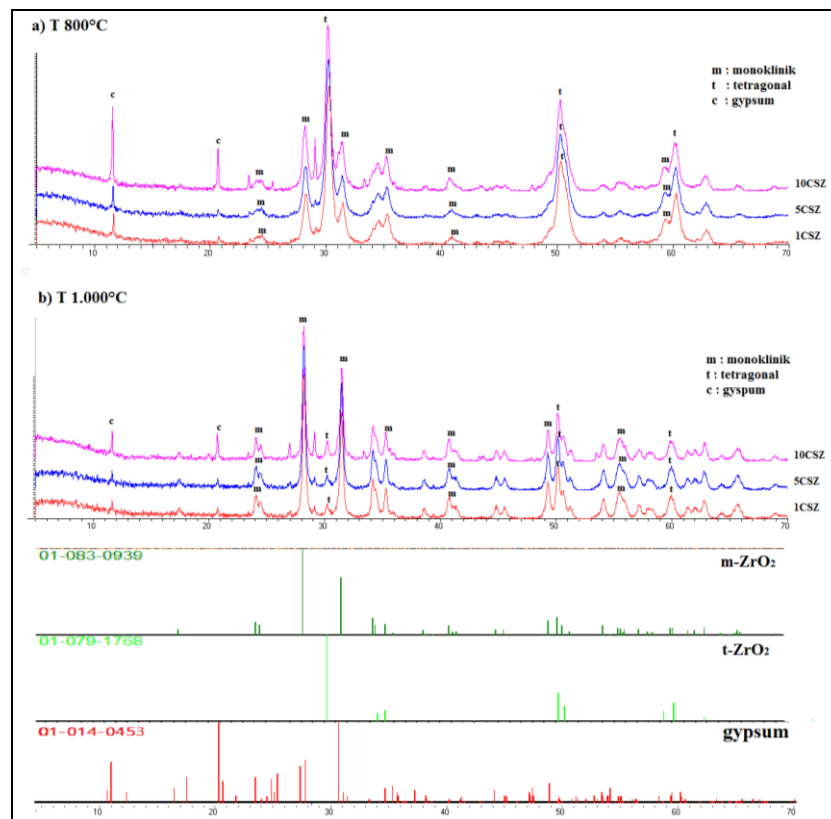
Gambar 1 Spektrum FT-IR 10CSZ dengan variasi suhu 600°C, suhu 800°C, dan sebelum kalsinasi.

Tabel 1 Hasil elusidasi spektra FT-IR sampel 10CSZ

Mode vibrasi	Wavenumber (cm ⁻¹)			Referensi
	10CSZ sebelum kalsinasi	10CSZ kalsinasi 600°C	10CSZ kalsinasi 800°C	
δ C-C EG	887,2			864 ^[1]
δ C-O-H EG	1417,2			1410 ^[1]
ν CH ₂ EG	1078,9			1085 ^[1]
ν O-H EG	3442,1			3400 ^[1]
ν_s C-H EG	2885,5; 2974,8			2870 ^[1]
ν Zr-O		725,2; 511,8	754,1; 509,6	420-746 ^[2]
δ S-O	623,7	675,1	680,8	644 ^[3]
ν S=O	1099,7	1103,2	1105,2	1136 ^[3]
ν Zr-OH	1199,7	1116,1	1149,7	1114-1195 ^[2]
ν Ca-O		497,1	514,5	501 ^[4]
-OH(Permukaan)	1647,4	1642,1	1641,4	1639-1641 ^[2]
O-H(Ikatan Hidrogen)	3417,8	3412,0	3408,2	3414 ^[5]

δ : symmetric bending vibration, ν : symmetric stretching vibration, ν_s : asymmetric stretching vibration

Referensi: [1] (Krishnan & Krishnan 1966), [2] (Septawendar *et al.* 2018), [3] (Vinet & Zhedanov 2011), [4] (Sanches *et al.* 2015), [5] (Sitorus 2009)

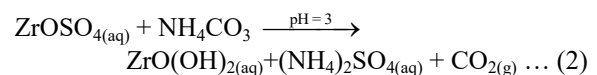
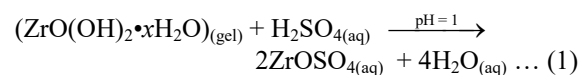


Gambar 2. Sampel CSZ hasil karakterisasi XRD pada a) sampel CSZ suhu 800°C, b) sampel CSZ suhu 1000°C dibandingkan dengan JCPDS No.830939 (m-ZrO₂), JCPDS No.791768 (t-ZrO₂), dan JCPDS No. 140453 (gypsum).

Tabel 1 menyajikan hasil penjelasan spektrum FTIR pada sampel 10CSZ. Pita serapan dalam kisaran 4000-400 cm⁻¹ menunjukkan mode getaran regangan ikatan kimia yang beragam pada sampel CSZ, seperti mode getaran dari gugus fungsional etilen glikol dan mode getaran ikatan logam Zr-O dan Ca-SO₄.

Hasil analisis spektra FT-IR dari zirkonium dengan variasi kalsinasi memperlihatkan masing-masing suhu mempunyai puncak pita serapan yang berbeda ketika sebelum dikalsinasi, suhu 600°C dan 800°C. Pada sampel 10CSZ dengan kalsinasi suhu 600°C terdapat struktur ZrO₂ yang ditunjukkan pada serapan bilangan gelombang 511,8 cm⁻¹ merupakan getaran ikatan dari t-Zr-O (fase tetragonal) dan bilangan gelombang 725,2 cm⁻¹ yang merupakan getaran ikatan m-Zr-O (fase monoklinik) (Guo *et al.* 2004). Selain itu, terdapat pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1642 cm⁻¹ yang merupakan karakteristik dari vibrasi gugus -OH pada Zr(OH)₄ (Stoia *et al.* 2013). Pita regangan dalam kisaran 3408-3390 cm⁻¹ merupakan gugus -OH dari ikatan hidrogen intramolekul. Pita pada daerah 1200-1100 cm⁻¹ berasal dari vibrasi regangan gugus Zr-OH, terlihat bahwa pada pita regangan 1400 cm⁻¹ intensitas pada 10CSZ suhu kalsinasi 600°C dan 800°C menunjukkan intensitas yang sedikit, menandakan bahwa prekursor ZrO₂ tidak mengandung hidrat. Spektrum FTIR 10CSZ juga menampilkan pita spesifik lain pada daerah sidik jari

623,7 cm⁻¹ hingga 680,8 cm⁻¹, serta pita regangan S=O pada panjang gelombang 1099,7 cm⁻¹ hingga 1105,21 cm⁻¹ yang merupakan SO₄²⁻ (Derrick *et al.* 1999). Berdasarkan hasil XRD, SO₄²⁻ tersebut membentuk mineral gypsum yang berasal dari H₂SO₄ dengan penggunaan secara berlebih pada saat penurunan pH prekursor dari pH awal zirkon (pH 9) ke pH 1 serta reaksi antar prekursor (Septawendar *et al.* 2018). Sintesis zirkonia dilakukan pada pH rendah, hal ini karena terjadi reaksi hidrolisis garam zirkonium yang dapat terjadi pada pH asam sehingga dapat dihasilkan fase tetragonal seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi (1) dan (2) (Septawendar *et al.* 2016).



Spektrum FTIR pada daerah sidik jari menunjukkan adanya Ikatan Ca-O muncul pada 497,1 cm⁻¹. Ikatan Ca-O ini tumpang tindih dengan ikatan Zr-O pada area sidik jari 509,6 cm⁻¹ hingga 511,8 cm⁻¹ (Sanches *et al.* 2015). Adanya CaO dan ZrO₂ semakin memastikan bahwa metode sol-gel pada

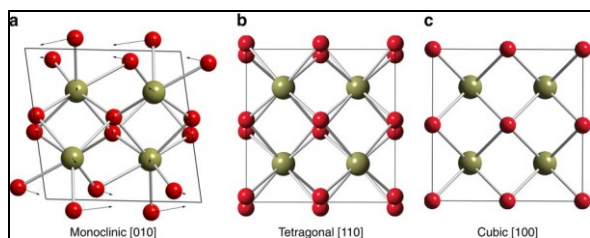
penelitian ini cocok untuk mensintesis partikel CaO-ZrO₂ (Ab-Ghani *et al.* 2020).

Berdasarkan hasil analisis FTIR dapat dibuktikan bahwa prekursor ZrO₂ bereaksi dengan EG. Hal ini terlihat pada Gambar 1. bahwa intensitas ikatan O-H pada 3408 cm⁻¹ sampai 3417 cm⁻¹ yang dilakukan pada sampel 10CSZ dengan variasi suhu 600°C, suhu 800°C, dan sebelum kalsinasi menunjukkan intensitas yang sangat rendah dan lemah seiring bertambahnya suhu kalsinasi. Degradasi EG ditunjukkan pada getaran regangan C-H EG pada 2885,51 cm⁻¹ dan 2948,8 cm⁻¹ menandakan bahwa terjadi pelepasan molekul air selama pemanasan pada sampel CSZ yang disintesis menghasilkan zirkonium etilen glikolat (Krishnan & Krishnan 1966).

Hasil Identifikasi Fase CSZ dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Pola difraksi dipindai dari 5,00 hingga 70,00 (2θ) dengan ukuran langkah 0,020. Hasil karakterisasi XRD sampel CSZ pada suhu 800°C ditunjukkan pada Gambar 2(a) menunjukkan terdapat t-ZrO₂ pada suhu 800°C sesuai dengan JCPDS PDF No. 791768 dapat diamati munculnya puncak fraksi 2θ pada 30,17°, 35,34°, 41,14°, 50,11° dan 60,1° (100), (110), (200), dan (211). Sementara itu, fase m-ZrO₂ sesuai dengan JCPDS PDF No. 830939 dinyatakan dengan puncak 28,24°, 31,62°, dan 51,31° sesuai dengan (100), (110) dan (210). Gambar 2(b) menunjukkan hasil XRD pada suhu 1000°C, sesuai dengan JCPDS PDF No. 791768 munculnya fase t-ZrO₂ diperhatikan oleh puncak difraksinya pada sudut difraksi 2θ yaitu pada 30,17°, 35,34°, 45,58°, 50,23°, 60,1° sesuai (100), (110), (200), (211).

Gambar 3 menunjukkan diagram transformasi fase pada zirkonia sebagai fungsi dari perubahan suhu yang diberikan. Ketiga fase yang dimiliki zirkonia akan stabil pada rentang suhu yang berbeda. Pada suhu ruang hingga suhu 1170°C zirkonia memiliki fase monoklinik. Kemudian berubah menjadi tetragonal pada saat suhu mencapai 2370°C. Ketika diberikan suhu lebih tinggi, zirkonia dapat meleleh pada suhu lebih dari 2680°C dan memiliki fase nya menjadi kubik (Deville *et al.* 2006).



Gambar 3. Struktur kristal pada zirkon (a) monoklinik, (b) tetragonal, dan (c) kubik (Deville *et al.* 2006)

Sementara itu, muncul juga kristal berbentuk monoklinik dengan nama baghdadite sesuai dengan JCPDS PDF No. 830939 dinyatakan dengan puncak

28,19°, 31,5°, dan 51,31° sesuai dengan (100), (110) dan (210). Sementara gypsum atau CaSO₄.2H₂O terlihat memiliki puncak yang rendah pada suhu 1000°C puncak ini muncul sesuai dengan JCPDS No. 140453 pada sudut difraksi 2θ pada 21,95°, 28,01°, dan 38,1°.

Pada suhu 1000°C, sampel CSZ umumnya terdiri atas fase monoklinik sebagai fase dominan dan terdapat fase tetragonal sebagai fase minor. Muncul puncak CaSO₄.2H₂O dengan intensitas sedikit dalam difraktogram XRD. Fenomena ini dianggap karena garam Ca telah berubah menjadi CaSO₄.2H₂O pada suasana hidrat; kemudian, secara metastetis bereaksi dengan ZrO₂ untuk membentuk padatan. Peak rendah dari CaSO₄.2H₂O menandakan bahwa sampel CaCl₂ telah bereaksi sepenuhnya dengan ZrO₂. Keberadaan CaSO₄.2H₂O kemungkinan berasal dari bahan baku yang digunakan pada pembuatan prekursor zirkonium hidroksida.

Tabel 2 menunjukkan hasil pengukuran ukuran kristal pembentukan fase pada sampel CSZ dengan suhu 800°C dan 1000° menggunakan perhitungan scherrer. Nilai FWHM yang dihasilkan berbanding terbalik dengan besar ukuran kristal. Semakin besar FWHM maka nilai ukuran kristal yang terbentuk akan semakin kecil. Ukuran kristal pada sudut difraksi 2θ pada 30,17° yang menunjukkan bahwa terdapat struktur kristal t-ZrO₂ memiliki ukuran kristal lebih kecil yaitu pada rentang 15-19 nm, dibandingkan pada sudut difraksi 2θ pada 28,1° dari struktur kristal m-ZrO₂ menunjukkan ukuran lebih besar yaitu 34-43 nm. Berdasarkan data hasil pengukuran ukuran kristal diketahui bahwa fase tetragonal muncul dengan ukuran kristal lebih kecil dibandingkan fase monoklinik.

Tabel 3 memperlihatkan pengaruh dari doping CaCl₂ dalam sintesis CSZ dan pengaruh variasi suhu kalsinasi. Menunjukkan bahwa masih terdapat fase amorf pada sampel, sementara mineral gypsum mulai menghilang pada suhu 1000°C. Terdapat fase tetragonal dan monoklinik karena pengaruh penambahan doping kalsium. Muatan Ca²⁺ dari kalsium yang merupakan kation stabilizer berpengaruh terhadap vakansi oksigen pada zirkonia. Proses stabilisasi disebabkan karena adanya defek dalam kisi suatu kristal karena ion-ion doping memiliki valensi lebih rendah dibandingkan Zr⁴⁺. Setiap kation dopan Ca²⁺ memiliki satu vakansi oksigen, maka vakansi oksigen tersebut dapat menurunkan suhu transformasi atau metastabil sehingga dapat menstabilkan dan meningkatkan konsentrasi fase-fase tetragonal dan kubik di daerah sistem biner Zr-ZrO₂. Jumlah vakansi oksigen dalam kisi ZrO₂ dapat mempengaruhi stabilitas pembentukan fase tetragonal maupun monoklinik. Fase tetragonal dapat terbentuk karena adanya sejumlah vakansi oksigen yang lebih rendah (Garvie *et al.* 1984). Terlihat bahwa fase tetragonal pada suhu 800°C lebih dominan. Hal ini diakibatkan adanya vakansi oksigen dari CaCl₂ yang memiliki satu

Tabel 2. Hasil pengukuran ukuran kristal pada puncak difraksi CSZ.

Sampel	800°C			1000°C		
	FWHM (radian)	Sudut 2θ (°)	Ukuran kristal (nm)	FWHM (radian)	Sudut 2θ (°)	Ukuran kristal (nm)
1CSZ	0,566	30,17	15	0,250	28,1	34
5CSZ	0,564	31,17	17	0,275	28,15	32
10CSZ	0,483	31	19	0,247	28,1	43

Tabel 3. Hasil semi-kuantitatif identifikasi kristalinitas CSZ.

Sampel	800°C				1.000°C			
	m-	t-	gypsum	amorf	m-	t-	gypsum	amorf
1CSZ	38,8%	43%	0,8%	17,2%	90,01%	7%	-	2,9%
5CSZ	34,9%	51%	4,7%	9,4%	86,30%	9%	-	3,8%
10CSZ	37,10%	56%	5,9%	1%	68%	17%	2%	11,7%

m : fase monoklinik, *t* : fase tetragonal

vakansi oksigen mengisi kisi ZrO_2 pada saat kalsinasi berlangsung.

Perbedaan fase yang terbentuk merupakan akibat dari pengaruh suhu kalsinasi selama pemrosesan sehingga menyebabkan perubahan transformasi dari $t-ZrO_2$ menjadi $m-ZrO_2$. Hal ini menjelaskan bahwa suhu kalsinasi 800°C memiliki vakansi oksigen lebih rendah dibanding 1000°C dalam struktur kisi ZrO_2 . Ketika konsentrasi vakansi oksigen rendah, struktur ZrO_2 dapat mengalami distorsi menuju fase tetragonal. Sementara ketika diberi suhu tinggi yaitu 1000°C, terjadi transformasi fase menjadi $m-ZrO_2$, hal ini dikaitkan karena adanya perambatan retak struktur $t-ZrO_2$ pada suhu tinggi dikarenakan vakansi oksigen meningkat. Perambatan retak ini menyebabkan transformasi fase $t-ZrO_2$ menjadi $m-ZrO_2$. Berdasarkan hasil percobaan ini, diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi dopan Ca maka akan semakin tinggi kestabilan fase tetragonal ZrO_2 pada suhu tinggi. Dapat disimpulkan bahwa fase tetragonal dapat terbentuk pada suhu rendah <800°C apabila diberi doping Ca^{2+} dengan konsentrasi 10CSZ yang dapat mengisi kekosongan oksigen pada kisi kristal ZrO_2 . Peningkatan vakansi oksigen dapat menurunkan suhu transformasi sehingga menstabilkan zirkonia pada suhu rendah.

Hasil Analisis Mikrostruktur dengan SEM dan TEM

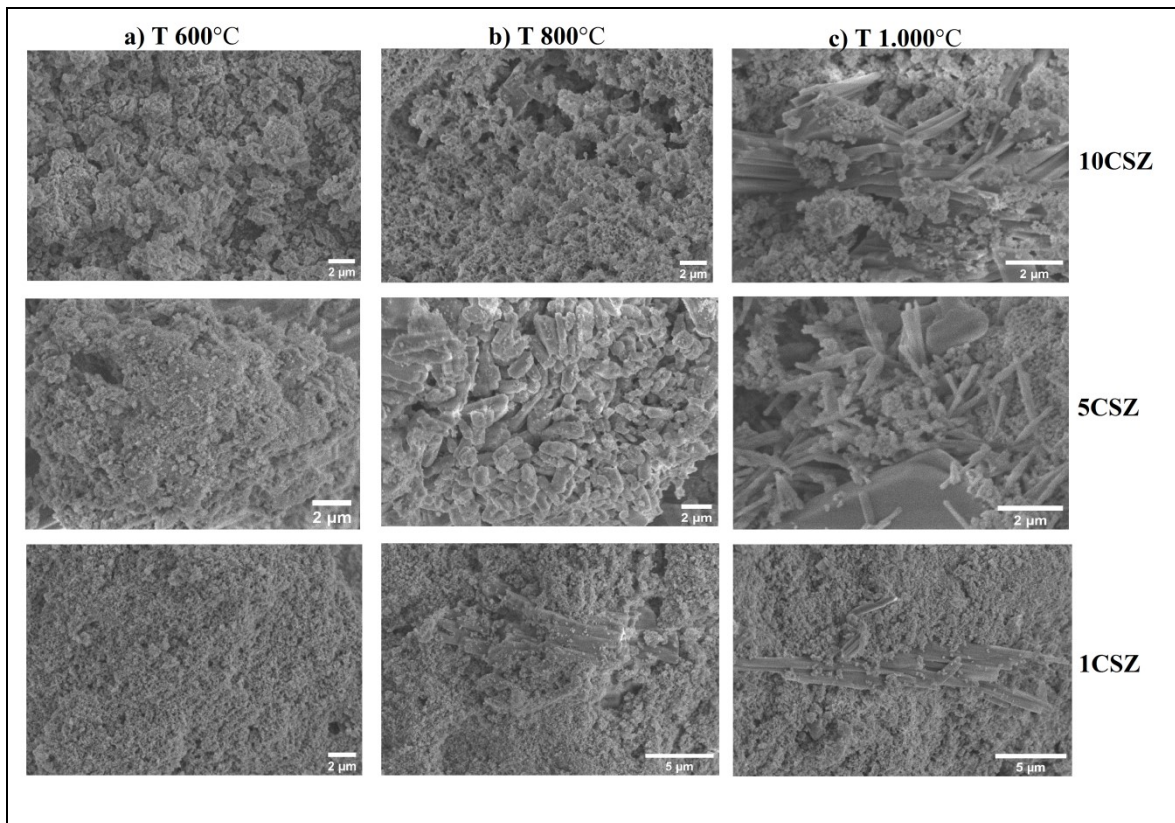
Gambar 4 memperlihatkan hasil pengamatan menggunakan alat SEM terhadap mikrostruktur sampel ZrO_2 dengan perbandingan konsentrasi Ca/Zr 1, 5, dan 10% setelah dikalsinasi pada suhu 600, 800 dan 1000°C. Struktur permukaan CSZ berbentuk butiran bulat dalam semua sampel, namun ketika diberi suhu tinggi dan konsentrasi doping tinggi bentuk sampel menjadi beragam. Sampel dengan kalsinasi pada suhu 600°C pada semua komposisi doping terlihat memiliki permukaan butir paling

halus dan aglomerasi paling kecil dibandingkan suhu yang lebih tinggi. Pada suhu 800°C selain membentuk partikel butiran, partikel seperti batang dan aglomerat memanjang dapat diamati pada semua sampel CSZ, sementara sampel 10CSZ pada semua suhu terlihat lebih banyak berbentuk aglomerat memanjang seperti batang akibat interaksi antara etilen glikol sebagai pengarah 1-D dengan ZrO_2 .

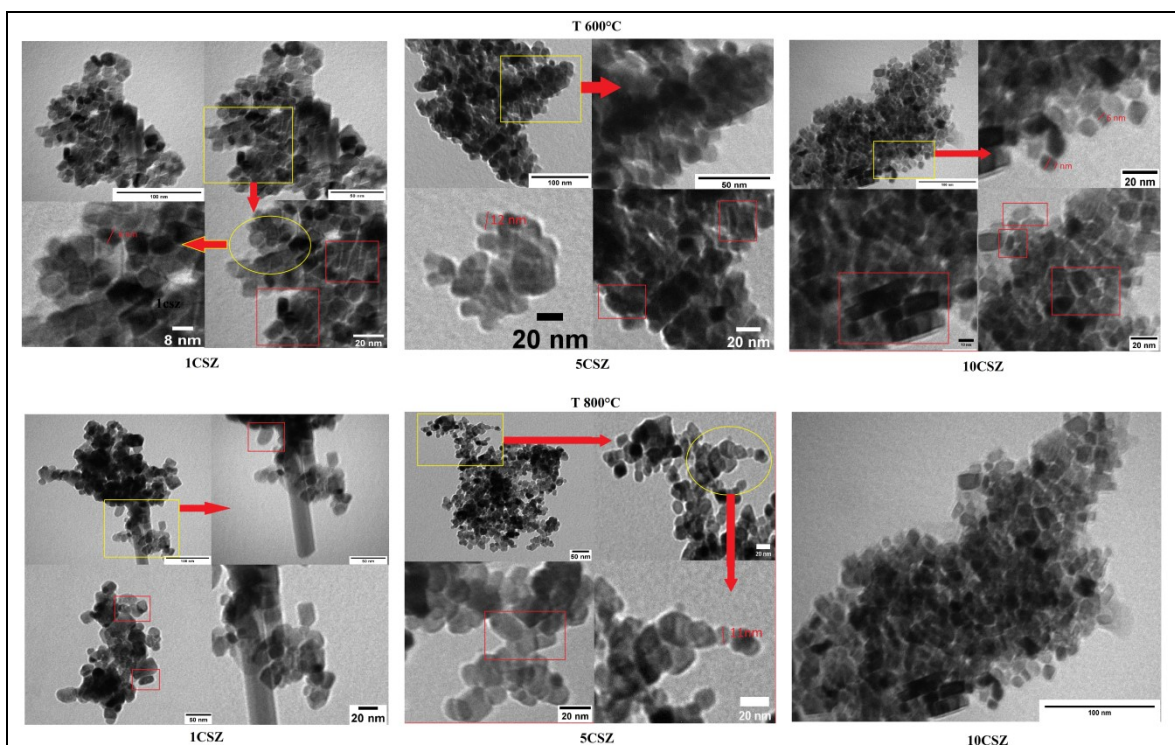
Berdasarkan Gambar 4 semua sampel CSZ menunjukkan ukuran partikel di bawah 0,2 μm . 1CSZ tampaknya memiliki ukuran butir membentuk aglomerasi. Hal ini kemudian dikaitkan dengan hasil XRD pada Gambar 3, bahwa 1CSZ memiliki fase tetragonal dengan intensitas rendah dibandingkan fase monoklinik, yang menandakan bahwa semakin banyak aglomerasi berbentuk butiran maka akan terbentuk fase monoklinik. Berdasarkan hasil tersebut, sampel 1CSZ memiliki kandungan fase monoklinik tertinggi diantara sampel lainnya, menghasilkan partikel butiran membentuk aglomerasi.

Pengujian TEM dengan perbesaran 150.000 \times pada sampel CSZ dapat dilihat pada Gambar 5. Sampel 1CSZ, 5CSZ, dan 10CSZ yang telah dikalsinasi pada suhu 600°C dan 800°C menampilkan CSZ nanopartikel berukuran dibawah 40 nm dengan rata-rata 11-25 nm. Beberapa area yang ditandai pada gambar TEM sampel CSZ menunjukkan bentuk yang memanjang (nanotube) dan seperti batang (nanorod). Berdasarkan hasil sintesis pada penelitian ini, bahwa semakin tinggi konsentrasi doping kalsium yang diberikan maka semakin besar ukuran partikel yang dihasilkan karena terbentuk nanotube, sementara semakin sedikit konsentrasi doping kalsium maka EG mudah bereaksi sebagai templat dapat mempengaruhi morfologi partikel CSZ berukuran nanopartikel.

Berdasarkan Gambar 5 terbentuknya nanopartikel yang memanjang seperti batang karena adanya rantai



Gambar 4. Hasil analisis SEM CSZ yang dikalsinasi pada a) 600°C, b) 800°C, dan c) 1000°C.



Gambar 5. Hasil analisis TEM CSZ yang dikalsinasi pada a) 600°C, dan b) 800°C.

panjang yang terdapat pada etilen glikol. Fungsi templat adalah untuk memastikan bahwa ion logam terdistribusi secara homogen dan tidak menggumpal

atau mengendap dalam larutan sehingga diperoleh zirkonia terstabilkan kalsium dengan ukuran nano, pada suhu 600°C menunjukkan bahwa EG

sepenuhnya bereaksi dengan ZrO_2 , dapat terlihat bahwa terbentuk ukuran yang lebih kecil dibandingkan suhu $800^\circ C$ yang disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil perhitungan ukuran rata-rata nanopartikel CSZ

Sampel	Diameter rata-rata (nm)	
	$600^\circ C$	$800^\circ C$
1CSZ	12	14
5CSZ	14	14
10CSZ	16	25

Pada suhu $800^\circ C$ masih terdapat banyak aglomerasi sehingga ukuran masih besar dan templat tidak bereaksi sepenuhnya. Templat EG akan menyelimuti dan menutupi permukaan partikel-partikel sehingga mengurangi terjadinya aglomerasi partikel karena adanya halangan/rintangannya dari molekul EG. Fenomena ini dapat mengurangi agregasi sampel CSZ yang disintesis, namun akan memperlambat pertumbuhan partikel CSZ selama pemanasan pada suhu tinggi (Septawendar *et al.* 2018). Keberadaan EG berfungsi untuk menahan interaksi partikel melalui mekanisme interaksi ikatan hidrogen antara gugus hidroksil (-OH) dari prekursor $Zr(OH)_2 \cdot xH_2O$ dengan gugus hidroksil (-OH) yang terdapat pada EG (Septawendar & Maryani 2020).

KESIMPULAN

Penelitian ini telah berhasil menstabilkan zirkonium dioksida (ZrO_2) menggunakan dopan $CaCl_2$ dengan bantuan templat etilen glikol. Perlakuan kondisi sintesis pada pH 3 selama proses sol-gel membantu proses interaksi antara prekursor Zr dengan EG melalui ikatan hidrogen, yang ditunjukkan pada hasil analisis FT-IR dengan bilangan gelombang $2885,51\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan ikatan C-H EG. Analisis FT-IR menunjukkan adanya ikatan Ca-O dan Zr-O menunjukkan keberhasilan pembentukan sintesis CSZ. Hasil analisis XRD memperlihatkan bahwa pada kalsinasi suhu $800^\circ C$ terbentuk fase tetragonal ($t-ZrO_2$) sebagai fase dominan, dan fase monoklinik ($m-ZrO_2$) sebagai fase dominan pada suhu $1000^\circ C$. Hasil analisis mikrostruktur sampel CSZ terdiri dari nanopartikel halus berukuran 8-40 nm, menampilkan bentuk partikel sferik yang dominan dan sebagian memanjang seperti batang, serta adanya aglomerasi yang tinggi.

Di dalam penelitian ini, pengaruh perbandingan konsentrasi doping dari hasil analisis XRD membuktikan bahwa semakin tinggi konsentrasi $CaCl_2$ yang ditambahkan ke dalam ZrO_2 , semakin tinggi kestabilan fase $t-ZrO_2$ yang ada dalam sampel CSZ. Pengaruh templat pada penelitian ini dapat terlihat bahwa semua sampel menghasilkan ukuran nanopartikel dibawah 40 nm. Sementara, pengaruh

perbandingan mol etilen glikol/Zr terhadap mikrostruktur $m-ZrO_2$ belum dapat ditemukan dalam hasil penelitian yang dilakukan. Oleh karena itu diperlukan pengamatan lebih lanjut terhadap pengaruh parameter proses lainnya terhadap pembentukan mikrostruktur yang diinginkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan rasa terima kasih kepada Balai Besar Keramik dan Universitas Padjadjaran atas segala bantuan fasilitas dan dana yang telah diberikan untuk mendukung penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Ardiansyah. (2011). Ekstraksi Zirkonia Dari Pasir Zircon Dengan Metode Mechanical Activation. Skripsi. Fakultas Sains dan Teknologi. Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah. Jakarta.
- Derrick, M.R., Stulik, D. & Landry, J.M. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles.
- Deville, S., Chevalier, J. & Gremillard, L. (2006). Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. **27(10)**: 2186-2192.
- Fassina, P., Zaghini, N., Bukat, A., Piconi, C., Greco, F., & Piantelli, S. (1992) Yttria and calcia partially stabilized zirconia for biomedical applications. In Ravaglioli, A. & Krajewski, A. (eds). *Bioceramics and the Human Body*. Springer. Dordrecht. pp. 223-229.
- Garvie, R.C., Urbani, C., Kennedy, D.R. & McNeuer, J.C. (1984). Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. *Journal of Materials Science*. **19(10)**: 3224-3228.
- Guo, G.Y., Chen, Y.L. & Ying, W.J. (2004). Thermal, spectroscopic and X-ray diffractonal analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values. *Materials Chemistry and Physics*. **84(2-3)**: 308-314.
- Krishnan, K. & Krishnan, R.S. (1966). Raman and infrared spectra of ethylene glycol. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A* **64(2)**: 111-122.
- Kwela, Z.N. (2006) Alkali-fusion processes for the recovery of zirconia and zirconium chemicals from zircon sand. MSc Thesis. Faculty of Engineering Built Environment and Information Technology. University of Pretoria. Pretoria.
- Ab-Ghani, N.A., Ab-Ghani, Z., Ismail, Y.M.B., Syariff, K.A., Mat, A.N.C., Ariffin, Z., Liszen, T. & Noor, A.F.M. (2020) Non-aqueous sol-gel derived calcia partially stabilized zirconia: Synthesis and characterizations. *Malaysian Journal of Microscopy*. **16(1)**: 67-74.
- Munggaran, G.P.D., Fitriyani, D. & Rivai, A.K. (2014). Sintesis bahan YSZ (yttria stabilized zirconia, $Y_2O_3-ZrO_2$) dengan metode reaksi

- padatan dan karakterisasinya. *Jurnal Fisika Unand*. **3(2)**: 102-107.
- Sanches, N.B., Cassu, S.N. & Dutra, R.D.C.L. (2015). TG/FT-IR characterization of additives typically employed in EPDM formulations. *Polimeros*. **25**: 247-255.
- Septawendar, R. & Maryani, E. (2020) Sintesis bahan monoklinik zirkonia berukuran nano dari prekursor zirkonium klorida menggunakan templat polietilen glikol. *Chimica et Natura Acta*. **8(1)**: 17-25.
- Septawendar, R., Nuruddin, A., Sutardi, S., Maryani, E., Asri, L.A. & Purwasasmita, B.S. (2018). Low-temperature metastable tetragonal zirconia nanoparticles (NpMTZ) synthesized from local zircon by a modified sodium carbonate sintering method. *Journal of the Australian Ceramic Society*. **54(4)**: 643-654.
- Septawendar, R., Sutardi, S., Karsono, U. & Sofiyarningsih, N. (2016). A low-cost, facile method on production of nano zirconia and silica from local zircon in a large scale using a sodium carbonate sintering technology. *Journal of the Australian Ceramic Society*. **52(2)**: 92-102.
- Sitorus, M. (2009) Spektroskopi Elusidasi Struktur Molekul Organik. Graha Ilmu. Yogyakarta.
- Stoia, M., Barvinschi, P., Barbu-Tudoran, L., Negrea, A. & Barvinschi, F. (2013). Influence of thermal treatment on the formation of zirconia nanostructured powder by thermal decomposition of different precursors. *Journal of Crystal Growth*. **381**: 93-99.
- Vinet, L. & Zhedanov, A. (2011). A 'missing' family of classical orthogonal polynomials. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. **44(8)**: 085201.
- Widodo, S. (2010). *Sol Gel Technology in the Manufacture of Metal Oxide Nano Grain for Gas Sensor Applications*. PPET-LIPI. Bandung.
- Worral, W.E. (1986) *Firing of Sintering (Densification) of Ceramic*. Elsevier Applied Science Publisher. 204-209.
- Zhou, M. & Ahmad, A. (2007). Synthesis, processing and characterization of nasicon solid electrolytes for CO₂ sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **122(2)**: 419-426.
-