

1. Dari Mineral Menuju Material Fungsional

by Nur Aini Fauziah

Submission date: 11-Apr-2022 10:21AM (UTC+0700)

Submission ID: 1807331165

File name: 1._BUKU_MATERIAL_FUNGSIONAL.pdf (3.42M)

Word count: 24513

Character count: 149387

Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

Dr. Nur Aini Fauziah



DARI MINERAL MENUJU MATERIAL FUNGSIONAL

Buku Referensi Fisika Material

DARI MINERAL MENUJU MATERIAL FUNGSIONAL

Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

Nur Aini Fauziyah



2021

DARI MINERAL MENUJU MATERIAL FUNGSIONAL

Penulis :
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.
Nur Aini Fauziyah

ISBN 978-623-318-051-1

ISBN 978-623-318-051-1



Diterbitkan pertama kali oleh
ITS Press, Surabaya 2021
Anggota IKAPI dan APPTI

© 2021, ITS Press, Surabaya

Barang siapa dengan sengaja dan tanpa hak melakukan perbuatan yang melanggar
HAK CIPTA atas buku ini, maka akan dikenakan sanksi sesuai dengan
Undang-Undang No. 28 Tahun 2014 tentang Hak Cipta.

Dicetak oleh Percetakan ITS Press
Isi di luar tanggung jawab percetakan

PENGANTAR

Mengikat pengetahuan tentang pemrosesan mineral alam menjadi material fungsional menjadi sebuah tulisan adalah tugas yang tidak mudah. Oleh sebab itu, memulai dan menyelesaikannya merupakan motivasi dan kepuasan tersendiri. Maka, untuk semua itu, penulis bersyukur alhamdulillah, atas segala kemudahan yang diberikanNya selama penulisan ini.

Buku ini adalah bagian dari penelitian pemanfaatan bahan alam untuk sintesis material yang dimulai sejak tahun 2013 melalui skema riset EPI-UNet (*Eastern Part Indonesia University Network*). Skema-skema riset yang lain kemudian mengikuti, termasuk PDUPT (Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi) dan Penelitian Hibah Kompetensi (yang kemudian berubah menjadi skema Penelitian Dasar pada tahun 2018). Dalam perjalanan riset itu, terkumpul sejumlah data, hasil analisis, dan interpretasi yang terangkum dalam berbagai bentuk, termasuk disertasi, tesis, tugas akhir, artikel jurnal ilmiah, maupun artikel prosiding seminar. Hasil-hasil riset itu kemudian membangun sebuah kajian yang dicobaungkapkan dalam buku berjudul "Dari Mineral menuju Material Fungsional" ini. Dengan dihasilkannya karya-karya ilmiah tersebut, maka tidak mungkin tidak menyebut para kolega dosen, terutama di Laboratorium Material Maju Departemen Fisika Fakultas Sains ITS. Selain itu, kerja keras para mahasiswa yang telah menyelesaikan studinya, Upik Nurbaiti, Nur Aini Fauziyah, Musyarofah, Husain, Allif R Hilmi, Nibras F Muwwoqor, Budi Hariyanto, Khairanissa Muchlish (alm.), Wahyu D Handoko, Novia D Lestari, Alfa Dinar C Putri, Muthia D Nurmalasari, dan Azaria Arifa sangat penulis hargai.

Dengan memberi manfaat kepada sesama, seseorang akan dikatakan sebagai ciptanNya yang baik. Demikian juga harapan penulis atas buku ini. Semoga menjadi sumbangsih bagi kemakmuran dan kemajuan bangsa Indonesia. Aamiin.

Surabaya, Nopember 2021

Suminar Pratapa
Nur Aini Fauziyah

DAFTAR ISI

PENGANTAR.....	1
DAFTAR ISI	1
Daftar Gambar	3
Daftar Tabel	6
BAB 1 MINERAL ALAM INDONESIA.....	7
1.1 Pendahuluan.....	7
1.2 Sumber Daya Mineral Indonesia	11
BAB 2 MATERIAL FUNGSIONAL	16
2.1 Kategori material fungsional	16
2.2 Metode sintesis material fungsional	19
2.3.1 <i>X-ray Fluorescence (XRF)</i>	19
2.3.2 Analisis Termal - <i>Differential Thermal and Thermal Gravimetry Analyses (DTA/TG)</i>	22
2.3.3 Difraksi Sinar-x (XRD).....	24
2.3.4 <i>Scanning Electron Microscope (SEM) & Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)</i>	35
2.3.5 <i>Transmission Electron Microscope (TEM)</i>	39
2.4 Karakterisasi sifat material fungsional	40
2.4.1 Penyusutan, densitas dan porositas.....	40
2.4.2 Kekerasan dan ketangguhan	41
2.4.3 Konduktivitas listrik	41
2.4.4 Dielektrisitas	42
BAB 3 PEMURNIAN MINERAL ALAM	45
3.1 Silika.....	45
3.1.1 Pasir silika Bancar	45
3.1.2 Pasir silika Tanah Laut.....	49

	2
3.2 Pasir Besi.....	53
3.1 Pasir Zirkon	55
BAB 4 SINTESIS MATERIAL FUNGSIONAL	59
4.1 Silika	59
4.2 Hematit (Fe_2O_3).....	64
4.3 Zirkon dan zirkonia	66
4.3.1 Nano-zirkon	66
4.3.2 Zirkonia amorf dan nano-zirkonia	68
4.4 Komposit segel <i>fuel cell</i>	69
4.5 Serbuk dan keramik forsterit.....	72
4.6 Komposit Polietilen Glikol (PEG)/Silika	76
BAB 5 SIFAT-SIFAT MATERIAL FUNGSIONAL	78
5.1 Karakterisasi Serapan dari Fe_2TiO_5	78
5.2 Silika sebagai material <i>Fuel Cell</i>	79
5.3 Sifat dielektrik forsterit.....	82
5.4 Sifat termomekanik komposit PEG/silika	83
BAB 6 PENUTUP	87
Daftar Pustaka	88
LAMPIRAN A – Analisis data difraksi dengan <i>Rietica</i>	91
RIWAYAT RINGKAS	115

Daftar Tabel

Tabel 1 Potensi mineral Indonesia (status 2014)	13
Tabel 2 Beberapa jenis material fungsional dan kegunaannya	18
Tabel 3 Contoh bahan dasar sintesis material fungsional	19
Tabel 4 Panjang gelombang dan energi sinar-x karakteristik beberapa unsur	22
Tabel 5 Hubungan karakter puncak difraksi dan parameter-parameter fisisnya	30
Tabel 6 Perbandingan antara SEM dan TEM	43
Tabel 7 Hasil Pengujian XRF Pasir Bancar dan Sowan	49
Tabel 8 Komposisi Unsur dalam Sampel Pasir Silika TL Sebelum dan Setelah Ekstraksi.	54
Tabel 9 Hasil uji XRF Batu Besi Tanah Laut yang telah dihancurkan menjadi pasir dan hasil pemurniannya	58
Tabel 10 Kandungan unsur-unsur pada pasir puya dan produk turunannya diamati dengan XRF (dalam wt.%). Angka di belakang koma adalah standar deviasi dari nilai di depannya pada angka yang paling tidak penting.	60
Tabel 11 Sifat Fisis dari Silika Kuarsa, Amorf, Kristobalit, dan Tridimit dari berbagai referensi*	63
Tabel 12 Sifat Fisis dari Hematit (Fe_2O_3)*	69
Tabel 13 Sifat Fisis dari Zirkon (ZrSiO_4)*	70
Tabel 14 Sel volum dan parameter kisi zirkon sampel-sampel serbuk nano-zirkon variasi waktu penggilingan	71
Tabel 15 Ukuran kristal dan regangan fasa zirkon pada sampel-sampel serbuk nano-zirkon dengan variasi waktu penggilingan.	72
Tabel 16 Fraksi berat Rietveld serbuk kalsinasi dan keramik-keramik tersinter	78
Tabel 17 Perbandingan Bilangan Gelombang Puncak Spektrum FTIR antara Referensi dengan Komposit PEG Berpenguat Q, A, dan C	81
Tabel 18 Nilai-nilai rugi refleksi, pita serapan, lebar pita serapan, dan puncak frekuensi serapan dari serbuk Fe_2TiO_5 variasi giling tanpa pelapisan pada frekuensi 8-12 GHz.	83
Tabel 19 Rekap Karakteristik Komposit SMB	86
Tabel 20 Resistivitas Listrik, temperatur gelas (T_g) dan KET dari Komposit SMB4j pada Temperatur 800°C.	86
Tabel 21 Modulus absolut (E' and G') dari komposit PEG/ SiO_2 pada temperatur ruang.	89
Tabel 22 T_m dari komposit PEG/ SiO_2 pada frekuensi 1 Hz	89

BAB 1 MINERAL ALAM INDONESIA

1.1 Pendahuluan

Indonesia adalah negara kepulauan yang berposisi pada rentang lintang dan bujur 6° LU-11° LS dan 95° BT-141° BT dengan luas 1,905 juta km² dan kisaran rasio luas daratan dan perairan adalah 1:2. Peta wilayah Republik Indonesia ditunjukkan Gambar 1. Wilayah daratan Indonesia didominasi lima pulau besar, yaitu Sumatera, Kalimantan, Jawa, Sulawesi, dan Papua. Jumlah pulau di wilayah negara kesatuan ini mencapai lebih dari 17 ribu buah dengan lebih dari 50 persen darinya merupakan pulau-pulau kecil yang menurut data tahun 2017 sebagian belum bernama.



Gambar 1 Peta wilayah Republik Indonesia

Posisi dan kondisi geografis Indonesia yang berada di jalur gunung api dunia menjadikannya kaya akan sumber daya energi dan mineral. Kekayaan tersebut bukan hanya merupakan peluang, melainkan sekaligus menjadi tantangan agar dapat dimanfaatkan untuk kepentingan bangsa secara nasional. Keberadaan dan akses terhadap sumber energi dan mineral merupakan permasalahan penting yang dihadapi Pemerintah Indonesia untuk sebesar-besarnya dapat dimanfaatkan untuk kesejahteraan rakyat.

Rakyat Indonesia harus bersyukur, karena kekayaan alam itu tersebar hampir di seluruh wilayah Indonesia yang sangat luas itu, meskipun dengan sebaran yang tidak merata. Jenis kekayaan alam di pulau Sumatera, misalnya, tidak sama dengan pulau Papua. Namun, ketidaksamaan tersebut justru dapat menjadi sumber keberagaman kekayaan alam itu sendiri. Salah satu kekayaan alam yang melimpah di Indonesia adalah mineral. Mineral adalah padatan senyawa kimia homogen, non-

organik, yang memiliki bentuk teratur (disebut dengan sistem kristal) dan terbentuk secara alami. Istilah mineral tidak hanya berkaitan dengan komposisi kimia tetapi juga strukturnya. Mineral juga sering dikaitkan dengan batuan (rocks) karena keberadaannya di sana. Sebuah batuan dapat terdiri atas satu jenis mineral yang biasanya tampak terpisahkan secara fisik karena memiliki ciri yang berbeda. Sebagian senyawa mineral ditemukan baik pada makhluk hidup maupun batuan, misalnya kalsit (CaCO_3) atau hidroksiapatit. Di bidang geologi atau mineralogi, istilah mineral digunakan untuk mengelompokkan spesies mineral, yaitu senyawa dengan komposisi tertentu dan struktur kristal tertentu, meskipun ada pula mineral tanpa struktur kristal yang disebut mineraloid. Senyawa kimia tertentu dengan struktur kristal yang berbeda, dianggap sebagai spesies mineral yang berbeda. Senyawa yang demikian disebut juga sebagai fasa (phase). Misalnya adalah senyawa SiO_2 (silika), bisa memiliki struktur mineral kuarsa, kristobalit, atau stishovit. Keberagaman struktur sebuah senyawa ini memunculkan istilah polimorf (poli = banyak, morf = bentuk/struktur). Definisi dan tata nama spesies mineral disusun oleh badan standar dunia, *The International Association Mineral (IMA)*. Per Nopember 2018, jumlah spesies resmi menurut IMA ada 5413 buah, sementara 5500 lebih nama spesies sedang diusulkan. Unsur-unsur utama penyusun kerak bumi adalah oksigen, silikon, aluminium, besi, magnesium, kalsium, natrium dan kalium. Mereka membentuk 98% berat kerak bumi. Di antara unsur-unsur itu, oksigen menyumbang 47% sedangkan silikon 28%. Di alam, mineral-mineral bukanlah sesuatu yang murni melainkan terkontaminasi oleh apapun unsur yang ada di sekitar sistem tersebut. Akibatnya, mineral-mineral alam memiliki unsur yang mungkin tersubstitusi oleh unsur yang lain. Substitusi ini terjadi antar ion-ion yang memiliki ukuran dan muatan yang mirip, misalnya Si^{4+} disubstitusi oleh Al^{3+} karena ukuran, muatan dan jumlah di alamnya mirip seperti yang terjadi pada mineral feldspar. Berbagai macam perubahan dapat terjadi di alam sehingga mineralogi batuan di suatu tempat tidak selalu sama. Perubahan komposisi misalnya yang disebabkan oleh cuaca atau metasomatisme atau kejadian hidrotermal dapat mengubah mineralogi batuan di sebuah tempat. Perubahan temperatur dan tekanan terjadi ketika ada peristiwa tektonik atau gerakan magmatik pada daerah-daerah tertentu. Perubahan termodinamika juga bisa terjadi sehingga mengakibatkan adanya reaksi antara bagian-bagian pada batuan sehingga membentuk mineral baru. Akibatnya, bisa saja ditemukan 2 batuan yang secara kimia mirip tetapi memiliki sifat mineral yang tidak sama. Misalnya

adalah feldspar ortoklas yang mengalami reaksi pembentuk kaolin akibat cuaca, lalu kaolin ini bereaksi dengan kuarsa membentuk pirofilit yang selanjutnya terdekomposisi menjadi kianit dan kuarsa pada kondisi yang lain. Namun ada pula mineral yang tidak berubah senyawanya tetapi berubah strukturnya akibat temperatur dan tekanan, misalnya kuarsa yang berubah menjadi polimorf silika yang lain yaitu tridimit, kristobalit dan koesit.

Selain komposisi kimia dan struktur kristal, deskripsi spesies mineral biasanya mencakup sifat fisik seperti *habit* (bentuk luar), *hardness* (kekerasan), *lustre* (tingkat kekilauan), *diaphaneity* (transparansi), warna, *streak* (warna serbuk), *tenacity* (perilaku deformasi), *cleavage* (kecenderungan membelah pada arah tertentu), *fracture* (tekstur dan bentuk permukaan), *specific gravity* (densitas), kemagnetan, fluoresensi, radioaktivitas dan rasa atau bau.

Batuan mineral alam terbagi menjadi tiga kelompok yaitu batuan beku, batuan endapan atau sedimen, dan batuan malihan. Beberapa contoh batuan mineral alam di Indonesia adalah:

(1) batu apung, yaitu batu yang memiliki tekstur gelembung-gelembung atau berongga dan terbentuk dari pendinginan magma. Batu apung biasanya berwarna abu-abu, berpori, dan ringan sehingga bisa terapung di atas air. Batu apung dapat digunakan sebagai Amplas atau sebagai isolator temperatur tinggi.

(2) batu granit, adalah juga batu yang terbentuk dari pendinginan magma namun dengan proses yang lambat di bawah permukaan bumi. Batu granit terdiri atas kristal-kristal kasar dan biasanya berwarna putih hingga abu-abu. Batu yang banyak ditemukan di daerah pantai atau sungai ini memiliki kegunaan utama sebagai bahan bangunan.

(3) batu basal, adalah batu yang pembentukannya akibat pendinginan lava berisi gas tetapi gas tersebut sudah menguap. Batu ini terdiri atas kristal-kristal kecil, berwarna hijau keabu-abuan, dan mengandung banyak pori. Batu basal biasa digunakan dalam industri pemolesan, atau sebagai bahan bangunan.

(4) batu andesit, adalah batuan yang terbentuk dari lelehan lava gunung berapi, yang membeku saat temperatur lava turun antara 900 hingga 1100 derajat celcius. Batu ini memiliki tekstur yang halus, biasanya berwarna abu-abu kehijauan atau juga merah. Batu andesit dimanfaatkan untuk batu nisan, arca, serta batu Candi.

(5) batuan pasir, yaitu batuan sedimen yang terbentuk dari bahan-bahan yang lepas karena gaya beratnya, nya lalu menjadi padat dan terikat. Batu pasir tersusun atas butiran butiran pasir dan biasanya berwarna abu-abu, kuning dan merah. Batu pasir ini ini banyak digunakan sebagai bahan pembuatan gelas dan kaca atau sebagai bahan bangunan.

(6) batu kapur, yaitu jenis batuan sedimen yang terbentuk dari cangkang binatang seperti, kerang siput. atau binatang laut yang telah mati. Batu gamping berwarna putih pucat, kadang keabu-abuan atau agak kekuningan, dan akan membentuk gelembung-gelembung gas karbondioksida jika ditetesi dengan asam. Batu gamping atau kapur ini banyak dijadikan sebagai bahan baku pembuatan semen atau bahan bangunan.

(7) batu lempung, yaitu batu yang terbentuk dari proses pelapukan batuan beku dan biasanya ditemukan di sekitar batuan induknya. Batu lempung berwarna coklat, keemasan, coklat merah dan abu-abu. Batu lempung biasa digunakan sebagai bahan dasar pembuatan batu bata atau hasil kerajinan.

(8) batu marmer, merupakan salah satu contoh batu malihan ketika batu kapur mengalami perubahan temperatur dan tekanan yang tinggi. Batu yang disebut juga sebagai batu pualam ini memiliki ciri berupa pita-pita warna, ukuran butiran kristalnya sedang sampai kasar, memiliki kekerasan cukup tinggi dan mengkilap jika dipoles. Batu marmer banyak digunakan untuk lantai atau au hiasan.

(9) batu kuarsit, adalah batu malihan dari batu pasir akibat panas yang tinggi yang dampaknya adalah pada rekristalisasi kuarsa dan feldspar. Batu kuarsit biasanya berwarna abu-abu, mengandung unsur kekuningan, coklat, dan merah, wujudnya berlapis-lapis dan kadang-kadang mengandung fosil. Batu kuarsit banyak digunakan sebagai bahan kerajinan dan konstruksi jalan.

Secara umum, batuan mineral masih banyak dimanfaatkan untuk keperluan tradisional seperti bahan bangunan dan pendukung infrastruktur bangunan.

Selain berbentuk batu, mineral alam ada juga yang berwujud pasir (*sand*). Pasir adalah material yang memiliki ukuran antara 0,0625 hingga 2 mikron. Seperti halnya batu, pasir juga banyak digunakan sebagai bahan bangunan atau konstruksi. Beberapa contoh pasir tradisional seperti ini adalah pasir beton, pasir pasang, pasir merah, dan pasir elod. Pasir pasir ini bisa dapat langsung diperoleh di sepanjang

tepi sungai atau pertambangan pertambangan pasir tradisional. Di samping pasir tradisional itu, beberapa daerah juga menghasilkan pasir-pasir yang memiliki potensi untuk diolah sebagai bahan fungsional, misalnya pasir silika, pasir besi dan pasir puya atau pasir zirkon. Pasir dapat pula diperoleh dengan cara menggiling bebatuan yang kemudian disaring sesuai dengan ukuran yang diharapkan, misalnya pasir besi yang dihasilkan dengan menghancurkan batu besi. Beberapa daerah penghasil pasir silika adalah Bancar, Tuban dan Pelaihari, Kalimantan Selatan. Sementara itu, daerah penghasil pasir zirkon di antaranya adalah kereng pangi, Kalimantan Tengah dan pulau Bangka Belitung. Pasir besi dapat ditemukan di daerah-daerah tepian sungai di Lumajang dan di Tulungagung, serta di daerah pertambangan di Kalimantan Selatan. Di daerah terakhir ini juga banyak ditemukan mineral batu besi yang dengan cara sederhana dapat dibuat menjadi pasir besi. Pengolahan pasir-pasir dan batu besi ini akan dibahas di dalam buku ini, terutama dalam pemurnian dan karakterisasi potensinya sebagai material fungsional.

1.2 Sumber Daya Mineral Indonesia

Selama lebih dari 60 tahun, Pemerintah Republik Indonesia memandang perlu adanya lembaga negara yang secara khusus menangani sumber daya alam Indonesia, termasuk mineralnya. Setelah berganti-ganti nama, satu lembaga negara yang khusus menangani mineral di Indonesia adalah Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM). Perkembangan kebijakan berkaitan dengan kekayaan mineral Indonesia dapat ditemukan pada situs Kementerian ESDM, yaitu <https://www.esdm.go.id/id/>.

Salah satu informasi menarik di dalam situs tersebut yang menampilkan potensi mineral Indonesia seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Di samping jumlahnya yang cukup besar, deposit mineral Indonesia juga memiliki diversifikasi (jenis) yang cukup beragam. Paling tidak ada 5 mineral dengan cadangan bijih lebih dari 1 milyar ton, yaitu emar primer, nikel, tembaga, perak, dan timah.

Tabel 1 Potensi mineral Indonesia (status 2014)

https://www.esdm.go.id/assets/media/content/Renstra_KESDM_2015-2019-Buku_Ringkasan.pdf)

No	Komoditi	Total Sumber Daya (Ton)		Total Cadangan (Ton)	
		Bijih	Logam	Bijih	Logam
1	Emas Primer	8.357.714.559,00	7.454,98	2.807.161.814,13	2.575,22
2	Bauksit	1.347.638.206,68	648.479.376,64	585.721.415,00	239.598.060,26
3	Nikel	3.711.588.997,00	54.449.501,35	1.155.234.951,40	21.378.312,61
4	Tembaga	18.284.523.144,94	108.698.062,96	2.719.650.376,80	25.603.197,33
5	Besi	712.464.366,32	401.771.218,67	65.579.511,00	39.825.354,30
6	Pasir Besi	2.121.476.550,10	443.732.971,68	173.810.612,00	25.412.652,63
7	Mangan	15.557.048,77	6.305.298,67	4.429.029,00	2.834.916,25
8	Seng	670.658.336,00	7.487.775,86	19.864.090,90	2.274.982,50
9	Timah	3.945.572.597,87	2.349.989,64	1.322.471.947,00	280.956,00
10	Xenotim	23.165.947,00	356,00	-	-
11	Monasit	1.569.312.847,40	25.920,80	-	2.715,00
12	Perak	14.468.642.881,00	837.949,53	15.114.023.114,43	1.949.929,05

Dari sisi pengolahan, Undang-undang Nomer 4 mengenai Pertambangan Mineral dan Batubara telah disahkan pada tahun 2009. Salah satu pokok penting yang diamanahkan di dalam UU tersebut, dan sangat mendukung Pasal 33 UUD 1945, adalah tidak diperkenankannya lagi ekspor mineral mentah oleh para pelaku pertambangan mineral di Indonesia. Oleh sebab itu, Pemerintah Republik Indonesia mendorong dilakukannya pengolahan tambang mineral di dalam negeri, terutama dengan didirikannya unit-unit pengolah atau smelter. Beberapa pasal di dalam UU tersebut adalah Pasal 102: “Pemegang IUP dan IUPK wajib meningkatkan nilai tambah sumber daya mineral dan/atau batubara dalam pelaksanaan penambangan, pengolahan dan pemurnian, serta pemanfaatan mineral dan batubara”, sedangkan Pasal 103 ayat 1 berbunyi “Pemegang IUP dan IUPK Operasi Produksi wajib melakukan Pengolahan dan pemurnian hasil penambangan di dalam negeri”. Selain itu ada penjelasan tentang **pengolahan mineral**, yaitu upaya untuk meningkatkan mutu mineral atau batuan yang menghasilkan produk dengan sifat

³ fisik dan kimia yang tidak berubah dari mineral atau batuan asal, antara lain berupa konsentrat mineral logam dan batuan yang dipoles, sedangkan pemurnian mineral merupakan upaya untuk meningkatkan mutu mineral logam melalui proses ekstraksi serta proses peningkatan kemurnian lebih lanjut untuk menghasilkan produk dengan sifat fisik dan kimia yang berbeda dari mineral asal, antara lain berupa logam & logam paduan.

Beberapa peraturan turunan dihasilkan kemudian yang menegaskan pentingnya pengolahan dan pemurnian di dalam negeri.

Perpres No. 1/2014 muncul dengan poin-poin penting berikut:

1. Sejak tanggal 12 Januari 2014 dilarang melakukan penjualan bijih (*raw material/ore*) ke luar negeri.
2. Pemegang KK wajib melakukan pemurnian hasil penambangan di dalam negeri.
3. Pemegang IUP Operasi Produksi wajib melakukan pengolahan dan pemurnian di dalam negeri.
4. Pemegang KK yang melakukan kegiatan penambangan mineral logam dan telah melakukan kegiatan pemurnian, dapat melakukan penjualan ke luar negeri dalam jumlah tertentu (bukan bijih/*raw material/ore*).
5. Pemegang IUP Operasi Produksi yang melakukan kegiatan penambangan mineral logam dan telah melakukan kegiatan pengolahan, dapat melakukan penjualan hasil olahan ke luar negeri dalam jumlah tertentu.

Keterangan:

IUP = Izin Usaha Pertambangan

KK = Kontrak Karya

Kemudian, ada pula Permen ESDM No. 1/2014 yang isinya:

1. Hasil pengolahan komoditas mineral logam yang dapat dijual ke luar negeri yaitu: konsentrat tembaga, konsentrat besi, konsentrat pasir besi/pelet, konsentrat mangan, konsentrat timbal, dan konsentrat seng.
2. Komoditas mineral logam timah, nikel, bauksit, emas, perak, dan kromium hanya dapat dijual ke luar negeri setelah dilakukan pemurnian.

3. Batasan minimum pengolahan dan pemurnian diatur dalam Lampiran Permen ESDM No. 1/2014 (Komoditas Tambang Mineral Logam, Komoditas Tambang Mineral Bukan Logam, dan Komoditas Tambang Batuan).
4. Pemegang KK dan IUP Operasi Produksi Mineral Logam, setelah jangka waktu 3 tahun sejak Permen ini diundangkan, hanya dapat melakukan penjualan ke luar negeri hasil produksi yang telah dilakukan pemurnian sesuai batasan minimum pemurnian.

Dalam perkembangannya, pembangunan fasilitas pengolahan dan pemurnian mineral (smelter) ditargetkan minimal sebanyak 30 unit selama tahun 2015-2019. Fasilitas pengolahan bauksit diarahkan di Kalimantan Barat, dan pengolahan bijih nikel diarahkan di Sulawesi Tenggara, Sulawesi Selatan dan Maluku Utara. Kapasitas terpasang smelter ditingkatkan dari 29,77 juta ton pada 2015 menjadi 58,75 juta ton pada 2019.

Komitmen tinggi terhadap peningkatan nilai tambah mineral Indonesia melalui kebijakan perlu mendapat perhatian dan dukungan berbagai pihak. Perguruan tinggi adalah salah satu lembaga yang wajib turut memberikan kontribusi terhadap program tersebut. Beberapa hal yang dapat disiapkan perguruan tinggi adalah:

1. Penyediaan lulusan dengan kemampuan ilmu dan teknologi terkait pengolahan mineral
2. Melakukan riset-riset penanganan limbah dan dampak lingkungan pengolahan mineral
3. Melakukan riset-riset yang berkaitan dengan pengolahan dan pemurnian mineral dengan metode yang sesuai dengan kearifan lokal Indonesia
4. Melakukan riset-riset peningkatan nilai tambah mineral menjadi material fungsional

Amanah UU Minerba 2009 memberikan dampak luas tidak hanya di sektor ekonomi, tetapi keilmuan. Dengan berpegang pada sumber hukum yang kuat tersebut, pelaku pertambangan akan dapat langsung memberikan nilai tambah ekonomi, sedangkan insan perguruan tinggi dan lembaga penelitian dapat membuat kajian-kajian agar pengolahan dan pemurnian dapat dilakukan secara optimal di dalam negeri, menggunakan teknologi dalam negeri, sambil mencetak saintis dan teknolog yang akhirnya akan berperan di dalam negerinya sendiri.

Cukup banyak perguruan tinggi di Indonesia yang telah terjun melakukan riset-riset, yang melibatkan banyak dosen dan mahasiswa tentunya, dan membuat laporan-laporan seputar hasil riset mereka. Buku ini adalah salah satu dari hasil-hasil riset tersebut, yang dilakukan oleh kelompok riset kecil bernama “Grup Bahan Alam” yang ada di Grup Penelitian Material Maju, Departemen Fisika, Fakultas Sains, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya.

BAB 2 MATERIAL FUNGSIONAL

2.1 Kategori material fungsional

Material fungsional berkaitan dengan pengembangan material yang memiliki sifat dan fungsi khusus, seperti tahan panas, berkekuatan tinggi pada temperatur tinggi, tahan korosi, bersifat feroelektrik, piezoelektrik, magnetisme, dan mampu menyimpan energi. Material fungsional ditemukan di semua kelas material, termasuk keramik, logam, polimer dan material organik. Namun demikian, menurut klasifikasi di masa ini, material-material tersebut biasanya digunakan dalam aplikasi elektromagnetik dan material untuk aplikasi energi, seperti material listrik dan magnet untuk penyimpanan energi atau fungsi-fungsi lain. Meskipun dalam kategori klasik, material fungsional juga mencakup sifat-sifat non listrik dan magnet di atas.

Beberapa riset terkait material fungsional adalah

- Kasting (*casting*) dan refraktori
- Katalis
- Serat optik
- Pengolah air
- Pengganti tulang dan gigi
- Sensor
- Membran *fuel cell*
- Energi nuklir
- Alat potong
- *Opacifier*
- Aplikasi pada mesin

Tabel 2 menyajikan senyawa atau jenis material fungsional dan kegunaannya. Material ini bisa berupa sebuah unsur seperti *graphene* yang hanya C saja, atau terdiri atas beberapa unsur. Bisa berupa senyawa seperti BaTiO_3 dalam wujud (keramik) serbuk atau padat, tetapi bisa juga dalam wujud lapisan tipis, misalnya seperti ITO.

Hampir tidak ada material fungsional untuk aplikasi teknologi maju yang dapat langsung diperoleh di alam. Untuk mendapatkannya diperlukan langkah-langkah

sintesis (pembuatan) dan material dasar yang bisa cukup kompleks dan mahal. Contoh bahan dasar untuk pembuatan (sintesis) material fungsional ditunjukkan pada Tabel 3. Tampak dari tabel bahwa sebagian besar material fungsional dibuat dari bahan dasar komersial, terutama dalam bentuk prekursor. Prekursor adalah suatu senyawa yang berperan dalam pembentukan senyawa lain, misalnya *titanium hydroxide* (H_4TiO_4) dapat dibentuk menjadi TiO_2 . Pembentukan senyawa baru ini sebagian besar melibatkan pemanasan untuk menguraikan atau mereaksikan. Oleh sebab itu, sintesis material fungsional sangat berkaitan dengan ilmu kimia, termodinamika dan fisika statistik. Penggunaan bahan prekursor kemurnian tinggi menjadikan sintesis material fungsional menjadi relatif lebih mudah diprediksi. Sementara itu, adanya bahan-bahan pengotor akan bisa turut berpengaruh pada karakteristik fisis dari material fungsional tersebut. Karenanya, jika material-material dasar adalah mineral alam, pemurnian merupakan sebuah langkah penting agar material fungsional yang dimaksud benar-benar dapat diperoleh.

Tabel 2 Beberapa jenis material fungsional dan kegunaannya.

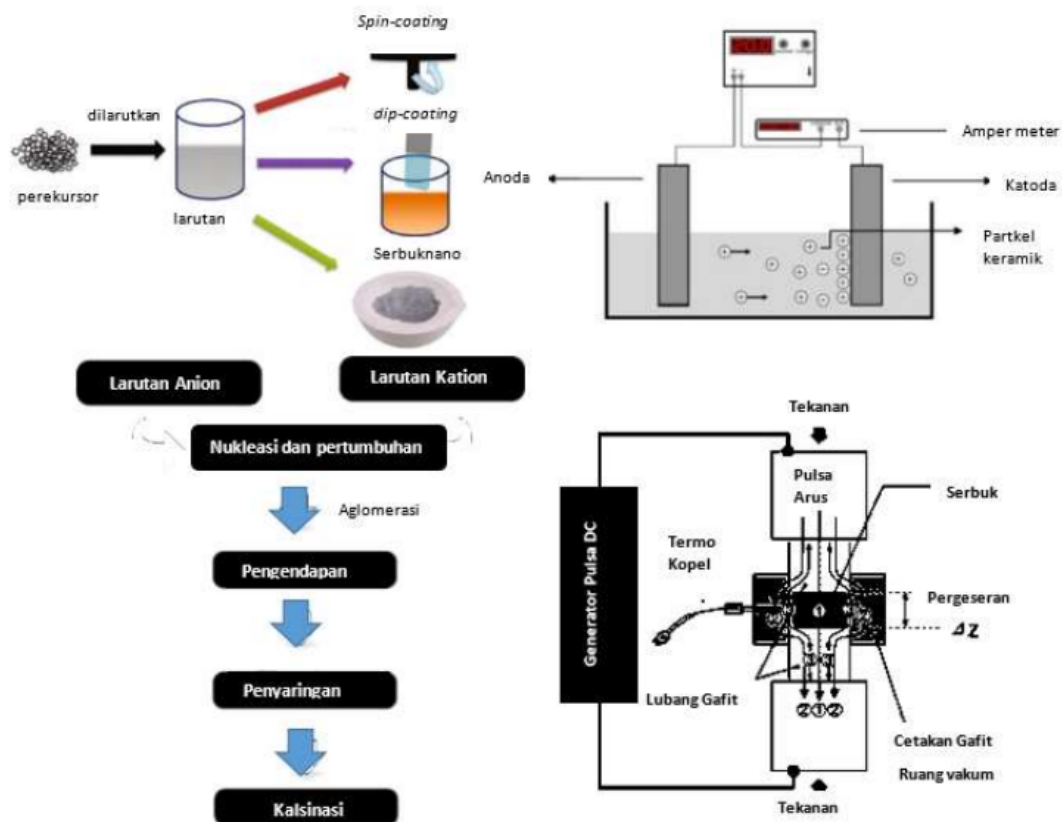
Sebutan material	Unsur(-unsur) utama	Kegunaan
Carbon nanotubes dan graphene	C	Material semikonduktor super-mini dan super-ringan.
ITO (indium titanium oksida)	In, O, Ti	Lapisan konduktif transparan LCD; Reflektor IR.
Senyawa berbasis titanium (BaTiO ₃ , PZT, dll)	Ti	Piezoelektrik, kapasitor, katalis, batere, memristor.
Senyawa berbasis zinc (ZnO, ZnS, InGaZnO, dll)	Zn	Piranti elektronik, fotovoltaik, dan optoelektronik. <i>Light emitter. Quantum-dot semiconductor.</i>
Nd:YAG	Y, Nd, Al	Sumber laser.
WC, Cermets, Diamond, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ dan SiN	W, C	Alat potong besi dan keramik.
Fiberglass, wool mineral, selulosa	Si	Isolator panas.
Zn, MnO, KOH, C, LiFePO ₄ , NMC622	Zn, Mn, C, Li, Fe, PO ₄ , Ni, Co	Batere, elektroda batere.
Alumina	Al, O	Komponen alat potong, material abrasif, isolator listrik (tegangan tinggi dan busi motor).
PSZ (partially-stabilized zirconia) ZTA (zirconia-toughened alumina)	Zr, Al	Anti-korosi, pembentukan logam, industri gas dan minyak, pin pengelasan, isolator panas, penyekat katup, impeler .
Zirkon	Zr, Si	Refraktori, opacifier, pigmen.

Tabel 3 Contoh bahan dasar sintesis material fungsional.

Jenis material fungsional	Contoh bahan dasar sintesis
BaTiO ₃ – material dielektrik	BaO, TiO ₂ (keduanya serbuk) <i>Barium acetate</i> (Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂) dan <i>tetrabutyl titanate</i> (C ₁₆ H ₄₀ O ₄ Ti) <i>Barium acetate</i> (Ba(CH ₃ COO) ₂) dan <i>titanium hydroxide</i> (H ₄ TiO ₄)
PZT (Pb-Zr-titanate) – material dielektrik	<i>Zirconium n-propoxide</i> (C ₁₂ H ₃₂ O ₄ Zr), <i>Titanium isopropoxide</i> (C ₉ H ₂₈ O ₄ Ti) and <i>Lead 2-ethylhexanoate</i> (C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Pb)
LiFePO ₄ – katoda baterai lithium	<i>Ferrous sulfate heptahydrate</i> (FeSO ₄ ·7H ₂ O), <i>phosphoric acid</i> (H ₃ PO ₄), <i>lithium acetate dihydrate</i> (LiCOOCH ₃ ·2H ₂ O), <i>sodium hydroxide</i> (NaOH), <i>hydrogen peroxide 50% weight</i> .
Forsterite – Mg ₂ SiO ₄	<i>Magnesium nitrate</i> (MgNO ₃) & <i>Tetraethyl Ortho Silicate</i> (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si) <i>Amorphous silica & MgO powders</i>
ZrTiO ₄	Zirkonium dioksida dan titanium dioksida (keduanya serbuk) <i>Zirconyl chloride octahydrate & Titanium(IV) tetraisopropoxide</i>

2.2 Metode sintesis material fungsional

Dari wujudnya material fungsional dapat berupa serbuk, padatan atau lapisan. Dalam aplikasinya kadang-kadang ditemukan material fungsional berbentuk serat, lempengan, bola, silinder dan lain-lain. Menurut struktur kristalnya, ada material fungsional berwujud amorf namun sebagian besar berwujud kristal. Pengelompokan material fungsional juga bisa mengikuti kategori organik, anorganik, mikrometrik dan nanometrik. Fungsi-fungsi khusus material meliputi listrik, magnet, hibrida/komposit, adaptif, dan optik. Metode pembuatan atau sintesisnya mengikuti wujud-wujud yang dikehendaki. Metode-metode yang lazim untuk menghasilkan serbuk logam oksida (keramik), misalnya, adalah sol-gel, ko-presipitasi, disolusi, dan metalurgi serbuk. Material padat dapat dibuat melalui sinter pada temperatur tinggi, *slip casting* dan *rolling*, perlakuan panas dan dingin, *spark plasma sintering*, dan lain-lain. Peningkatan densitas keramik padat dapat dilakukan dengan menambah agen sinter (*sintering agents*) atau menambahkan tekanan saat sinter (*hot-pressed sintering*). Sementara itu, contoh-contoh metode sintesis material lapisan tipis meliputi *spin coating*, *electrophoretic deposition*, *chemical deposition*, dan *physical vapor deposition*. Beberapa ilustrasi sintesis material fungsional ditunjukkan Gambar 2.



Gambar 2 Metode-metode sintesis nano-material (Musyarofah, 2019).

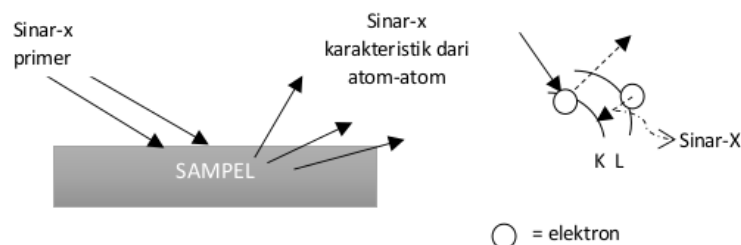
Dua metode sintesis serbuk yang akan banyak dibahas dalam buku ini, yaitu kopresipitasi dan disolusi. Sedangkan sintesis keramik (padat) yang dibahas adalah sinter (pemadatan), yang terbagi menjadi 3 bagian, yaitu (a) konvensional, atau menggunakan tungku temperatur tinggi biasa, (b) *arc-plasma sintering* (APS), dan (c) *spark plasma sintering* (SPS).

2.3 Karakterisasi sintesis, struktur dan mikrostruktur material fungsional

2.3.1 X-ray Fluorescence (XRF)

Spektroskopi fluoresensi sinar-x atau disebut juga *X-ray fluorescence spectroscopy* (XRF) adalah sebuah teknik yang digunakan untuk menganalisis unsur-unsur kimia

di dalam sebuah spesimen dengan cara mendeteksi sinar-x karakteristik yang dipancarkan oleh spesimen setelah mendapat radiasi sinar-x primer energi tinggi. Jadi dalam XRF ada dua jenis sinar-x yang digunakan, yang pertama adalah sinar-x primer yang ditembakkan ke spesimen dan yang kedua adalah sinar-x karakteristik yang dihasilkan oleh unsur-unsur dalam spesimen. Ilustrasi mengenai pembangkitan sinar-x karakteristik di dalam XRF ditunjukkan oleh Gambar 3.



Gambar 3 Interaksi sinar-x dengan material dan pembangkitan sinar-x karakteristik (Hidayat, 2013).

Sinar-x karakteristik dapat dianalisis menurut panjang gelombang atau energinya. Instrumen XRF terdiri atas tiga bagian, yaitu (a) sumber sinar-x, (b) sistem deteksi, dan (c) sistem koleksi data dan pemrosesan. Sinar-x dengan panjang gelombang atau energi yang unik mengkarakterisasi atom-atom sebagai sumbernya. Panjang gelombang itu berkaitan dengan intensitas maksimum pada sebuah spektrum panjang gelombang kontinu. Panjang gelombang terpendek atau dengan kata lain adalah energi tertinggi pada spektrum karakteristik berkaitan dengan garis-garis atau *lines* dari himpunan spektrum K. Garis atau puncak $K\alpha_1$ adalah yang paling tajam.

Beberapa panjang gelombang dan energi sinar-x karakteristik unsur ditunjukkan pada Tabel 4. Nilai-nilai energi (atau panjang gelombang) sinar-x itu khas menurut unsur dan jenis transisi elektronnya. Oleh sebab itu, mengidentifikasi sebuah unsur dapat dilakukan dengan mengeksitasi elektron-elektronnya (terutama di kulit K) lalu dengan mendeteksi sinar-x yang dihasilkannya.

Sumber sinar-x menghasilkan sinar-x primer yang akan digunakan untuk mengeksitasi atom-atom pada spesimen. Sumber yang banyak digunakan adalah tabung sinar-x yang juga banyak digunakan untuk instrumen difraktometer sinar X. Tabung sinar-x ini beroperasi pada daya sekitar setengah hingga 3 kW dan dengan

tegangan listrik 30 hingga 50 kV. Pemakaian Tegangan tinggi dimaksudkan untuk menjamin sinar-x yang dihasilkan dapat melebihi potensial kritis atom-atom dalam spesimen untuk mengeksitasi sinar-x karakteristik yang dikehendaki. Tegangan tabung yang optimum adalah tiga hingga lima kali potensial kritis tersebut. Sinar-x primer dihasilkan oleh elektron energi tinggi yang ditembakkan pada target logam tabung. Target logam itu bisa Cu, Mo, Fe, dan Cr. Radiasi sinar-x yang dihasilkan dari logam target terdiri atas radiasi kontinyu dan karakteristik. Radiasi kontinyu disebabkan oleh terjadinya peristiwa atau pengereman radiasi sinar-x primer ketika menumbuk spesimen, sedangkan radiasi karakteristik dihasilkan oleh terjadinya perpindahan elektron dari satu kulit ke kulit yang lain yang diikuti dengan pancaran sinar-x dengan energi atau panjang gelombang tertentu. Jadi, elektron energi tinggi digunakan untuk menghasilkan sinar-x primer, kemudian sinar-x primer digunakan untuk menghasilkan sinar-x karakteristik dari spesimen yang kemudian digunakan untuk mengenali unsur apa saja di dalam spesimen tersebut.

Instrumen XRF terdiri atas dua macam, yaitu (a) WDS yang berbasis deteksi panjang gelombang dan (b) EDS yang berbasis deteksi energi. Instrumen EDS lebih banyak digunakan daripada jenis WDS. Tipe WDS menggunakan difraksi kristal tunggal untuk mendeteksi panjang gelombang karakteristik yang dimiliki oleh spesimen mengikuti hukum Bragg. Sementara itu instrumen EDS menggunakan detektor foton yang biasanya berupa diode Si(Li) untuk memisahkan foton-foton sinar-x karakteristik menurut energi.

Tabel 4 Panjang gelombang dan energi sinar-x karakteristik beberapa unsur (Sharma, 2018).

No atom	Unsur	$K\alpha_1$		$L\alpha_1$	
		λ (Å)	E (keV)	λ (Å)	E (keV)
4	Be	114	0,109	-	-
6	C	44,7	0,183	-	-
7	N	31,6	0,392	-	-
8	O	23,62	0,525	-	-
12	Mg	9,89	1,254	-	-
13	Al	8,339	1,487	-	-
14	Si	7,125	1,740	-	-
19	K	3,741	3,314	-	-

20	Ca	3,358	3,692	36,33	0,341
21	Sc	3,031	4,091	31,35	0,395
22	Ti	2,749	4,511	27,42	0,452
26	Fe	1,936	6,404	17,59	0,705
27	Co	1,789	6,930	15,97	0,776

Perbedaan utama antara kedua jenis instrumen itu ada pada resolusi dan jangkauan analisis unsurnya. Dari kedua aspek itu, WDS lebih unggul dibandingkan dengan EDS, tetapi instrumentasi nya lebih rumit. Salah satu keunggulan wds modern adalah kemampuannya untuk mendeteksi unsur karbon. Kemampuan WDS mendeteksi jangkauan unsur yang lebih lebar disebabkan adanya kristal-kristal tunggal yang dapat disiapkan untuk mencapai unsur-unsur yang diinginkan. Tetapi, tidak ada sebuah kristal tunggal yang dapat menjangkau semua panjang gelombang unsur, sehingga jika ingin mendeteksi unsur-unsur dengan nomor Z rendah diperlukan instrumen yang berbeda dengan untuk mendeteksi unsur-unsur dengan Z tinggi. Analisis menggunakan XRF tidak memerlukan langkah-langkah rumit karena cukup bisa melihat spektrum dan menentukan puncak-puncaknya ada di mana lalu dikaitkan dengan energi sinar-x karakteristik unsur tertentu (berbasis data seperti Tabel 4). Perlu ditekankan di sini bahwa, XRF digunakan untuk analisis unsur bukan senyawa. Pada eksperimen XRF berbasis komputer, sering diperlihatkan adanya hasil analisis senyawa. Hasil tersebut seyogyanya tidak digunakan karena kombinasi unsur-unsur untuk membentuk senyawa tidak selalu seperti yang dilaporkan tersebut. Misalnya, XRF melaporkan adanya unsur-unsur Fe, Cl dan O. Laporan adanya senyawa FeCl_2 dan FeO mungkin tidak benar, karena bisa jadi senyawa yang ada di dalam spesimen adalah Fe_3O_4 dan gas klorin yang terperangkap di dalam spesimen. Jika senyawa dalam keadaan kristal, maka pembuktian keberadaannya dapat dideteksi menggunakan metode difraksi sinar-x.

Instrumen EDS juga biasa dipasang pada instrumen *scanning electron microscope* (SEM) atau *transmission electron microscope* (TEM) dengan perbedaan utama ada pada sumber radiasi yang ditembakkan dan area yang dianalisis. Alih-alih menggunakan sinar-x primer, SEM menggunakan berkas elektron energi tinggi. Area EDS SEM jauh lebih kecil dibandingkan dengan XRF. Dalam tataran teknis, keluasan area analisis ini perlu dijadikan pertimbangan.

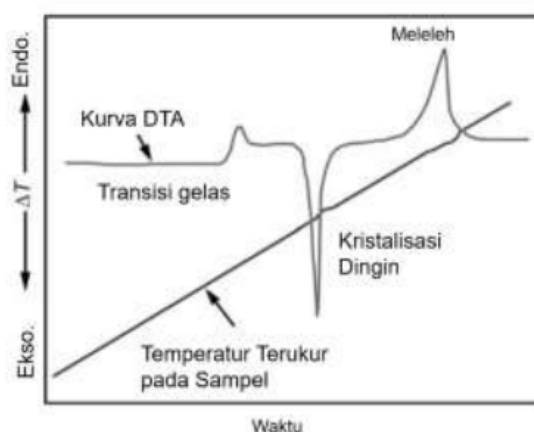
2.3.2 Analisis Termal - *Differential Thermal and Thermal Gravimetry Analyses (DTA/TG)*

Analisis termal adalah teknik analitik yang digunakan untuk mengukur sifat atau perubahan sifat material sebagai fungsi temperatur. Perubahan sifat material terhadap temperatur sering disebut kejadian termal atau thermal event. Perubahan itu dapat meliputi masa fase dimensi atau perilaku mekanik. Berbeda dengan teknik spektroskopi yang memerlukan radiasi energi tinggi seperti sinar-x elektron atau berkas ion analisis termal hanya memerlukan perubahan temperatur yang diberikan pada sebuah sampel. Ada banyak teknik analisis termal tetapi yang yang paling sering digunakan adalah thermogravimetri (TG), analisis termal diferensial (DTA) dan kalorimetri pemayaran dekomposisi (DSC). TG terutama digunakan untuk mempelajari dekomposisi material dengan memantau perubahan massa terhadap temperatur sedangkan TGA dan DSC banyak digunakan untuk mengamati perubahan fasa pada material. Analisis termal tergantung pada respon sebuah material terhadap aliran energi termal yang diberikan kepada material tersebut. Peristiwa-peristiwa (*events*) yang muncul, berupa puncak atau lembah, dikaitkan dengan termodinamika atau fenomena fisis yang ada di dalam material itu. Menaikkan temperatur, misalnya, akan menyebabkan sebuah padatan mendapatkan energi termal tambahan sehingga turut menaikkan efek vibrasi dan rotasi dari ikatan-ikatan atomik di dalam padatan tersebut. Pada amplitudo vibrasi tertentu kemungkinan akan terjadi perubahan-perubahan seperti transformasi fasa, transisi gelas, pelelehan, sublimasi dan dekomposisi.

Secara termodinamis, besaran entalpi adalah besaran yang paling sering digunakan untuk memerikan kejadian-kejadian termal sebuah material padat pada tekanan tetap misalnya pada 1 atmosfer. Panas yang mengalir antara padatan dan lingkungan sekitarnya pada temperatur tertentu ditandai dengan parameter perubahan entalpi ΔH yang mengkuantifikasi aliran panas yang masuk atau keluar sebuah padatan pada tekanan konstan. Alat-alat analisis termal biasanya menjadikan kejadian-kejadian termal yang muncul pada ada tekanan konstan atmosferik itu sebagai patokan analisis. Kejadian-kejadian termal selama pemanasan sebuah padatan dianalisis menggunakan 2 buah parameter, yaitu aliran panas dan perubahan massa. Jika sebuah padatan dipanaskan tetapi tidak ada perubahan massa sementara aliran panasnya naik atau turun, maka kejadian termalnya bisa diduga kuat adalah transformasi fasa padatan. Jika massa tidak

berubah dan tidak ada aliran panas, maka kejadiannya adalah transisi gelas. Sementara itu meleleh adalah gabungan dari ketiadaan perubahan massa dan kenaikan aliran panas. Sublimasi adalah kejadian termal yang melibatkan perubahan massa maupun bertambahnya aliran panas. Jika pada padatan terjadi kenaikan massa sementara aliran panasnya naik atau turun maka bisa diduga telah terjadi kejadian termal berupa dekomposisi termal. Aliran panas positif berkaitan dengan perubahan endotermik. Adalah sembarang proses yang memerlukan atau menyerap energi dari lingkungannya yang biasanya dalam bentuk panas.

Teknik pengukuran variasi massa sebuah sampel bila dipanaskan secara kontinu pada lingkungan yang terkendali dinamakan *thermal gravimetry* atau *thermogravimetry* (TG). Variasi massa dapat disebabkan oleh kehilangan (misalnya dekomposisi senyawa) atau penambahan massa (misalnya reaksi oksidasi). Dalam pengukuran DTA (DSC)/TG, laju pemanasan yang digunakan terletak pada rentang antara 5 – 10 °C/menit dengan jumlah sampel minimum 10 mg. Sampel diletakkan di dalam crucible platinum dan referensi dibiarkan kosong. Ilustrasi kurva DTA ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4 Kurva analisis termal DTA (Aristia, 2013a).

2.3.3 Difraksi Sinar-x (XRD)

Bagian ini akan membahas aspek aspek teknis pengukuran dan analisis data difraksi akan dimanfaatkan untuk karakterisasi material. Hanya sebagian kecil materi

teoritik yang akan diberikan yang dimaksudkan untuk mendukung pembahasan mengenai pengukuran dan analisis tersebut.

Sekilas teori

Sebagai pendahuluan, manfaat difraksi dalam riset material diuraikan lebih dahulu. Secara umum, hasil analisis data difraksi digunakan untuk menjelaskan sifat-sifat material tersebut. Manfaat metode difraksi yang utama adalah menentukan fasa apa saja yang ada di dalam material, sehingga teknik ini bisa digunakan untuk mengetahui apakah sebuah langkah proses sintesis sudah berhasil atau belum. Kegunaan berikutnya adalah menentukan komposisi fasa, yaitu berapa porsi tiap fasa di dalam material tersebut. Selain itu, metode difraksi juga dapat digunakan untuk membuktikan keberhasilan sebuah proses *doping*. Manfaat difraksi mencakup hal-hal lebih luas daripada itu, termasuk yang berkaitan dengan mikrostruktur, misalnya ukuran kristal dan regangan.

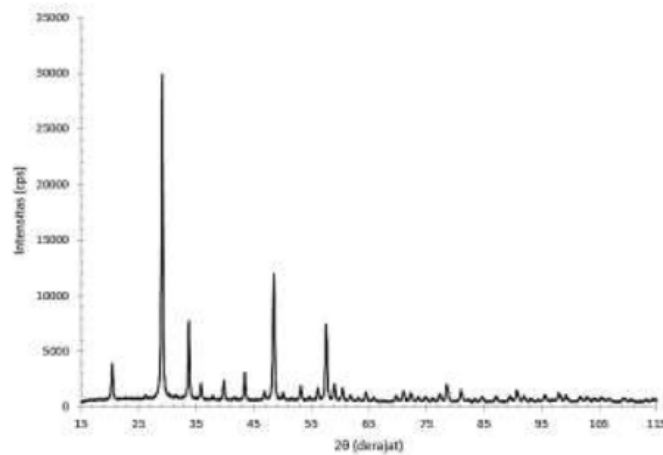
Istilah difraksi sinar-x terdiri atas 2 buah kata, yaitu difraksi dan sinar X. Difraksi adalah sebuah fenomena yang merupakan gabungan dari hamburan referensi. Pada dasarnya, difraksi adalah sebuah fenomena optik. Namun, teori difraksi kemudian berkembang untuk analisis material kristal karena kesamaan dalam hal keberadaan keteraturan (kisi celah dan kisi kristal) dan pemakaian radiasi sebagai 'probe' (cahaya dan sinar-x, neutron atau elektron). Ada dua aspek yang terlibat di sini, yaitu kisi dan radiasi. Ketika radiasi ditembakkan kepada sebuah kisi, maka radiasi itu akan terhambur atau *scattered* ke segala arah. Jika kisi-kisi yang mirip disusun secara teratur, hamburan ke segala arah tetap terjadi namun diikuti dengan interferensi saling menguatkan jika gelombang-gelombang radiasi yang terjadi memiliki sudut fase yang sama. Difraksi ini akan terjadi apabila lebar kisi setara dengan panjang gelombang radiasi yang ditembakkan. Kisi optik harus seorde dengan panjang gelombang cahaya optik sekitar 400 hingga 700 nanometer untuk mendapatkan difraksi cahaya tampak. Dari teori kristalografi atau zat padat diketahui bahwa celah yang dibentuk oleh atom-atom yang teratur di dalam kristal orde satuan hingga puluhan amstrong. Oleh sebab itu, radiasi cahaya tampak digunakan untuk mendapatkan difraksi kristal. Sementara itu diketahui pula bahwa gelombang radiasi sinar x. Berorde beberapa angstrom. Oleh sebab itu, difraksi sinar-x juga dapat dinisbatkan untuk difraksi kristal.

Pada difraksi optik, difraksi ditandai dengan adanya terang dan gelap. Pada difraksi kristal modern, terang itu digantikan oleh puncak-puncak difraksi. Secara teoretik, puncak-puncak difraksi ini muncul karena terpenuhinya hukum Bragg yang dinyatakan dengan

$$2d \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1)$$

dengan d menyatakan jarak antar bidang kristal (hkl)(jadi d merupakan karakteristik dari kristal), λ adalah panjang gelombang radiasi, dan θ berkaitan dengan sudut deteksi radiasi terhambur. Contoh pola difraksi dari sebuah kristal dengan radiasi sinar-x $\text{CuK}\alpha$ ditunjukkan oleh Gambar 5. Pola difraksi tersebut dinyatakan dalam 2θ (bukan θ) sebagai sumbu horisontal dan intensitas sebagai sumbu vertikal. Puncak-puncak difraksi muncul pada sudut-sudut tertentu menurut hukum Bragg. Pada gambar tersebut, angka di dalam kurung menyatakan indeks Miller yang untuk kristal tertentu, sedangkan d berkaitan dengan lebar celah atau kisi pada arah tertentu. Jika diperhatikan dengan cermat, ada perbedaan menonjol antara puncak Bragg teoretik, yang seharusnya hanya berupa sebuah garis di satu posisi sudut deteksi, dengan puncak Bragg pengukuran yang mencakup suatu rentang sudut deteksi. Dengan kata lain, puncak-puncak difraksi mengalami pelebaran (*broadening*). Banyak faktor yang menyebabkan pelebaran puncak difraksi, yang semuanya dikelompokkan menjadi efek optik instrumen dan efek material. Di antara efek material yang dapat menyebabkan pelebaran puncak difraksi adalah ukuran kristal dan regangan tak seragam (*non-uniform strains*). Perkembangan teknologi komputer memunculkan perangkat-perangkat lunak (*softwares*) yang mampu, dengan pendekatan matematis atau fisis, memisahkan kedua efek itu, sehingga analisis efek mikroskopik dalam material uji dapat dilakukan dengan lebih mudah, cepat, dan akurat.

Ada 3 besaran dalam Persamaan (1), yaitu d , θ , dan λ . Persamaan tersebut menyiratkan bahwa puncak-puncak difraksi muncul (teramati) bila nilai-nilai d dan λ seorde. Besaran d adalah representasi lebar kisi dan λ adalah panjang gelombang radiasi.

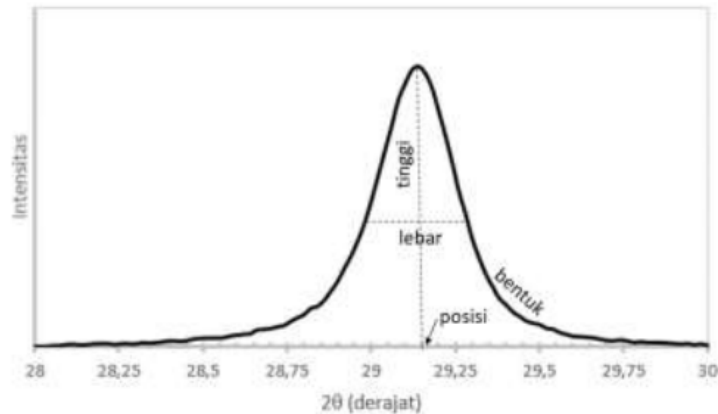


Gambar 5 Contoh pola difraksi sinar-x (radiasi CuK α) serbuk kristal Y₂O₃ (Ramadani, 2015).

Secara teroretik, pola difraksi dapat dihitung dan dinyatakan dalam ekspresi intensitas difraksi (y)

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2)$$

c menyatakan *calculated* (terhitung), i adalah indeks untuk sebuah titik yang sedang dihitung, s adalah faktor skala, K menyatakan indeks Miller h, k, l untuk sebuah puncak Bragg, L_K berisi faktor-faktor polarisasi Lorentz dan pelipatan, $|F_K|$ adalah faktor struktur untuk refleksi Bragg ke K , ϕ adalah fungsi bentuk puncak, 2θ dan $2\theta_K$ adalah sudut-sudut detektor yang berhubungan titik i dan puncak Bragg K , P_K adalah fungsi *preferred orientation*, A adalah faktor serapan dan y_{bi} adalah kontribusi latar.



Gambar 6 Karakteristik puncak difraksi, yaitu (a) posisi, (b) tinggi, dan (c) lebar dan bentuk (Ramadani, 2015).

Teori difraksi kristal tercakup di dalam ilmu kristalografi dan sudah cukup mapan. Teori kristalografi meliputi simetri, kisi kristal, grup titik, dan grup ruang. Secara umum teori difraksi selalu dikaitkan dengan struktur kristal, yang biasanya dikelompokkan menurut kelas-kelas kubik, tetragonal, heksagonal, trigonal, ortorombik, monoklinik, dan triklinik. Untuk memahami kristalografi lebih lengkap, pembaca dipersilakan kepada buku-buku kristalografi yang sudah banyak tersedia. Buku ini banyak dimaksudkan untuk membahas kristalografi praktis untuk analisis data difraksi. Perlu ditekankan bahwa terdapat perbedaan dalam peristilahan kimia 'senyawa' dengan peristilahan difraksi 'fasa'. Fasa adalah senyawa dengan struktur kristal tertentu. Misalnya, secara kimia, senyawa kimia SiO_2 (silika) bisa memiliki beberapa struktur yang disebut kuarsa, kristobalit, atau tridimit. XRF tidak dapat membedakan ketika fasa itu, tetapi hanya mampu menentukan komposisi Si dan O-nya. Contoh lain adalah senyawa kimia TiO_2 dapat memiliki beberapa struktur berbeda yang disebut dengan nama mineral rutil (*rutile*), anatas (*anatase*), dan brukit (*brookite*). Namun demikian, tidak semua senyawa memiliki struktur yang berbeda dalam kondisi normal. Senyawa yang memiliki beberapa struktur kristal disebut dengan polimorf. Sementara itu, senyawa yang tidak memiliki bentuk kristal disebut material amorf (*amorphous*).

Bila diperhatikan dengan seksama, terlepas dari kontribusi latar, ada 3 karakter dasar pola difraksi yang dapat digunakan sebagai pegangan untuk menganalisis puncak difraksi, yaitu **tinggi**, **posisi** dan **lebar** dan **bentuk** (Gambar 6). Hubungan

ketiga karakter tersebut dengan parameter-parameter puncak difraksi ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5 Hubungan karakter puncak difraksi dan parameter-parameter fisisnya (Ramadani, 2015).

No.	Karakter	Parameter fisis
1	Posisi puncak	Sudut difraksi = $2\theta_B$
2	Tinggi puncak	Intensitas
3	Lebar dan bentuk puncak	<i>Full-width at half-maximum</i> (FWHM) dan kecuraman ('ekor')

Teknologi Pendukung Analisis Data Difraksi

Di era teknologi komputer dan Informatika seperti saat ini, riset dengan memanfaatkan difraksi, termasuk difraksi sinar-x, menjadi lebih optimal karena tersedianya alat-alat dan perangkat-perangkat lunak yang dapat digunakan untuk mengumpulkan dan mengolah data digital (dalam bentuk *files*). Buku ini menyajikan pemakaian beberapa perangkat lunak yang dapat memudahkan pembaca memahami dan metode analisis data difraksi yang banyak digunakan dalam riset-riset material, karena sangat membantu analisis fasa, termasuk identifikasi fasa, penentuan komposisi fasa, penentuan parameter kisi dan volum kisi, atau estimasi ukuran kristal.

Perangkat-perangkat lunak yang umum digunakan adalah

- *Diamond*, yang digunakan untuk menampilkan gambar kristal dan mensimulasikan data difraksi
- *Match!*, yaitu perangkat lunak untuk identifikasi fase
- *Rietica*, yaitu perangkat lunak untuk menentukan parameter kisi komposisi fasa
- *MAUD*, yaitu perangkat lunak untuk memperkirakan ukuran kristal dan regangan tak seragam

Dua perangkat terakhir menggunakan Metode Rietveld sebagai basisnya, yang teori singkatnya akan dibahas di bagian berikutnya.

Selain itu, ada beberapa sumber dari internet yang diperlukan atau dapat mendukung simulasi dan analisis data difraksi menggunakan perangkat-perangkat di atas. Sumber-sumber itu misalnya adalah

- www.crystallography.net, merupakan sumber mendapatkan data kristalografi terutama untuk material anorganik
- cryst.ehu.es yang merupakan laman yang sesuai untuk mempelajari kristalografi
- ccp14.ac.uk/mirror.htm, yang merupakan laman yang menyediakan tautan perangkat-perangkat lunak untuk analisis data difraksi.

Perangkat-perangkat lunak dan sumber-sumber informasi (terutama kristalografi) di atas, disertai data pengukuran dari laboratorium diperlukan bersama-sama untuk menganalisis data difraksi dari sebuah spesimen, sehingga karakteristik struktural dari spesimen itu dapat diungkapkan dan diinterpretasikan.

Berikut diuraikan sekilas pemakaian perangkat-perangkat di atas. Uraian rinci tentang pemakaiannya disajikan di Lampiran A hingga D.

1) Pemakaian *Diamond*

Diamond adalah perangkat lunak yang digunakan untuk menampilkan gambar struktur kristal dan dapat digunakan untuk menampilkan pola difraksi terhitung (simulasi kristalografi). Pembaca dapat memanipulasi gambar struktur dalam berbagai tampilan. Tampilan depan *Diamond* ditunjukkan Gambar 7. Membuka *file* data kristalografi (misal dalam ekstensi *.cif dari crystallography.net) akan menampilkan gambar struktur kristal yang dipilih dan puncak-puncak difraksi terhitungnya (Gambar 8). Data kristalografi yang penting untuk simulasi kristalografi (dan untuk analisis Rietveld) adalah:

- Rumus kimia
- Struktur dan grup ruang (*space-group*)
- Parameter kisi dan parameter termal
- Posisi-posisi atom-atom

Fungsi-fungsi lain dari *Diamond* dapat dibaca pada Lampiran A.



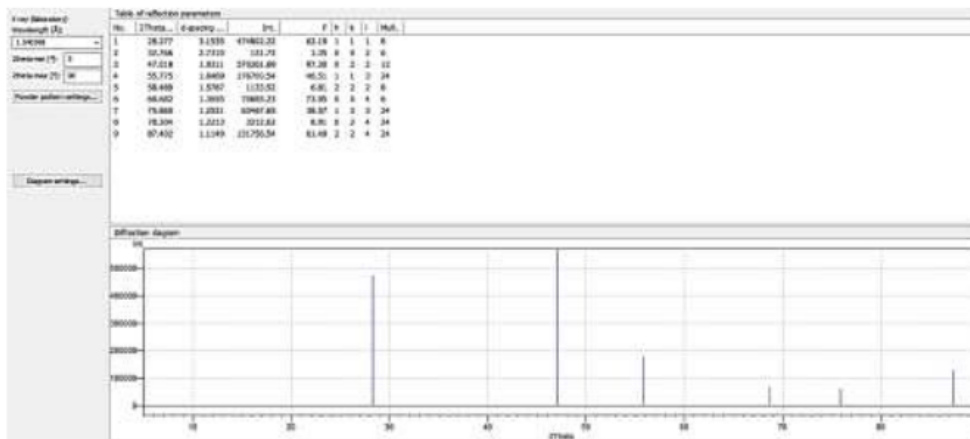
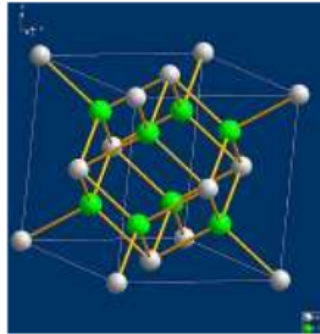
Gambar 7 Tampilan awal perangkat Diamond setelah dibuka

2) Pemakaian Match!

Match! adalah sebuah perangkat lunak analisis data difraksi yang fungsi utamanya adalah identifikasi fasa atau menentukan fasa apa saja yang ada di dalam material uji. Input (masukan) untuk analisis berupa data pengukuran. Pola difraksinya dinamakan pola difraksi terukur (*measured pattern*). Basis utama analisis identifikasi fasa adalah pencocokan posisi dan intensitas puncak difraksi terukur dengan basis data. Oleh sebab itu, untuk dapat berfungsi dengan baik, analisis identifikasi harus disertai dengan basis data yang baik. Contoh basis data fasa yang digunakan untuk identifikasi fasa adalah COD (*Crystallography Open Database*) dan *Powder Diffraction Files* (PDF) produk dari ICDD (*International Committee of Diffraction Data*).

Proses identifikasi fasa terdiri atas:

- 1) Pencarian puncak-puncak difraksi pada pola terukur
- 2) Pencocokan puncak-puncak tersebut dengan basis data

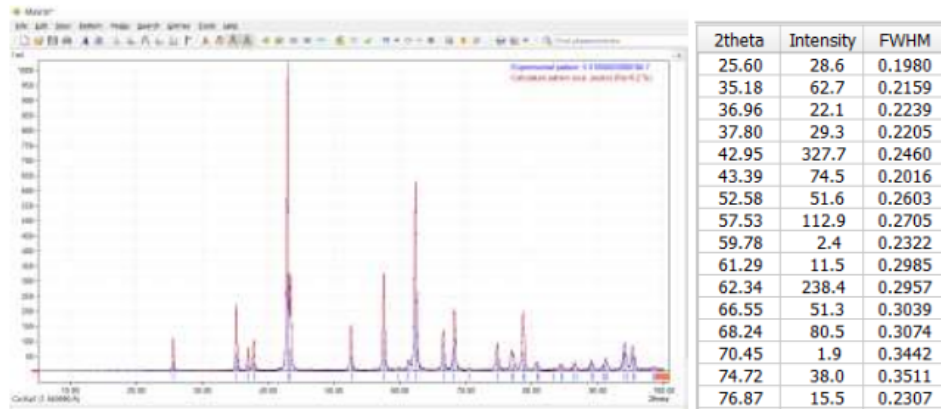


Gambar 8 Struktur kristal CaF_2 dan puncak-puncak difraksi terhitungnya dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$.

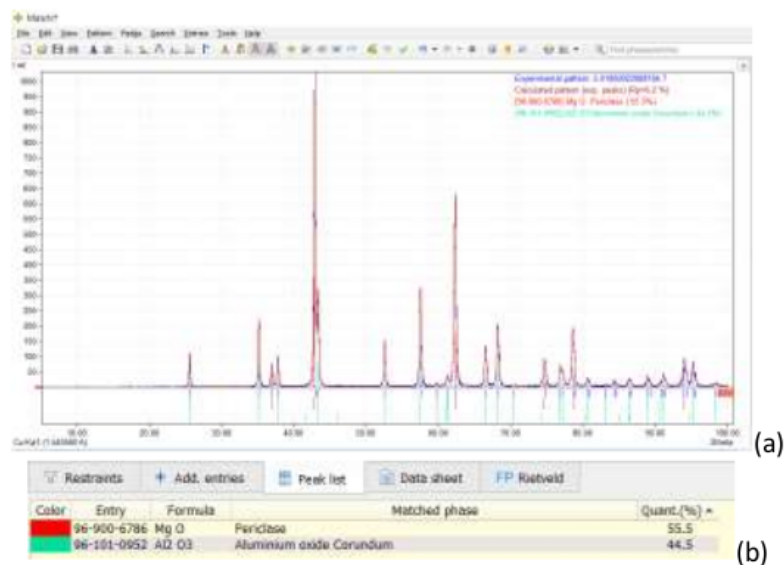
Oleh sebab itu, identifikasi fasa sering disebut juga dengan *search-match*.

Tampilan *Match!* setelah langkah pencarian puncak-puncak difraksi (*peak search*) ditunjukkan Gambar 9, sedangkan ilustrasi identifikasi fasa atau *search match* dengan perangkat *Match!* ditunjukkan Gambar 10. Data difraksi pada kedua gambar itu dikumpulkan dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$ pada rentang sudut antara $5\text{-}100^\circ 2\theta$. Gambar 9 menunjukkan pola difraksi sinar-x terukur yang disertai hasil *peak search* (lihat tabel) yang berupa posisi, tinggi dan lebar puncak-puncak. Langkah pencocokan hasil pencarian ini dengan basis data memberikan hasil seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10. Perlu dicatat bahwa langkah-langkah *peak search* dan *match* ini menjadi sangat mudah dan praktis dengan adanya teknologi komputer yang berkembang sangat pesat dalam dua dekade ini. *Match!* hanya salah satu perangkat lunak yang berfungsi untuk *search-match* atau identifikasi fasa dan tidak

merupakan sertaan instrumen tertentu. Tiap difraktometer sinar-x versi terbaru sudah disertai dengan perangkat lunak sendiri.



Gambar 9 Pola difraksi terukur (biru), posisi-posisi puncak (garis-garis vertikal, kecil dan berwarna biru), profil puncak difraksi (merah) yang disimulasikan oleh *Match!* (kiri) dan daftar karakteristik puncak pola difraksi yang meliputi posisi (2θ), tinggi

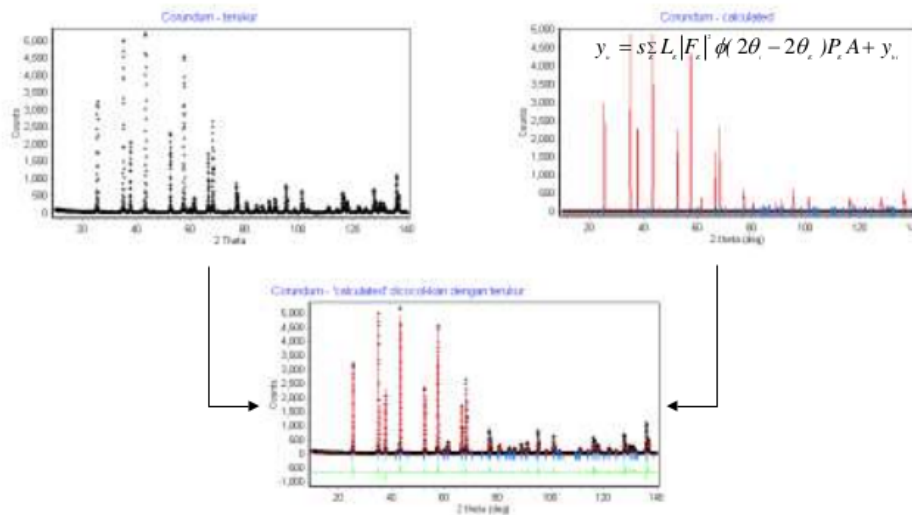


Gambar 10 Tampilan hasil identifikasi fasa atau search-match dengan *Match!* (a) hasil pencocokan hasil peak search dengan basis data (b) search match menghasilkan fasa periklas dan korundum. Hasil semi-kuantitatif juga ditunjukkan oleh *Match!* pada kolom Quant.(%)

3) Analisis Rietveld

Analisis Rietveld adalah sebuah metode pencocokan tak-linier kurva pola difraksi terhitung (model) dengan pola difraksi terukur yang didasarkan pada data struktur kristal dengan menggunakan metode kuadrat terkecil (*least-squares*). Penamaannya bisa bermacam-macam, misalnya Metode Rietveld, Analisis Rietveld atau Penghalusan Rietveld. Penamaan 'Rietveld' tidak lain dinisbatkan pada pembuat metode ini, seorang berkebangsaan Belanda, yang bernama Hugo Rietveld. Pada mulanya, metode ini digunakan untuk memecahkan struktur kristal dengan data difraksi serbuk neutron (*neutron powder diffraction data*). Dalam perkembangannya, metode Rietveld dapat diaplikasikan pada data difraksi sinar-x. Perkembangan selanjutnya menunjukkan bahwa metode ini dapat digunakan sebagai alat bantu karakterisasi material kristalin guna mengekstraksi berbagai informasi kimiawi maupun struktur-mikro. Berbagai pendekatan untuk analisis kematerialan pun turut berkembang seiring dengan kemajuan tentang pemahaman mengenai metode ini. Sebagai contoh, analisis komposisi fasa menggunakan metode standar dalam dan metode standar luar [misalnya dengan penentuan koefisien absorpsi menggunakan efek Compton]. Sedangkan informasi struktur mikro ukuran kristal dan regangan tak-seragam diperoleh dari pelebaran puncak difraksi yang diindikasikan oleh parameter-parameter dalam fungsi profil yang digunakan dalam analisis Rietveld. Analisis Rietveld juga dapat digunakan secara khusus untuk menentukan parameter kisi secara akurat.

Di dalam analisis Rietveld pola difraksi terhitung (model) dicocokkan dengan pola difraksi terukur (Gambar 11). Parameter-parameter yang digunakan dalam penyusunan pola terhitung disimpan di dalam sebuah file. Pola difraksi terukur disimpan dalam sebuah file yang lain. Pencocokan dilakukan dengan mengubah parameter-parameter dalam model pola difraksi terhitung yang dinyatakan dalam ekspresi intensitas difraksi (Persamaan (2)).



Gambar 11 Pada Metode Rietveld, pola difraksi terhitung (yang disusun berdasarkan data kristalografi) dicocokkan secara tak-linier dengan pola difraksi terukur menggunakan metode kuadrat terkecil. Contoh di atas adalah pencocokan pola difraksi dengan Rietica.

Secara umum, urutan analisis Rietveld dapat dilakukan sebagai berikut. Langkah pertama yang harus dilakukan adalah identifikasi fasa, yaitu mengetahui fasa-fasa yang terkandung dalam material lebih dulu. Setelah identifikasi selesai, berikutnya adalah memilih format data data terukur disesuaikan dengan perangkat data yang akan digunakan (format *.cpi lebih dianjurkan). Lalu membuat model dari data kristalografi untuk pembangkitan pola-pola terhitung semua fasa yang ada di dalam material uji sesuai hasil identifikasi fasa. Data kirstalografi dapat diambil dari *data base* ICSD atau laman COD (format *.cif). Yang terakhir adalah melakukan *refinement* ('penghalusan') yang bertujuan untuk mendapatkan kecocokan antara pola difraksi terhitung dengan pola difraksi terukur. 'Penghalusan' yang dimaksud adalah mencari selisih terkecil (*least squares*) antara kedua pola. Dengan kata lain, Rietveld *refinement* adalah meminimalkan selisih $S = \sum (y_i - y_c)^2$.

Hasil dari *refinement* dapat diterima bila telah memenuhi nilai-nilai dari indeks reabilitas (*R*) yang terdiri dari *Figures-of-Merit (FoM)*, yaitu *R-profile* (R_p), *R-weighted profile* (R_{wp}), *R-expected* (R_{exp}) kurang dari 20%, dan *Goodness of Fit (GoF)* kurang dari 4%. Biasanya, fungsi puncak yang digunakan dalam analisis ini adalah *pseudo-Voigt* dan parameter-parameter yang *direfine* (diubah agar *S* minimum)

adalah *background* (B_0 , B_1 , B_2 , dan seterusnya), *sampel displacement*, *lattice parameter*, *phase scale*, *overall thermal*, *U parameter*, *parameter Lorentzian* (Γ_0), dan *preferred orientation*.

Kecocokan antara pola terhitung dan pola terukur diperoleh karena parameter-parameter di dalam model pembangkit pola terhitung telah diubah sedemikian rupa sehingga selisih keduanya minimum. Dengan demikian, parameter-parameter dalam model itu menggambarkan karakteristik fasa-fasa yang sebenarnya. Oleh sebab itu, nilai-nilai parameter pada ‘penghalusan’ terakhir dapat diekstrak dan diinterpretasikan sebagai representasi material tersebut. Misalnya, nilai parameter kisi dari hasil analisis terakhir menggambarkan parameter kisi fasa pada sampel uji.

Contoh lain adalah beberapa parameter luaran hasil *refinement* Rietveld dapat dimanfaatkan untuk menghitung komposisi masing-masing fasa dari sampel yang diuji. Metode yang digunakan untuk menganalisis komposisi fasa adalah metode ‘ZMV’ relatif dengan persamaan

$$W_i = \frac{s_i(ZMV)_i}{\sum_{k=1}^n s_k(ZMV)_k} \quad (2)$$

dengan W_i , fraksi berat relatif fasa i (%), s faktor skala Rietveld, Z adalah rumus kimia dalam sel satuan, M adalah berat fasa dan V adalah volum sel satuan.

Rietica bukan satu-satunya perangkat lunak analisis Rietveld. Perangkat-perangkat lain misalnya adalah GSAS, Rietan, FullProf, BGMN, dan MAUD. Prinsip kerja perangkat-perangkat tersebut sama, namun berbeda dalam hal pemodelan puncak atau metode perhitungan S . Perbedaan pemodelan menjadikan perangkat-perangkat tersebut memiliki keunggulan satu terhadap lain dalam analisis kefasaan dengan metode difraksi.

2.3.4 Scanning Electron Microscope (SEM) & Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

Mikroskop elektron menyajikan citra mikroskopis dari sebuah material dengan perbesaran yang bisa jauh lebih besar dan resolusi yang lebih baik dibandingkan dengan mikroskop optik karena panjang gelombang elektron dapat diatur jauh lebih kecil dibandingkan dengan panjang gelombang cahaya. Panjang gelombang elektron bisa mencapai 10.000 lebih kecil dibandingkan panjang gelombang cahaya. Dengan demikian, perbesaran pada mikroskop elektron dapat mencapai ratusan ribu hingga

jutaan kali sementara mikroskop putih hanya bisa mencapai ribuan kali. Resolusi mikroskop bisa mencapai 0,1 nm jika efek aberasinya dapat diminimalkan. Resolusi yang sangat kecil itu dapat dimanfaatkan untuk mengungkap keadaan mikrostruktur dalam order yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan mikroskop optik.

Ada dua tipe utama mikroskop elektron yaitu mikroskop elektron pemayaran atau scanning electron microscope dan mikroskop elektron transmisi atau transmission electron microscope.

Secara umum, pada sebuah mikroskop elektron, sebuah pembangkit elektron menghasilkan berkas elektron energi tinggi untuk ditembakkan atau diiluminasikan pada sebuah material putih. Berkas elektron tersebut diemisikan oleh sebuah katoda yang berupa padatan dipercepat menggunakan tegangan Tinggi sehingga memiliki energi $E = eV$. Dengan menggunakan prinsip de broglie, energi elektron dapat dikonversi menjadi panjang gelombang elektron yang kemudian menentukan resolusi dari mikroskop elektron tersebut. Misalnya, tegangan pemercepat 40 kilo volt akan menghasilkan panjang gelombang elektron sebesar 0,00601 nanometer dan dapat menghasilkan resolusi sebesar 0,56 nanometer. Menaikkan tegangan pemercepat menjadi 10 kilo volt akan menghasilkan panjang gelombang elektron sebesar 0,00370 nm dan resolusi sebesar 0,35 nm.

Berbeda dengan mikroskop optik yang tidak memerlukan sistem vakum karena cahaya relatif bebas menjalar di udara biasa, mikroskop elektron memerlukan ruang vakum karena berkas elektron mendapatkan banyak pembelokan dan pelemahan ketika ditembakkan media udara. Perlu diingat bahwa udara terdiri atas molekul-molekul gas terutama nitrogen dan oksigen yang ukurannya jauh lebih besar daripada elektron. Elektron yang dilepaskan dari sebuah anoda dipercepat dengan menggunakan tegangan tinggi di dalam ruang vakum dan dapat diarahkan ke area tertentu dengan menggunakan medan magnet. Seperti halnya pada mikroskop optik, untuk mendapatkan gambar yang baik elektron harus difokuskan atau diarahkan pada daerah tertentu. Medan magnet digunakan untuk memfokuskan dan mengarahkan berkas elektron tersebut. Karena berkas elektron berukuran sangat kecil, untuk mendapatkan informasi dari luasan yang besar elektron harus digerakkan secara terus menerus untuk memayar atau memindai (*scanning*) semua daerah yang ingin dicitrakan.

Berkas elektron bertenaga tinggi yang ditembakkan akan mengenai sampel menghasilkan sinyal interaksi antara elektron-elektron dengan material. Elektron energi tinggi itu misalnya dapat menembus material hingga level atomik dan menyebabkan elektron pada kulit terluar terlempar dari orbitnya sehingga atom tersebut menjadi tidak stabil karena memiliki kekosongan elektron pada salah satu kulitnya. Ketidakstabilan itu akan diikuti dengan penstabilan melalui perpindahan elektron dari kulit lain ke kulit yang memiliki kosongan elektron tersebut sambil memancarkan gelombang elektromagnetik yang energinya adalah selisih antara kulit perpindahan elektron tersebut. Gelombang elektromagnetik ini dinamakan sinar-x karakteristik. Sinar-x karakteristik ini merupakan ciri sebuah atom. Oleh sebab itu, instrumen mikroskop elektron biasanya disertai juga dengan spektroskopi unsur (biasanya mengikuti dispersi energi, EDX atau EDAX), seperti halnya yang dilakukan pada instrumen XRF. Sementara itu, elektron juga dapat berinteraksi layaknya sebuah partikel yang mengalami pemantulan ketika menumbuk partikel atau benda lain. Elektron terpantul inilah yang kemudian bisa dimanfaatkan untuk menggambarkan citra sebuah material melalui mikroskop elektron.

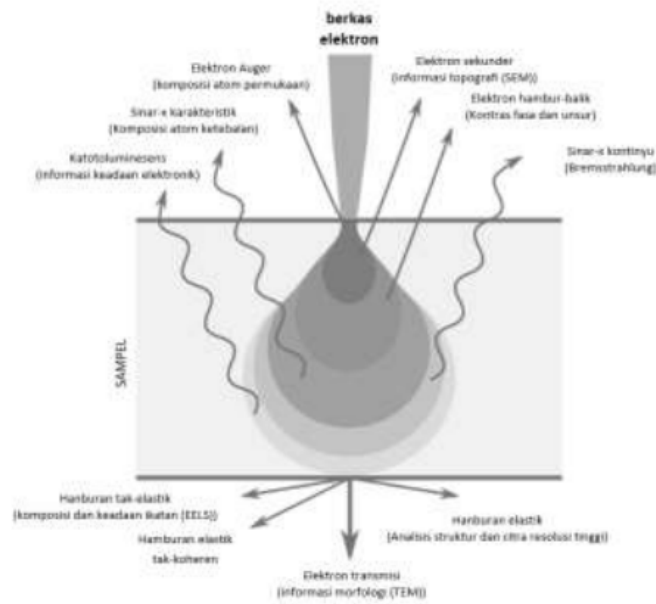
Secara umum elektron yang ditembakkan dapat berinteraksi dengan material dengan daerah interaksi dan produk interaksi seperti pada Gambar 12. Daerah interaksi antara elektron dan material disebut volum interaksi. Besar kecilnya volume interaksi tergantung terutama pada tegangan pemercepat elektron dan tipe material. Untuk tujuan mikroskopi, elektron sekunder dan elektron hambur-balik atau *backscattered electrons* dapat digunakan untuk membuat citra topologi dan kontras unsur dari material uji. Oleh karenanya, pada mikrografi elektron dikenal dua buah moda, yaitu elektron sekunder (*secondary electron mode*) yang digunakan untuk mencitrakan topografi permukaan material dan elektron hambur-balik (*back-scattered electron mode*) yang dimanfaatkan untuk mencitrakan kontras unsur pada sebuah permukaan material sehingga dapat dibedakan mana daerah yang memiliki bilangan atom (Z) tinggi dan mana yang rendah. Elektron-elektron sekunder atau hambur-balik dideteksi dengan teknik deteksi yang sesuai dan sinyalnya dikumpulkan dan dioleh menggunakan komputer, serta citranya dapat diamati langsung di sebuah layar. Citra mikrografi elektron dapat dianalisis sesuai keperluan.

Beberapa hal teknis yang harus diperhatikan dalam preparasi sampel untuk pengamatan dengan SEM adalah:

- permukaan material harus konduktif agar ketika tembakan berkas elektron dilakukan secara masif tidak ada elektron yang berkumpul terlalu banyak di atas permukaan sampel sehingga menghasilkan awan elektron yang berakibat pada pengaburan citra permukaan yang diamati. Lapisan konduktif yang biasa digunakan adalah paduan emas-palladium.
- pengambilan citra batas butir keramik padat memerlukan pemolesan dan etsa agar supaya batas butir benar-benar tampak jelas dengan permukaan yang rata. Citra topografi permukaan sebuah sampel padat dapat saja diambil tanpa dilakukan pemolesan terlebih dahulu tetapi dengan pemotongan atau fracturing hanya saja batas butir yang ditampilkan dampak lebih kompleks karena adanya relief atau permukaan-permukaan yang menonjol
- pengambilan citra serbuk sering tidak memerlukan preparasi yang rumit melainkan cukup dengan menaburkan sedikit serbuk di atas tempat preparasi

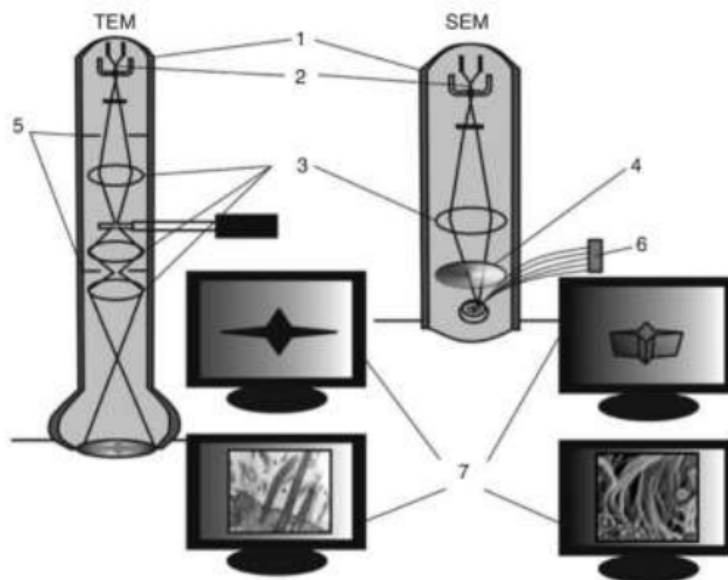
Selain untuk pencitraan mikrostruktur (*microstructure imaging*), fasilitas SEM yang disertai EDX dapat digunakan pemetaan unsur (*elemental mapping*) sehingga homogenitas sebaran unsur atau senyawa dapat dikaji menggunakan pendekatan ini.

Skema susunan instrumentasi SEM ditunjukkan pada Gambar 13.



Gambar 12 Volum interaksi elektron energi tinggi dan material beserta radiasi yang dihasilkannya.

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_Interaction_with_Matter.svg).



Gambar 13 Skema instrumentasi mikroskop elektron scanning (SEM) dan transmission (TEM). (1) kolom optik, (2) filamen electron gun, (3) lensa magnetik, (4) koil-koil magnetik, (5) apertur, (6) detektor, (7) sistem pencitraan (Hayran 2013).

2.3.5 Transmission Electron Microscope (TEM)

Berbeda dengan SEM yang memanfaatkan elektron sekunder dan elektron gambar balik, mikroskop transmisi elektron atau TEM memanfaatkan elektron transmisi untuk menampilkan citra sampel uji. Untuk bisa mendapatkan elektron transmisi, sampel harus sangat tipis atau jika berwujud serbuk jumlahnya sangat sedikit. Oleh sebab itu preparasi sampel untuk pengamatan menggunakan TEM relatif lebih sulit dibandingkan dengan preparasi sampel untuk pengamatan menggunakan mikroskop optik maupun SEM. Untuk material padat misalnya penipisan sampel tidak mudah dilakukan hanya dengan memoles hingga tipis menurut pengamatan dengan mata biasa. Penipisan pada sampel padat seperti keramik biasanya dilakukan dengan menggunakan instrumen lain yaitu FIB (*focused ion beam*).

Beberapa perbedaan SEM dan TEM ditunjukkan pada

Tabel 6. Tegangan pembangkit elektron pada TEM jauh lebih besar dibandingkan pada SEM. Dengan demikian perbesaran dan resolusi TEM juga lebih tinggi dan detail daripada SEM. Namun, TEM menghasilkan citra proyeksi sehingga tidak dapat menyajikan informasi 3-dimensi seperti, misalnya, relief permukaan sampel. Dengan kata lain, *field of view* TEM lebih terbatas dibandingkan dengan SEM. Dapat disimpulkan bahwa tujuan pemakaian TEM dan SEM bisa berbeda dan saling melengkapi. Sebagai tambahan, di era teknologi komputer yang semakin maju seperti saat ini, citra-citra mikroskop elektron dapat dibuat berwarna, tetapi citra aslinya tetap tidak berwarna. Menyajikan citra mikroskop elektron berwarna akan membantu pembaca menginterpretasikan tampilan dan juga menjadikan citra lebih menarik.

Tabel 6 Perbandingan antara SEM dan TEM

Aspek	SEM	TEM
Elektron terpakai	Elektron terhambur	Elektron transmisi
Tegangan	~1 – 30 kV	~60 – 300 kV
Ketebalan	Sembarang	<150 nm
Informasi	Citra permukaan 3D	Citra struktur dalam, proyeksi 2D
Perbesaran maks.	Mencapai ~1 – 2 juta kali	Lebih dari 50 milyar kali
FOV maks.	Besar	Terbatas
Resolusi optimum	~0.5 nm	< 50 pm
Pembentukan citra	Elektron-elektron ditangkap, dihitung oleh detektor, citra di layar	Pencitraan langsung pada layar fluorescence atau di layar PC dengan kamera CCD
Operasional	Preparasi relatif mudah	Preparasi rumit, pelaku harus terlatih

FOV: *field of view*

2.4 Karakterisasi sifat material fungsional

2.4.1 Penyusutan, densitas dan porositas

Salah satu sifat penting keramik adalah densitas. Keramik dapat berupa serbuk atau padatan (keramik padat, *densed ceramics*). Untuk mendapat keramik padat, serbuk keramik dicetak menjadi calon keramik (*green bodies*) lalu dipanaskan pada temperatur tinggi, melalui tahap sinter, untuk mendapatkan mengeliminasi porositas dan meningkatkan densitas. Densitas sebuah keramik sebelum dan sesudah sinter berbeda, terutama disebabkan oleh penurunan dimensi. Oleh sebab itu, penyusutan sampel adalah salah satu karakterisasi efektivitas densifikasi. Penyusutan sebuah material uji biasa dilakukan melalui pengukuran diameter menggunakan mikrometer skrup dengan ketelitian 0.01 mm. Selanjutnya, pengukuran porositas dilakukan untuk mengetahui bagian porus pada material uji. Pengujian porositas mengacu metode Archimedes, misalnya, berdasarkan Australian Standard AS 1774,5 (*Australian Standard 1774*, n.d.). Sampel diletakkan di dalam wadah berisi akuades, lalu dipanaskan hingga akuades mendidih, kemudian dibiarkan mendingin sampai temperatur kamar. Agitasi termal diharapkan menyebabkan akuades mengisi pori-pori. Setelah itu, sampel ditimbang di dalam akuades untuk mendapatkan massa basah, dibersihkan permukaannya

hingga tidak ada air yang tersisa dan ditimbang untuk mendapatkan massa saturasi. Selanjutnya, sampel dipanaskan pada suhu 150°C selama 1 jam untuk menghilangkan seluruh kandungan air dan ditimbang untuk mendapatkan massa kering sampel. Perhitungan porositas dan densitas mengikuti persamaan-persamaan

$$P_a = \frac{m_s - m_D}{m_s - m_i} \times 100 \quad (3)$$

$$D_{as} = \frac{m_D}{m_D - m_i} \times D_i \quad (4)$$

dengan m_d adalah massa kering sampel, m_s adalah massa saturasi setelah perebusan di akuades, m_i adalah massa sampel tercelup di aquades dan D_i merupakan densitas cairan pada suhu selama pengujian dengan $D_i = 997 \text{ kgm}^{-3}$.

2.4.2 Kekerasan dan ketangguhan

Kekerasan merupakan ukuran ketahanan material terhadap deformasi. Nilai kekerasan berkaitan dengan kekuatan luluh material selama indentasi (penjejakan). Uji kekerasan yang lazim dilakukan adalah dengan metode *Vickers*. Salah satu instrumennya adalah *Digital Microhardness Tester* Tipe fM-7 merk *Mitutoyo* di LPPM ITS Surabaya. Penjejak (*indentor*) yang digunakan berupa intan yang ujungnya berbentuk piramida. Nilai kekerasan hasil pengujian ini disebut HV atau VHN (*Vickers Hardness Number*), yang diartikan sebagai besarnya beban yang diberikan dibagi luas penampang lekukan yang terjadi, dan dapat dinyatakan dalam

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (5)$$

dengan HV adalah kekerasan *Vickers*, P menyatakan besarnya beban yang diberikan (newton), d menyatakan rata-rata panjang diagonal jejak indentor (mm).

Sementara itu, ketangguhan (*fracture toughness*) dapat ditentukan dari pengukuran kekerasan Vickers jika panjang retak dapat ditentukan (retak teramati). Formulasi perhitungannya adalah

$$K_{ic} = 0,016 \frac{F}{c^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\left(\frac{E}{H}\right)} \quad (6)$$

dengan F adalah beban yang diberikan (newton), c adalah panjang retak (meter), E adalah modulus Young dan H adalah kekerasan (keduanya dalam GPa).

2.4.3 Konduktivitas listrik

Cara termudah menentukan konduktivitas listrik (atau inversi dari resistivitas) adalah dengan metode *two point probe*. Sampel uji berupa batang yang memiliki luas permukaan (A) dan panjang (l) tertentu. Pada kedua penampang material uji, dua buah *probe* dipasang untuk mengukur (penurunan) tegangan (V). Arus (i) yang mengalir juga diukur. Dari pengukuran-pengukuran tersebut didapatkan resistivitas

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (7)$$

Konduktivitas dapat dihitung dengan

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (8)$$

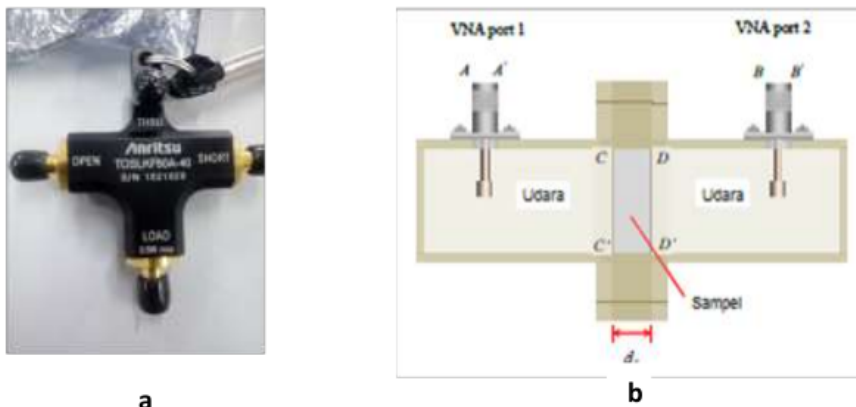
2.4.4 Dielektrisitas

Pengukuran sifat-sifat dielektrik keramik dapat dilakukan dengan menggunakan Vector Network Analyzer (VNA) Advantest R3770 VNA dengan jangkauan daerah frekuensi dari 300 kHz sampai 20 GHz (Agilent, 2006) yang disambungkan dengan pandu gelombang rectangular wave guide type A-INFOMW WG P/N 90WCAN dan dioperasikan dengan panjang gelombang transverse electric mode 10 (TE10) pada rentang frekuensi X-band (8-12 GHz).

VNA Advantest R3770 adalah piranti pengukuran dengan daerah operasi pada frekuensi 300 kHz sampai dengan 20 GHz yang sangat sensitif, tidak merusak sampel uji dan sesuai untuk material porus. Oleh karena itu, diperlukan kalibrasi instrumen sebelum digunakan pengukuran agar didapatkan hasil yang akurat.

Langkah kalibrasi cukup sederhana, yaitu dengan menggunakan kit kalibrasi TOSLK50A-40 (Anritsu, Gambar 14) dan ketelitiannya telah diuji. Akurasi pengukuran terjamin meskipun sampel dengan ketebalan d_S ditempatkan pada sembarang posisi dalam *waveguide*.

Konstanta dielektrik ϵ'_r dan *loss factor* ϵ''_r dihitung berdasarkan perbedaan pergeseran fasa untuk S_{21} yang diukur antara udara dan sampel dengan sebuah formulasi eksplisit. Dengan asumsi bahwa sampel uji memiliki karakter homogen, isotropik, dan non-magnetik ($\mu_r=1$), maka solusi menjadi sederhana karena tidak memerlukan matriks orde tinggi. Parameter yang terukur dan terlibat dalam perhitungan ϵ'_r dan ϵ''_r adalah $|S_{11}|$, $|S_{21}|$ dan ϕ_{21} yang berturut-turut bermakna koefisien refleksi, koefisien transmisi dan perbedaan *phase-shift* untuk S_{21} . Kesalahan-kesalahan dalam pengukuran, seperti adanya celah udara yang ada antara sampel dan dinding logam *waveguide* atau kerataan permukaan sampel, sudah diantisipasi dengan preparasi sampel dan kalibrasi instrumen.



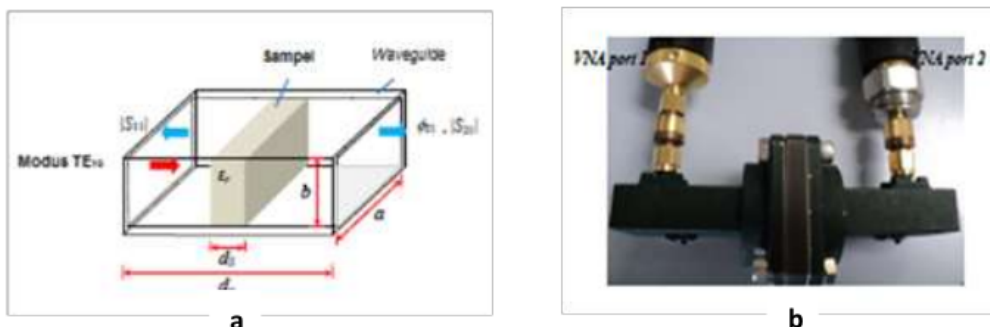
Gambar 14 a) Kit kalibrasi tipe K(f) fasa DC sampai 40 GHz, 50 dB (b) Posisi sampel dalam rectangular *waveguide* (Nurbaiti, 2018).

Secara teknis, perlu ada penghilangan ambiguitas *phase-shift*, sebagai dampak dari daerah operasional frekuensi yang jangkauannya relatif lebar (8-12 GHz). Frekuensi ambigu tidak bisa dihindari, karena instrumen memiliki fasa transmisi antara -180° sampai $+180^\circ$ dan diperlukan *sweeping* untuk mengembalikan pada keadaan riil jaringan frekuensi operasi. Oleh sebab itu, daerah frekuensi ambigu harus diantisipasi agar tidak didapatkan nilai konstanta dielektrik terukur yang tiba-tiba

meningkat tajam, bahkan hingga ribuan kali. Ada dua langkah antisipasi yang dapat dilakukan, yaitu (1) mengubah derajat satuan menjadi unit radian untuk fasa terukur, (2) pengulangan fasa dalam rentang-rentang frekuensi unik yang disebut daerah ambigu (Nurbaiti, 2018).

Pemasangan instrumen diilustrasikan seperti Gambar 15, yang menunjukkan skema pengukuran koefisien transmisi dan koefisien refleksi dari pelat dielektrik dengan *rectangular waveguide*. Instrumentasi juga didukung pengukuran kalibrasi pandu gelombang menggunakan metode dua *port through-reflect-line* (TRL) untuk membawa bidang referensi ke permukaan sampel secara akurat. Perhitungan konstanta dielektrik ϵ_r' dan *loss factor* ϵ_r'' sebagai fungsi frekuensi menggunakan formulasi Persamaan-persamaan 9 dan 10, yang sudah dimodifikasi untuk jangkauan frekuensi *X-band*, dengan $f_{center} = 10$ GHz. Tebal sampel disesuaikan spesifikasi *DC Resistance* dari tipe VNA dan *waveguide* yang digunakan, seperti yang dipersyaratkan. Setelah dipreparasi, sampel disimpan dalam sampel *holder* akrilik supaya aman dan dapat diukur berulang-ulang.

$$\epsilon_r' = \frac{A}{k_0^2} \left\{ \left(\sqrt{k_0^2 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} + \frac{\phi_{21}^{Udara} - \phi_{21}^{Sampel}}{d_s} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \alpha_s^2 \right\} \quad (9)$$



Gambar 15 Skema pengukuran dengan *rectangular waveguide* a) dengan tampilan cross-sectional dan b) pengukuran sebenarnya. Ket.: *do* adalah panjang *waveguide*, $a = 0,02286$ m dan $b = 0,01016$ m (Nurbaiti, 2018).

$$\epsilon_r'' = \frac{2A\alpha_s}{k_0^2} \left\{ \left(\sqrt{k_0^2 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} + \frac{\phi_{21}^{Udara} - \phi_{21}^{Sampel}}{d_s} \right) \right\} \quad (10)$$

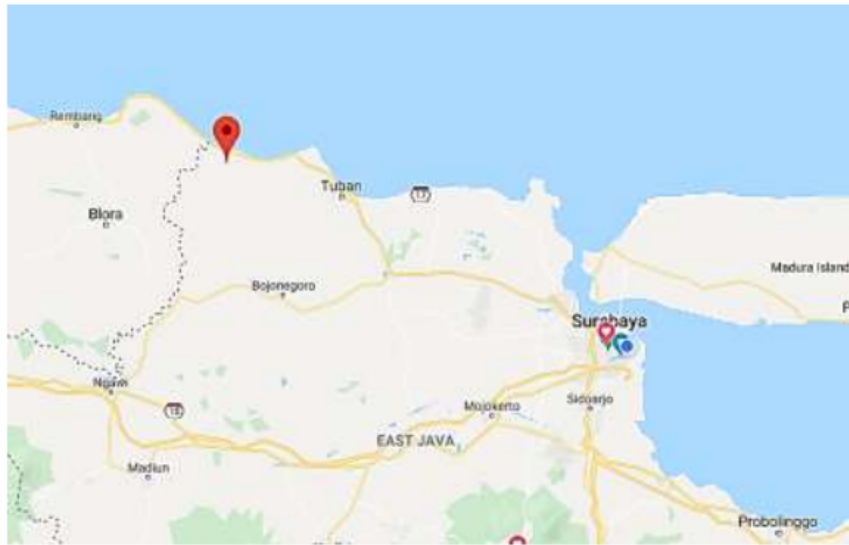
dengan $A = \left(\frac{f}{f_{center}}\right)^\beta$.

BAB 3 PEMURNIAN MINERAL ALAM

3.1 Silika

3.1.1 Pasir silika Bancar

Pasir silika (jenis pertama) diambil di daerah Bancar dan Sowan, Kabupaten Tuban, Jawa Timur (Gambar 16). Sampel pasir tersebut diambil dari 3 lokasi berbeda untuk tiap lokasi, dengan penamaan untuk pasir Bancar adalah PB-01, PB-02 dan PB-03, sedangkan pada pasir Sowan digunakan nama PS-01, PS-02, dan PS-03.



Gambar 16 Lokasi pengambilan sampel pasir silika di Kabupaten Tuban, Jawa Timur.

Pasir tersebut kemudian dicuci dengan menggunakan *aquades* untuk menghilangkan pengotor yang terlihat secara kasat mata sehingga pasir alam tersebut tidak terkontaminasi oleh unsur-unsur atau material yang tidak diinginkan. Selanjutnya, pasir digiling basah dengan kecepatan 150 rpm selama 1 jam menggunakan bola zirkonia dengan media alkohol. Setelah itu, pasir dikeringkan pada temperatur 80°C selama 15 menit dan kemudian diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Dari sini terbentuk sampel-sampel pasir silika yang telah dibersihkan. Setelah itu, dilakukan pengujian *X-Ray Fluorescence* (XRF) untuk mengetahui unsur-unsur dominan yang di terdapat dalamnya.

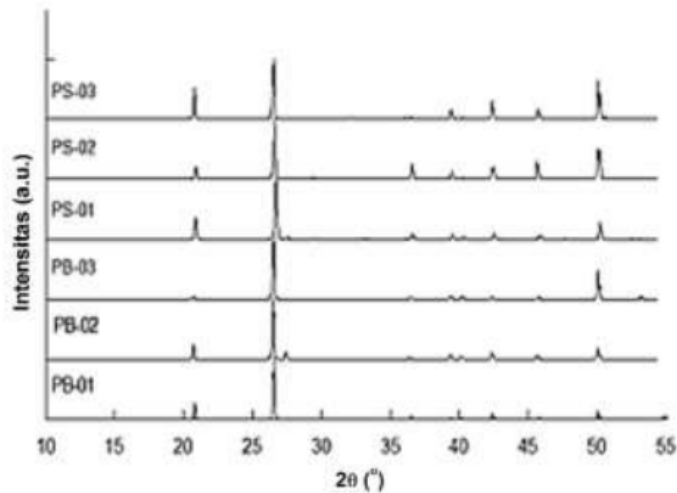
Hasil pengujian XRF sampel-sampel pasir ditunjukkan Tabel 7 menunjukkan bahwa unsur-unsur yang dominan pada pasir Bancar dan Sowan adalah silika (Si), kalsium (Ca), Besi (Fe), Titanium (Ti) dan Kalium (K). Adapun unsur yang paling dominan adalah Si dengan persentase berat antara 63,1-75,4%, sehingga disebut pasir silika, dan kemudian Ca dengan persentase berat 14,4-21,9%. Berdasarkan hasil pengujian XRF, didapatkan bahwa pasir Bancar dengan kode PB-01 memiliki persentase silikon tertinggi, yaitu 75,4%.

Tabel 7 Hasil Pengujian XRF Pasir Bancar dan Sowan (Widianto, 2013)

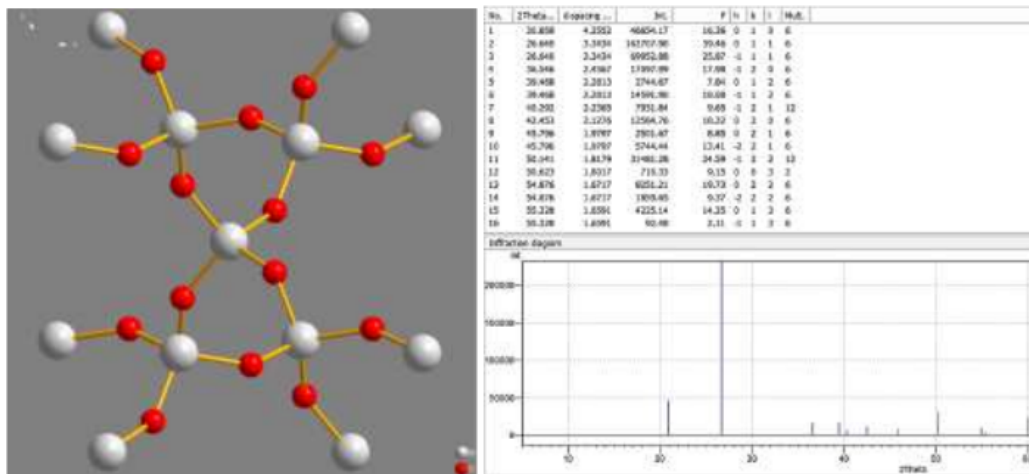
Sampel	Persentase Unsur (%)				
	Si	Ca	Fe	Ti	K
PB-01	75,4	17,9	3,9	1,7	0,8
PB-02	69,9	21,9	4,5	2,4	0,8
PB-03	74,0	18,2	3,7	2,5	1,3
PS-01	74,7	16,8	5,0	2,3	0,8
PS-02	71,7	14,4	7,1	5,6	0,6
PS-03	63,1	17,8	8,9	6,6	0,8

Untuk meyakinkan proses pemurnian, keenam jenis pasir kemudian diuji dengan menggunakan difraktometer sinar-x (XRD) untuk mengetahui fasa apa saja yang ada di dalamnya dan mendapatkan komposisi fasa yang terdapat pada masing-masing jenis pasir. Gambar 17 menunjukkan pola-pola difraksi dari keenam pasir tersebut.

Analisis kualitatif data difraksi menunjukkan puncak-puncak utama setiap sampel berada pada sudut $20,9$ dan $26,6^\circ$ yang merupakan puncak SiO_2 kuarsa (PDF# 83-0539). Struktur kristal dan pola difraksi terhitung dari kuarsa, guna meyakinkan dalam analisis, ditunjukkan oleh Gambar 18. Selain kuarsa, fasa lain yang teridentifikasi adalah CaCO_3 kalsit (PDF# 05-0586). Hasil identifikasi ini menunjukkan bahwa fasa kristal dominan yang terkandung di dalam pasir-pasir silika PB dan PS adalah kuarsa dan kalsit, sesuai dengan hasil pengukuran XRF (Tabel 7). Unsur-unsur lain seperti Fe, Ti, dan K tidak teramati sebagai bagian dari fasa kristal dalam jumlah yang dominan. Ada dua kemungkinan yang dapat terjadi, yaitu (a) jumlah fasa (senyawa) yang mengandung unsur-unsur hanya sedikit (*trace materials*) atau senyawa-senyawanya tidak memiliki struktur tertentu, atau biasa disebut amorf, sehingga tidak teramati melalui teknik difraksi.



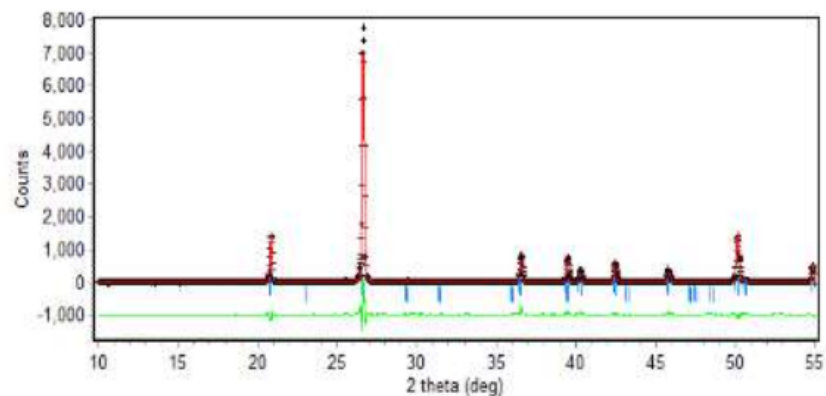
Gambar 17 Pola Difraksi Sinar-X (radiasi Cu-K α) dari Pasir Alam Bancar dan Sowan (Widiyanto, 2013).



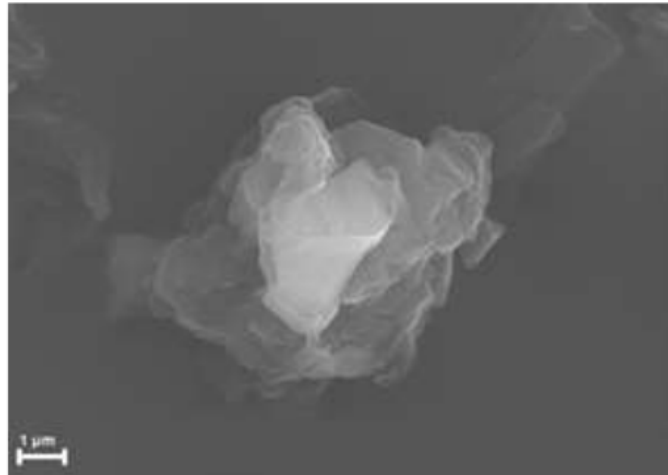
Gambar 18 Struktur dan pola difraksi terhitung (CuK α) dari SiO₂ kuarsa (Widiyanto, 2013).

Analisis kuantitatif data difraksi sinar-x dilakukan pada sampel PB-01 dengan data terhitung SiO₂ kuarsa dibangkitkan dari data kristalografi kode 9013321 dan fasa kalsit CaCO₃ dengan kode 9007286. Analisis dilakukan dengan menggunakan

perangkat lunak *Rietica* yang berbasis metode Rietveld. Plot luaran hasil analisis (Gambar 19) menunjukkan bahwa pencocokan telah berhasil dengan baik, terlihat dari selisih antara data terukur dan data terhitung (warna hijau) yang tidak terlalu fluktuatif. Selain itu keberhasilan pencocokan juga ditunjukkan oleh tiga parameter kecocokan, yaitu GoF, R_{wp} , dan R_p yang kurang dari 4, 20 Dan 20%. Keberhasilan pencocokan ini memberikan konsekuensi bahwa parameter parameter pencocokan dapat digunakan untuk analisis selanjutnya, di antaranya adalah M dan V yang dapat digunakan untuk menentukan fraksi berat relatif. Hasilnya adalah bahwa fraksi berat kuarsa pada sampel pasir silika PB-01 mencapai 97,2% dan kalsit adalah 2,8%. Hasil ini menunjukkan bahwa proses pemurnian yang digunakan dapat menghasilkan **sampel pasir silika** dengan kemurnian tinggi. Sebagai tambahan, citra SEM pasir silika PB-01 ditunjukkan Gambar 20.



Gambar 19 Plot pola difraksi terhitung dan terukur pasir silikan yang telah dimurnikan setelah analisis Rietveld dengan *Rietica* (Hidayat, 2013).



Gambar 20 Mikografi SEM sampel pasir silika PB-01 sesudah pemurnian (Widianto, 2013).

3.1.2 Pasir silika Tanah Laut

Pasir silika kedua yang dikaji diambil dari daerah Kabupaten Tanah Laut (Gambar 21). Pemurnian silika diawali dengan identifikasi kandungan pasir alam yang diambil dari beberapa daerah di Kalimantan Selatan, yaitu Tanah Laut (TL), Tambang Ulang (TU), Sungai Riam (SR), dan Sungai Asem-asem (SA) dengan XRD. Gambar 22 menunjukkan pola-pola difraksi keempat pasir tersebut. Berdasarkan analisis kualitatif dapat diketahui bahwa pasir TL mengandung fasa kuarsa yang sangat dominan (hampir 90% Si, Tabel 8). Oleh karena itu, selanjutnya, pasir TL digunakan sebagai bahan dasar ekstraksi silika.

Pasir TL dicuci dengan aquades dan dikeringkan pada suhu ± 80 °C selama 12 jam. Kemudian dilakukan ekstraksi menggunakan magnet permanen untuk mengurangi kadar unsur-unsur magnetik dalam pasir. Pasir dihaluskan dengan metode *wet milling* yang menggunakan medium alkohol selama 1 jam. Setelah itu, pasir dikeringkan dan diayak (100 mesh) untuk memperoleh serbuk dengan ukuran yang seragam. Guna meningkatkan kemurnian serbuk silika, dilakukan proses *stirring* dengan HCl 2M selama 30 menit dan perendaman selama 12 jam. Perbandingan silika dan HCl adalah 1 g : 30 mL. Setelah proses perendaman, endapan serbuk dinetralkan (hingga pH ± 7) dengan akuades kemudian dikeringkan. Hasilnya adalah

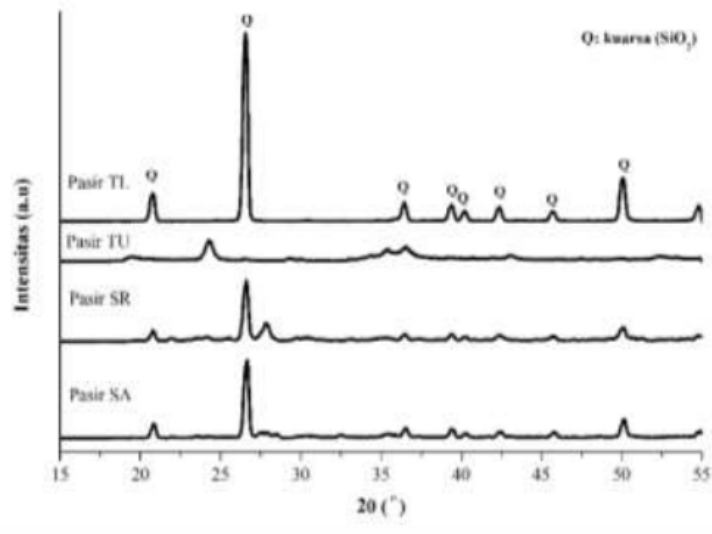
serbuk silika yang selanjutnya diuji XRF dan XRD untuk mengetahui kandungan unsur dan fasanya.



Gambar 21 Lokasi pengambilan pasir silika dan batu besi di Kabupaten Tanah Laut, Kalimantan Selatan (tanda panah).

Pasir yang diambil dari Tanah Laut ini sebelum diekstraksi telah memiliki kandungan Si cukup tinggi yaitu 89,44 at% seperti ditunjukkan pada Tabel 8. Proses ekstraksi silika dilakukan dengan cara separasi magnetik dan perendaman dalam HCl. Pada Tabel 8 juga ditunjukkan bahwa proses separasi dengan magnet permanen dapat mengurangi konsentrasi impuritas seperti unsur Fe, Cr, La, Ce, V, Mn, Zr dan Ti sehingga persentase Si meningkat hingga 95,69 at%. Proses selanjutnya adalah *milling* untuk mereduksi ukuran pasir hingga menjadi serbuk. Pada tahap ini juga bertujuan agar impuritas yang masih tersembunyi seperti Cr, Fe, Zr dan Ce dapat dikurangi. Perendaman serbuk dalam HCl 2M dilakukan untuk meningkatkan kemurnian serbuk silika. Metode ini efektif mengurangi kadar unsur Al, Ti, P, S, Zr, Ce dan Sn serta meningkatkan kadar Si hingga menjadi 95,87 at%.

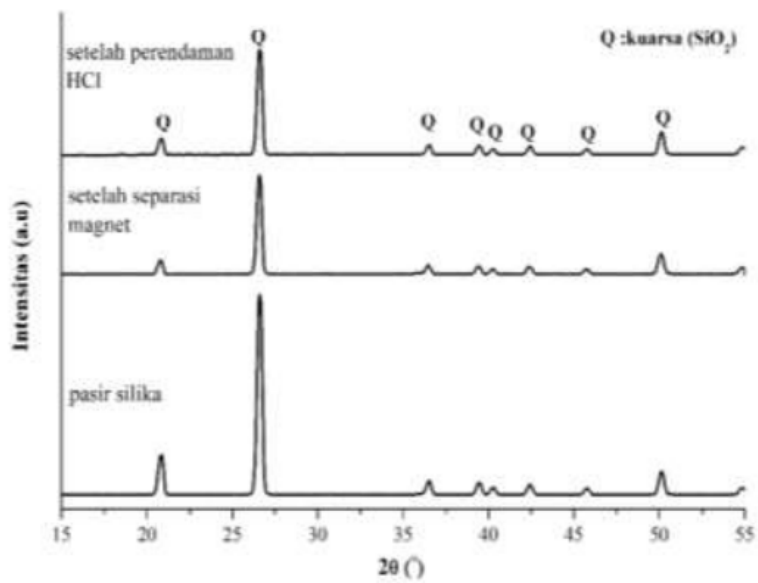
Gambar 23 menunjukkan pola-pola difraksi pasir silika sebelum dan setelah diekstraksi. Identifikasi fasa menunjukkan fasa tunggal SiO_2 kuarsa pada ketiga sampel dengan kode basis data 00-046-1045. Hasil ini memperkuat hasil uji XRF pada Tabel 8 bahwa telah diperoleh serbuk silika dengan kemurnian tinggi. Citra-citra mikrografi serbuk silika tersebut ditunjukkan oleh Gambar 24 dan 25.



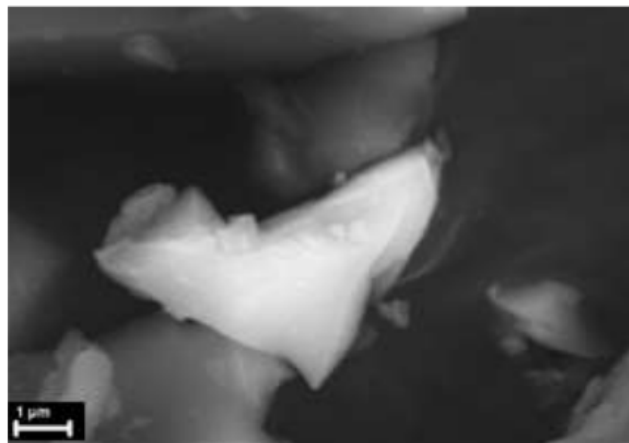
Gambar 22 Pola Difraksi Sinar-X (radiasi Cu-K α) pasir Tanah Laut (TL), pasir Tambang Ulang (TU), pasir Sungai Riam (SR), dan pasir Sungai Asem-asem (SA) (Musyarofah, 2015)

Tabel 8 Komposisi Unsur dalam Sampel Pasir Silika TL Sebelum dan Setelah Ekstraksi (Musyarofah, 2015).

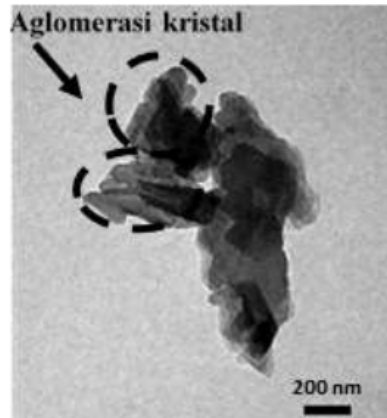
Formula	Konsentrasi (at%)			
	Pasir TL	Setelah separasi magnet	Setelah milling	Setelah perendaman HCl
Si	89,44	93,30	95,69	95,87
Cr	3,06		0,15	0,30
Al	2,54	3,19	1,44	1,21
Ti	1,27	0,49	0,49	0,42
Cl	1,17	1,46	0,91	0,95
Fe	1,15	0,15	0,19	0,25
P	0,44	0,87		
S	0,29	0,47	0,25	0,23
Zr	0,25	0,04	0,82	0,76
La	0,21			
Ce	0,06		0,04	
V	0,04			
Sn	0,04	0,04	0,02	
Mn	0,04			



Gambar 23 Pola-pola Difraksi Sinar-X (radiasi Cu-K α) pasir Tanah Laut (TL) sebelum pemurnian dan setelah separasi magnetik dan perendaman HCl (Fauziyah, 2015).



Gambar 24 Mikrografi elektron pemayar (SEM) serbuk silika hasil pemurnian pasir silika Tanah Laut (Fauziyah, 2015).



Gambar 25 Citra TEM serbuk kuarsa hasil pemurnian pasir silika Tanah Laut (Fauziyah, 2015).

3.2 Pasir Besi

Pasir besi dihasilkan dengan cara menghancurkan batu besi (Gambar 26) hingga lembut. Batu besi diambil dari lokasi penambangan besi di Tanah Laut (Nailazzulfa, 2015). Pengujian dengan XRF terhadap pasir besi tersebut memberikan hasil seperti ditunjukkan Tabel 9, sedangkan pola XRD-nya ditunjukkan Gambar 27. Hasil uji XRF ini menunjukkan bahwa komposisi unsur besi pada batu besi bahan alam adalah 74,78% dan masih diikuti oleh unsur-unsur pengotor yang lain dalam jumlah cukup besar. Proses pemurnian dilakukan sebagai berikut. Batu besi ditumbuk hingga menjadi pasir dan diambil sebanyak 8 gram untuk dilarutkan dalam 100 ml HCl 37% sambil diaduk dengan kecepatan 525 rpm pada suhu 100°C selama 90 menit. Batu besi yang telah larut kemudian disaring untuk memisahkan larutan yang mengandung unsur-unsur lain. Proses penyaringan dengan HCl ini dilakukan selama 24 jam dan sebanyak 2 kali. Material lolos saring hanya senyawa besi. Seperti yang ditunjukkan pada Tabel 9, unsur-unsur pengotor yang berada pada batu besi berkurang setelah dilakukan penyaringan. Seperti ditunjukkan pada tabel tersebut, pelarutan atau disolusi dengan HCl dilanjutkan penyaringan berhasil mereduksi kandungan unsur-unsur Cu, Ca, dan Mn bahkan menghilangkan unsur-unsur S dan Ti. Reduksi dan eliminasi unsur-unsur tersebut menghasilkan serbuk yang kandungan unsur Fe-nya sudah mencapai 96,9%. Proses ko-presipitasi pada serbuk yang terakhir ini menghasilkan serbuk baru yang memiliki kemurnian lebih tinggi

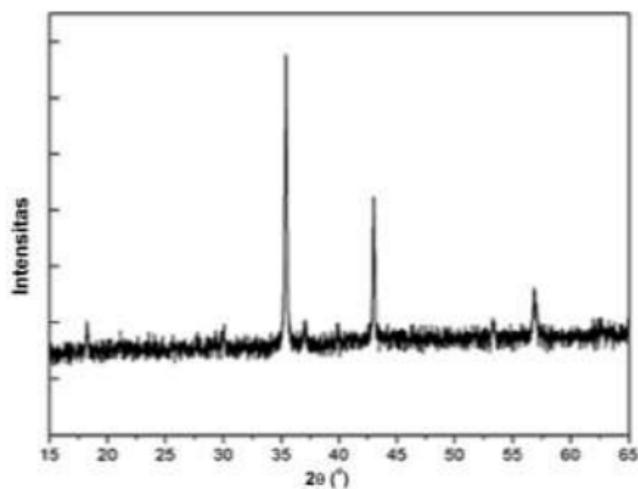
dengan kandungan Fe 99,1%. Dengan demikian, kombinasi metode disolusi batu besi dengan HCl dilanjutkan dengan kopresipitasi dapat menghasilkan serbuk dengan kandungan Fe sangat tinggi. Sementara itu, uji XRD menunjukkan bahwa hasil ko-presitasi berupa serbuk Fe_3O_4 (magnetit).



Gambar 26 Pasir besi dan batu besi Tanah Laut (Firdausi, 2018).

Tabel 9 Hasil uji XRF Batu Besi Tanah Laut yang telah dihancurkan menjadi pasir dan hasil pemurniannya (Firdausi, 2018).

Unsur	Batu Besi (Wt %)	Batu besi yang dilarutkan dengan HCl dan disaring (wt %)	Produk setelah kopresipitasi (wt %)
Fe	74,78	96,91	99,14
Cu	12,53	0,14	0,07
S	6,97		
Ca	3,30	0,67	0,12
Mn	1,20	0,17	
Ti	0,83		
P	0,19	0,19	0,27
Zn	0,15	0,05	



Gambar 27 Pola XRD (CuK α) batu besi Tanah Laut yang telah dilembutkan (Firdausi, 2018).

3.1 Pasir Zirkon

Hasil pengujian XRF dan XRD sampel dalam setiap proses pemurnian, yaitu, pemisahan magnetik, perendaman dalam HCl dan reaksi dengan NaOH ditunjukkan pada Tabel 10 dan Gambar 28 (Musyarofah et al., 2019). Analisis fluoresensi sinar-X menunjukkan adanya zirkonium, silikon, titanium, hafnium, dan besi di pasir zirkon. Sementara itu, analisis kualitatif data difraksi sinar-X mengungkapkan keberadaan fasa zirkon ($ZrSiO_4$), kuarsa (SiO_2), rutil (TiO_2), dan ilmenite ($FeTiO_3$)

pada pasir. Tujuan dari proses ini adalah untuk mendapatkan serbuk zirkon dengan kemurnian tinggi dari pasir. Data XRF menunjukkan bahwa proses pemisahan pasir A dengan magnet permanen dapat menghilangkan Fe, sementara perendaman HCl dari serbuk B yang telah dipisahkan secara magnetik dan digiling memberikan penurunan kadar Ti yang signifikan. Ini berarti bahwa pasir A mengandung senyawa Ti tetapi bukan senyawa Fe. Hasil ini sama dengan yang dilaporkan oleh (Ejiofor et al., 1997), di mana ia mengamati analisis permukaan sinar-X pasir zirkon dan mengungkapkan keberadaan Hf dan Fe di pasir zirkon. Dilaporkan bahwa Fe, biasanya hadir sebagai ilmenit (FeTiO_3), dan Hf terjadi pada permukaan zirkon, sementara senyawa Ti diduga tertanam dalam butiran.

Proses pemurnian lebih lanjut, penggilingan pasir akan memecah butir ke ukuran yang lebih kecil dan memungkinkan senyawa Ti untuk memiliki kontak yang lebih baik dengan lingkungan, jadi ketika "HCl panas" ditambahkan, ia larut dalam asam. Setelah pengayakan dan pencucian beberapa kali, dan pengeringan, serbuk C dengan kadar Ti rendah adalah hasilnya. Puncak XRD rutil dan ilmenit dalam serbuk B menghilang setelah perendaman HCl dan karenanya hal ini dapat dikaitkan dengan penghilangannya. Sementara itu, zirkon secara teoritis harus memiliki rasio berat Zr:Si sebesar 2,92:1. Namun, serbuk C mengandung Si berlebih yang sesuai dengan pola XRD-nya, berarti serbuk mengandung kuarsa. Puncak kuarsa tidak terdeteksi setelah proses reaksi dengan NaOH (serbuk D), menunjukkan bahwa kuarsa bereaksi dengan larutan untuk membentuk larutan natrium silikat. Solusinya kemudian diproses menjadi serbuk silika (amorf dan kristobalit) dan endapan zirkon kemudian diproses lebih lanjut dengan pengayakan dan pencucian sehingga pada akhir proses pemurnian, zirkon fase tunggal telah diperoleh. Perlu dicatat bahwa zirkon murni selalu terdapat Hf (Biswas et al., 2010). Proses keseluruhan relatif sederhana untuk perolehan serbuk zirkon dengan kemurnian tinggi menggunakan pemisahan magnetik dan HCl untuk menghilangkan Fe dan Ti, dan NaOH untuk menghilangkan kuarsa.

Tabel 10 Kandungan unsur-unsur pada pasir puya dan produk turunannya diamati dengan XRF (dalam wt.%). Angka di belakang koma adalah standar deviasi dari nilai di depannya pada angka yang paling tidak penting (Musyarofah, 2019).

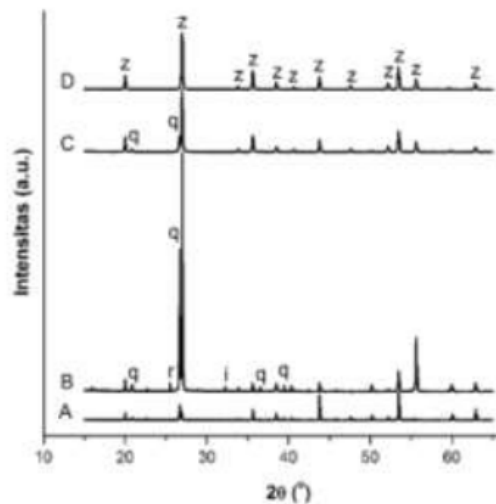
Sampel	Zr	Si	Ti	Hf	Fe
A	59,7(3)	33,6(4)	5,6(1)	0,8(1)	0,3(0)
B	57,4(3)	37,6(4)	4,2(1)	0,8(1)	-
C	78,0(3)	19,9(6)	0,8(1)	1,3(2)	-
D	73,2(4)	25,0(6)	0,5(1)	1,3(2)	-

A: Pasir puya

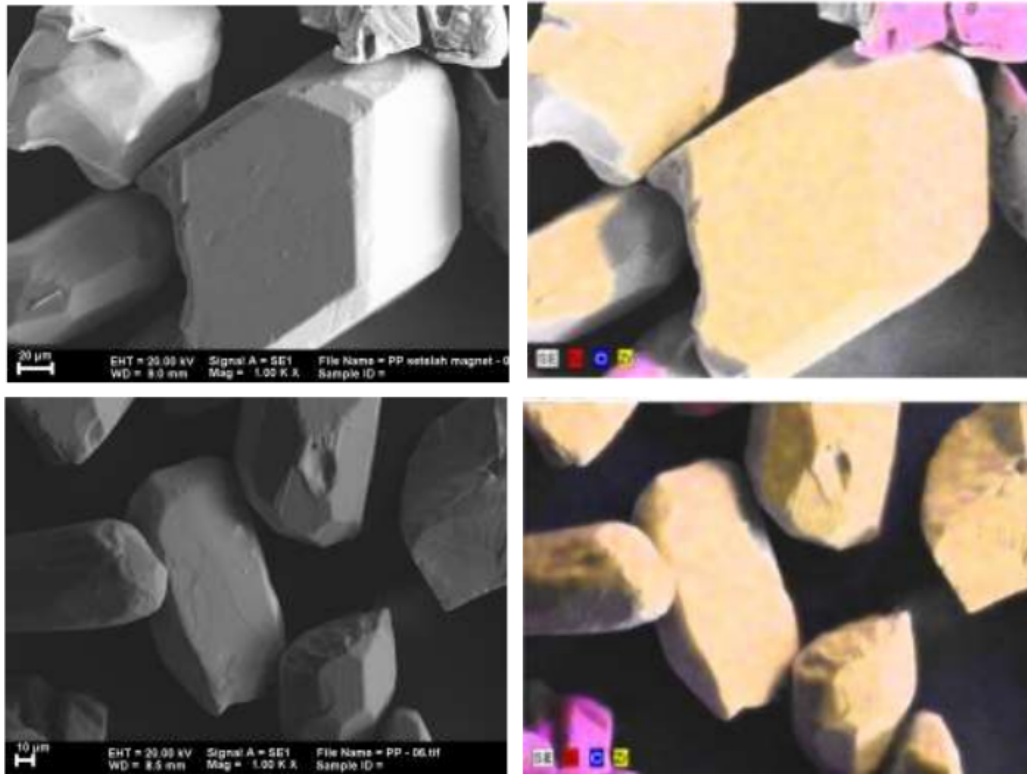
B: Pasir setelah separasi magnetik dan penggilingan

C: serbuk B yang dilanjutkan dengan perendaman HCl

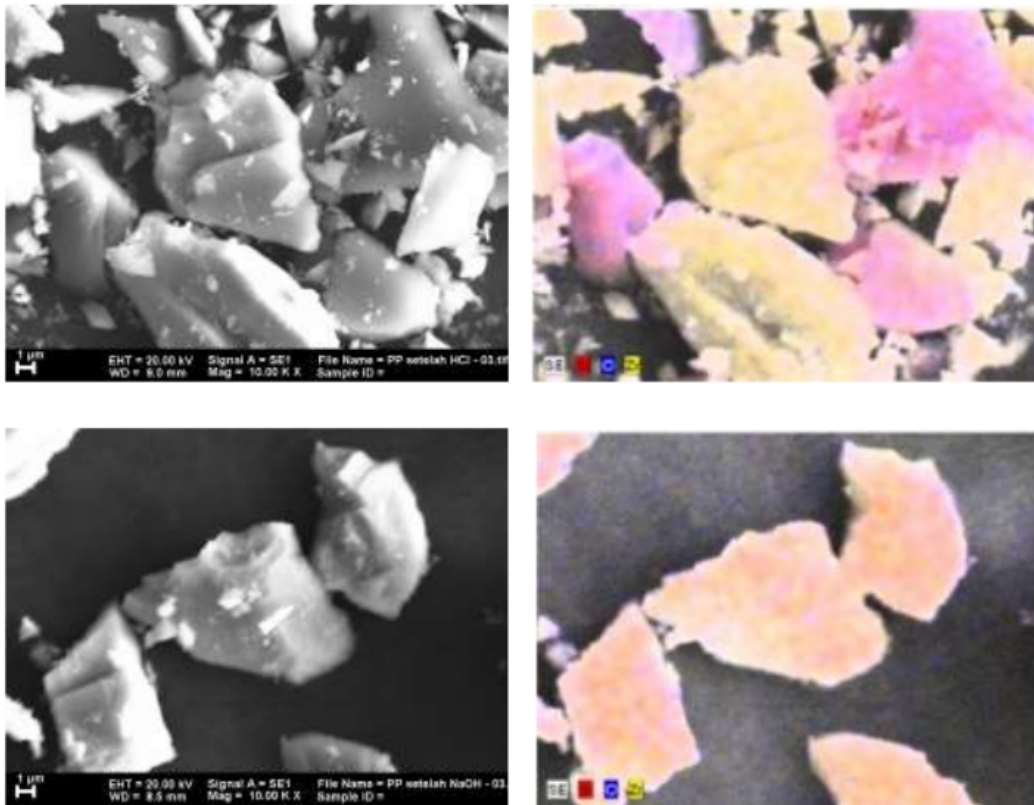
D: serbuk C yang dilanjutkan reaksi dengan NaOH



Gambar 28 Pola difraksi sinar-X (radiasi Cu-K α) dari pasir Puya (A) dan serbuk turunannya: (B) setelah pemisahan magnetik, (C) setelah perendaman HCl, dan (D) setelah perendaman NaOH. Simbol: z = zirkon (ZrSiO₄), q = kuarsa (SiO₂), r = rutil (TiO₂), and i = ilmenit (Musyarofah, 2019).



Gambar 29 Citra-citra SEM dan pemetaan unsur Si (merah), O (biru), dan Zr (kuning) serbuk-serbuk olahan pasir zirkon (*bersambung*) (Musyarofah, 2019).



Gambar 30 Citra-citra SEM dan pemetaan unsur Si (merah), O (biru), dan Zr (kuning) serbuk-serbuk olahan pasir zirkon (Musyarofah, 2019).

Citra SEM dan pemetaan unsur-unsur dengan EDX sampel-sampel olahan pasir puya ditunjukkan Gambar 29. Serbuk awal berupa butiran-butiran besar dengan ukuran lebih besar daripada $100\ \mu\text{m}$ dengan warna cenderung kuning kemerahmudaan disertai butir-butir berwarna ungu. Butir-butir besar diduga adalah zirkon, tetapi masih mengandung silika. Sementara itu, butir ungu adalah silika. Citra kedua memperlihatkan serbuk yang telah digiling dan ukuran butirnya sudah lebih kecil, tetapi masih mengandung silika. Pemrosesan lebih lanjut menghasilkan serbuk yang lebih kecil dan terbuka, sehingga pemberian NaOH menyebabkan serbuk silika terikat dan pencucian dengan akuades dapat “membuang” NaSiO_3 dan menghasilkan butiran-butiran yang relatif kecil dan berwarna kuning keunguan yang menandakan terbentuknya ZrSiO_4 .

BAB 4 SINTESIS MATERIAL FUNGSIONAL

4.1 Silika

Silika adalah polimorf, atau sebuah senyawa, yaitu SiO_2 , yang memiliki beberapa struktur. Silika dapat memiliki struktur mineral kuarsa (*quartz*, trigonal), kristobalit, dan tridimit. Selain itu senyawa silika juga dapat berwujud amorf (tidak berstruktur). Tabel 11 menyajikan sifat-sifat fisis dari polimorf silika yang didapatkan dari berbagai referensi.

Tabel 11 Sifat Fisis dari Silika Kuarsa, Amorf, Kristobalit, dan Tridimit dari berbagai referensi*.

	Kuarsa	Amorf	Kristobalit	Tridimit
Sistem Kristal	Trigonal (Heksagonal)	-	Tetragonal	Triklinik
Kerapatan (g cm^{-3})	2,65	2,20	2,33	2,27
Kelarutan dalam Air (25 °C) (mg/l)	2,9	39	6	4,5
Modulus Geser (G) (GPa)	41,1	30,9	39,1	28,8
Modulus Tarik (E) (GPa)	95,6	72,2	65,2	58,1
Spesific Heat c_p (J/gK)	0,742	0,737	0,748	0,742
Koefisien Ekspansi Termal (10^{-6} K^{-1})	12,3	0,5	10,3	21,0
Konstanta Dielektrik (pada 0 K-1MHz)	2,87	2,52	2,61	2,53

*sumber: (KUNUGI et al., 2009; Pabst and Gregorová, 2013; Swainson and Dove, 1995; Xu and Ching, 1991)

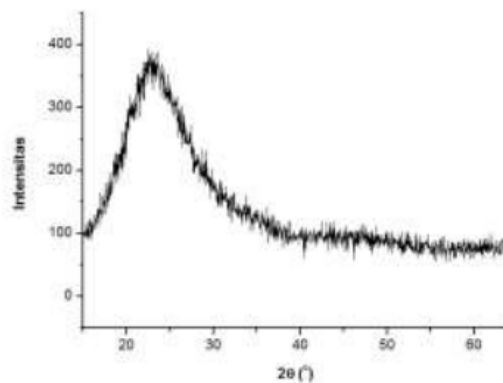
Pasir silika Bancar dan Tanah Laut dapat dimurnikan sehingga didapatkan serbuk kuarsa (Sub-Bab 3.1). Fasa-fasa tersebut berhasil disintesis dari bahan dasar serbuk kuarsa hasil pemurnian pasir silika Bancar seperti dilaporkan pada bagian berikut ini.

Sintesis Serbuk Silika Amorf (SA)

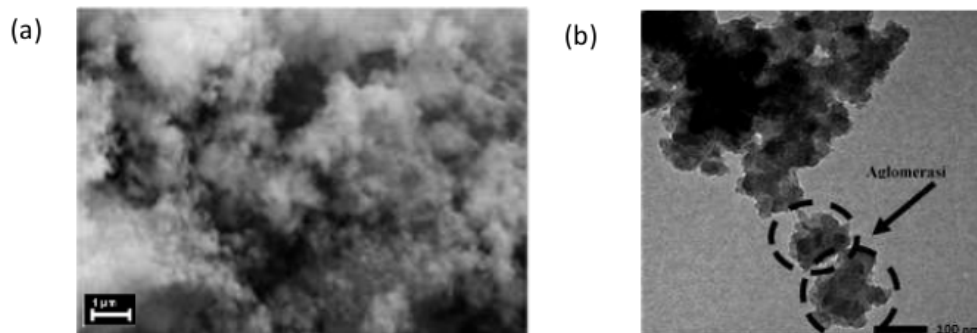
Serbuk silika kuarsa (diberi notasi SQ) dilarutkan ke dalam larutan NaOH 7M dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan temperatur 300 °C selama 2 jam. Sampel kemudian dilarutkan kembali dengan 200 ml aquades dan disaring menggunakan kertas saring. Larutan yang lolos saring merupakan larutan natrium silikat (Na_2SiO_3).

Larutan natrium silikat kemudian digunakan pada proses kopresipitasi. Sampel diaduk menggunakan pengaduk magnetik, kemudian dititrasi menggunakan HCl 2M hingga pH larutan yang semula 14 berubah menjadi 7. Sampel dibiarkan mengendap selama 24 jam, dan dilakukan pencucian menggunakan aquades menghilangkan kandungan garam (NaCl) yang terbentuk pada proses

Setelah itu, sampel dikeringkan dengan temperatur 80 °C selama 24 jam, , Error! Reference source not found.(a) dan (b). Pola XRD mengkonfirmasi terbentuknya fasa amorf dan ketidakhadiran puncak difraksi yang tajam dan citra TEM yang cenderung tidak menunjukkan struktur tertentu (Gambar 30). Citra-citra SEM dan TEM memperlihatkan bahwa serbuk fasa amorf ini cenderung beraglomerasi.



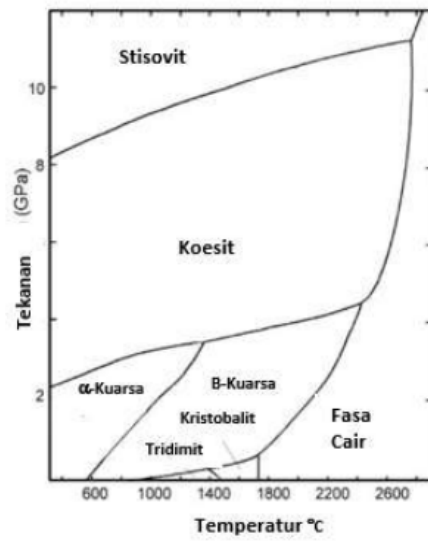
Gambar 31 Pola Difraksi Sinar-X (radiasi Cu-K α) dari serbuk SA (Fauziyah, 2015).



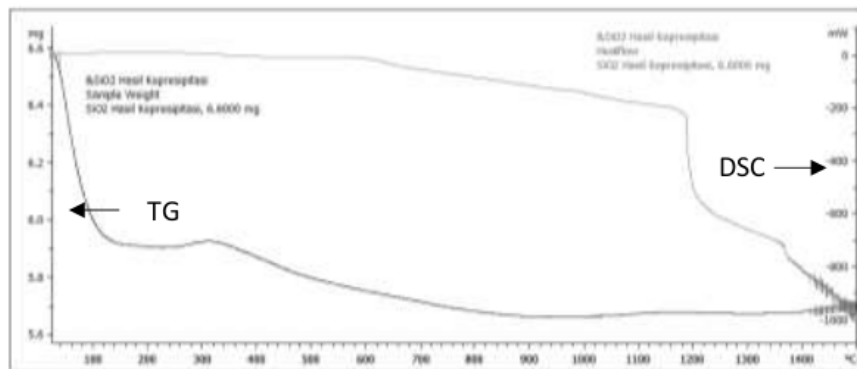
Gambar 32 (a) Citra SEM mode elektron sekunder dan (b) TEM dari serbuk silika amorf (SA) (Fauziyah, 2015).

Sintesis Serbuk Silika Kristobalit (SC)

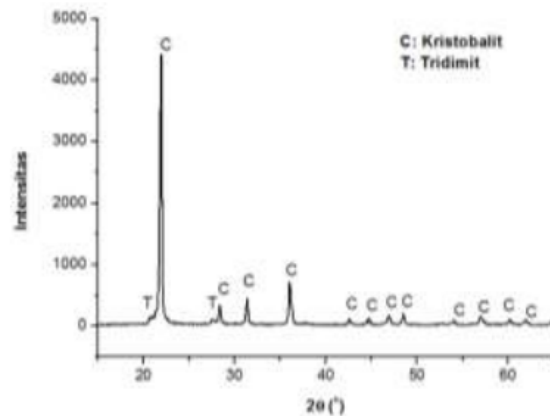
Diagram fasa silika menunjukkan bahwa transformasi fasa dapat terjadi dengan memberikan perilaku temperatur dan tekanan pada kuarsa (Gambar 33 Diagram fasa silika (SiO_2) sebagai fungsi temperatur dan tekanan). Dengan landasan itu, serbuk SA diusahakan disintesis menjadi fasa-fasa silika lain. Untuk dapat memperkirakan terjadinya transformasi fasa, serbuk SA dikaji karakter termalnya menggunakan *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) dan *Thermogravimetry Analyzer* (TGA). Hasilnya ditunjukkan Gambar 34 Kurva DSC dan TG serbuk SA (Aristia, 2013b).. Kurva TGA menunjukkan adanya dua puncak penurunan massa yang signifikan, yaitu pada temperatur 59 °C dan 330 °C. Selain itu, kurva DSC menunjukkan terjadinya reaksi endotermik pada temperatur > 600 °C yang dapat dikaitkan dengan pembentukan fasa kristobalit. Dengan pertimbangan perilaku termal ini, sampel SA dikalsinasi pada temperatur 950 °C dengan waktu penahanan selama 8 jam dengan harapan diperoleh fasa kristobalit atau tridimit, atau kombinasi keduanya. Hasil kalsinasi adalah serbuk yang pola XRD-nya ditunjukkan Gambar 35 Pola XRD ($\text{Cu-K}\alpha$) serbuk SC (Fauziyah, 2015).. Identifikasi fasa atas serbuk tersebut berdasar data XRD menunjukkan bahwa serbuk hasil kalsinasi tersebut berfasa kristobalit (nomor PDF 76-1390) dan tridimit (nomor PDF 21-0442). Analisis komposisi fasa atas data XRD tersebut menunjukkan bahwa fraksi berat kristobalit adalah 98,9% dan sisanya adalah tridimit.



Gambar 33 Diagram fasa silika (SiO₂) sebagai fungsi temperatur dan tekanan (Aristia, 2013a)



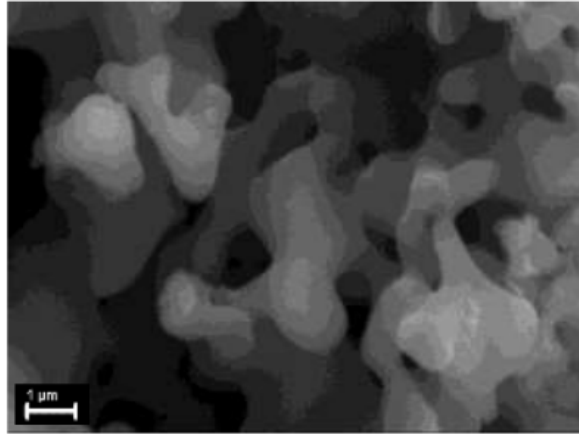
Gambar 34 Kurva DSC dan TG serbuk SA (Aristia, 2013b).



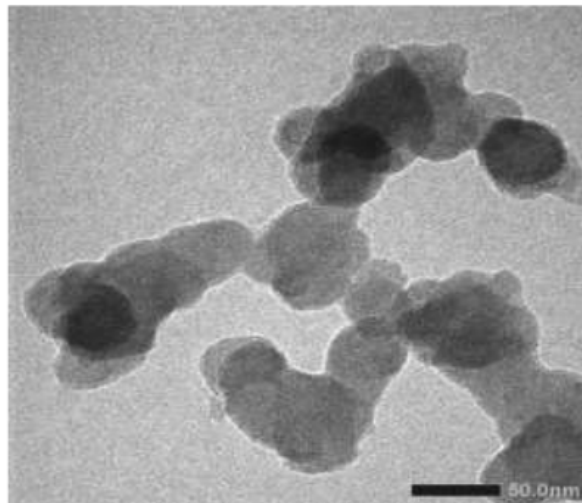
Gambar 35 Pola XRD (Cu-K α) serbuk SC (Fauziyah, 2015).

Mikrostruktur serbuk kristobalit (SC) diamati dengan SEM dan TEM (Gambar 35 dan 36). Ukuran kristal SC terlihat lebih seragam, tumbuh membentuk struktur koral bersambung menurut citra SEM, dengan ukuran kristal berkisar pada nilai 50 nm menurut citra TEM.

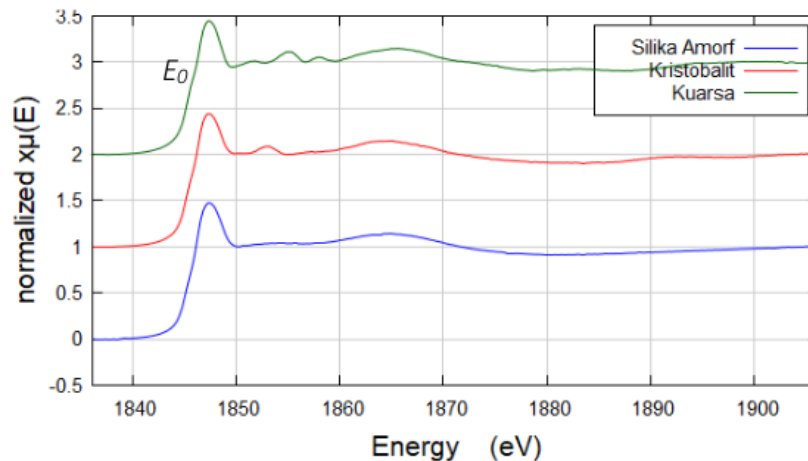
Spektra absorpsi XANES Si *K-edge* sampel-sampel silika amorf, kristobalit, dan kuarsa ditunjukkan Gambar 37. Secara teoretik, energi *K-edge* (E_0) untuk Si adalah 1846,2 eV. Secara kualitatif dapat dikatakan bahwa kesamaan posisi-posisi puncak spektra tersebut mengindikasikan kesamaan bilangan oksidasi Si, yaitu Si⁴⁺. Selanjutnya, ketiadaan puncak absorpsi pada energi di atas 1850 eV untuk sampel silika amorf menandakan ketidakteraturan struktur fasa amorf tersebut. Sedangkan perbedaan pola absorpsi pada sampel kristobalit dan kuarsa menunjukkan bahwa kedua sampel memiliki struktur kristal yang berbeda.



Gambar 36 Citra SEM serbuk SC (Fauziyah, 2015).



Gambar 37 Citra TEM serbuk SC (Fauziyah, 2015).



Gambar 38 Spektra absorpsi XANES Si K-edge sampel-sampel silika amorf, kristobalit, dan kuarsa (Muchlis, 2016).

Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa pasir silika Tanah Laut dapat dimurnikan dengan metode kimia sederhana sehingga menghasilkan serbuk kuarsa (SQ) murni, kemudian dapat disintesis menjadi serbuk silika amorf (SA), dan, dengan kalsinasi SA pada temperatur 950 °C akan menghasilkan serbuk kristobalit (SC) dengan sedikit fasa tridimit. Ketiga macam serbuk silika ini dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan, termasuk di antaranya dijadikan sebagai pengisi (*filler*) komposit yang penjelasannya akan diuraikan pada bagian lanjut buku ini.

4.2 Hematit (Fe_2O_3)

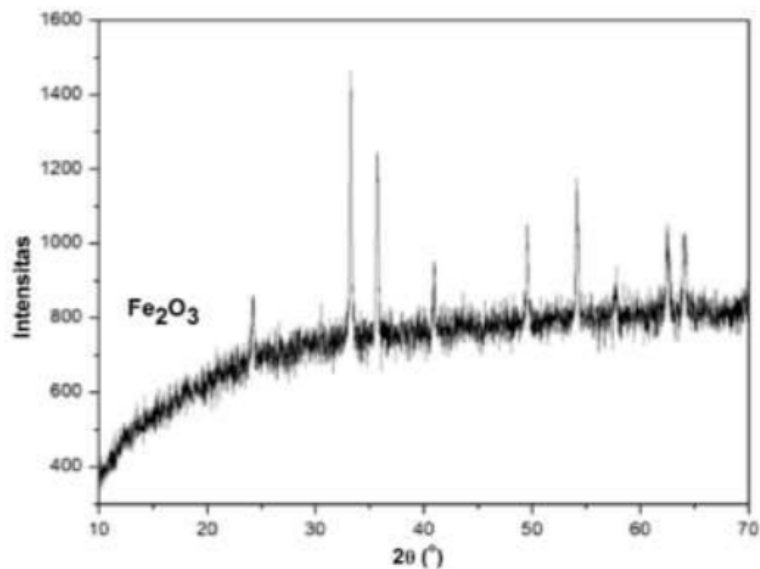
Dari Bab 3 diketahui bahwa pemurnian batu besi dapat menghasilkan serbuk hematit (Fe_2O_3), yang sudah termasuk sebagai material fungsional. Tabel 12 menampilkan beberapa sifat fisis dari hematit (Fe_2O_3).

Batu besi diproses penyaringan sebanyak 2 kali dengan menggunakan HCl sehingga pengotor-pengotor yang berada pada batu besi tinggal di dalam saringan, dan yang lolos saring hanya batu besi. Unsur-unsur pengotor yang berada pada batu besi berkurang setelah dilakukan penyaringan. Selanjutnya dilakukan proses kopresipitasi dan dikalsinasi untuk memaksimalkan hasil sintesis dari batu besi untuk menghasilkan Fe_2O_3 .

Tabel 12 Sifat Fisis dari Hematit (Fe₂O₃)*.

	Hematit (Fe₂O₃)
Sistem Kristal	Trigonal
Kerapatan (g cm ⁻³)	5,242
Kekerasan (GPa)	2,7
<i>fracture toughness</i> (MPa m ^{1/2})	3,03
Modulus Geser (G) (GPa)	87
Modulus Tarik (E) (GPa)	212,35
<i>Specific Heat c_p</i> pada 298 K (J/mol K)	103,7
Koefisien Ekspansi Termal (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	7,85
<i>Spontaneous Magnetization</i> σ_s (J/T kg)	0,99
<i>Susceptibility</i> χ (J/T ² kg)	0,34

*sumber: (Chicot et al., 2011; "Ferioksida," 2018; Qadri et al., 2011).

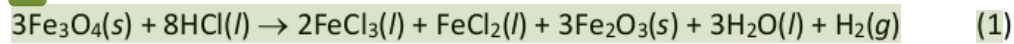


Gambar 39 Pola XRD (Cu-Kα) serbuk Fe₂O₃ hasil ko-presipitasi batu besi (Firdausi, 2018).

Khusus serbuk Fe₂O₃ ini terbentuk melalui proses kopresipitasi dengan mengikuti urutan reaksi yang ditunjukkan berikut ini.

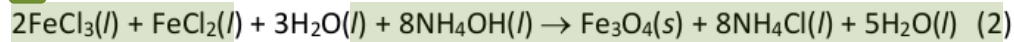
Persamaan reaksi hasil penyaringan batu besi

10



Persamaan reaksi pada saat proses pengendapan hasil kopresipitasi

10



Persamaan reaksi saat proses kalsinasi



4.3 Zirkon dan zirkonia

4.3.1 Nano-zirkon

ZrSiO₄ atau yang sering kita sebut dengan zirkon merupakan material fungsional karena sifat-sifat fisiknya yang baik. Pada Tabel 13 ditampilkan beberapa sifat fisis dari zirkon yang dikumpulkan dari beberapa sumber.

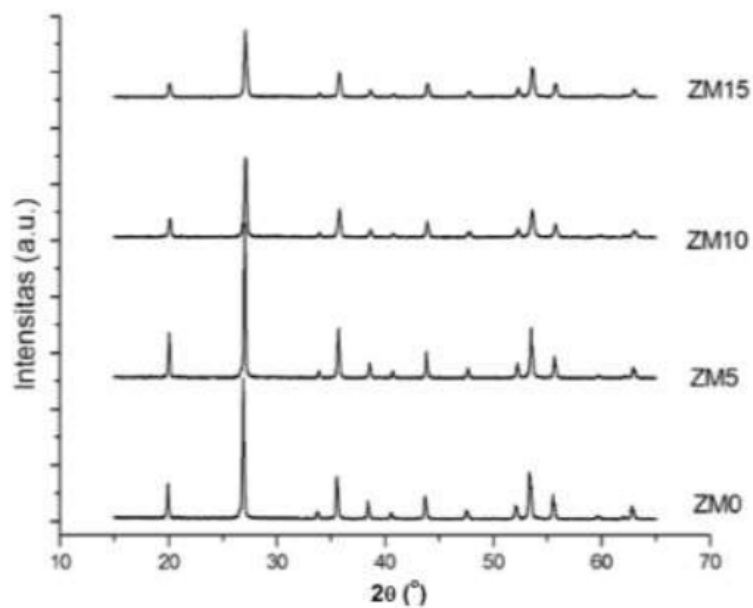
Pola difraksi sinar-X serbuk zirkon dengan variasi waktu penggilingan 0, 5, 10, 15 jam dapat diperlihatkan pada Gambar 39. Berdasarkan analisis kualitatif sampel ZM0, ZM5, ZM10, dan ZM15 menunjukkan fasa tunggal zirkon [No. PDF 900084] (Tabel 14). Penggilingan dengan waktu 0, 5, 10 dan 15 jam memberikan efek pada lebar puncak XRD seperti diperlihatkan pada Gambar 39. Pelebaran puncak pada sebuah sampel yang digiling, disebabkan oleh dua hal, yaitu berubahnya ukuran kristal dan regangan fasa, seperti yang terlihat pada Tabel 15. Semakin lebar puncak yang dihasilkan menunjukkan bahwa ukurannya semakin berukuran nanometrik.

Analisis lebih lanjut pada pola difraksi serbuk ini yaitu analisis Rietveld melalui perangkat lunak Rietica untuk memperoleh komposisi fasa. Sebelum dilakukan analisis, terlebih dahulu membuat pemodelan dengan mencari fasa apa saja melalui aplikasi Match! Warna hitam menunjukkan data hasil pola difraksi sinar-X, warna merah adalah model yang dibuat dari data CIF yang diperoleh dari Chrystallography Open Database, dan warna hijau menunjukkan selisih antara model dengan data hasil pola difraksi sinar-X. Contoh plot hasil penghalusan (parameter refinement) ditunjukkan pada lampiran.

Tabel 13 Sifat Fisis dari Zirkon (ZrSiO₄)*.

	Zirkon (ZrSiO ₄)
Sistem Kristal	Tetragonal
Kerapatan (g cm ⁻³)	2,85
Kekerasan (GPa)	17
<i>fracture toughness</i> (MPa m ^{1/2})	2,1
Modulus Geser (G) (GPa)	94
Modulus Tarik (E) (GPa)	200
<i>Specific Heat c_p</i> (J/gK)	0,55
Koefisien Ekspansi Termal (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	1,4

*sumber: (Bannikov et al., 2012; Subbarao et al., 1990; Subbarao and Gokhale, 1968; "Zirkon," 2016).



Gambar 40 Pola XRD (Cu-K α) serbuk nanozirkon (Nurmalasari, 2018).

Tabel 14 Sel volum dan parameter kisi zirkon sampel-sampel serbuk nano-zirkon variasi waktu penggilingan (Nurmalasari, 2018).

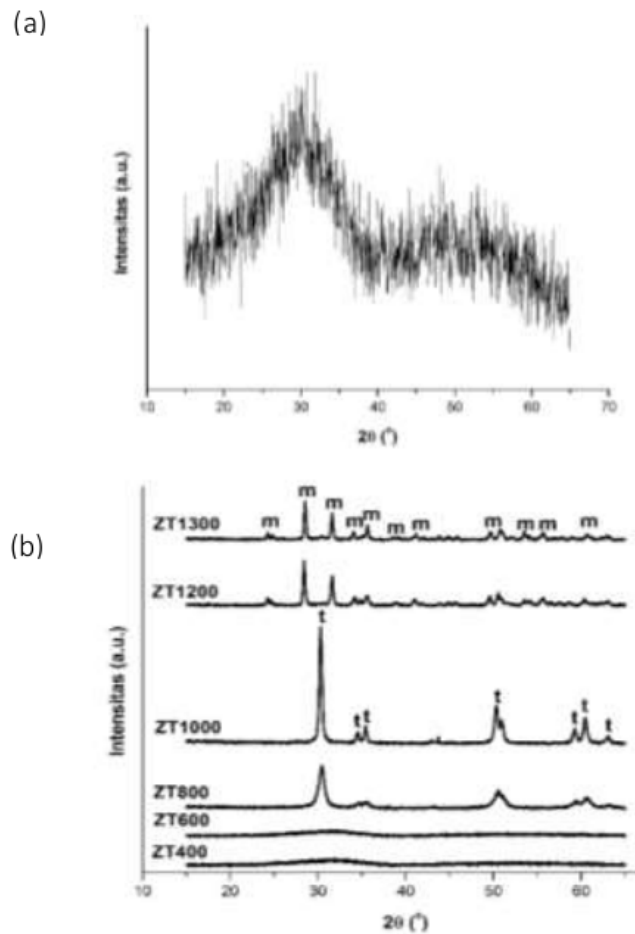
Sampel	Volum Sel	Parameter Kisi Zirkon	
		a=b	c
Z0	250.148895	6.5133	5.8966
ZM5	249.843262	6.5101	5.8951
ZM10	250.306305	6.5143	5.8984
ZM15	249.865616	6.5107	5.8945

Tabel 15 Ukuran kristal dan regangan fasa zirkon pada sampel-sampel serbuk nano-zirkon dengan variasi waktu penggilingan (Nurmalasari, 2018).

Sampel	Ukuran (nm)	Regangan(10^{-4})
Z0	185	3.2
ZM5	174	3.9
ZM10	50	8.5
ZM15	33	9.3

4.3.2 Zirkonia amorf dan nano-zirkonia

Serbuk zirkonia amorf diperoleh dengan pengendapan bersama produk alkali fusi dengan HCl dan NH_4OH . Serbuk zirkonia kristal dibuat dari serbuk zirkonia amorf yang dikalsinasi selama 3 jam pada berbagai temperatur kalsinasi (nomenklatur zirkonia dikalsinasi dilambangkan sebagai ZT400-1300). Hasil XRD ditunjukkan pada Gambar 40. Fasa-fasa tersebut diungkapkan oleh analisis kualitatif data XRD, yaitu, "fasa amorf" sebelum dikalsinasi-zirkonia yang dikonfirmasi dari keberadaan puncak, tetragonal-zirkonia (COD No. 1-525-706) dari serbuk dikalsinasi pada 800 dan 1000 °C dan zirkonia monoklinik (COD No. 1-522-143) dari serbuk dikalsinasi pada 1200 dan 1300 °C. Zirkonia memiliki struktur kristalografi polimorfik, yaitu fasa monoklinik, tetragonal, dan kubik (Burke, 1968). Zirkonia monoklinik adalah fasa yang paling stabil secara termodinamik. Namun, fasa tetragonal murni dapat dibentuk pada temperatur rendah dan tetap dalam keadaan stabil pada temperatur ruang. Menurut literatur, zirkonia tetragonal akan stabil ketika ukuran kristalit kecil dan area spesifik tinggi (Garvie, 1978). Batas ukuran partikel kritis tersebut adalah 30 nm (Garvie, 1965; Garvie and Swain, 1985). Jika batas ini terlampaui, partikel tetragonal bertransformasi menjadi fasa monoklinik. Pada hasil seperti ditunjukkan Gambar 40, ukuran kristal zirkonia tetragonal adalah sekitar 10 nm. Oleh sebab itu, zirkonia tetragonal dapat dipertahankan pada temperatur kamar.



Gambar 41 Pola-pola difraksi sinar-X (Cu-K α): (a) serbuk zirkonia amorf dan (b) serbuk zirkonia dikalsinasi pada 400, 600, 800, 1000, 1200, dan 1300 ° C. Simbol: t = zirkonia tetragonal dan m = zirkonia monoklinik (Musyarofah, 2019).

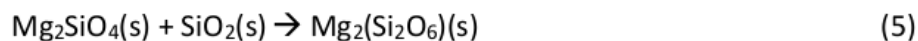
4.4 Komposit segel *fuel cell*

Serbuk silika dengan kemurnian tinggi yang telah diekstraksi dari pasir Tanah Laut selanjutnya digunakan sebagai bahan pembuatan komposit SMB. Komposit dibuat dengan mencampurkan SiO₂, MgO, dan B₂O₃ dengan perbandingan 70:10:20 masing-masing dalam fraksi berat, serta ditambahkan PVA yang berperan sebagai pengikat (*binder*). Campuran serbuk dikompaksi untuk mendapatkan bentuk pelet

dan dilakukan proses sinter dengan temperatur 1150°C dan waktu penahanan 1, 4 dan 6 jam. Pola-pola XRD komposit SMB ditunjukkan Gambar 41. Analisis kualitatif menunjukkan adanya 4 fasa pada komposit SMB1j, SMB4j dan SMB6j, yaitu kuarsa (SiO₂), protoenstatit (MgSiO₃), klinoenstatit (MgSiO₃), dan suanit (Mg₂B₂O₅). Pembentukan fasa ini dapat dipahami dari diagram fasa SiO₂-MgO (Gambar 42). Dengan komposisi 70 wt% SiO₂ dan temperatur 1150 °C, pada kesetimbangan akan terbentuk MgSiO₃ yang merupakan polimorf (enstatit, klinoenstatit, dan protoenstatit). Klinoenstatit bersifat metastabil dengan struktur *primitive monoclinic* pada temperatur rendah dan *C-centered* pada temperatur tinggi serta diperkirakan mulai terbentuk pada temperatur sekitar 995 °C (Smyth, 1974). Reaksi pembentukannya ditunjukkan oleh persamaan reaksi (Tavangarian dan Emadi, 2010)



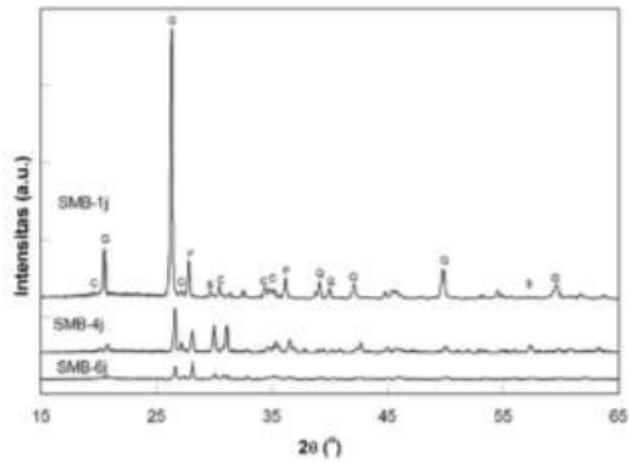
Ketika temperatur mencapai 1000 °C, enstatit mulai terbentuk menurut Persamaan 5. Kemudian transformasi fasa terjadi dari enstatit menjadi protoenstatit ketika temperatur mencapai 1200 °C (Persamaan 6)



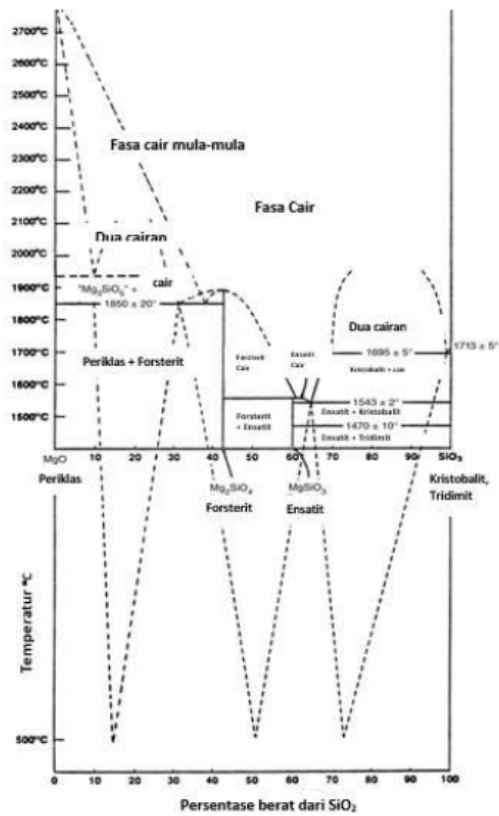
Penambahan B₂O₃ dalam jumlah banyak menjadikannya lebih reaktif dengan MgO sehingga membentuk suanit (Qasrawi, 2005) menurut



Selain membentuk suanit, berdasarkan diagram fasa MgO-B₂O₃ (Gambar 2.2), pada komposit SMB dengan fraksi mol relatif MgO (terhadap B₂O₃) sebesar 0,46 pada temperatur 1150 °C akan terbentuk pula fasa *liquid* yang kemudian berfungsi sebagai *sintering agent* untuk densifikasi komposit.



Gambar 42 Pola Difraksi Sinar-X (radiasi Cu-K α) komposit SMB1j, SMB4j, dan SMB6j (Musyarofah, 2019).



Gambar 43 Diagram Fasa SiO₂-MgO (Rietmeijer, 2002).

4.5 Serbuk dan keramik forsterit

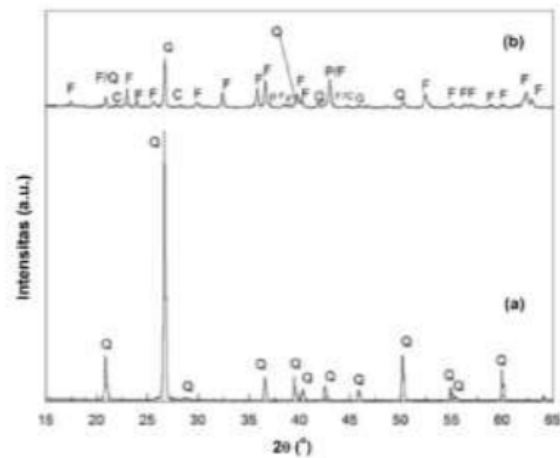
Pola XRD dari campuran silika-magnesia dikalsinasi pada 1100 °C disajikan pada Gambar 43. Kalsinasi menghasilkan serbuk yang mengandung forsterit ($\text{Mg}_2\text{AlSiO}_4$, PDF # 34-0189), kuarsa, kristobalit (SiO_2 , PDF # 82-1232), periklas (PDF # 45-0946). Forsterit terbentuk melalui suatu reaksi



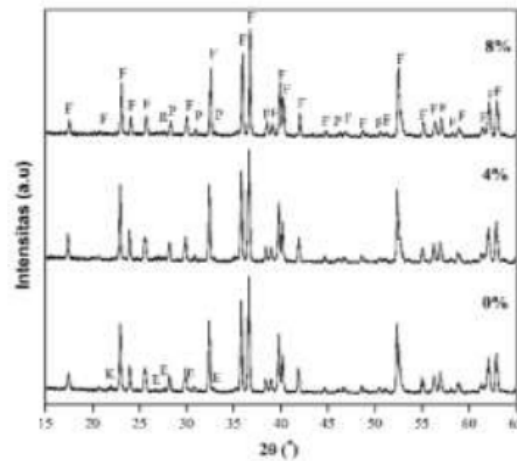
Dalam beberapa kasus, reaksi padat untuk membentuk forsterit selesai pada suhu di atas 1400 °C. Perhitungan fase Rietveld melalui metode 'ZMV' yang tertanam dalam program Rietica memberikan fraksi berat relatif dari fase dalam serbuk yang ditunjukkan pada Tabel 2. Nilai-nilai W untuk semua fase dapat diekstraksi setelah fitting karena angka fitting -dari-manfaat dapat diterima, misalnya goodness-of-fit kurang dari 4% dan fluktuasi plot perbedaan antara pola yang dihitung dan yang diamati tidak signifikan. Kandungan forsterit (60,9% berat) menunjukkan bahwa reaksi setelah kalsinasi pada 1100 °C tidak lengkap. Bahan baku (SiO_2 dan MgO) belum ada dalam serbuk. Puncak kuarsa utama pada $2\theta \approx 26.5^\circ$ mendominasi pola tetapi fraksi bobot relatif Rietveldnya sebenarnya hanya 16,1%. Namun, dalam kasus kami, suhu kalsinasi yang lebih tinggi tidak dianjurkan karena akan menyebabkan pembentukan partikel besar yang mengakibatkan kesulitan dalam menyiapkan keramik. Perlu dicatat bahwa serbuk forsterit tidak mengandung fase dari elemen anorganik minor.

Sinter serbuk forsterit B_2O_3 yang telah ditekan (*pressed*) pada 1200 °C menghasilkan keramik yang pola XRD-nya ditunjukkan pada Gambar 44. Secara umum, komposisi fase keramik berbeda dan lebih kompleks daripada serbuk asli. Kuarsa sekarang sangat kurang mendominasi, sementara periclase (puncak terkuat di $2\theta \approx 43.1^\circ$) berkurang. Forsterit menjadi lebih mendominasi, menunjukkan bahwa reaksi dalam Persamaan. (1) lebih lengkap. Reaksi ini hanya didorong oleh lebih banyak energi termal dari peningkatan suhu sintering. Sementara itu, sampel yang ditambahkan B_2O_3 menunjukkan fase baru, yaitu protoenstatite (PDF # 3-523), clinoenstatite (MgSiO_3 , PDF # 35-610) dan suanit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, PDF # 15-537). Fase-gugus enstatit (gugus MgSiO_3) sangat sering diamati selama sintesis forsterit. Pembentukan perbandingan molar 1: 1 dari senyawa MgO-SiO₂ ini disebabkan oleh pencampuran yang tidak homogen dari zat-zat pembentuk "mengalir". Sementara itu, keberadaan suanit fase cair dapat ditugaskan untuk reaksi stoikiometrik antara MgO dan

B₂O₃. Suanit bertanggung jawab atas densifikasi yang luar biasa dari keseluruhan keramik seperti yang dibahas nanti.



Gambar 44 Pola-pola XRD (radiasi Cu-Kα) (a) serbuk kuarsa sebagai material dasar pembuatan forsterit dan (b) serbuk forsterit yang dihasilkan dari pencampuran serbuk kuarsa dan periklas dan dilanjutkan dengan kalsinasi 1100 °C. Kuarsa diekstrak dari pasir silika (Handoko, 2016).



Gambar 45 Pola-pola XRD (radiasi Cu-Kα) keramik-keramik forsterit tanpa dan dengan penambahan B₂O₃. Label: F – forsterit (Mg₂SiO₄), C – kristobalit (SiO₂), Q – kuarsa (SiO₂), P – protoenstatit (MgSiO₃), K – klintoenstatit (MgSiO₃), S – suanit (Mg₂B₂O₅), R – rutil (Handoko, 2016).

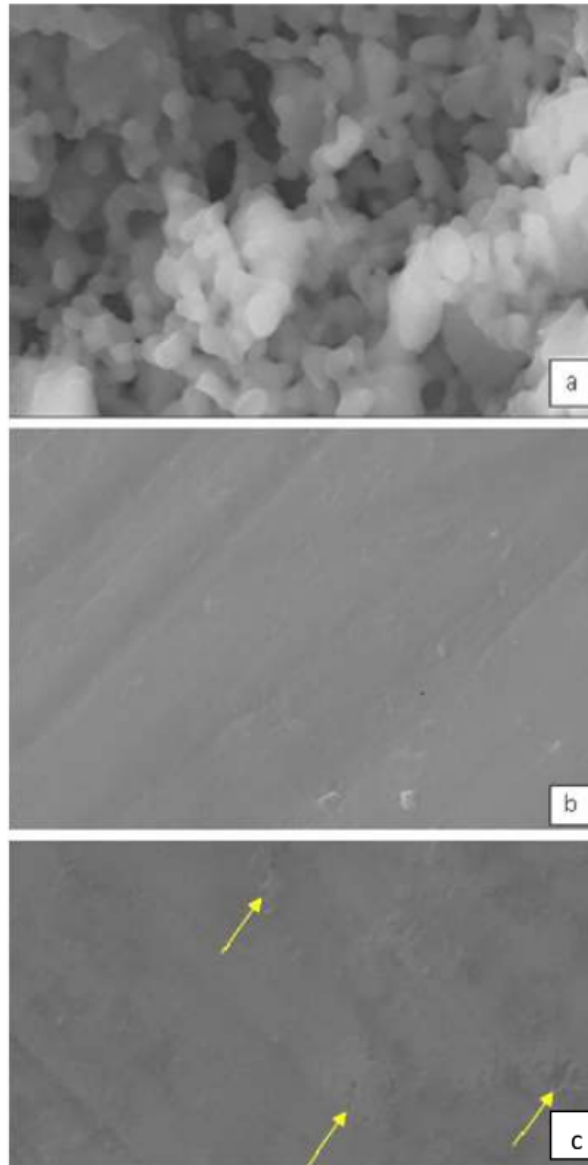
Komposisi fase dalam keramik dilaporkan pada Tabel 16. Kandungan forsterite menurun secara signifikan dari 88,1% pada keramik bebas-B₂O₃ menjadi 53,4% pada keramik 8% - B₂O₃. Di sisi lain, kehadiran B₂O₃ telah menginduksi dua fenomena, yaitu (1) kehadiran suanit sebanyak 6% dan 12% dan (2) peningkatan jumlah enstatit dari hanya 6% menjadi sekitar 25%. Fenomena ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Setelah disinter, sekitar 480 °C, B₂O₃ meleleh. Ini "mengalir" melalui pori-pori pelet dipadatkan sebelum mulai bereaksi dengan MgO tetangganya untuk membentuk Mg₂B₂O₅ pada sekitar 750 °C. Reaksi selanjutnya tergantung pada komposisi MgO-SiO₂, yaitu membentuk fase kelompok enstatit (perbandingan komposisi 1: 1 MgO-SiO₂) atau forsterit (rasio 2: 1). Oleh karena itu, semakin banyak B₂O₃ menyebabkan lebih banyak suanit, lebih sedikit MgO dalam berpasangan dengan SiO₂ untuk menghasilkan lebih banyak kristobalit dan enstatit, sehingga jumlah forsterit lebih sedikit. Jumlah rutil dalam keramik yang ditambahkan B₂O₃ kurang dari 1,5% berat tetapi fase tidak ada dalam keramik bebas B₂O₃. Sekali lagi, tampak bahwa kehadiran B₂O₃ telah menginduksi pembentukan rutil dalam keramik. Menariknya, keberadaan TiO₂ tingkat rendah dalam sistem keramik forsterit dapat mengurangi suhu sinter hingga 100 °C. Oleh karena itu dikemukakan bahwa TiO₂ telah meningkatkan densifikasi keramik yang ditambahkan B₂O₃.

Tabel 16 Fraksi berat Rietveld serbuk kalsinasi dan keramik-keramik tersinter (Nurbaiti, 2018).

	Powder	0% B ₂ O ₃	4% B ₂ O ₃	8% B ₂ O ₃
Forsterit (Mg ₂ SiO ₄)	60.9 ± 1.3	88.1 ± 1.8	76.5 ± 1.5	53.4 ± 1.6
Kuarsa (SiO ₂)	16.1 ± 0.5	5.5 ± 0.8	-	-
Kristobalit (SiO ₂)	3.0 ± 0.3	6.4 ± 1.2	8.5 ± 1.0	21.2 ± 2.3
Periklas (MgO)	19.9 ± 0.7	-	-	-
Protoenstatit (MgSiO ₃)	-	-	2.3 ± 0.2	4.0 ± 0.3
Klinoenstatit (MgSiO ₃)	-	-	5.1 ± 0.3	8.9 ± 0.4
Suanit (Mg ₂ B ₂ O ₅)	-	-	6.3 ± 0.4	12.1 ± 0.5
Rutil (TiO ₂)	-	-	1.3 ± 0.2	0.4 ± 0.1

Kehadiran B₂O₃ jelas mempengaruhi sifat fisik keramik forsterite. Sementara keramik bebas B₂O₃ menyusut hanya 0,3%, keramik yang ditambahkan B₂O₃ mengurangi diameternya lebih dari 21%. Selain itu, porositas dan kerapatan dari kedua jenis keramik ini juga sangat berbeda, yaitu 1,27 dan 3,09 g.cm⁻³ kerapatan dan porositas hampir 40% dan 0,3%. Kepadatan forsterit, kuarsa, kristobalit, protoenstatit, klinoenstatit, suanit, dan rutil masing-masing adalah 3,06, 2,65, 2,32, 3,20, 3,11, 2,91, dan 4,27. Kehadiran fase suanit "gelas" diyakini mendukung densifikasi keramik. Perilaku densifikasi ini dikonfirmasi oleh mikrograf SEM dari permukaan keramik yang dipoles yang ditunjukkan pada Gambar 45.

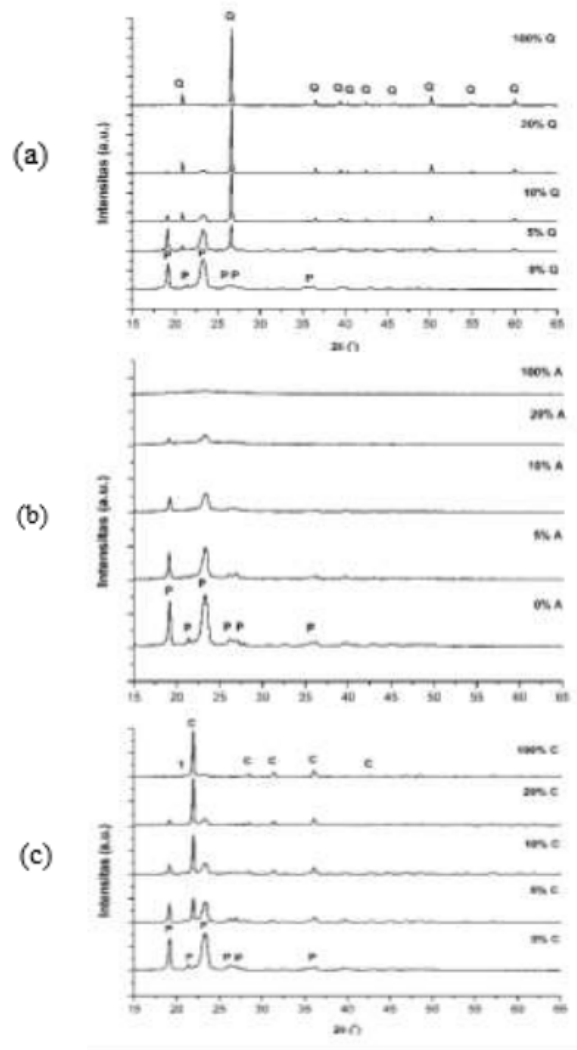
Permukaan sampel 4% dan 8% jauh lebih padat daripada sampel bebas B_2O_3 . Sampel 8% menunjukkan permukaan "panah" yang menjelaskan sedikit peningkatan porositasnya.



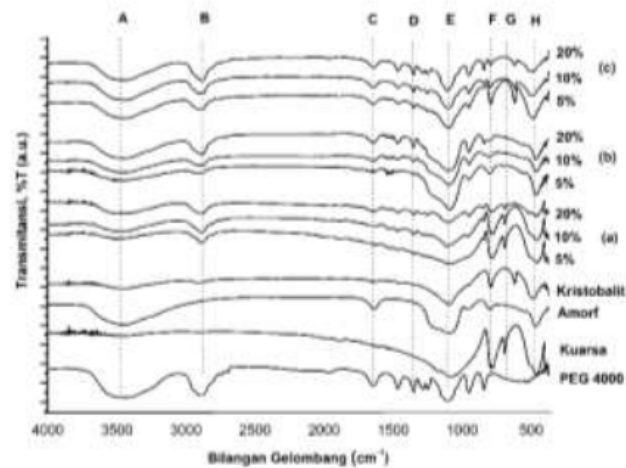
Gambar 46 Citra SEM permukaan keramik-keramik forsterit dengan penambahan B_2O_3 sebanyak 0, 4, dan 8 wt.% (Nurbaiti, 2018).

4.6 Komposit Polietilen Glikol (PEG)/Silika

PEG dan SiO₂ polimorf telah berhasil dibentuk menjadi komposit dan dikonfirmasi menggunakan XRD dan FTIR, seperti yang ditunjukkan pada Gambar-gambar 46 dan 47 (Fauziyah et al., 2019). Dari Gambar 46 jelas bahwa tidak ada puncak difraksi tambahan dalam pola komposit yang mengindikasikan keberhasilan sintesis komposit PEG/SiO₂ polimorf.



Gambar 47 Pola-pola XRD (radiasi Cu-K α) dari komposit (a) PEG/Q, (b) PEG/A, dan (c) PEG/C (Fauziyah, 2019).



Gambar 48 Spektrum-spektrum FTIR dari PEG murni dan komposit (a) PEG/Q, (b) PEG/A, dan (c) PEG/C. Simbol A, B, C, D, E, F, dan H menunjukkan puncak-puncak untuk jenis ikatan yang ada pada komposit PEG/SiO₂ polimorf dan terangkum dalam Tabel 17 (Fauziyah, 2019).

Tabel 17 Perbandingan Bilangan Gelombang Puncak Spektrum FTIR antara Referensi dengan Komposit PEG Berpenguat Q, A, dan C.

Jenis Ikatan	Wavenumber (cm ⁻¹)			
	Referensi*	Q	A	C
A Si-O <i>asym. stretching</i>	3700-3200	3442,70	3434,98	3448,49
B O-H <i>stretching</i>	3750-2500	2879,42	2908,45	2908,45
C C=C <i>stretching</i>	1650-1900	1643,24	1631,67	1639,38
D C-O-C <i>stretching</i>	1500-800	1344,29	1352,01	1461,94
E Si-O-Si <i>asym. stretching</i>	1130-1000	1081,99	1099,35	1093,56
F C-O-C <i>stretching</i>	1500-800	950,84	950,84	954,70
G Si-O-Si <i>asym. stretching</i>	1130-1000	777,98	798,47	794,62
H Si-O-Si <i>bending</i>	500-200	459,03	470,60	468,67

*sumber: (Stark, 2013)

Masing-masing sampel memiliki ikatan-ikatan gugus senyawa organik PEG dan ikatan Si-O-Si yang terpisah. Tidak terdapat puncak baru sebagai akibat reaksi antara PEG dan SiO₂ di dalam komposit. Hasil-hasil tersebut mengkonfirmasi terbentuknya komposit PEG/SiO₂ polimorf, mendukung analisis data XRD sebelumnya.

BAB 5 SIFAT-SIFAT MATERIAL FUNGSIONAL

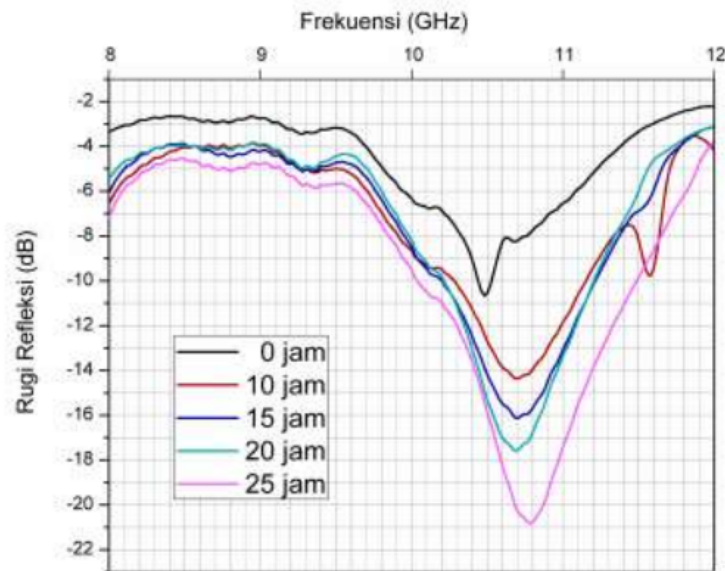
5.1 Karakterisasi Serapan dari Fe_2TiO_5

Sistem Besi-Titanat (Fe-Ti-O) memiliki potensi tinggi untuk terus dikembangkan karena memiliki sifat semikonduktor, magnetik, dielektrik dan sifat optik yang dapat diaplikasikan untuk teknologi spintronik, magnetoelektronik dan radar elektronik. Pada umumnya, senyawa besi titanat terdapat pada tiga senyawa yaitu ilmenit (FeTiO_3), pseudobrookit (Fe_2TiO_5) dan ulvospinel (Fe_2TiO_4). Struktur kristal Fe_2TiO_5 merupakan yang paling stabil dari ketiga senyawa tersebut. Fe_2TiO_5 merupakan material semikonduktor yang memiliki struktur kristal ortorombik.

Fe_2O_3 yang merupakan salah satu bahan utama pada proses sintesis Fe_2TiO_5 dan dapat diekstrak dari bahan alam berupa batu besi seperti yang telah dikaji pada Bab 4 sebelumnya.

Karakterisasi penyerapan gelombang elektromagnetik pada buku ini dilakukan dengan menggunakan *Vector Network Analyzer* (VNA) pada rentang *X-Band*. Secara umum *microwave band* memiliki karakteristik pita-pita tertentu dengan kegunaan yang berbeda-beda. Rentang *X-Band* merupakan daerah yang biasa digunakan untuk operasi gelombang mikro pada pesawat ataupun kapal selam di bidang militer dengan rentang frekuensi 8-12 GHz.

Karakterisasi absorpsi material Fe_2TiO_5 variasi giling tanpa pelapisan (*no layer*) pada frekuensi *X-band* 8 - 12 GHz di tunjukkan pada Gambar 48. Grafik warna hitam pada Gambar 48 merupakan hasil penyerapan dari material Fe_2TiO_5 tanpa penggilingan (giling 0 jam). Sedangkan grafik dengan warna merah, biru, hijau, dan violet berturut-turut merupakan grafik penyerapan dari penggilingan 10, 15, 20, dan 25 jam. Grafik yang terbaca pada Gambar 48 merupakan perbandingan antara nilai frekuensi pengukuran pada sumbu x dan besar nilai rugi refleksi pada sumbu y. Serapan yang terjadi ditunjukkan dengan munculnya lembah-lembah penyerapan. Penyerapan gelombang dari serbuk variasi giling memiliki nilai optimum pada rentang frekuensi 10 - 12 GHz (Tabel 18).



Gambar 49 Grafik penyerapan pada frekuensi 8-12 GHz serbuk Fe_2TiO_5 variasi giling tanpa pelapisan (*no layer*) (Sulistiyowati, 2020).

Tabel 18 Nilai-nilai rugi refleksi, pita serapan, lebar pita serapan, dan puncak frekuensi serapan dari serbuk Fe_2TiO_5 variasi giling tanpa pelapisan pada frekuensi 8-12 GHz (Sulistiyowati, 2020).

Variasi giling	Rugi refleksi (dB)	Pita penyerapan (GHz)	Lebar pita penyerapan (GHz)	Puncak frekuensi serapan (GHz)
0 jam	-10.7	9.6 – 11.5	1.9	10.5
10 jam	-14.2	9.6 - 11.6	2.1	10.7 dan 11.6
15 jam	-16.1	9.5 – 11.6	2.1	10.7
20 jam	-17.5	9.6 – 11.6	2.0	10.7
25 jam	-21.0	9.6 – 11.8	2.2	10.8

Rugi refleksi merupakan suatu besaran yang mendefinisikan hilangnya energi gelombang elektromagnetik setelah mengenai suatu material (energi terserap). Semakin besar nilai minimum rugi refleksi, maka kemampuan serapan material semakin baik. Dari Gambar 48 dan Tabel 18 teridentifikasi nilai rugi refleksi serbuk

Fe_2TiO_5 variasi giling mengalami peningkatan seiring bertambahnya waktu giling. Nilai rugi refleksi pada penggilingan 0 jam, yaitu -10.7 dB dengan puncak serapan pada frekuensi 10.5 GHz, kemudian setelah digiling selama 10 jam rugi refleksi meningkat sebesar 31% dan puncak frekuensi serapan bergeser kekanan sejauh 0.2 GHz. Kenaikan rugi refleksi kembali terjadi secara berurutan ketika digiling selama 15 jam dan 20 jam yaitu sebesar 13% dan 9%, namun untuk puncak frekuensi serapan tidak mengalami pergeseran. Selanjutnya pada penggilingan 25 jam, rugi refleksi mengalami kenaikan sebesar 20 % dan puncak serapan bergeser kekanan sejauh 0.1 GHz. Dari Gambar 48 menunjukkan dengan penambahan waktu giling akan meningkatkan pelebaran dari penyerapan gelombang elektromagnetik, khususnya rentang X-Band. Semakin dalam dan lebar lembah serapan yang terbentuk dari material Fe_2TiO_5 , maka semakin baik pula kemampuan penyerapan gelombang elektromagnetik material tersebut.

5.2 Silika sebagai material *Fuel Cell*

Fuel cell adalah electrochemical devices yang mengkonversi hidrogen atau hidrokarbon menjadi listrik tanpa ada bagian yang terbuang selama operasi. Di antara beberapa jenis sistem *fuel cell*, SOFCs (*solid oxide fuel cell*) merupakan yang paling diminati karena keunggulannya dalam hal efisiensinya yang tinggi (Mahapatra and Lu, 2010).

Glass seal adalah sistem oksida multikomponen yang terdiri atas *glass network former*, *glass network modifier*, *intermediate*, dan *additive* (Mahapatra and Lu, 2010). *Glass network former* yang biasa digunakan adalah SiO_2 atau B_2O_3 . Pada penelitian ini digunakan bahan SiO_2 sebagai *glass network former*. Untuk aplikasi SOFC, keramik berbasis alkali tanah lebih sering digunakan (Fergus, 2005) sedangkan alkali biasanya dicegah karena mudah bereaksi dengan komponen *fuel cell* yang lain, sehingga dalam penelitian ini digunakan magnesium oksida. Dan sebagai *intermediate* digunakan B_2O_3 . Selain itu, manfaat digunakannya B_2O_3 yaitu dapat mengurangi meningkatkan *wetting ability* dan sebagai *sintering agent* dalam proses sinter.

Keramik padat sebagai sealing material dengan bahan-bahan $\text{SiO}_2\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ ini disintesis dengan metode *solid state reaction*. Dengan temperatur sinter dan waktu

penahanan tertentu akan terjadi perubahan dimensi, pengurangan jumlah dan ukuran pori-pori serta densifikasi yang bergantung pada bentuk dan distribusi serbuk, komposisi serbuk, dan prosedur sinter.

Salah satu parameter yang sangat penting bagi *sealing material* adalah koefisien ekspansi termal. KET *seal* tidak boleh berbeda lebih dari $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dengan komponen lain yang berdampingan untuk mencegah adanya pori dan patahan (Mahapatra and Lu, 2010) akibat ketidakcocokan (*mismatch*) KET selama operasi. Komposit SMB1j, 4j, dan 6j memiliki nilai KET yang berbeda dikarenakan komposisi fasa masing-masing komposit berbeda satu dengan yang lain, namun ketiganya masih dalam rentang persyaratan material seal, yaitu 9,5-12 ppm/ $^{\circ}\text{C}$.

Karakteristik lain yang dibutuhkan seal *fuel cell* adalah resistivitas listrik (ρ). Resistivitas listrik harus $> 104 \Omega\text{cm}$ untuk mencegah *shunting* (Fergus, 2005). Pada buku ini, pengukuran sifat listrik pada komposit SMB dilakukan pada temperatur operasi *fuel cell*, yaitu $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Nilai resistivitas untuk ketiga sampel berkisar antara $12,7\text{-}13,8 \times 104 \Omega\text{cm}$ dan secara umum masih dalam rentang persyaratan *seal fuel cell*. Perubahan waktu penahanan sinter secara praktis tidak memberikan efek terhadap resistivitas listrik pada sampel sebab komposisi awal komposit hampir sama sedangkan resistivitas listrik bergantung pada komposisi fasa.

Berdasarkan analisis karakteristik komposit SMB yang disinter pada temperatur $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan waktu penahanan 1, 4, dan 6 jam, komposit yang memenuhi persyaratan *seal fuel cell* ditampilkan pada Tabel 19.

Tabel 19 Rekap Karakteristik Komposit SMB (Musyarofah, 2015).

Sampel	Porositas (%)	Kekerasan (GPa)	KET (ppm/°C)	Resistivitas Listrik ($\times 10^4 \Omega\text{cm}$)
Persyaratan seal	< 1%	Tahan pada 14-35 kPa	9,5-12 ppm/°C	$\geq 10^4 \Omega\text{cm}$
SMB1j	1,89	2,3	9,87	2,2
SMB4j	0,62	2,8	10,03	2,5
SMB6j	0,53	5,3	9,45	2,6

Porositas komposit SMB1j sebesar 1,89 %, sehingga tidak memenuhi persyaratan seal. Sedangkan komposit SMB6j tidak memenuhi persyaratan KET. Oleh karena itu peneliti memilih komposit SMB4j sebagai kandidat seal yang selanjutnya akan diuji kestabilannya terhadap perlakuan siklus termal, dan didapatkan karakteristik termalnya seperti yang ditampilkan pada Tabel 20.

Tabel 20 Resistivitas Listrik, temperatur gelas (T_g) dan KET dari Komposit SMB4j pada Temperatur 800°C (Musyarofah, 2015).

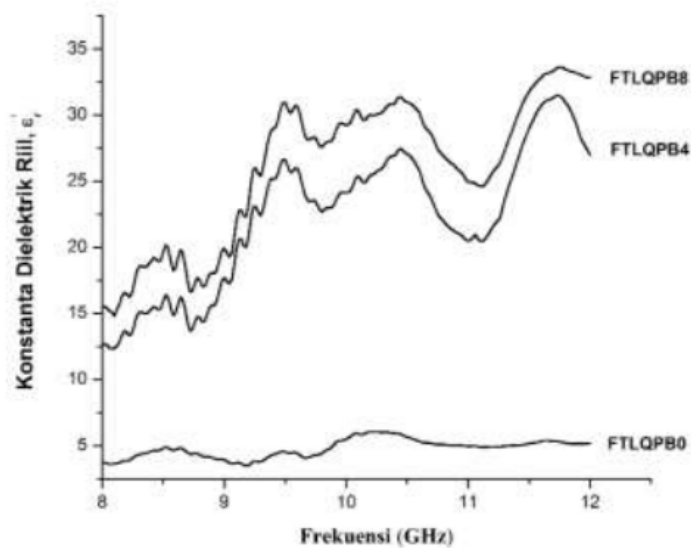
Sampel	Resistivitas Listrik ($\times 10^5 \Omega\text{ cm}$)	T_g	KET ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
SMB4j-0s	2,5	565 °C	10,03
SMB4j-3s	2,6	559 °C	10,08
SMB4j-6s	2,7	566 °C	10,12
SMB4j-9s	2,8	566 °C	10,05
SMB4j-12s	2,5	570 °C	10,08
SMB4j-15s	2,6	577 °C	10,03

5.3 Sifat dielektrik forsterit

Gambar 49 menyajikan sifat dielektrik keramik. Keramik bebas B_2O_3 menunjukkan sifat dielektrik yang relatif bebas frekuensi dengan ϵ' sekitar 5. Hal ini dapat dikaitkan dengan fakta bahwa, konstanta dielektrik forsterit, kuarsa, kristobalit, proto dan klino-enstatit, dan suanit relatif rendah, yaitu dalam kisaran 4 - 7,

sedangkan TiO_2 (rutil) adalah sekitar 100. Terlebih lagi, keramik menunjukkan porositas tinggi yang dapat menurunkan ϵ' .

Gambar 49 juga menunjukkan bahwa ϵ dari keramik forsterit yang ditambahkan B_2O_3 adalah 2 - 6 kali dari keramik bebas B_2O_3 tergantung pada frekuensinya. Kenaikan konstan dielektrik pada keramik kompleks ini dapat dikaitkan dengan tiga fenomena. Pertama, keberadaan fase $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ cair dapat mengubah nilai konstanta dielektrik melalui volatilisasi B_2O_3 . Ini menyebabkan polarisasi Mg^{2+} lebih tinggi daripada B^{3+} dan karenanya konstanta dielektrik lebih tinggi. Namun, kontribusi polarisasi semacam itu relatif kecil. Kedua, keberadaan TiO_2 konstan dielektrik tinggi (rutil) memiliki efek pada sifat dielektrik keramik yang ditambahkan B_2O_3 . Namun, konten rutil rendah, yaitu hanya sekitar 1,2 dan 0,4% berat. Meskipun rutil menunjukkan konstanta dielektrik yang lebih tinggi daripada fase lainnya, kontribusinya juga relatif rendah. Menghitung kontribusi rutil menggunakan aturan campuran, ditemukan bahwa dengan rutil 0,9 dan 0,3% dalam keramik, peningkatan ϵ' tidak lebih dari 3%. Peningkatan kecil yang serupa dari keramik forsterit oleh TiO_2 dilaporkan sebelumnya. Asal ketiga adalah pengurangan drastis dalam porositas yang bisa luar biasa. Dalam keramik alumina, ketika porositas berkurang dari 40% menjadi 1%, konstanta dielektrik gelombang mikronya digandakan. Fenomena konstan dielektrik berlipat ganda yang serupa juga diamati pada keramik $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$. Ada juga laporan tentang efek kepadatan, yang berbanding terbalik dengan porositas, pada konstanta dielektrik keramik silikon nitrida, yaitu ϵ' adalah 8 untuk kerapatan $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$ dan 5,7 untuk kerapatan $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$. Keramik yang lebih padat menunjukkan kepadatan batas butir yang lebih tinggi dan karenanya konstanta dielektrik yang lebih tinggi. Kemudian dikemukakan bahwa, penyebab utama meningkatnya luas dalam keramik forsterit yang ditambahkan B_2O_3 adalah densifikasi keramik yang sangat baik. Selain itu, teramati di sini bahwa keramik menunjukkan ketergantungan yang kuat dari nilainya terhadap frekuensi.



6.

Gambar 50 Konstanta dielektrik (real part) dari keramik-keramik forsterit tanpada B_2O_3 , dan dengan 4% and 8% B_2O_3 (Nurbaiti, 2018).

5.4 Sifat termomekanik komposit PEG/silika

Sifat termomekanik komposit PEG/silika polimorf ditunjukkan Gambar 50. Gambar 50 menunjukkan modulus penyimpanan (E' dan G') dari semua komposit PEG/ SiO_2 polimorf sebagai fungsi temperatur T dalam mode *tensile* (tarik) (Gambar 50 (a), (c), dan (e)) berturut-turut untuk silika kuarsa, amorf, dan kristobalit) dan mode *shear* (geser) (Gambar 50 (b), (d), dan (f)) pada empat komposisi silika yang berbeda (0, 5, 10, dan 20 wt.%). Perbedaan fasa tersebut menyiratkan bahwa peran silika sebagai pengisi memberikan respons dinamis yang berbeda cukup signifikan. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 50, ada kecenderungan nilai E' dan G' menurun seiring peningkatan temperatur. Secara umum, luaran dari modulus simpan dapat dikelompokkan ke dalam tiga wilayah suhu. Pertama, dari suhu kamar hingga $40\text{ }^\circ\text{C}$, E' dan G' awalnya menurun secara perlahan. Kemudian, pada rentang suhu 40 hingga $60\text{ }^\circ\text{C}$, modulus menurun dengan cepat. Akhirnya, penurunan tajam diikuti oleh nilai E' dan G' yang hampir konstan, seperti yang dilaporkan dalam penelitian lain (Hameed dkk. 2009; Kozłowska, Goclon, dan Rodziewicz 2016). Diketahui bahwa titik leleh PEG sekitar $43\text{ }^\circ\text{C}$ (Fauziyah dkk. 2018). Temperatur leleh (T_m) ini akan membantu dalam menjelaskan fenomena penurunan modulus simpan yang terjadi pada rentang suhu 40 hingga $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabel 21 dan 22).

Tabel 21 Modulus absolut (E' and G') dari komposit PEG/SiO₂ pada temperatur ruang (Fauziyah, 2019).

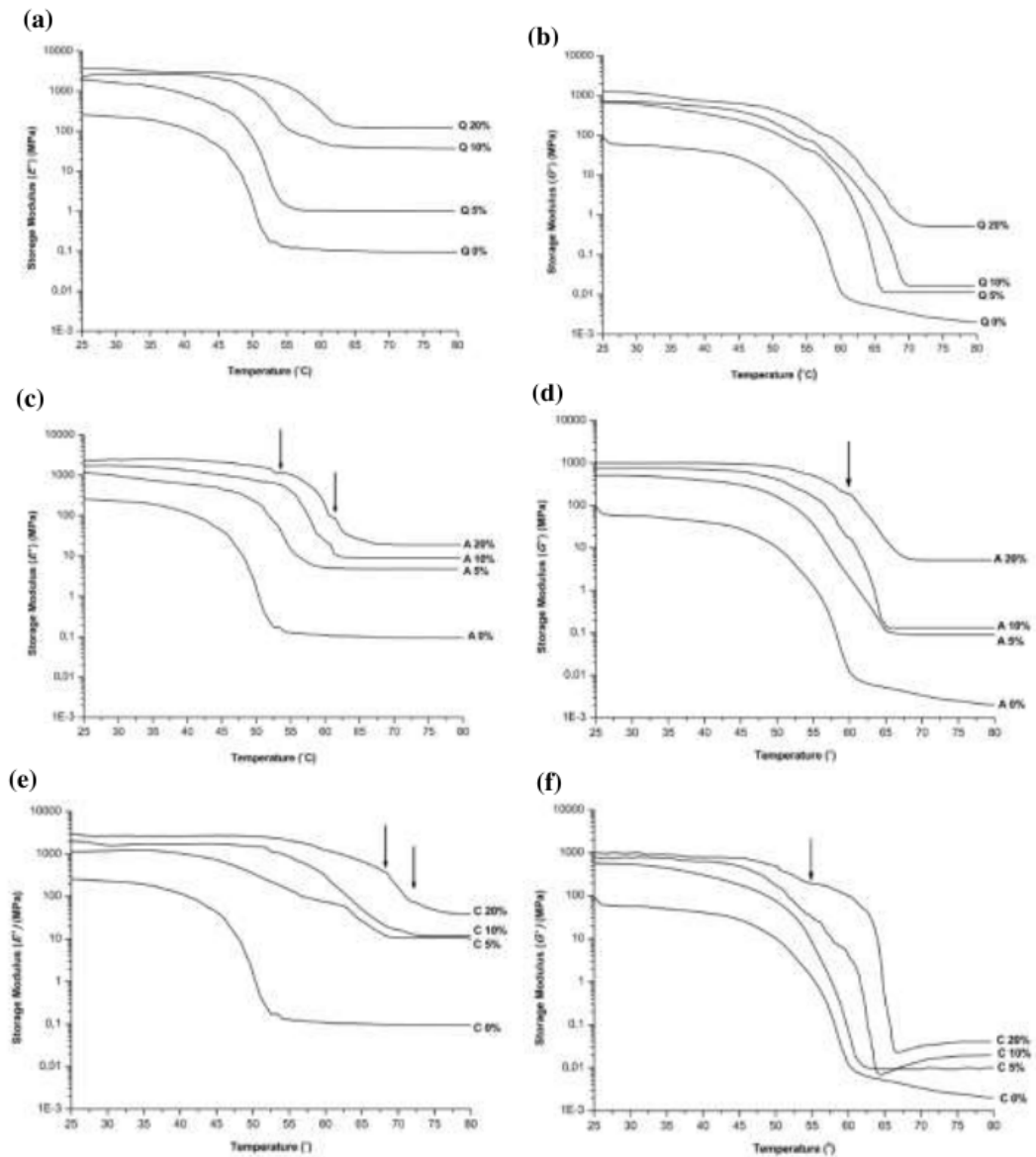
Komposisi Silika (wt.%)	Q		A		C	
	E'	G'	E'	G'	E'	G'
	20	3595 ± 17	1218 ± 18	2344 ± 19	995 ± 19	2992 ± 19
10	2184 ± 19	730 ± 16	1714 ± 15	744 ± 15	2008 ± 16	785 ± 16
5	1865 ± 19	669 ± 19	1187 ± 19	511 ± 19	1136 ± 18	575 ± 18
0	255 ± 17	93 ± 17	255 ± 17	93 ± 17	255 ± 17	93 ± 17

Tabel 22 T_m dari komposit PEG/SiO₂ pada frekuensi 1 Hz (Fauziyah, 2019).

Komposisi Silika (wt.%)	T_m (°C)					
	Q		A		C	
	E'	G'	E'	G'	E'	G'
0	42(1)	44(1)	42(2)	44(1)	42(1)	44(1)
5	46(2)	47(2)	47(2)	50(2)	47(2)	49(2)
10	50(1)	51(2)	53(1)	52(1)	52(1)	52(1)
20	53(1)	54(1)	56(1)	57(1)	55(1)	55(1)

Ada beberapa aspek menarik yang dapat ditarik dari plot DMA, terutama karena perbedaan dalam (a) fasa silika (polimorf), (b) komposisi pengisi, dan (c) mode pengukuran. Aspek-aspek ini, bagaimanapun, tidak terlepas satu sama lain. Aspek pertama yang menarik adalah fasa silika yang berbeda menghasilkan pola degradasi modulus penyimpanan yang berbeda. Sebagai contoh, dibandingkan dengan komposit lain, komposit PEG/Q menunjukkan pola modulus penyimpanan yang relatif lebih halus daripada dua komposit lainnya. Dengan kata lain, lebih banyak riak (*ripples*) ditemukan dalam PEG/A dan PEG/C. “*Ripples*” dapat dikaitkan dengan susunan partikel silika yang tidak teratur dalam komposit selama perlakuan panas. Partikel silika kuarsa adalah yang terbesar dalam ukuran di antara polimorf yang digunakan dan memiliki bentuk yang jelas. Partikel yang lebih besar cenderung menyebabkan ikatan yang lebih homogen dengan polimer. Interaksi kuarsa-PEG menunjukkan bahwa kuarsa berukuran mikron menyebar di matriks PEG. Ketika pemanasan dan beban eksternal diberikan, ikatan PEG-Q mengalami relaksasi secara teratur. Hal ini berbeda dengan ketika silika amorf digunakan, ikatan PEG-A mengalami relaksasi secara tidak teratur akibat susunan partikel amorf yang acak. Mekanisme yang sedikit berbeda terjadi pada komposit PEG/C. Tampaknya, partikel-partikel kristobalit yang saling terhubung mengalami retak dan kemudian pecah selama perlakuan temperatur dan beban eksternal. Proses degradasi ini terjadi secara non-periodik dan menyebabkan perubahan modulus yang tidak teratur dalam komposit PEG/C. Oleh karena itu, secara umum, morfologi partikel

dan susunannya dalam matriks diyakini bertanggung jawab terhadap "ripples" pada modulus simpan komposit PEG/SiO₂ polimorf.



Gambar 51 Modulus simpan dari: PEG/Q (a) tensile (E'), (b) shear (G'); PEG/A (c) tensile (E'), (d) shear (G'); PEG/C (e) tensile (E'), (f) shear (G') (Fauziyah, 2019).

Plot E' dan G' sebagai fungsi temperatur dibagi menjadi tiga daerah: daerah *rubbery* (daerah I, di bawah 40 °C); sekitar T_m (daerah II, sekitar 40-60 °C); dan keadaan cair (daerah III, di atas 60 °C), yang sesuai dengan karakteristik dinamis yang berbeda dari setiap bahan. Di daerah I, E' dan G' menurun dengan rate yang berbeda untuk semua sampel. Penurunan E' dan G' pada sampel PEG murni lebih cepat daripada komposit. Tampaknya pengisi yang lebih kaku dan keras menyebabkan nilai E' yang lebih tinggi dibandingkan PEG murni. Penurunan modulus terhadap temperatur dalam PEG murni dapat dikaitkan dengan peningkatan pergerakan bebas rantai polimer. Awalnya, polimer berada dalam keadaan ekuilibrium kaku di mana rantai tidak bergerak bebas. Peningkatan temperatur menyebabkan beberapa rantai polimer mengalami gerakan yang lebih fleksibel (He dan Zhang 2013; Knapp, Oreski, dan Pinter 2015) dan, karenanya, modulus menurun. Semakin lemah ikatan, semakin cepat terjadi degradasi akibat temperatur. Dari penelitian sebelumnya, ditemukan bahwa ada dua interaksi intramolekuler yang lemah, yaitu, ikatan hidrogen OH \cdots O dan CH \cdots O, yang bertanggung jawab terhadap fleksibilitas PEG (Panwar dan Pal 2017). Oleh karena itu, secara umum, penurunan modulus simpan di bawah titik leleh dari komposit berbasis polimer disebabkan oleh kerusakan ikatan lemah dalam polimer.

BAB 6 PENUTUP

Indonesia memiliki kekayaan mineral yang melimpah dan dapat diproses menjadi material fungsional. Pasir silika, misalnya, dapat diproses di laboratorium untuk menghasilkan serbuk-serbuk dengan fasa silika amorf, kristobalit, dan kuarsa yang memiliki kemurnian tinggi. Serbuk-serbuk silika ini merupakan material fungsional, karena dapat digunakan langsung untuk berbagai aplikasi, seperti industri gelas, penjernihan air, dan elektronika. Penelitian yang telah dilakukan melalui sintesis komposit berbasis polimer PEG dengan pengisi ketiga jenis silika tersebut menunjukkan bahwa silika mampu menaikkan titik leleh PEG hingga 11 °C dan meningkatkan modulus simpan polimer hingga 8 kalinya. Sifat termomekanik ini, dikombinasikan dengan pengamatan sifat termal lain, membuktikan bahwa PEG/kuarsa berpotensi sebagai material fungsional yang disebut *phase change materials* (PCMs).

Kekayaan mineral lain yang juga dapat diolah di laboratorium adalah pasir puya atau pasir zirkon. Pasir ini dapat diproses menjadi serbuk-serbuk zirkon murni, nano-zirkon dan zirkonia tetragonal. Berbagai macam serbuk zirkon dan turunannya tersebut memiliki potensi aplikasi di bidang medik, elektronika, optik, dan struktur.

Secara umum, Indonesia memiliki kekayaan mineral yang melimpah, yang memungkinkan para periset mengembangkan sendiri material fungsional dasarnya dari sana. Riset-riset berkaitan dengan pemrosesan mineral alam perlu terus dilakukan agar manfaat sumber daya alam Indonesia dapat dimaksimalkan oleh bangsa sendiri.

Daftar Pustaka

- Agilent, 2006. Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials.
- Aristia, G.A.G., 2013a. Kajian Potensi Komposit Pasir Silika dan MgO Sebagai Material Seal Fuel Cell (Tugas Akhir). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Aristia, G.A.G., 2013b. Analisis Komposisi Fasa Komposit Pasir Silika dan MgO (Tesis). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Australian Standard 1774: Refractories and Refractory Materials - Physical Test Methods: As
9 1774.13-1989: Permanent Dimensional Change (Book), n.d.
- Bannikov, V.V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., 2012. Mechanical Properties and Electronic Structure of Zircon: Ab initio FLAPW-GGA Calculations. Inorg. Mater. Appl. Res. 3, 7–10.
8 <https://doi.org/10.1134/S2075113312010029>
- Biswas, R.K., Habib, M.A., Karmakar, A.K., Islam, M.R., 2010. A Novel Method for Processing of Bangladeshi Zircon: Part I: Baking, and Fusion with NaOH. Hydrometallurgy 103, 124–129.
5 <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.009>
- Chicot, D., Mendoza, J., Zaoui, A., Louis, G., Lepingle, V., Roudet, F., Lesage, J., 2011. Mechanical Properties of Magnetite (Fe₃O₄), Hematite (α-Fe₂O₃) and Goethite (α-FeO·OH) by Instrumente
24 ndentation and Molecular Dynamics Analysis. Materials Chemistry and Physics 129, 862–870. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.056>
- Ejiofor, J.U., Okorie, B.A., Reddy, R.G., 1997. Powder Processing and Properties of Zircon-Reinforced Al-13.5Si-2.5Mg Alloy Composites. Journal of Materials Engineering and Performance 6, 326–334. <https://doi.org/10.1007/s11665-997-0097-x>
- Fauziyah, N.A., 2019. Studi Termomekanik Partikulat Isotropik Komposit PEG-Polimorf SiO₂ Menggunakan Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) (Disertasi). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Fauziyah, N.A., 2015. Sintesis dan Karakterisasi Komposit PEG 4000/SiO₂ Berbasis Dynamic
7 Mechanical Analysis (DMA) (Tesis). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Fauziyah, N.A., Hilmi, A.R., Fadly, T.A., Asrori, M.Z., Mashuri, M., Pratapa, S., 2019. Dynamic Tensile and Shear Storage Moduli of PEG/Silica-Polymorph Composites. Journal of Applied Polymer Science 136. <https://doi.org/10.1002/app.47372>
17
- Fergus, J.W., 2005. Metallic Interco
27 nnects for Solid Oxide Fuel Cells. Materials Science and Engineering: A 397, 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.047>
- Ferioksida, 2018. . Wikipedia Bahasa Indonesia, Ensiklopedia Bebas.
- Firdausi, A., 2018. Sintesis Partikel LiFe_{1-x}Cu_xPO₄ Berbasis Batu Alam Menggunakan Metode
4 Hidrotermal (Tugas Akhir). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Garvie, R.C., 1978. Stabilization of The Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. The Journal of
14 Physical Chemistry 82, 218–224. <https://doi.org/10.1021/j100491a016>
- Garvie, R.C., 1965. The Occurrence of Met
28 able Tetragonal Zirconia as A Crystallite Size Effect. The Journal of Physical Chemistry 69, 1238–1243. <https://doi.org/10.1021/j100888a024>
13
- Garvie, R.C., Swain, M.V., 1985. Thermodynamics of The Tetragonal to Monoclinic Phase
6 ansformation in Constrained Zirconia Microcrystals. Journal of materials science 20, 1193–1200. <https://doi.org/10.1007/BF01026313>

- Handoko, W.D., 2016. Sintesis Serbuk dan Keramik Padat Forsterit Berbahan Dasar Kuarsa Alam dan Magnesia Sintetik dengan Metode Aktivasi Mekanik (Tugas Akhir). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Hidayat, N., 2013. Karakteristik Fisik, Fasa, dan Ekspansi Termal Komposit Berbasis Pasir Silika-Alumina dan Pasir Silika-Magnesia (Tesis). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Kunugi, M., Soga, N., Sawa, H., Konishi, A., 2009. Thermal Conductivity of Cristobalite. *Journal of the American Ceramic Society* 55, 580–580. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb13442.x>
- 11 Mahapatra, M.K., Lu, K., 2010. Seal Coatings for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* 195, 7129–7139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.003>
- Muchlis, K., 2016. Analisis Struktur Kristal dan Struktur Lokal Menggunakan Data Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS) Dan X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Sinkrotron (Tesis). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Musyarofah, Lestari, N.D., Nurlaila, R., Muwwaqor, N.F., Triwikantoro, Pratapa, S., 2019. Synthesis of High-Purity Zircon, Zirconia, and Silica Nanopowders from Local Zircon Sand. *Ceramics International* 45, 6639–6647. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.152>
- Musyarofah, M., 2019. Studi Struktur, Sifat Mekanik, dan Sifat Termal High-Density Zircon Ceramics (Disertasi). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Musyarofah, M., 2015. Kestabilan Komposit Keramik Silika-Magnesia-Boria terhadap Siklus Termal sebagai Fuel Cell Sealing Material (Tesis). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Nailazzulfa, K., 2015. Sintesis Nanopartikel Fe₂O₃ Batu Besi dengan Metode Kopresipitasi dalam pH Bervariasi (Tugas Akhir). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Nurbaiti, U., 2018. Studi Struktur dan Sifat Dielektrik Keramik Nano-Forsterit (Disertasi). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Nurmalasari, M.D., 2018. Pengaruh Ukuran Partikel Zirkon terhadap Sifat Termomekanik Komposit PEG/Nanozirkon (Tugas Akhir). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- 25 Pabst, W., Gregorová, E., 2013. Elastic Properties of Silica Polymorphs - A Review.
- Qadri, S.B., Fahed, C., Kim, H., Piqué, A., Mahadik, N.A., Rao, M.V., 2011. Thermal Expansion Studies of Indium-Iron Oxide. *Physica Status Solidi (b)* 248, 928–930. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046485>
- Ramadani, A.I.W.S., 2015. Karakterisasi Koreksi Pelebaran Pyuncak dan 2 Theta Nol pada Analisis Difraksi Sinar-X (Tesis). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Sharma, S. (Ed.), 2018. *Handbook of Materials Characterization*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>
- Stark, W., 2013. Investigation of The Curing Behaviour of Carbon Fibre Epoxy Prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA. *Polymer Testing* 32, 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.004>
- 9 Subbarao, E.C., Agrawal, D.K., McKinstry, H.A., Sallese, C.W., Roy, R., 1990. Thermal Expansion of Compounds of Zircon Structure. *Journal of the American Ceramic Society* 73, 1246–1252. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05187.x>
- Subbarao, E.C., Gokhale, K.V.G.K., 1968. Thermal Expansion of Zircon. *Jpn. J. Appl. Phys.* 7, 1126. <https://doi.org/10.1143/JJAP.7.1126>
- Sulistyowati, S., 2020. Struktur, Sifat Magnet dan Listrik Serbuk Fe₂TiO₅ Variasi Giling menggunakan Batu Besi sebagai Sumber Fe (Tesis). Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- 23 Swainson, I.P., Dove, M.T., 1995. On The Thermal Expansion of β-cristobalite. *Phys Chem Minerals* 22, 61–65. <https://doi.org/10.1007/BF00202681>

- Tavangarian, F., Emadi, R., 2010. Synthesis of Nanocrystalline Forsterite (Mg_2SiO_4) Powder by Combined Mechanical Activation and Thermal Treatment. *Materials Research Bulletin* 45, 388–391. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.032>
- Widianto, M.Y.H., 2013. Kestabilan Sifat Fisik dan Fasa Komposit Keramik Berbasis Pasir Silika-MgO (Tugas Akhir). Inst¹⁹ Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Xu, Y., Ching, W.Y., 1991. Electronic and Optical Properties of All Polymorphic Forms of Silicon Dioxide. *Phys. Rev. B* 44, 11048–11059. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.11048>
- Zirkon, 2016. . Wikipedia Bahasa Indonesia, Ensiklopedia Bebas.

LAMPIRAN A – Analisis data difraksi dengan *Rietica*

1 Analisis Rietveld adalah sebuah metode pencocokan tak-linier kurva pola difraksi terhitung (model) dengan pola difraksi terukur yang didasarkan pada data struktur kristal dengan menggunakan metode kuadrat terkecil (*least-squares*). Penamaannya bisa bermacam-macam, misalnya Metode Rietveld, Analisis Rietveld atau Penghalusan Rietveld. Penamaan 'Rietveld' tidak lain dinisbatkan pada pembuat metode ini, seorang berkebangsaan Belanda, yang bernama Hugo Rietveld. Pada mulanya, metode ini (Rietveld, 1967; Rietveld, 1969) digunakan untuk memecahkan struktur kristal dengan data difraksi serbuk neutron (*neutron powder diffraction data*). Dalam perkembangannya, metode Rietveld dapat diaplikasikan pada data difraksi sinar-x (Young, 1977). Perkembangan selanjutnya menunjukkan bahwa metode ini dapat digunakan sebagai alat bantu karakterisasi material kristalin guna mengekstraksi berbagai informasi kimiawi maupun struktur-mikro. Berbagai pendekatan untuk analisis kematerialan pun turut berkembang seiring dengan kemajuan tentang pemahaman mengenai metode ini. Sebagai contoh, analisis komposisi fasa menggunakan metode standar dalam (O'Connor & Raven, 1988; Bish & Howard, 1988) dan metode standar luar [misalnya dengan penentuan koefisien absorpsi menggunakan efek Compton (Pratapa, O'Connor & Low, 1998)]. Sedangkan informasi struktur mikro ukuran kristal dan regangan tak-seragam diperoleh dari pelebaran puncak difraksi yang diindikasikan oleh parameter-parameter dalam fungsi profil yang digunakan dalam analisis Rietveld (Pratapa, O'Connor & Hunter, 2002; Scardi, Lutteroti & Di Maggio, 1992; Wu, Gray & Kisi, 1998). Analisis Rietveld juga dapat digunakan secara khusus untuk menentukan parameter kisi secara akurat (O'Connor & Pratapa, 2002).

Bab berikut ini dimaksudkan untuk menjelaskan prinsip dasar metode Rietveld. Pada dua bab berikutnya disajikan simulasi Rietveld dan prosedur pencocokan Rietveld [menggunakan perangkat lunak *Rietica* (Hunter, 1998)] serta contoh penerapan metode Rietveld untuk perhitungan komposisi, analisis struktur (parameter kisi) dan estimasi ukuran kristal dan regangan. Urutan uraian seperti di atas dimaksudkan untuk memudahkan para pembaca secara langsung dapat melakukan mempraktekkan penghalusan Rietveld serta melakukan analisis lanjut hasil keluarannya. Konsekuensi dari upaya mencapai kemudahan itu adalah perlu dipilihnya salah satu perangkat lunak untuk penghalusan Rietveld itu, dan pilihan

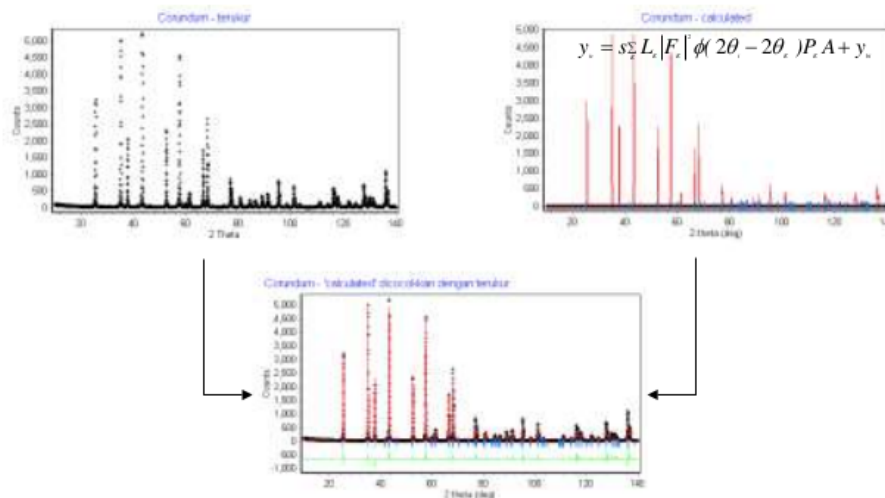
dijatuhkan pada pemakaian *Rietica*, yang dipandang oleh penulis sebagai perangkat lunak yang mudah dipahami dan interaktif.

Prinsip Analisis Rietveld

Di dalam analisis Rietveld pola difraksi terhitung (model) dicocokkan dengan pola difraksi terukur (Gambar A.1). Parameter-parameter yang digunakan dalam penyusunan pola terhitung disimpan di dalam sebuah *file*. Pola difraksi terukur disimpan dalam sebuah *file* yang lain. Pencocokan dilakukan dengan mengubah parameter-parameter dalam model pola difraksi terhitung yang dinyatakan dalam ekspresi intensitas difraksi

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (1)$$

dengan i adalah indeks untuk sebuah titik yang sedang dihitung, s adalah faktor skala, K menyatakan indeks Miller h, k, l untuk sebuah puncak Bragg, L_K berisi faktor-faktor polarisasi Lorentz dan pelipatan, $|F_K|$ adalah faktor struktur untuk refleksi Bragg ke K , ϕ adalah fungsi bentuk puncak, $2\theta_i$ dan $2\theta_K$ adalah sudut-sudut detektor yang berhubungan titik i dan puncak Bragg K , P_K adalah fungsi *preferred orientation*, A adalah faktor serapan dan y_{bi} adalah kontribusi latar.



Gambar A.1. Pada Metode Rietveld pola difraksi terhitung (yang disusun berdasarkan data kristalografi) dicocokkan secara tak-linier dengan pola difraksi terukur dengan menggunakan metode kuadrat terkecil.

Pengubahan (*adjustment*) parameter-parameter tersebut dilakukan untuk meminimalkan

$$S = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

dengan y_i adalah intensitas terukur pada titik data ke- i , y_{ci} adalah nilai terhitungnya, dan w_i adalah faktor bobot untuk titik i yang biasanya ditetapkan sebagai nilai resiprok (kebalikan) variansi intensitas terhitung pada titik data ke- i , atau $w_i = \frac{1}{\sigma^2}$.

Faktor struktur $|F_K|$ sebuah kristal ditentukan oleh struktur kristal yang bersangkutan. Faktor struktur merupakan bagian pokok yang menyebabkannya berbeda dengan metode pencocokan kurva difraksi pola utuh (*whole-pattern fitting*) yang lain, karena di situlah terkandung informasi-informasi kristalografi utama yang dipakai dalam penyusunan model.

Berbagai macam fungsi bentuk puncak ϕ_{ijk} dipakai pada berbagai perangkat lunak Rietveld. Salah satunya adalah fungsi Voigt yang merupakan konvolusi fungsi-fungsi Gaussian dan Lorentzian. Pemakaian fungsi Voigt memudahkan estimasi ukuran kristal dan regangan kristal dari data terukur setelah pengamatan pelebaran puncak difraksi (pembahasan lebih lanjut di Bab III). Fungsi Voigt dinyatakan dengan

$$\varphi(2\theta_i - 2\theta_j) = \frac{\sqrt{C_1/\pi}}{H_{Gj}} \operatorname{Re} \left[\omega \left(\sqrt{C_1} X_{ij} + i C_2 \frac{H_{Lj}}{H_{Gj}} \right) \right] \quad (3)$$

dengan $C_1 = 2 \ln 2$, $C_2 = \sqrt{\ln 2}$, H_{Gj} adalah FWHM dari komponen Gaussian, H_{Lj} adalah FWHM dari komponen Lorentzian (Cauchy), ω adalah fungsi error kompleks, $\omega(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-iz)$ dan Re menyatakan bagian riil. Asumsi yang digunakan untuk analisis ukuran kristal dan regangan adalah bahwa ukuran kristal hanya berkontribusi pada komponen Lorentzian dan regangan pada komponen Gaussian [misal (de Keijser et al., 1982; Langford, 1999)].

FWHM Gaussian bervariasi terhadap sudut difraksi θ menurut ((Caglioti, Paoletti & Ricci, 1958))

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4)$$

sedangkan FWHM Lorentzian menurut

$$H_{Lj} = \frac{180}{\pi} \frac{\lambda}{D} \sec \theta + \frac{180}{\pi} S \tan \theta \quad (5)$$

1 dengan suku $\sec \theta$ adalah suku Scherrer yang berhubungan dengan ukuran kristal D , dan suku $\tan \theta$ adalah suku yang gayut regangan.

Asimetri puncak dimodelkan menggunakan ((Rietveld, 1969))

$$A_{ij} = 1 - AS[\text{sign}(2\theta_i - 2\theta_j)](2\theta_i - 2\theta_j)^2 \cot \theta_j \quad (6)$$

dengan AS adalah parameter yang dapat diperhalus (*refinable parameter*).

Bila diperhatikan dengan seksama, terlepas dari kontribusi latar, ada 3 karakter dasar pola difraksi yang dapat digunakan sebagai pegangan untuk mendapatkan kecocokan dua kurva yang dapat diterima. Ketiganya adalah **tinggi**, **posisi** dan **lebar** dan **bentuk** puncak difraksi. Hubungan ketiga karakter tersebut dengan parameter-parameter yang dapat diubah atau diperhalus ditunjukkan pada Tabel 1 berikut ini.

Tabel A.1. Hubungan karakter puncak difraksi dan parameter-parameter dalam model intensitas difraksi pada analisis Rietveld.

No.	Karakter	Parameter kristal	Parameter dari instrumen
1	Posisi puncak	<ul style="list-style-type: none"> • Parameter kisi • Asimetri 	<ul style="list-style-type: none"> • Kesalahan $2\theta_0$ • Pergeseran spesimen
2	Tinggi puncak	<ul style="list-style-type: none"> • Faktor skala • Asimetri • Parameter termal • <i>Preferred-orientation</i> • <i>Extinction</i> 	-
3	Lebar dan bentuk puncak	<ul style="list-style-type: none"> • Parameter bentuk puncak (U, V, W, H_L dll) • Asimetri 	-

Namun ketiga karakter itu hanya memiliki arti bila data kristalografi yang digunakan benar-benar sesuai dengan fasa-fasa yang ada di dalam material uji. Ini bisa dicapai dengan mengidentifikasi secara tepat fasa kristal yang ada dan menggunakan data kristalografi dari *database* yang dapat dipercaya. Akan ditunjukkan pada bahasan mengenai penghalusan Rietveld bagaimana ketiga karakter ini membantu pemahaman dan proses penghalusan parameter-parameter di dalam metode Rietveld.

IMPLEMENTASI PENGHALUSAN RIETVELD

Simulasi dengan Rietica

Rietica adalah salah satu perangkat lunak Rietveld yang disusun oleh B. Hunter (1998), seorang peneliti di *Australian Nuclear Science and Technology Organisation* (ANSTO), yang mengembangkan program LHPM sehingga dapat ditampilkan menggunakan *platform* berbasis *graphical user interface* (GUI). Perangkat ini mudah digunakan, karena perintah-perintahnya yang interaktif, dan dapat *download* dari internet secara cuma-cuma (lihat, misalnya, (Cranswick, 2009).

Simulasi yang dimaksud pada sub-bagian ini adalah penyusunan pola difraksi terhitung dengan menggunakan data kristalografi yang sesuai. Sebagai contoh diambil data kristalografi dari korundum (α -Al₂O₃) yang berasal dari *database* ICSD dengan kode koleksi 73724.

Tabel A.2. Contoh Koleksi ICSD untuk korundum dengan nomer kode ICSD 73724.

```
COL ICSD Collection Code 73724
DATE Recorded Jan 10, 1995; updated Nov 10, 1997
NAME Aluminium oxide - alpha
MINR Corundum
FORM Al2 O3
  = Al2 O3
TITL Synchrotron X-ray study of the electron density in alpha-Al2O3
REF Acta Crystallographica B (39,1983-)
  ASBSD 49 (1993) 973-980
AUT Maslen E N, StreltsovĭVĭA, StreltsovĭNĭR, IshizawaĭN, SatowĭY
CELL a=4.754(1) b=4.754(1) c=12.982(1) à=90.0 á=90.0 ç=120.0 ; V=254.1 Z=6
SGR R -3 c H (167) - trigonal
CLAS -3m (Hermann-Mauguin) - D3d (Schoenflies)
PRS hR30
ANX A2X3
PARM Atom__No OxStat Wyck ----X-----Y-----Z-----SOF-
  Al 1 3.000 12c 0. 0. 0.35223(4)
  O 1 -2.000 18e 0.69378(17) 0. 1/4
WYCK e c
TF Atom U(1,1) U(2,2) U(3,3) U(1,2) U(1,3) U(2,3)
  Al 1 0.0021 0.0021 0.0025 0.0010 0.0000 0.0000
    (1) (1) (2) (1)
  O 1 0.0025 0.0026 0.0028 0.0013 0.0003 0.0006
    (2) (3) (3) (1) (1) (2)
REM DEN (accurate electron density determination)
REM SNS (synchrotron radiation, single crystal)
REM M PDF 43-1484
RVAL 0.024
```

Beberapa kata kunci yang menjadikan data kristalografi di atas dapat dipercaya adalah (1) *accurate electron density determination*, (2) *single crystal*, (3) *synchrotron radiation*, dan (4) $R_{\text{val}} = 0.024$ (kecil). Memilih data kristalografi kadang-kadang tidak mudah, bahkan banyak kristal yang masih belum tersedia data kristalografinya. Oleh sebab itu, keputusan memilih sebuah koleksi data harus dilandasi oleh alasan-alasan yang mendukung, termasuk identifikasi fasa yang akurat.

Berikutnya, data yang diberikan oleh koleksi ICSD di atas diumpangkan ke *Rietica*. Tampilan *Rietica* ditunjukkan oleh rangkaian Gambar A.2 hingga Gambar A.9 berikut ini. Adapun penjelasannya adalah sebagai berikut:

Gambar A.2 menunjukkan tampilan utama *Rietica* ketika (a) belum dan (b) sudah ada *file* model yang dibuka atau diedit. Adanya model yang sedang dibuka atau diedit ditunjukkan oleh adanya nama *file* dan aktifnya *button* pada *toolbar*. Penyusunan *file* model untuk pola difraksi terhitung (simulasi) diawali dengan memilih menu *File-New* pada *Rietica* (Gambar A.3). Histogram adalah jumlah himpunan data terukur yang akan dilibatkan dalam penghalusan. Untuk simulasi, pilihan *data file* diganti dengan *calculation* melalui *drop menu*. Pada kasus korundum (fasa tunggal), jumlah atom adalah 2 (lihat data kristalografi untuk korundum dari ICSD di atas).

Langkah selanjutnya adalah membuka jendela *General* (Gambar A.4) untuk memberikan judul tampilan plot, menentukan jumlah iterasi maksimum, menyesuaikan format data difraksi terukur (misalnya yang berformat 8 digit, 10 kolom per baris yang berekstensi *.dat) dan beberapa hal lain.

Kemudian, buka *Histogram* (Gambar A.5). Informasi mengenai radiasi (misalnya *X-ray CW*, kependekan dari *constant wavelength*), panjang gelombangnya, dan batas sudut difraksi yang akan dimodelkan diumpangkan di sini. *Ratio* adalah perbandingan intensitas radiasi panjang gelombang kedua dan panjang gelombang pertama. *Zero* adalah koreksi 2θ yang tergantung instrumen yang digunakan. Sedangkan *Sample Displacement* menyatakan besarnya ketidaktepatan posisi vertikal sampel dalam pengukuran. Model untuk latar juga diumpangkan di sini.

Selanjutnya adalah membuka *Phases* (Gambar A.6). Data difraksi seperti grup ruang (*space group*), parameter kisi, tipe atom dan posisi (relatif) atom diumpangkan di sini. Data difraksi seperti contoh koleksi dari ICSD di atas diperlukan untuk pengumpanan di sini. Jumlah fasa dan atom dapat ditambah atau dikurangi dengan cara *klik kanan* pada posisi-posisi yang sesuai.

Yang terakhir adalah membuka *Sample* (Gambar A.7). Di dalam jendela ini, fungsi puncak difraksi dipilih. Bila fungsi yang dipilih adalah Voigt (misalnya dengan *Howard asymmetry*), parameter U dan *size* dapat dimanfaatkan langsung untuk estimasi regangan dan ukuran butir kristal. Nilai U berhubungan dengan komponen lebar puncak fungsi Gauss (persamaan 4), sedangkan *size* adalah H_L pada persamaan 5, yang berhubungan dengan komponen lebar puncak fungsi Lorentz (Cauchy). Parameter penting lain yang ada di sini adalah *preferred orientation* yang menggambarkan keacakan orientasi kristal (nilai 1 menggambarkan kristal dengan keacakan sempurna). Nilai V dan W dapat diasumsikan konstan untuk sebuah material uji dan diperoleh dari penghalusan Rietveld sebuah material standar. Nilai-nilai parameter untuk menyusun simulasi pola difraksi korundum (dengan data ICSD di atas) dapat ditabulasikan seperti ditunjukkan pada tabel A3.

Tabel A.3. Nilai-nilai parameter untuk menyusun pola difraksi terhitung korundum.

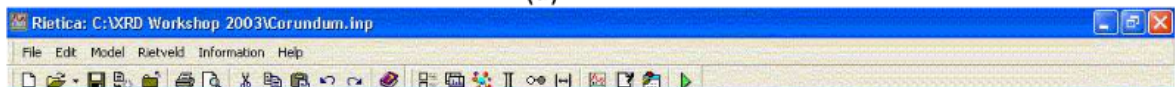
Jendela	Parameter	Nilai atau contoh nilai	Keterangan
Histogram	'Sudut awal'	10	Bukan <i>refinable parameter</i>
	'Sudut akhir'	100	Bukan <i>refinable parameter</i>
	Data step	0.02	Bukan <i>refinable parameter</i>
	Zero	-0.026	Tergantung instrumen, tidak berubah untuk kondisi pengukuran tertentu
	Wavelength 1	1.54056	$\lambda_{CuK\alpha 1}$
	Wavelength 2	1.54433	$\lambda_{CuK\alpha 2}$
	Sample displacement	0	<i>Refinable parameter</i>
	Background	0	<i>Refinable parameter</i>
Phases	a	4.754	<i>Refinable parameter</i>
	c	12.982	<i>Refinable parameter</i>
	x, y, z (Al)	0; 0; 0.35223	
	x, y, z (O)	0.69378; 0; 0.25	
	B (Al dan O)	0.5	<i>Refinable parameter</i>
	n (Al dan O)	0.3333 dan 0.5	Dihitung dari <i>Mult:Gen</i> . <i>Mult</i> atau gunakan klik kanan (<i>set all ...</i>) untuk perhitungan otomatis.
Sample	U	0.01	<i>Refinable parameter</i>

	V, W	-0.005; 0.02	Dari keramik MgO standar ((Pratapa & O'Connor, 2002))
	Asymmetry	0.05	Refinable parameter
	Size	0.05	Refinable parameter
	Pref.Orient.	1.0	Refinable parameter

Bila semua nilai tersebut, jendela *Refine* dipilih. Tampilan *dynamic plotting* diaktifkan dengan memberikan tanda cek (3) pada kotak yang sesuai. Untuk menampilkan pola difraksi terhitung, *button Start* dan *Step* ditekan berturut-turut (Gambar A.8). Hasilnya adalah sebuah plot seperti yang ditunjukkan pada Gambar A.9.

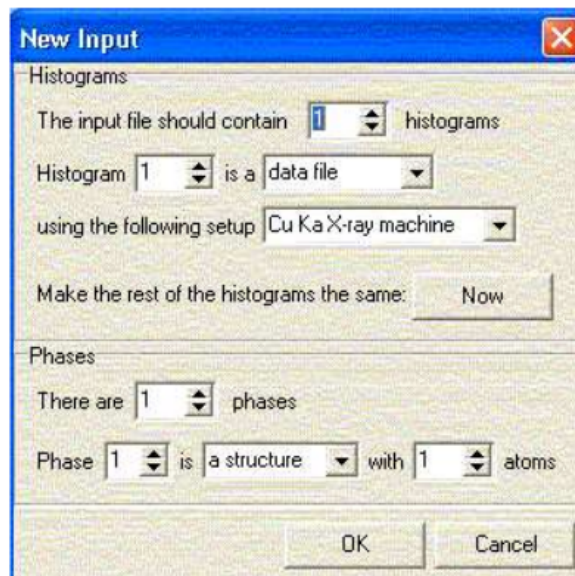


(a)

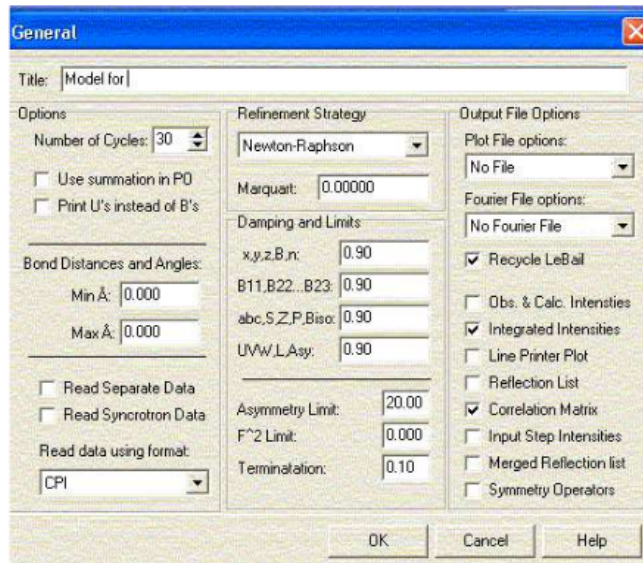


(b)

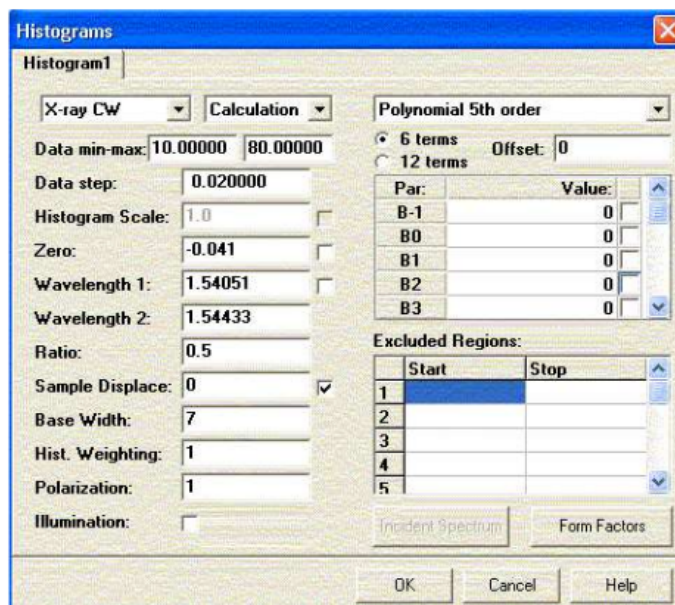
Gambar A.2. Tampilan *Rietica* ketika dibuka (a) belum menampilkan model masukan dan (b) dengan model masukan bernama *corundum.inp*.



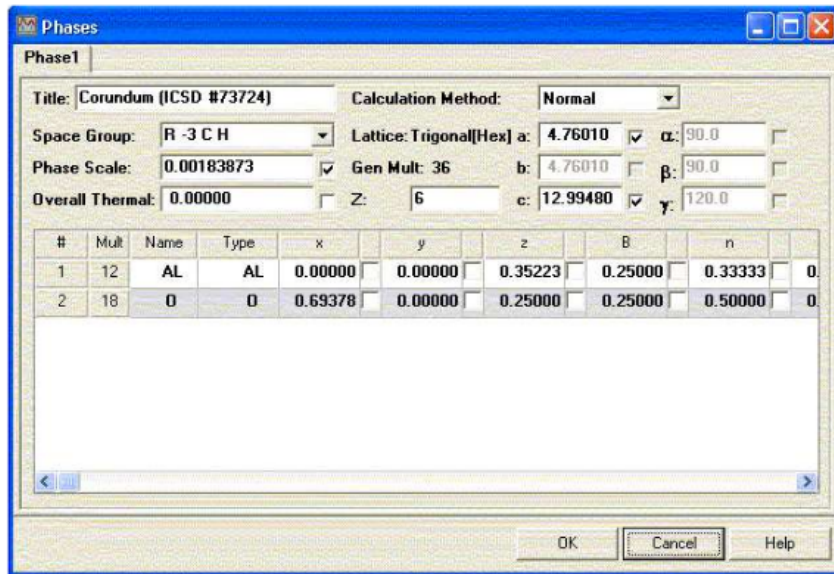
Gambar A.3. Tampilan *Rietica* ketika dipilih *File-New*. Pilihan ini dimaksudkan untuk memulai penyusunan model masukan (*input file*).



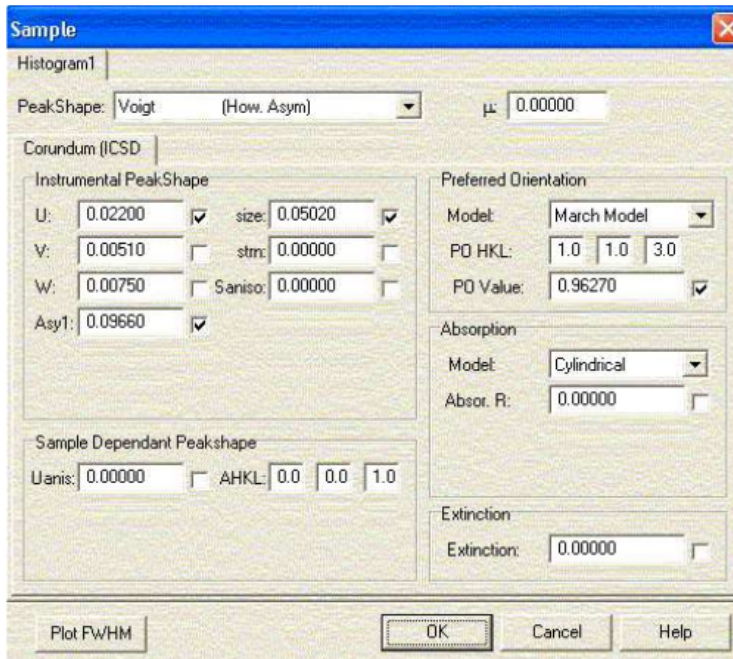
Gambar A.4. Tampilan *Rietica* yang berisi informasi umum, termasuk tipe atau format data terukur yang dalam contoh ini adalah berekstensi *.cpi (Sietronics).



Gambar A.5. Tampilan *Rietica* untuk histogram. Informasi mengenai instrumen, kondisi pengukuran dan model latar diberikan pada bagian ini. Tanda 3 menyatakan bahwa parameter di depan tanda itu akan disesuaikan (*refined*) selama penghalusan.



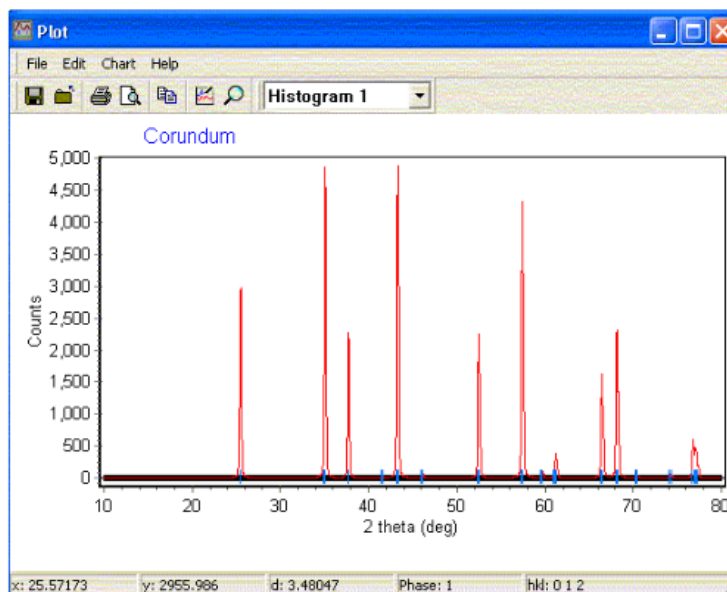
Gambar A.6. Tampilan *Rietica* yang berisi data kristalografi dari fasa-fasa yang dimodelkan.



Gambar A.7. Tampilan *Rietica* untuk fungsi dan parameter bentuk puncak serta beberapa informasi struktur mikro. *Peak shape function* yang dipilih adalah *Voigt* dengan *Howard asymmetry*.



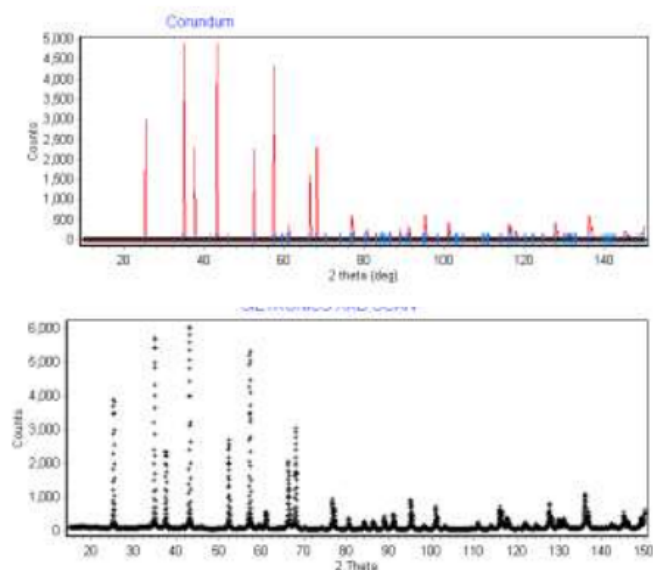
Gambar A.8. Tampilan *Rietica* untuk langkah penghalusan Rietveld atau pencocokan pola difraksi.



Gambar A.9. Pola difraksi terhitung dengan *Rietica* untuk korundum.

Penghalusan Rietveld (untuk 1 fasa)

Dengan selesainya simulasi pola difraksi terhitung, penghalusan Rietveld (atau pencocokan pola difraksi Rietveld) dapat dimulai. Namun, hal pertama yang perlu dilakukan adalah pengecekan terhadap 'kecocokan sepintas' pola difraksi terhitung dan pola difraksi terukur. Langkah ini dapat dilakukan, misalnya untuk fasa tunggal seperti korundum di atas, dengan mencocokkan beberapa posisi puncak. Bila posisi-posisi puncak yang diamati bersesuaian posisinya pada jangkauan kesalahan yang tidak tajam (misalnya kurang dari 10%), maka hasil ini memberikan keyakinan bahwa model yang disusun dapat digunakan untuk penghalusan Rietveld. Hal lain yang perlu dilihat adalah intensitas puncak-puncak difraksi. Jika pola intensitas sesuai, maka hal ini semakin memantapkan keyakinan di atas. Namun perlu dicatat bahwa variasi intensitas tidak dapat dijadikan patokan utama dalam pengecekan ini mengingat intensitas sangat dipengaruhi oleh kerandoman material. Pengecekan lain yang harus dilakukan adalah apakah benar pola difraksi terukur hanya terdiri atas fasa (atau fasa-fasa) yang dimodelkan saja. Tentu saja hal ini sangat terbantu bila identifikasi fasa (analisis kualitatif) dilakukan dengan seksama.



Gambar A.10. Pengecekan kesesuaian model dapat dilakukan dengan melihat sepintas posisi-posisi puncak dan variasi pola intensitas difraksi.

Nilai-nilai parameter yang diumpangkan pada model yang disusun dapat dikelompokkan menjadi nilai yang tetap dan nilai yang dapat diubah (diperhalus, *refinable parameters*) selama penghalusan. Jangkau sudut pengukuran dan selang kenaikan sudut (pada histogram) termasuk nilai yang tetap (*non-refinable parameters*). Ada pula parameter-parameter yang tidak bisa diubah karena alasan-alasan tertentu, misalnya *zero* (koreksi $2\theta_0$) tidak bisa diubah karena koreksi ini berhubungan dengan ketidaktepatan susunan optik yang tidak berubah selama pengukuran. Contoh lain adalah parameter U dan W , karena kedua nilai ini dipandang sebagai parameter yang hanya dipengaruhi oleh instrumen. Panjang gelombang yang digunakan juga tidak berubah selama pengukuran, sehingga mestinya nilai ini tetap.

Parameter-parameter kecocokan (*figures-of-merits*) yang digunakan dalam melihat perkembangan penghalusan Rietveld, yaitu:

- (i) faktor profil R_p

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ic}|^2}{\sum_i y_i} \quad (7)$$

- (ii) faktor profil terbobot R_{wp}

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ic}|^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (8)$$

- (iii) indeks *goodness-of-fit* (GoF), biasa dilambangkan dengan χ ,

$$GoF = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right] \quad (9)$$

dengan

$$R \left[\frac{N-P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]_{exp} \quad (10)$$

N adalah jumlah titik data dan P adalah jumlah parameter yang terlibat dalam sebuah penghalusan.

- (iv) faktor Bragg R_B

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i - I_{ic}|}{\sum_i I_i} \quad (11)$$

dengan I_i dan I_{ic} adalah intensitas-intensitas terukur dan terhitung untuk sebuah refleksi Bragg.

Langkah awal sebelum penghalusan adalah sebagai berikut:

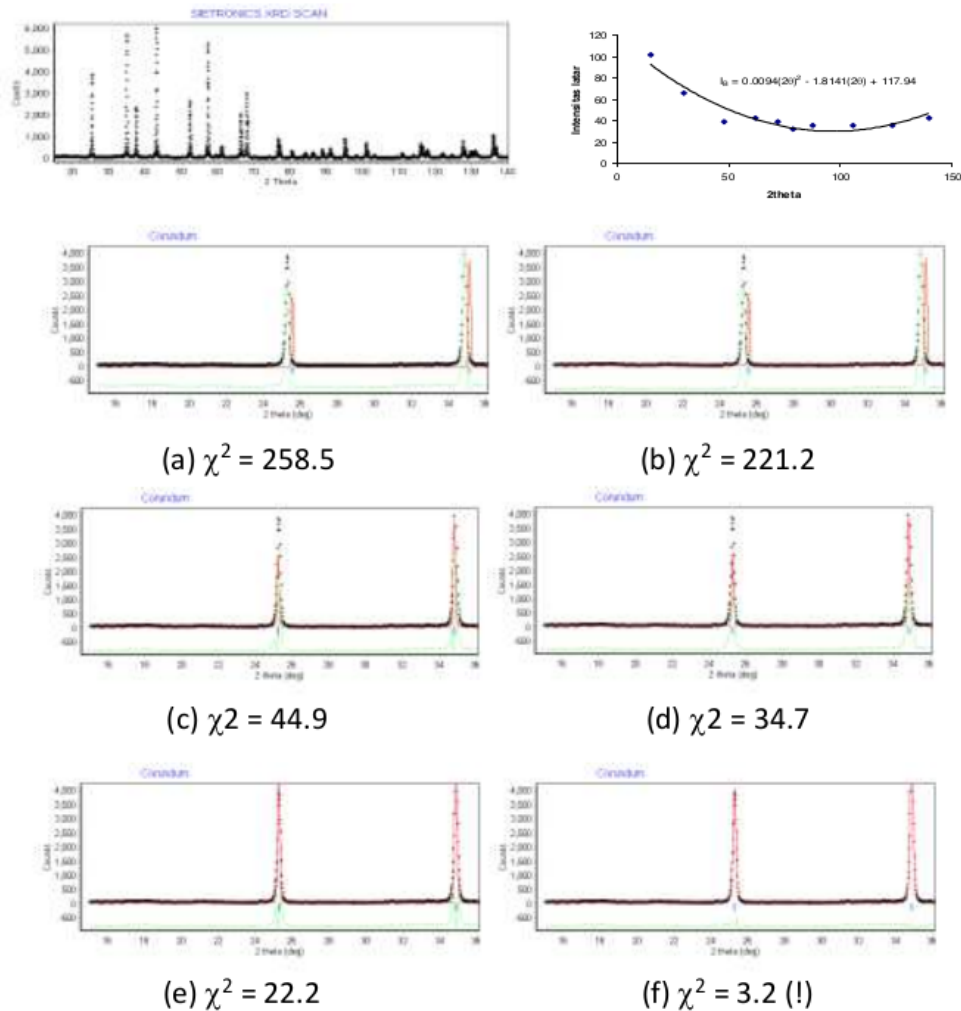
1. Yakinkan semua fase sudah teridentifikasi pada analisis kualitatif. Pada saat penghalusan dijalankan, akan terlihat apakah semua fasa sudah teridentifikasi. Petunjuknya berupa ada tidaknya puncak difraksi terukur yang tidak termodelkan. Namun perlu dicatat bahwa ketidakcocokan kedua pola bisa juga disebabkan karena model yang dipilih tidak sesuai dengan fasa teridentifikasi.
2. Sesuaikan format data terukur dengan perangkat yang akan digunakan (misalnya, apakah berformat 10I8 (ekstensi *.dat) yang berarti tiap baris berisi 10 titik data intensitas dengan masing-masing titik mengambil posisi bilangan sebanyak 8 digit – baris pertama berisi informasi mengenai kondisi sudut pengukuran; atau, format berekstensi *.cpi yang berisi data intensitas dalam satu kolom setelah didahului dengan beberapa informasi mengenai kondisi pengukuran).
3. Kumpulkan informasi mengenai:
 - a. instrumen [λ , $2\theta_0$, FWHM (parameter V dan W)]
 - b. data kristalografi (*space-group*, parameter kisi, posisi atom, parameter termal, *site occupancy*) semua fase yang teridentifikasi - untuk masing-masing fase cari yang 'terbaik'. Data ini bisa dari artikel jurnal yang sesuai, ICSD *database*, atau sumber informasi kristalografi lainnya.
4. perkiraan fungsi latar dan FWHM terhadap sudut difraksi akan membantu penghalusan (lihat boks pada halaman berikut)
5. simulasikan pola, bandingkan dengan pola terukur secara manual. Lanjutkan dengan penghalusan bila tercapai kecocokan.

Salah satu 'strategi' urutan penghalusan Rietveld yang disarankan adalah sebagai berikut:

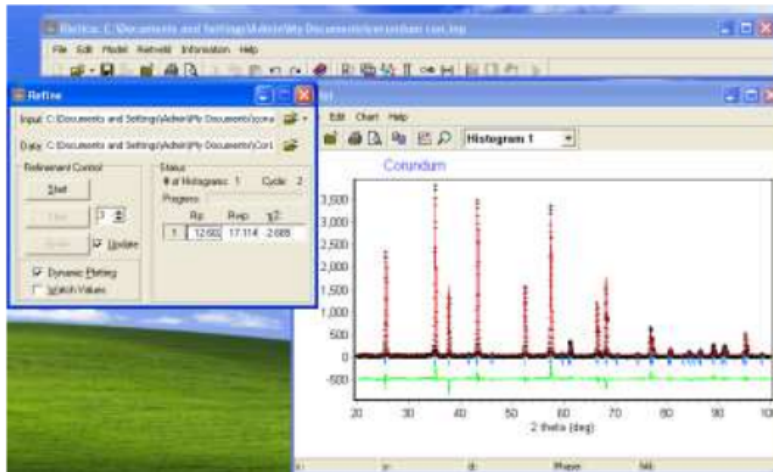
1. *Background* (latar) - umumnya akan dengan cepat membantu penghalusan karena perbedaan cacah pada seluruh bagian pola difraksi. Dengan mengumpankan hasil kiraan fungsi latar (dari boks di atas), maka kecocokan latar kedua pola difraksi sudah cukup mendekati. Indikator kecocokan dan plot selisih akan menunjukkan hasil jauh dari mengkhawatirkan. Ilustrasi mengenai hal ini diberikan pada Gambar A.11a dan 11b. Dari kedua gambar itu terlihat bahwa indeks kecocokan χ^2 turun cukup tajam dari 258.5 ke 221.2 disertai dengan kecocokan pola terhitung (garis terhubung) dengan pola terukur (garis '+') ketika 3 parameter fungsi latar (Gambar A.11 atas) diumpankan ke *Rietica*.
2. Berikutnya diperhatikan posisi puncak (misal Gambar A.11b). Nampak sekali adanya ketidakcocokan posisi-posisi puncak-puncak terhitung dan terukur. Ketidakcocokan posisi puncak terutama disebabkan oleh (1) pergeseran sampel dan (2) parameter kisi, namun bisa jadi juga dipengaruhi oleh (3) asimetri puncak. Penghalusan yang melibatkan latar, pergeseran sampel dan parameter kisi menurunkan χ^2 dengan sangat tajam dari 221.2 ke 44.9 (Gambar A.11c, hanya pergeseran puncak) kemudian ke 34.7 (Gambar A.11d, pergeseran puncak plus parameter kisi). Hingga bagian ini parameter asimetri puncak belum diperhalus.
3. Tinggi puncak (Gambar A.11d) juga jauh dari cocok. Parameter utama yang perlu diperhalus adalah faktor skala. Hasilnya adalah penurunan χ^2 dari 34.7 ke 22.2 (Gambar A.11e). Parameter lain yang berpengaruh pada tinggi puncak namun belum diperhalus hingga tahap ini adalah asimetri dan *preferred orientation*.
4. Karakter lain yang perlu diperhatikan adalah bentuk dan lebar puncak (Gambar A.11e). Karakter ini dipengaruhi oleh parameter-parameter (1) *U-Gaussian*, (2) parameter Lorentzian (*size*) dan (3) asimetri. Ekor puncak dipengaruhi oleh parameter Lorentzian. Setelah ketiga parameter ini diperhalus nilai kecocokan χ^2 turun sangat tajam dari 22.2 ke 3.2! Dengan hasil ini, ditambah dengan kecocokan kurva yang dapat diterima, penghalusan Rietveld sudah mendekati tahap akhir. Parameter-parameter lain yang bisa diperhalus adalah *preferred orientation* dan parameter termal. Namun, penghalusan kedua parameter ini harus dilakukan secara hati-hati karena makna fisis dari hasil yang diperoleh

harus menjadi pertimbangan utama. Menjadi tidak semestinya bila penghalusan Rietveld ditujukan untuk sekedar mendapatkan kecocokan yang 'bagus' dengan, misalnya, indikator nilai χ^2 yang kecil.

Parameter-parameter lain juga dapat diperhalus dengan pertimbangan tertentu, tetapi tidak dibahas pada tulisan ini.



Gambar A.11. Contoh urutan penghalusan Rietveld dengan korundum.



Gambar A.11. Contoh plot pencocokan pola difraksi terhitung dan terukur dengan *Rietica* untuk bahan korundum.

Selanjutnya, jika hasil penghalusan sudah memenuhi kriteria, nilai-nilai parameter yang merupakan karakteristik bahan dapat diekstrak melalui menu *Information* → *View Output* seperti ditunjukkan pada Gambar A.12.

```

View Output: C:\Program Files\JSC\Workshop 3D\Software\ref2.out
File Edit
**** MULTI-RIVELLO ANALYSIS PROGRAM LB-RIET 7.100
Corundum + CaF2
NUMBER OF PHASES = 2
NUMBER OF HISTOGRAMS = 1
NUMBER OF PARAMETER LIMITS = 0
NUMBER OF BOND RESTRAINTS = 0

*** HISTOGRAM 1 ***
FOR X-RAY DATA
NEWTON-RAPHSON ALGORITHM
BACKGROUND TO BE REFINED (MAX 6 PARAMETERS)
- POLYNOMIAL BACKGROUND
THE VOYGT PROFILE FUNCTION WAS SELECTED
- USING THE HOWARD, SUM OF 5 PEAKS, ASYMMETRY
NAUJEMITER = 1.54051 1.54433
ALPHA2:ALPHA1 RATIO = 0.9000
BASE OF PEAK = 2.0*DEG
MONOCHROMATOR CORRECTION = 1.0000
ABSORPTION CORRECTION FOR CYLINDER SAMPLE
HEMIS ALGORITHM OF SABINE(1994)/DWIGGINS(1975) WITH W0 = 0.0000
NO ILLUMINATION CORRECTION
PREFERRED ORIENTATION USING MARSH MOGEL - NO SUMMING OF EQUIVALENTS
HISTOGRAM WEIGHTING = 1.0000
USING BRAGG-BRENTANO SAMPLE DISPLACEMENT

OUTPUT STRUCTURE FACTORS
OUTPUT CORRELATION MATRIX
GENERATE NEW INPUT FILE
NUMBER OF CYCLES = 30
RELAXATION FACTORS:
FOR COORDINATES, ISOTROPIC B, SITE OCCUPANCY = 0.90
FOR ANISOTROPIC TEMPERATURE FACTORS = 0.90
FOR SCALE, ZERO, B OVERALL, UNIT CELL, PREFERRED ORIENTATION BACKGROUND = 0.90
FOR PEAK WIDTH, ASYMMETRY, SHAPE PARAMETERS = 0.90
EPS-VALUE = 0.100

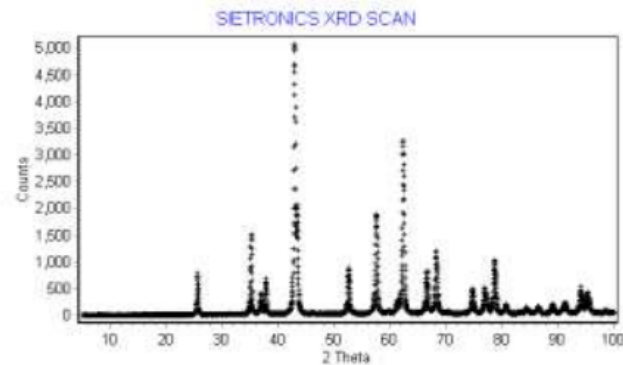
NUMBER OF PARAMETERS VARIED = 22
GLOBAL PARAMETERS AND CODEWORDS:
TBR00001(1) = 0.00 0.00

```

Gambar A.12. Tampilan keluaran *Rietica* setelah pencocokan pola difraksi.

Penghalusan Rietveld (untuk 2 fasa)

Misal dari sebuah sampel diperoleh data difraksi seperti ditunjukkan Gambar A.13.



Gambar A.13. Pola difraksi terukur dari sebuah sampel yang diidentifikasi mengandung korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dan periklas (MgO).

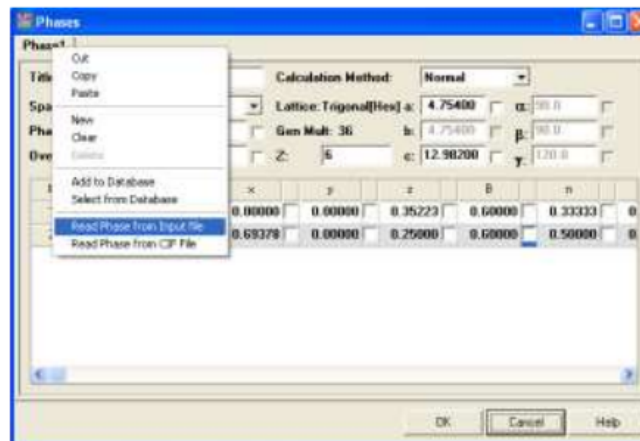
Dari analisis kualitatif diketahui bahwa sampel tersebut mengandung korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dan periklas (MgO). Untuk dapat melakukan analisis Rietveld, diperlukan data kristalografi dari korundum (sudah diberikan pada Tabel 2) dan periklas. Untuk periklas didapat data kristalografi seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Contoh Koleksi ICSD untuk korundum dengan nomer kode ICSD 9863.

26
COL ICSD Collection Code 9863
DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Jan 19, 1999
NAME Magnesium oxide
MINR Periclase
FORM Mg O
= M 4 O
TITL X-ray determination of electron-density distributions in oxides, Mg O, Mn O, Co O, and Ni O, and atomic scattering factors of their constituent atoms
REF Proceedings of the Japan Academy
PJACA 55 (1979) 43-48
AUT Sasaki S, Fujino K, Takeuchi Y
CELL a=4.217(1) b=4.217(1) c=4.217(1) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.0$; V=75.0 D=3.56 Z=4
SGR F m -3 m (225) - cubic
CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies)
PRS cF8
ANX AX
PARM Atom__No OxStat Wyck ----X----Y----Z-----SOF-
Mg 1 2.000 4a 0. 0. 0.
O 1 -2.000 4b 1/2 1/2 1/2
WYCK b a
ITF Mg 1 B=0.312
ITF O 1 B=0.362
REM M PDF 43-1022
RVAL 0.013

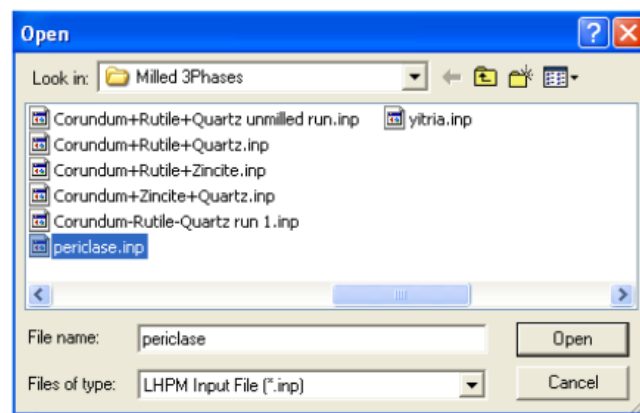
Untuk mendapatkan pola difraksi terhitung periklas, langkah-langkah seperti ditunjukkan Gambar A.2 s.d. 7 perlu dilakukan dengan menyesuaikan data untuk periklas dan data input dinamakan *MgO.inp*.

Selanjutnya, pola terhitung dua fasa dapat dilakukan dengan cara seperti Gambar A.6. Selengkapnya diperlihatkan pada Gambar A.14.



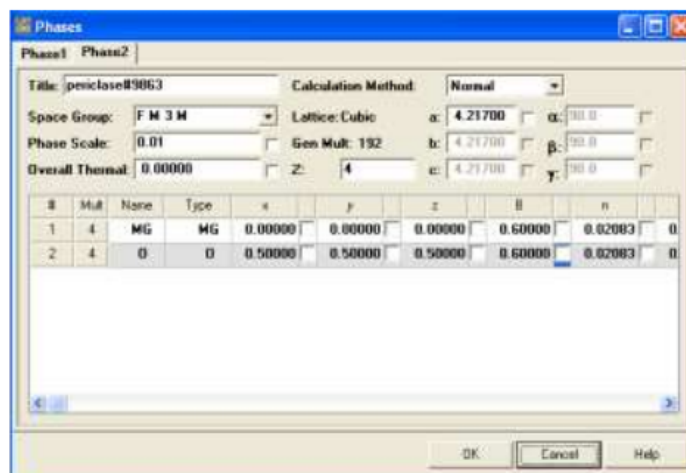
Gambar A.14. Cara menambah data kristalografi fasa untuk analisis multifasa.

Kemudian akan muncul Gambar A.15,



Gambar A.15. Memilih *file* yang memuat data kristalografi fasa yang akan ditambahkan.

Tekan *Open*, ikuti perintah berikutnya dan muncul pada *tab* belakang (Phase 2) seperti Gambar A.16.



Gambar A.16. Tampilan menu *Phases* untuk dua fasa.

Pada menu *Sample* pilih *tab* fase kedua (dalam contoh ini bernama *periclase#9863*), kemudian klik kanan dan ikuti pemilihan berikut ini. Kemudian tekan OK.

Selanjutnya pilih menu *Sample*, muncul tampilan seperti Gambar A.17.



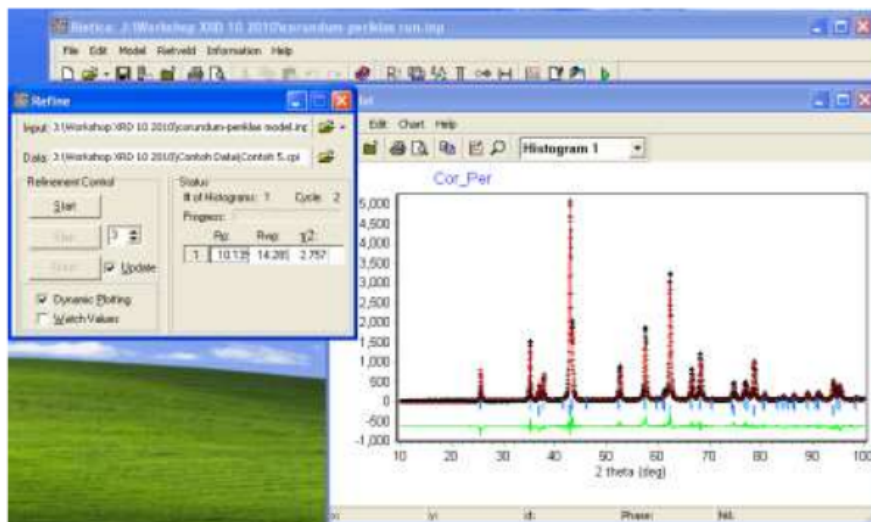
Gambar A.17. Mengubah nilai awal parameter-parameter fasa kedua, disamakan dengan fasa pertama.

'Strategi' penghalusan untuk sampel multifasa seperti pada contoh ini, pada prinsipnya, sama dengan penghalusan fasa tunggal. Secara umum, urutan penghalusan adalah:

1. Koefisien fungsi latar (*background function*) dan parameter pergeseran sampel (*sample displacement*) yang merupakan parameter-parameter global (tidak gayut fasa).
2. Parameter kisi untuk tiap fasa
3. Faktor skala untuk tiap fasa
4. Parameter termal untuk tiap atom pada tiap fasa (disarankan satu per satu)
5. Parameter-parameter bentuk puncak (disarankan satu per satu, mulai dari *size*, kemudian *U*, lalu *asymmetry*) untuk tiap fasa.

Parameter-parameter lain juga dapat diperhalus dengan pertimbangan tertentu, tetapi tidak dibahas pada tulisan ini.

Plot hasil penghalusan ditunjukkan Gambar A.18.



Gambar A.18. Contoh plot pencocokan pola difraksi terhitung dan terukur dengan *Rietica* untuk campuran korundum-periklas.

Analisis Rietveld

Secara umum, pencocokan (*fitting*) dengan metode Rietveld bisa dinyatakan selesai mengikuti dua kriteria utama:

- plot selisih antara pola terhitung dan pola terukur memiliki fluktuasi yang relatif kecil (Gambar A.11 dan 18) yang hanya dapat diamati secara visual, tidak dapat dikuantifikasi.
- nilai GoF [Pers.(9)] kurang dari 4% (Kisi, 1994). Kriteria *figures-of-merit* yang lain juga dapat digunakan. Pembaca dipersilakan mengacu pada referensi-referensi mengenai kriteria itu.

Jika kriteria di atas telah terpenuhi, maka dapat dilakukan analisis Rietveld yang dimulai dengan ekstraksi nilai-nilai terakhir parameter-parameter melalui pilihan *Information* kemudian *View Output* (Gambar-Gambar A.12 dan 19). Analisis Rietveld dapat dilakukan secara langsung dan tidak langsung dari luaran itu. Beberapa hasil analisis yang dapat langsung dibaca adalah parameter kisi dan *sample displacement*. Sedangkan luaran penghalusan yang dimanfaatkan secara tidak langsung adalah, misalnya, faktor skala untuk perhitungan komposisi fasa dan komponen pelebaran puncak untuk analisis mikrostruktur.

Perhitungan komposisi fasa (fraksi berat relatif) mengikuti (Bish & Howard, 1988)

$$W_i = \frac{s_i(ZMV)_i}{\sum_{k=1}^n s_k(ZMV)_k} \quad (12)$$

dengan W_i fraksi berat relatif fasa i (%), s faktor skala Rietveld, Z adalah rumus kimia dalam sel satuan. M adalah berat fasa dan V adalah volume sel satuan.

Estimasi ukuran kristal (Pratapa, O'Connor & Hunter, 2002), meskipun memerlukan penyempurnaan (Scardi, Leoni & Delhez, 2004), mengikuti persamaan

$$D = \frac{\lambda}{H_L - H_{L,S}} \quad (13)$$

λ = panjang gelombang sinar-x (1.5418 Å)

H_L = komponen pelebaran puncak Lorentzian (radian)

$H_{L,S}$ = komponen pelebaran puncak Lorentzian standar (radian)

Penutup

Data difraksi kristal membawa berbagai informasi yang menggambarkan karakteristik dari kristal tersebut. Informasi tersebut dapat diekstrak melalui pencocokan atau penghalusan Rietveld, misalnya menggunakan perangkat lunak *Rietica*. Teori, strategi, urutan dan analisis dengan metode Rietveld telah diuraikan dapat diimplementasikan untuk karakterisasi material kristal. Dalam perkembangan riset yang telah dilakukan, penggunaan *Rietica* masih dapat diterima untuk analisis komposisi fasa, penentuan ukuran kristal, dan penghalusan struktur kristal, namun tidak disarankan untuk penentuan ukuran kristal karena keterbatasan model yang digunakan dalam analisis.

RIWAYAT RINGKAS

Penulis I



Penulis terlahir dengan nama Suminar Pratapa di Malang, 24 Februari 1966. Setelah menjalani belajar SD di PSP Salatiga pada tahun 1977 mengikuti orang tua berpindah ke Semarang. Di kota lumpia ini, penulis belajar di SMP dan SMA Proyek Perintis Sekolah Pembangunan (PPSP) dan lulus pada tahun 1984. Keinginan kuat belajar fisika, termotivasi oleh guru SMA-nya, penulis melanjutkan studi sarjana di Jurusan Fisika FMIPA UGM. Studi ini ditempuhnya pada kurun waktu 1984-1989. Penulis memilih topik penelitian mengenai tomografi untuk skripsinya dan cukup intensif belajar mengenai teori radiasi. Selepas lulus dari UGM, pada tahun 1989, penulis melamar menjadi dosen pada Jurusan Fisika FMIPA ITS yang ditekuninya hingga saat ini. Di ITS, penulis bergabung dengan

Grup Riset Material Maju. Dalam rangka mengembangkan kemampuan akademiknya, studi di Department of Applied Physics, Curtin University of Technology, Perth, Australia Barat menjadi pilihannya. Program master ditempuh pada tahun 1995-1997, sedangkan doktor pada tahun 1999-2003. Minatnya pada riset material maju dan penggunaan radiasi membawanya kepada riset-riset tentang keramik dan komposit dengan teknik-teknik analisis yang meliputi difraksi sinar-x, neutron, sinkrotron, dan elektron. Selain itu, instrumen seperti mikroskop elektron, spektroskop unsur, dan berbagai alat uji sifat fisik dipelajarinya. Sekembali dari studi, penulis melanjutkan kesukaannya melakukan riset dan menulis. Untuk memperluas wawasan dan kemanfaatan hasil riset, penulis juga menjalin berbagai kerjasama, misalnya dengan berbagai perguruan tinggi dan lembaga riset di Indonesia, Malaysia, Thailand, Jepang, Perancis, dan Australia. Riset-riset terkait material maju terus dilakukan hingga saat ini dengan pendanaan dari berbagai institusi, terutama Direktorat Pendidikan Tinggi. Penulis pun aktif membimbing mahasiswa sarjana, magister, dan doktor serta membentuk sebuah kelompok riset yang dinamakan "Grup Bahan Alam". Selain membimbing dan melakukan riset, penulis juga aktif menjadi narasumber dalam kegiatan "Klinik Penulisan Artikel Ilmiah Nasional dan Internasional" yang diselenggarakan pada Direktorat Pendidikan Tinggi. Pada saat tulisan ini dicetak, penulis memiliki 66 karya ilmiah bereputasi internasional, dengan 23 di antaranya dimuat pada jurnal terindeks kuartil 1 dan 2. Selain itu, penulis telah terlibat dalam penulisan 3 buah *book chapter* dan mendaftarkan 4 paten.

Penulis II



Penulis bernama Nur Aini Fauziyah terlahir di Tuban pada tanggal 26 November 1990, merupakan anak kedua dari dua bersaudara pasangan M. Ali Ashadi dan Masti'ah. Penulis telah menempuh pendidikan formal S1 Pendidikan Fisika di Unesa angkatan 2009, S2 Fisika ITS angkatan 2013, dan melanjutkan S3 dengan jalur PMDSU Batch II. Penulis menyelesaikan program doktoralnya pada tahun 2019. Saat ini Penulis berafiliasi di Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur di Surabaya. Di Departemen Fisika ini, penulis mengambil bidang minat material. Selama di ITS, penulis bergabung dengan "Grup Bahan Alam" di bawah pembimbingan Prof. Suminar Pratapa, Ph.D. Selama menjalani riset di lingkungan Departemen Fisika ITS, penulis banyak bergelut dengan riset yang berkaitan dengan bahan-bahan polimer, komposit, maupun keramik.

Beberapa pengalaman riset yang penulis miliki: menganalisis sifat viskoelastik dari komposit maupun polimer dengan menggunakan *Dynamic Mechanical Analyzer* (DMA), difraksi sinar-x, dan sinkrotron. Selain itu, instrumen seperti mikroskop elektron, spektroskop unsur, dan berbagai alat uji sifat fisik dipelajarinya. Kesempatan studi doktoral PMDSU selama di Departemen Fisika ITS membuat penulis memiliki banyak kesempatan untuk mengembangkan riset hingga ke Malaysia, Thailand. Beberapa hasil riset tersebut telah dipublikasikan dalam lima jurnal internasional bereputasi dan sebelas prosiding internasional bereputasi. Selain itu, telah terlibat dalam mendaftarkan tiga paten. Pencapaian penulis ini menjadi pelecut untuk terus berkembang dan menjadi lebih bermanfaat untuk umat.

1. Dari Mineral Menuju Material Fungsional

ORIGINALITY REPORT

5%	%	%	5%
SIMILARITY INDEX	INTERNET SOURCES	PUBLICATIONS	STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1 Submitted to Udayana University **2%**
Student Paper

2 Submitted to Padjadjaran University **<1%**
Student Paper

3 Submitted to Universitas Jember **<1%**
Student Paper

4 Submitted to University of Birmingham **<1%**
Student Paper

5 Submitted to University of Newcastle **<1%**
Student Paper

6 Submitted to Imperial College of Science, Technology and Medicine **<1%**
Student Paper

7 Submitted to Universiti Sains Malaysia **<1%**
Student Paper

8 Submitted to North West University **<1%**
Student Paper

9 Submitted to University of California, Los Angeles **<1%**
Student Paper

Submitted to Universitas Sebelas Maret

10

Student Paper

<1 %

11

Submitted to University of Sheffield

Student Paper

<1 %

12

Submitted to Adana Bilim ve Teknoloji
Universitesi

Student Paper

<1 %

13

Submitted to Higher Education Commission
Pakistan

Student Paper

<1 %

14

Submitted to The University of Manchester

Student Paper

<1 %

15

Submitted to Universitas Andalas

Student Paper

<1 %

16

Submitted to Houston Community College

Student Paper

<1 %

17

Submitted to National University of Ireland,
Galway

Student Paper

<1 %

18

Submitted to Universitas Mercu Buana

Student Paper

<1 %

19

Submitted to University of Edinburgh

Student Paper

<1 %

20

Submitted to University of Illinois at Urbana-
Champaign

Student Paper

<1 %

21 Submitted to Indian Institute of Technology, Madras <1 %
Student Paper

22 Submitted to Lambung Mangkurat University <1 %
Student Paper

23 Submitted to University of Exeter <1 %
Student Paper

24 Submitted to Pondicherry University <1 %
Student Paper

25 Submitted to University Tun Hussein Onn Malaysia <1 %
Student Paper

26 Submitted to University of Central Lancashire <1 %
Student Paper

27 Submitted to Mersin Üniversitesi <1 %
Student Paper

28 Submitted to University of Nevada, Las Vegas <1 %
Student Paper

Exclude quotes Off

Exclude matches Off

Exclude bibliography Off