

Sintesis Bahan Monoklinik Zirkonia Berukuran Nano dari Prekursor Zirkonium Klorida Menggunakan Templat Polietilen Glikol

Rifki Septawendar, Eneng Maryani

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

*Penulis korespondensi: rifkiseptawendar@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v8.n1.27291>

Abstrak: Monoklinik (*m*-) ZrO_2 merupakan fasa ZrO_2 yang paling stabil dan dapat ditemukan pada suhu kamar. Penelitian terkini memperlihatkan kemungkinan aplikasi *m-ZrO₂* berukuran skala nano ataupun mikro di bidang elektronik, katalis, dan lingkungan. Di dalam penelitian ini, bahan *m-ZrO₂* berukuran nano telah berhasil disintesis dari larutan prekursor $ZrCl_4$ dengan polietilen glikol (PEG) sebagai templat menggunakan metode aging ultrasonik. Larutan prekursor prekursor $ZrCl_4$ diatur pH-nya pada pH 9 menghasilkan gel $Zr(OH)_4 \bullet xH_2O$, selanjutnya dicampurkan dengan PEG pada suhu 80°C dibawah pengaruh ultrasonik selama 2 jam, menghasilkan endapan putih. Perbandingan mol PEG/Zr divariasiakan pada nilai 0,067, 0,133, dan 0,167. Endapan yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan alat FT-IR, dan dikalsinasi pada suhu 900°C. Produk kalsinasi selanjutnya dianalisis secara mineralogi dan mikrostruktur. Dalam penelitian ini, perlakuan ultrasonik membantu proses interaksi antara prekursor Zr dengan polimer PEG melalui ikatan hidrogen selama proses sintesis zirkonia berlangsung, yang dikonfirmasi dengan puncak spektrum FT-IR pada bilang gelombang 3218,69 1/cm. Bahan ZrO_2 yang dikalsinasi pada suhu 900°C terdiri atas 94,8% fasa monoklinik dan 5,2% fasa tetragonal. Sampel ZrO_2 dengan berbagai perbandingan mol PEG-6000/Zr pada suhu kalsinasi 900°C memperlihatkan morfologi aglomerasi memanjang menyerupai bentuk batangan. Peningkatan perbandingan mol PEG-6000/Zr belum memberikan pengaruh berarti terhadap bentuk mikrostruktur ZrO_2 yang dihasilkan.

Kata kunci: *m-ZrO₂*, PEG-6000, templat, metode aging ultrasonik

Abstract: Monoclinic (*m*-) ZrO_2 is the stable ZrO_2 phase which can be obtained at a room temperature. Late researches show the possibility of the micro or nano *m-ZrO₂* applications in electronic, catalysis, and environmental fields. In this study, nanomaterial of *m-ZrO₂* was successfully synthesized from the $ZrCl_4$ precursor solution and the polyethylene glycol template through an aging ultrasonic method. The pH of the $ZrCl_4$ precursor solution was adjusted to pH 9, resulting in gelatinous $Zr(OH)_4 \bullet xH_2O$; then it was mixed with PEG at 80 °C under ultrasound treatment for 2 hours, producing white precipitates. The mol ratio of PEG/Zr was varied at 0.067, 0.133, and 0.167. The precipitates were then characterized using a FT-IR instrument and then calcined at 900 °C. A calcined product was characterized including its mineralogy and microstructure. In this study, the ultrasound treatment facilitated the reaction between the Zr precursor and the PEG polymer through hydrogen bonding during synthesis, as confirmed by the FT-IR spectrum peak at the wavenumber of 3218.69 1/cm. The calcined ZrO_2 at 900 °C consists of 94.8% the *m*- phase and 5.2% the *t*- phase. However, ZrO_2 samples at various mol ratios of PEG-6000/Zr at 900 °C show morphologies of elongated agglomerates like rods. The increase in the mol ratio of PEG-6000/Zr has no a significant influence in the resulting ZrO_2 microstructures.

Keywords: *m-ZrO₂*, PEG-6000, template, aging ultrasonic method

PENDAHULUAN

Bahan zirkonia (ZrO_2) merupakan oksida yang memiliki sifat dan karakteristik yang lebih unggul dibandingkan jenis oksida lainnya, yaitu titik lebur yang tinggi, konduktivitas termal yang rendah, ketangguhan yang baik, dan kestabilan kimia yang tinggi (Liu *et al.* 2002; Tartaj & Tartaj 2009). Namun demikian, bahan ZrO_2 terstabilkan dengan doping

tertentu memiliki sifat fisis, mekanis, kimia, dan biologis yang lebih baik dibandingkan keadaan murninya, sehingga sering digunakan sebagai komponen dalam piranti elektronik dan magnetik, keramik struktural mutakhir, sensor oksigen, aplikasi medis (komponen penyusun tulang dan gigi), sistem katalisis, dan di bidang lainnya (Liu *et al.* 2002; Zhu *et al.* 2007; Esmaeilifar *et al.* 2014).

Bahan zirkonia (ZrO_2) memiliki tiga jenis fasa polimorf utama yang stabil pada rentang suhu berbeda, antara lain fasa monoklinik (-m) ($<1175^\circ\text{C}$), fasa tetragonal ($1175\text{--}2370^\circ\text{C}$), dan kubik ($2370\text{--}2680^\circ\text{C}$). Fasa m- merupakan fasa yang paling stabil pada suhu rendah dan suhu kamar (Chen *et al.* 2005; Arantes *et al.* 2010; Esmaeilifar *et al.* 2014; Sharma *et al.* 2018). Adapun ZrO_2 dengan fasa t- dan c- stabil pada suhu kamar setelah ditambahkan doping ke dalam struktur kristalnya (Takigawa *et al.* 2009; Li & Irvine 2013). Sejumlah penelitian menunjukkan bahwa fasa t-metastabil ZrO_2 tanpa doping dapat stabil pada suhu kamar (Septawendar *et al.* 2012; Ruiz-Rozas *et al.* 2012; Singh & Nakate 2014).

Ilmu dan teknologi bahan telah merambah ke teknologi nano, menjelaskan fenomena, fitur, dan karakteristiknya yang unik dari suatu bahan berukuran nano. Bahan ZrO_2 berukuran nano telah menarik minat akademisi, peneliti, dan praktisi. Hal ini dikarenakan ZrO_2 berukuran nano memperlihatkan sifat fisis, mekanis, kimia, dan karakteristik lainnya yang jauh lebih baik dibandingkan ukuran kasarnya, seperti luas permukaan yang sangat tinggi, kemampuan untuk sinter pada suhu yang relatif lebih rendah, ketangguhan patah yang superior, konduktivitas ionik yang tinggi, dan lain-lainnya (Zhu *et al.* 2007; Stolzenburg *et al.* 2016).

Penelitian di bidang sintesis dan aplikasi bahan ZrO_2 terstabilkan berukuran nano telah banyak dikembangkan. Misalnya, ZrO_2 nano terstabilkan penuh (*fully stabilized zirconia*) dengan struktur kristal kubik dapat diperoleh dengan penambahan doping bahan CaO , MgO , dan Y_2O_3 (Septawendar *et al.* 2013; Aragon-Duarte *et al.* 2017) dan memiliki sifat koduktivitas ionik yang tinggi, sehingga digunakan sebagai sel bahan bakar atau sensor (Li & Irvine 2013). Zirkonia nano dengan fasa tetragonal polikristal (TZP) memiliki sifat mekanis paling tinggi serta bioaktivitas dan biokompatibilitas yang baik, dan digunakan untuk tujuan medis (Aragon-Duarte *et al.* 2017; Arena *et al.* 2019). Namun demikian, penelitian tentang m- ZrO_2 berukuran nano atau mikro secara intens telah dilakukan akhir-akhir ini. Vest *et al.* (1964) menerangkan bahwa ZrO_2 dengan fasa m- merupakan semikonduktor dengan jenis *p*- . Kwon *et al.* (2017) menambahkan bahwa produk sinter m- ZrO_2 nano memiliki konduktivitas listrik $1,1 \times 10^{-4}$ S/cm. Sedangkan Ahmad *et al.* (2017) melaporkan bahwa m- ZrO_2 nano memiliki nilai konstanta dielektrik 7,5, sehingga dapat digunakan sebagai piranti penyimpanan energi dan piranti elektronik. Disamping itu, Basahel *et al.* (2015) dan Zhang *et al.*, (2019) menjelaskan bahwa m- ZrO_2 nano menunjukkan aktivitas katalisis yang cukup baik di dalam proses penguraian senyawa organik. Penelitian terkini lainnya menunjukkan bahwa fasa m- ZrO_2 dapat digunakan sebagai absorben bahan radionuklida (Eible *et al.* 2019). Berdasarkan uraian sebelumnya tentang aplikasi fasa m- ZrO_2 di bidang-

bidang tertentu, maka penelitian di bidang sintesis m- ZrO_2 terutama berukuran nano menjadi sangat menarik untuk dikembangkan.

Sejumlah metode sintesis bahan ZrO_2 berukuran nano telah banyak dikembangkan, antara lain proses hidrotermal (Chen *et al.* 2005; Zhu *et al.* 2007; Arantes *et al.* 2010, Esmaeilifar *et al.* 2014), sistem mikroemulsi (Liu *et al.* 2002), *combustion synthesis* (Raghavendra *et al.* 2011), proses *solvothermal* (Kil *et al.* 2012), metode sol-gel (Trunec *et al.* 2013; Bumajdad *et al.* 2018), metode templat (Septawendar *et al.* 2011; Septawendar *et al.* 2013), *the green biogenic synthesis* (Shanthi & Tharani 2016), dan metode aging ultrasonik (Septawendar *et al.* 2018). Metode tersebut umumnya digunakan didalam proses sintesis bahan ZrO_2 nano dengan fasa tetragonal. Namun demikian, penelitian dalam sintesis bahan ZrO_2 nano dengan fasa monoklinik masih jarang dikembangkan.

Di dalam penelitian ini, metode aging ultrasonik digunakan di dalam sintesis bahan ZrO_2 nano dengan fasa monoklinik dari prekursor zirkonium klorida (ZrCl_4) dengan bantuan polietilen glikol (PEG) 6000 sebagai templat. Perlakuan ultrasonik selama proses sintesis bahan m- ZrO_2 nano dimanfaatkan dan dimaksudkan untuk membantu proses penyebaran dan pengarahan struktur molekul-molekul prekursor ZrO_2 mengikuti struktur polimer PEG (Maryani *et al.* 2015; Septawendar *et al.* 2018). Bentuk akhir mikrostruktur ZrO_2 tersebut diharapkan mengikuti bentuk dari struktur polimer organik yang digunakan. Oleh karena itu, tujuan penelitian ini adalah menyintesis m- ZrO_2 berukuran nano dari prekursor garam zirkonium klorida (ZrCl_4) menggunakan templat PEG-6000 pada variasi perbandingan PEG-6000/Zr dengan metode aging ultrasonik. Disamping itu, penelitian ini dimaksudkan untuk mengidentifikasi karakteristik kimia bahan *post-sintesis* dan untuk mengamati pengaruh perbandingan PEG-6000/Zr terhadap mikrostruktur ZrO_2 yang dihasilkan.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Adapun bahan-bahan kimia yang dipergunakan di dalam penelitian ini adalah ZrCl_4 dari Merck Inc., larutan amoniak teknis (NH_4OH) dan templat PEG-6000 teknis dari Bratchem Indonesia. Semua bahan digunakan tanpa melalui proses pemurnian lebih lanjut. Sementara itu, peralatan laboratorium yang digunakan antara lain pengaduk magnetik dilengkapi pemanas merek *thermoscientific cimarec*, alat ultrasonik merek *elmasonic E 100 H*, tungku listrik merek *Nabertherm* dengan suhu kerja maksimum 1500°C .

Sintesis bahan m- ZrO_2 nano dari prekursor ZrCl_4

Di dalam penelitian ini, bahan ZrO_2 nano disintesis dari larutan prekursor ZrCl_4 dengan bantuan templat PEG-6000 pada variasi

perbandingan PEG-6000/Zr menggunakan metode aging ultrasonik. Namun demikian, pH larutan garam prekursor terlebih dahulu ditingkatkan menjadi pH 9 melalui penambahan larutan teknis NH₄OH, sehingga menghasilkan gel prekursor Zr(OH)₄•xH₂O (Rijnten 1971; Septawendar *et al.* 2018; Septawendar *et al.* 2019). Gel prekursor tersebut digunakan untuk tahap sintesis selanjutnya. Adapun metode, kondisi sintesis, dan variasi perbandingan mol PEG-6000/Zr merujuk pada penelitian sebelumnya (Maryani *et al.* 2015; Septawendar *et al.* 2018), yaitu:

- Perbandingan mol PEG 6000/Zr ditetapkan pada nilai 0,067; 0,133; dan 0,167;
- Suasana pH prekursor ditetapkan pada pH 9;
- Proses sintesis berlangsung dengan adanya perlakuan ultrasonik berfrekuensi 37 KHz sambil dipanaskan pada suhu 80°C dan dalam tekanan udara terbuka selama 2 jam.

Gel prekursor Zr yang telah disiapkan selanjutnya ditambahkan ke dalam larutan PEG-6000 sambil diultrasonik dan dipanaskan pada suhu 80°C selama 2 jam, menghasilkan endapan putih. Selanjutnya produk hasil sintesis disaring, dicuci dengan akuades beberapa kali untuk menghilangkan kemungkinan sisa-sisa reagen berlebih atau produk samping terlarut yang menempel di permukaan. Produk sintesis selanjutnya dikeringkan di udara terbuka dan kemudian dikalsinasi pada suhu 900°C, menghasilkan serbuk putih yang sangat halus. Sampel hasil kalsinasi selanjutnya dikarakterisasi.

Elusidasi Gugus Fungsi

Sampel hasil sintesis dikarakterisasi secara gugus fungsi menggunakan alat spektrofotometer FTIR merek Shimadzu tipe Prestige 21. Analisis FTIR hanya dilakukan terhadap sampel *post-sintesis*

dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr pada nilai 0,133.

Identifikasi Mineralogi

Jenis fasa ZrO₂ yang dihasilkan setelah proses kalsinasi pada suhu 800°C diinvestigasi dengan alat XRD merek Phillips tipe PW 1710 pada 40 Kv dan 30 mA dengan Cu/K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) sebagai sumber radiasi. Pola difraksi sampel dipindai dari sudut difraksi 2 θ 10,000 sampai 89,980. Analisis XRD hanya dilakukan terhadap sampel *post-sintesis* dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,133 yang telah dikalsinasi pada suhu 900°C.

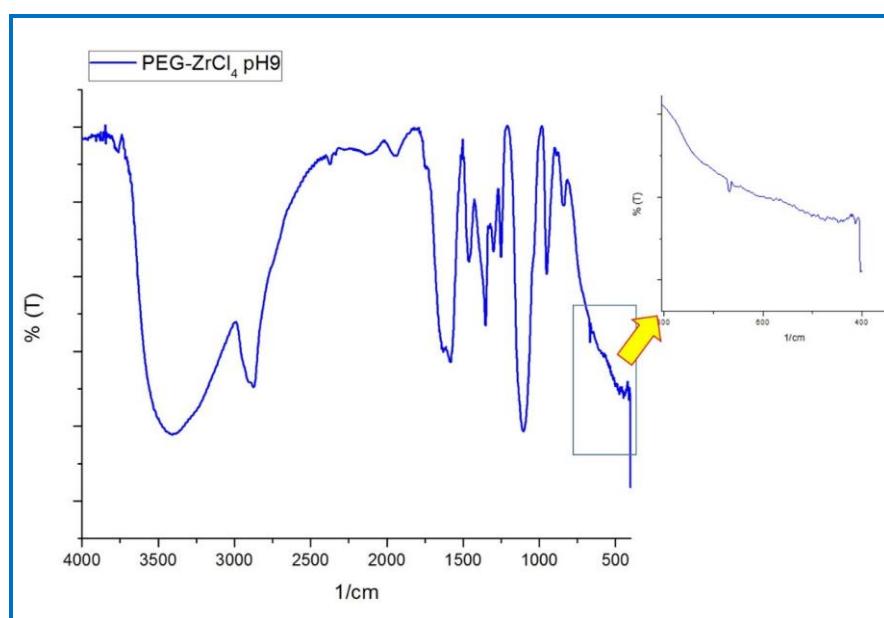
Analisis Mikrostruktur

Morfologi sampel pada setiap perbandingan mol PEG 6000/Zr diamati menggunakan alat SEM jenis JEOL JSM-35C dan TEM tipe JEM-1400 120 kV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Spektrum FTIR Sampel Hasil Sintesis

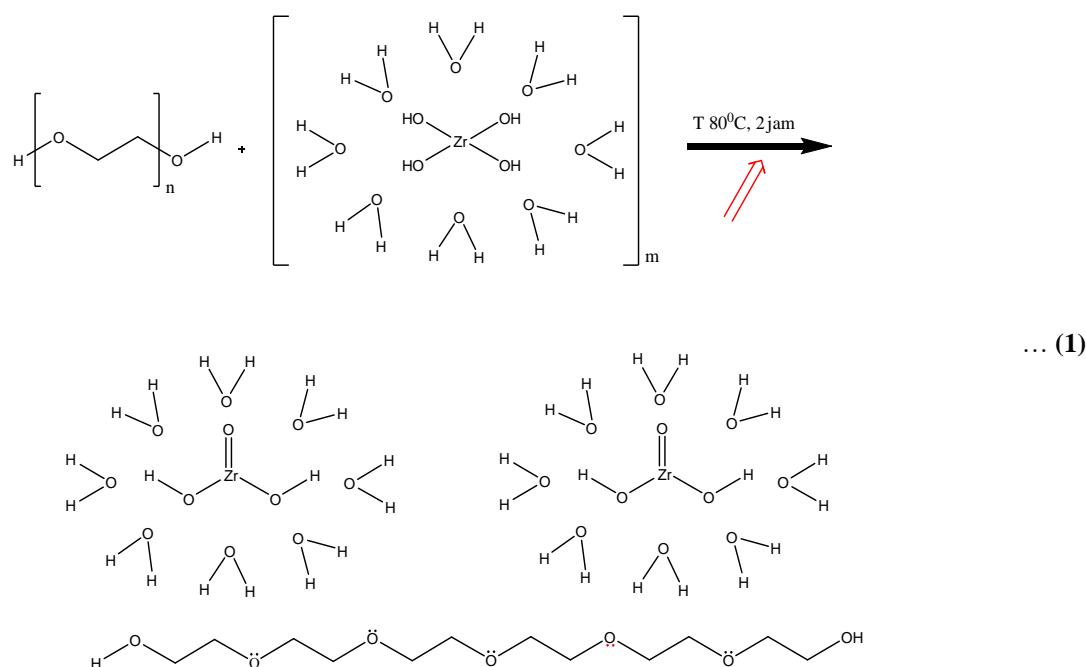
Hasil analisis FTIR dari sampel prekursor Zr-PEG hasil sintesis memperlihatkan spektrum yang khas pada bilangan gelombang 4000 cm⁻¹ sampai 400 cm⁻¹, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 1. Spektrum FT-IR tersebut menggambarkan dan menunjukkan mode vibrasi dari ikatan-ikatan kimia yang dihasilkan dari interaksi antara prekursor Zr dan polimer PEG selama proses sintesis berlangsung. Adapun elusidasi dari setiap puncak yang terdapat dalam spektrum FTIR sampel hasil sintesis dapat dilihat di Tabel 1. Namun demikian, sejumlah mode vibrasi dari ikatan-ikatan kimia yang terdapat dalam struktur PEG saling bertumpang tindih dengan mode vibrasi dari ikatan-ikatan Zr-OH. Adapun mode vibrasi ikatan Zr-O dapat diamati di daerah sidik jari.



Gambar 1. Spektrum FTIR sampel Zr-PEG hasil sintesis menggunakan metode aging ultrasonik

Tabel 1. Hasil elusidasi spektra FT-IR sampel Zr-PEG hasil sintesis (Septawendar *et al.* 2018; Septawendar *et al.* 2018; Septawendar *et al.* 2019)

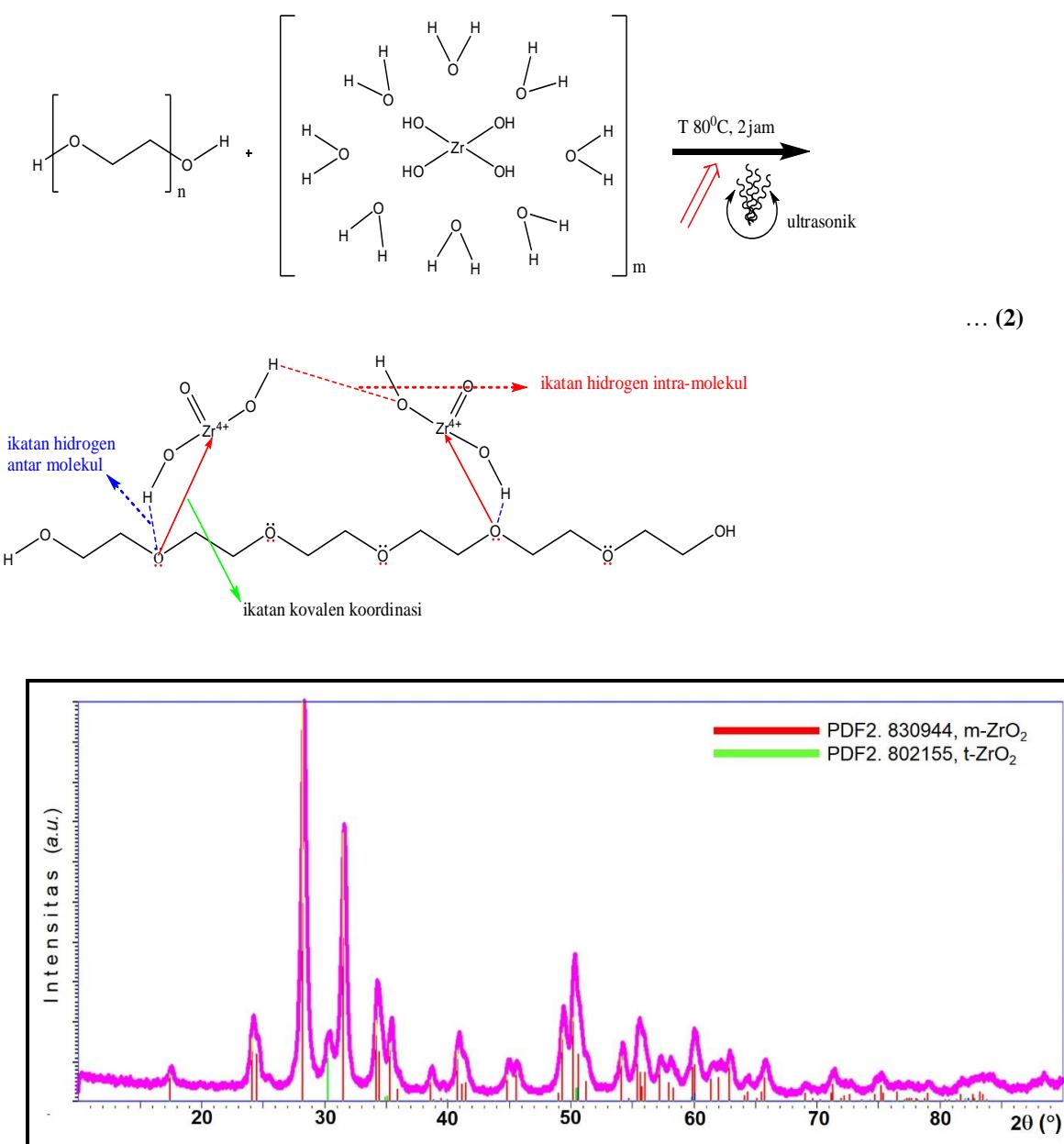
Elusidasi puncak-puncak dalam spektrum FT-IR	Bilangan gelombang (1/cm)
Vibrasi ikatan Zr-O	437,84; 447,49; 524,64; 667,37
Vibrasi ikatan Zr-OH	1103,28
-OH permukaan (Zr-OH)	1581,63
-OH Ikatan hidrogen intra-molekul	3406,29
-OH Ikatan hidrogen antar-molekul (bahu puncak)	3218,69
v C-C PEG-6000	839,03
δ CH PEG-6000	1581,63; 1629,85
δ CH ₂ - PEG-6000	950,91; 1460,11
v CH ₂ - PEG-6000	2873,94
Pembentukan CH ₂ - PEG-6000	950,91; 1251,80; 1301,95; 1352,10
v C-O-C PEG-6000	1103,28



Polimer PEG-6000 di dalam penelitian ini digunakan sebagai templat pengarah struktur 1-D, melalui mekanisme interaksi ikatan hidrogen antara gugus hidroksil (-OH) dari gel prekursor $\text{Zr}(\text{OH})_4 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ dengan gugus eter (-O-) dari PEG-6000. Adanya perlakuan panas selama 2 jam pada saat proses sintesis berlangsung memungkinkan gel prekursor $\text{Zr}(\text{OH})_4 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ mengalami proses dehidrasi dan menjadi senyawa $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ (Rijnten 1971). Namun demikian, keberadaan molekul hidrat dalam prekursor $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ menghalangi terjadinya interaksi ikatan hidrogen antara prekursor Zr dengan PEG-6000, seperti yang diasumsikan pada reaksi 1. Bagaimanapun juga, adanya perlakuan ultrasonik dapat mengusir molekul

hidrat dari struktur $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ selama proses sintesis berlangsung (Septawendar *et al.* 2018), sehingga memberikan ruang terjadinya interaksi ikatan hidrogen antara gugus hidroksil (-OH-) dari gel prekursor $\text{Zr}(\text{OH})_4 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ dengan gugus eter (-O-) dari PEG-6000, dan dapat diasumsikan seperti dalam reaksi 2. Hilangnya molekul hidrat dari struktur $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ diperkuat dengan tidak ditemukannya puncak transmisi yang khas untuk molekul hidrat pada bilangan gelombang 1400 cm^{-1} (Septawendar *et al.* 2018).

Berdasarkan reaksi 2, selain kemungkinan terjadinya interaksi ikatan hidrogen, ikatan lainnya yang mungkin terbentuk adalah ikatan kovalen



Gambar 2. Karakteristik pola difraksi sampel Zr-PEG setelah dikalsinasi pada suhu 900°C

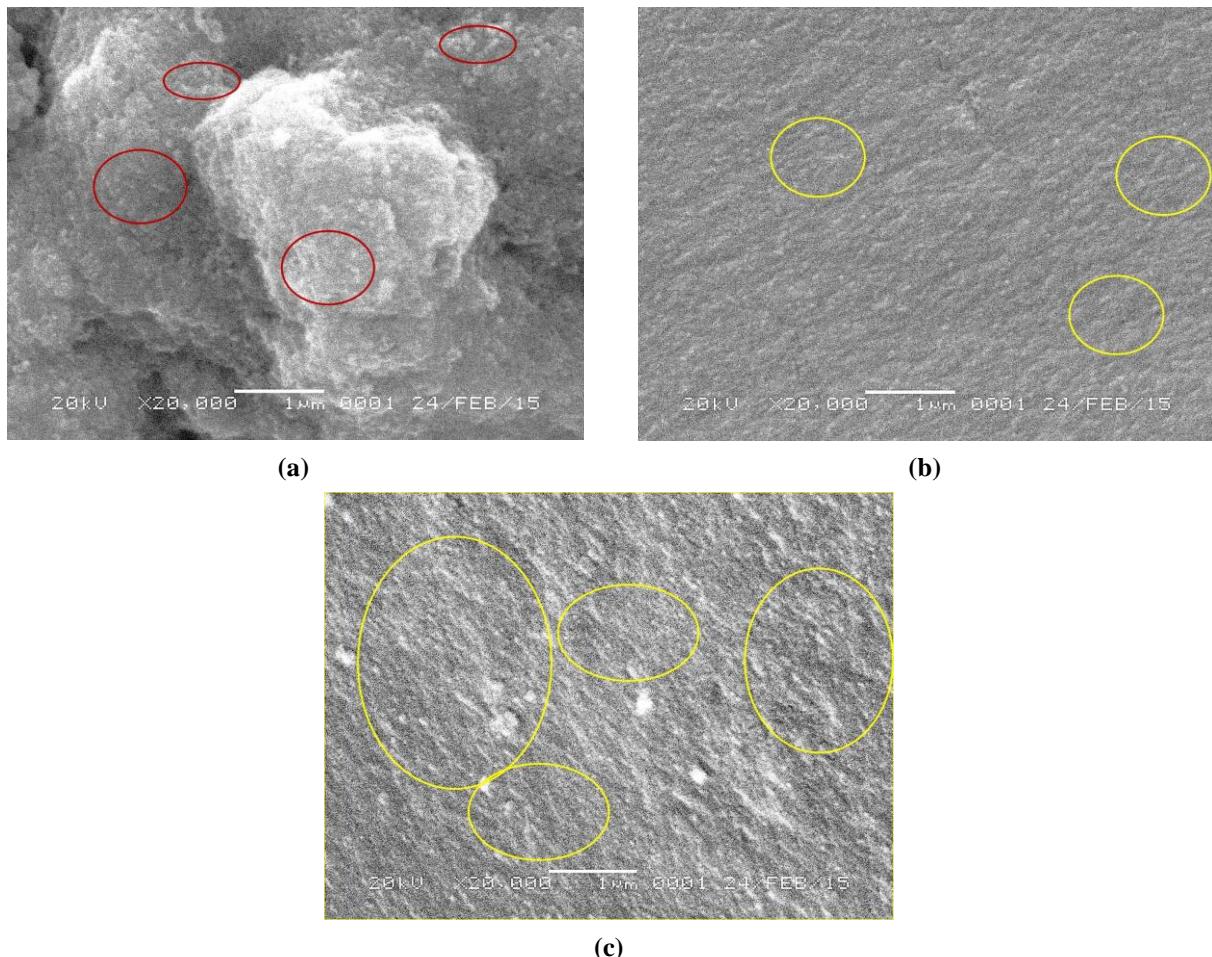
koordinasi dari atom ligan O gugus eter (-Ö-) PEG-6000 terhadap atom pusat Zr.

Transformasi fasa produk hasil sintesis

Gambar 2 merepresentasikan hasil analisis XRD dari produk hasil sintesis setelah dikalsinasi pada suhu 900°C. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa sampel ZrO₂ terdiri atas fasa dominan m-ZrO₂ dan fasa minor t-ZrO₂, sesuai dengan rujukan database PDF2. 830944 dan 802155 secara berurutan. Keberadaan fasa m-ZrO₂ dapat diidentifikasi pada 2 puncak utamanya yang khas yaitu puncak bidang kristal berorientasi [-111] pada sudut difraksi 2θ 28,32° dan puncak bidang kristal dengan orientasi [111] pada sudut difraksi 2θ 31,58°. Adapun keberadaan fasa t-ZrO₂ dapat diketahui berdasarkan

puncak utamanya pada sudut difraksi 2θ 30,46°, merupakan puncak dari refleksi bidang kristal [101].

Hasil analisis semi kuantitatif dengan menggunakan program XRD, bahwa sampel ZrO₂ yang dikalsinasi pada suhu 900°C terdiri atas 94,8% fasa monoklinik dan 5,2% fasa tetragonal. Gambar 2 memperlihatkan 2 puncak utama fasa monoklinik yang agar lebar, hal ini mengindikasikan bahwa sampel ZrO₂ yang dihasilkan memiliki ukuran partikel yang halus. Hal ini dapat dipertegas dengan pengamatan mikrostruktur menggunakan alat TEM. Disamping itu, hasil analisis lainnya dengan program XRD menunjukkan ukuran kristalit yang dihasilkan dari 2 puncak utama fasa monoklinik dan 1 puncak utama fasa tetragonal adalah semuanya berukuran 4 nm.



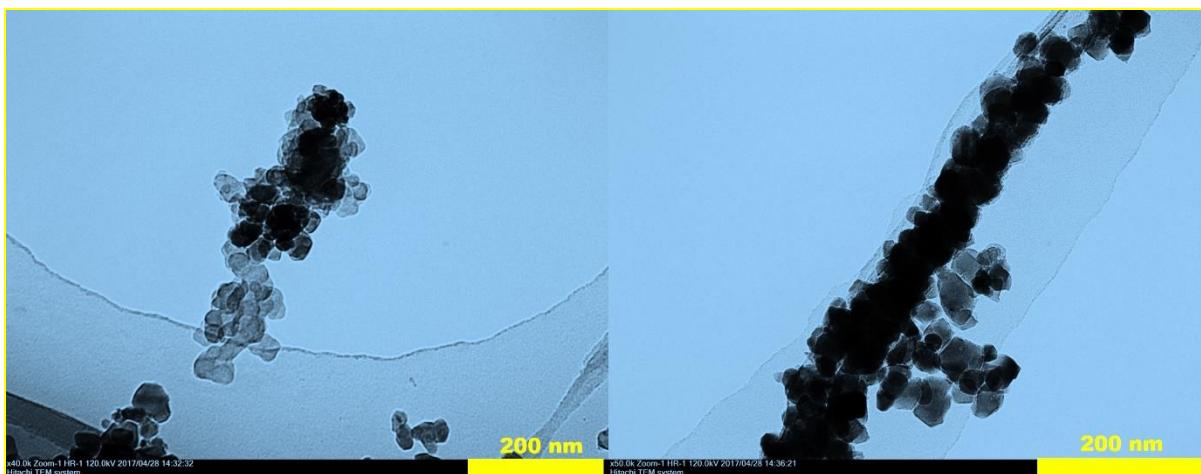
Gambar 3. Foto mikrostruktur SEM sampel ZrO_2 setelah dikalsinasi pada suhu 900°C , dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr: (a) 0,067, (b) 0,133, dan (c) 0,167

Hasil analisis mirostruktur dengan SEM dan TEM

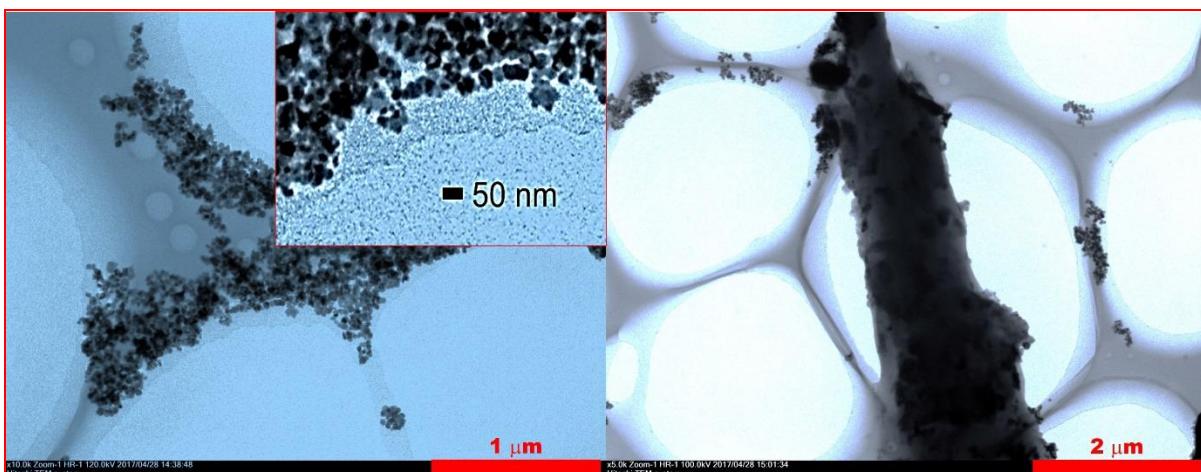
Gambar 3 memperlihatkan hasil pengamatan menggunakan alat SEM terhadap mikrostruktur sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,067, 0,133, dan 0,167 setelah dikalsinasi pada suhu 900°C . Hasil analisis mikrostruktur memperlihatkan partikel-partikel sekilas nampak menyerupai batang dapat diamati di ketiga sampel tersebut (Gambar 3). Namun demikian, berdasarkan Gambar 3, perbedaan morfologi yang mencolok dari ketiga sampel tersebut adalah bentuk aglomerasi partikel sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,067 dan bentuk serabut dari mikrostruktur sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,133 dan 0,167. Partikel-partikel halus dari sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,067 memperlihatkan bentuk aglomerasi yang menyerupai bongkahan atau gumpalan yang saling menempel. Adapun sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,133 dan 0,167 mendemonstrasikan bentuk mikrostruktur yang mirip yakni menyerupai tumpukan serabut yang tersusun linear (mendatar) secara homogen. Adanya peningkatan rasio

perbandingan mol PEG 6000/Zr diharapkan mampu menghasilkan partikel dengan bentuk 1-D yang memiliki nisbah aspek lebih tinggi dan lebih homogen. Namun demikian, variasi perbandingan mol PEG 6000/Zr ketiga sampel tersebut tidak memperlihatkan perbedaan bentuk partikel yang signifikan di dalam penelitian ini.

Gambar 4 dan Gambar 5 memperlihatkan hasil pengamatan menggunakan alat TEM terhadap mikrostruktur sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,133 dan 0,167 setelah dikalsinasi pada suhu 900°C . Hasil investigasi TEM terhadap mikrostruktur sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,133, memperlihatkan bahwa partikel sekilas menyerupai batang tadi merupakan sekumpulan partikel-partikel halus berukuran di bawah 50 nm yang saling berglomerasi memanjang berukuran skala nm (Gambar 4). Berbeda dengan hasil analisis TEM pada sampel sebelumnya, hasil analisis TEM terhadap sampel ZrO_2 dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,167 dalam Gambar 5 menunjukkan aglomerasi-aglomerasi memanjang yang berukuran lebih besar. Namun demikian, apabila salah satu bentuk aglomerasi memanjang



Gambar 4. Foto mikrostruktur TEM dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,133 setelah dikalsinasi pada suhu 900°C



Gambar 4. Foto mikrostruktur TEM dengan perbandingan mol PEG 6000/Zr 0,167 setelah dikalsinasi pada suhu 900°C

tersebut diperbesar, maka kumpulan-kumpulan partikel sangat halus berukuran di bawah 50 nm terlihat sangat jelas.

KESIMPULAN

Di dalam penelitian ini, bahan m-ZrO₂ nano telah berhasil disintesis dari prekursor ZrCl₄ pada pH 9 dengan templat PEG-6000 menggunakan metode aging ultrasonik. Perlakuan ultrasonik selama proses sintesis ZrO₂ berlangsung, membantu proses interaksi antara prekursor Zr dengan PEG melalui ikatan hidrogen, yang ditunjukkan dengan hasil analisis FT-IR pada bilang gelombang 3218,69 1/cm. Hasil analisis XRD memperlihatkan bahwa pada suhu kalsinasi 900°C, ZrO₂ terdiri atas 94,8% fasa monoklinik dan 5,2% fasa tetragonal. Hasil analisis mikrostruktur sampel ZrO₂ dengan berbagai perbandingan mol PEG 6000/Zr umumnya memperlihatkan bentuk aglomerasi memanjang menyerupai bentuk batangan. Namun demikian, peningkatan perbandingan mol PEG-6000/Zr belum

memberikan pengaruh berarti terhadap bentuk mikrostruktur ZrO₂ yang dihasilkan di dalam penelitian ini.

Di dalam penelitian ini, pengaruh perbandingan mol PEG-6000/Zr terhadap bentuk mikrostruktur m-ZrO₂ yang dihasilkan, terutama bentuk struktur 1-D belum dapat ditemukan di dalam hasil penelitian yang telah dilakukan. Oleh karena itu penelitian lanjutan diperlukan untuk mengamati pengaruh parameter proses lainnya di dalam pembentukan mikrostruktur yang diinginkan, antara lain rentang perbandingan mol PEG-6000/Zr yang lebih lebar, variasi pH prekursor, dan lama aging ultrasonik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan rasa terima kasih kepada Balai Besar Keramik dan Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) atas segala bantuan fasilitas dan dana yang telah diberikan di dalam mendukung penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, T., Shahazad, M., & Phul, R. (2017). Hydrothermal synthesis, characterization and dielectric properties of zirconia nanoparticles. *Material Science and Engineering International Journal.* **1(3)**: 100–104.
- Aragón-Duarte, M.C., Nevarez-Rascónb, A., Esparza-Poncea, H.E., Nevarez-Rascónb, M.M., Talamantesa, R.P., Ornelasa, C., Mendez-Nonella, J., González-Hernándezc, J., Yacamánd, M.J. & Hurtado-Macías, A. (2017). Nanomechanical properties of zirconia- yttria and alumina zirconia- yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging. *Ceramics International.* **43(5)**: 3931–3939.
- Arantes, T.M., Mambrini, G.P., Stroppa, D.G., Leite, E.R., Longo, E., Ramirez, A.J., & Camargo, E.R. (2010). Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process. *Journal of Nanoparticle Research.* **12(8)**: 3105–3110.
- Arena, A., Prete, F., Rambaldi, E., Bignozzi, M.C., Monaco, C., Di Fiore, A., & Chevalier, J. (2019). Nanostructured zirconia-based ceramics and composites in dentistry: A state-of-the-art review. *Nanomaterials.* **9(10)**: 1393.
- Basahel, S.N., Ali, T.T., Mokhtar, M., & Narasimharao, K. (2015). Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Research Letters.* **10(73)**: 1-13.
- Bumajdad, A., Nazeer, A.A., Al Sagheer, F., Nahar, S., & Zaki, M.I. (2018). Controlled synthesis of ZrO₂ nanoparticles with tailored size, morphology and crystal phases via organic/inorganic hybrid films. *Scientific Reports.* **8(1)**: 3695.
- Chen, F., Zhong, Z., & Gan, G.J. (2005). Hydrothermal synthesis of anisotropic monoclinic zirconia particles in the presence of 1,12-Diaminododecane. *Journal of the American Ceramic Society.* **88(7)**: 1985–1987.
- Eibl, M., Virtanen, S., Pischel, F., Bok, F., Lonnrot, S., Shaw, S. & Huittinen, N. (2019). A spectroscopic study of trivalent cation (Cm³⁺ and Eu³⁺) sorption on monoclinic zirconia (ZrO₂). *Applied Surface Science.* **487**: 1316–1328.
- Esmaeilifar, A., Rowshanzamir, S. & Behbahani, A. (2014). Hydrothermal synthesis of nano-size zirconia using commercial zirconia powder: process optimization through response surface methodology. *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell.* **1(3)**: 163-173.
- Kil, H-S., Hwag, S-H., Ryu, J-H., Lim, D-Y. & Cho, S-B. (2012). Glycothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂ powders at low temperature without mineralizers. *Journal of the Ceramic Society of Japan.* **120(2)**: 52-57.
- Kwon, O.H., Jang, C., Lee, J., Jeong, H.Y., Kwon, Y-I., Joo, J.H., & Kim, H. (2017). Investigation of the electrical conductivity of sintered monoclinic zirconia (ZrO₂). *Ceramics International.* **43(11)**: 8236-8245.
- Li, P., & Irvine, J.T.S. (2013). Fabrication of anode-supported zirconia thin film electrolyte based core–shell particle structure for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Natural Science: Materials International.* **23(3)**: 302–307.
- Liu, Y., Zheng, C., Wang, W., Zhan, Y., & Wang, G.H. (2002). Synthesis and characterization of zirconia nanorods. *Journal of the American Ceramic Society.* **85(12)**: 3120–3122.
- Maryani E., Subagjo, Nuruddin A., Septawendar R. & Purwasasmita B.S. (2015). Effects of aging and temperature parameters, polyethylene glycol (PEG)/Al ratios on the structure directing mechanism of γ-alumina nanofiber-based Indonesian natural kaolin by ultrasonic aging process. *Journal of The Australian Ceramic Society.* **51(2)**: 116 – 122.
- Raghavendra, V.B., Naik, S., Antony, M., Ramalingam, G., Rajamathi, M. & Raghavan, S. (2011). Amorphous, monoclinic, and tetragonal porous zirconia through a controlled self-sustained combustion route. *Journal of the American Ceramic Society.* **94(6)**: 1747–1755.
- Rijnten, H. T. (1971). *Zirconia*. Proefschrift. TU Delft. Netherland.
- Ruiz-Rosas, R., Bedia, J., Rosas, J. M., Lallave, M., Loscertales, I. G., Rodríguez- Mirasol, J. & Cordero, T. (2012). Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers. *Catalysis Today.* **187(1)**: 77-87.
- Shanthi, S. & Tharani, S.S.N. (2016). Green synthesis of zirconium dioxide (ZrO₂) nano particles using acalypha indica leaf extract. *International Journal of Engineering and Applied Sciences.* **3(4)**: 23-25.
- Sharma, G., Ushakov, S.V., & Navrotsky, A. (2018). Size driven thermodynamic crossovers in phase stability in zirconia and hafnia. *Journal of the American Ceramic Society.* **101(1)**: 31–35.
- Septawendar, R., Nuruddin, A., Sutardi, S., Asri, L.A.T.W., Maryani, E., Setiawan, A.R. & Purwasasmita, B.S. (2019). Synthesis of onedimensional ZrO₂ nanomaterials from Zr(OH)₄ precursors assisted by glycals through a facile precursor-templating method. *Material Research Express.* **6**: 065037.
- Septawendar, R., Nuruddin, A., Sutardi, S., Maryani, E., Asri, L.A.T.W., Purwasasmita, B.S. (2018). Low-temperature metastable tetragonal zirconia nanoparticles (NpMTZ) synthesized from local zircon by a modified sodium carbonate sintering method. *Journal of the Australian Ceramic Society.* **54(4)**: 643-654.

- Septawendar, R., Nuruddin, A., Sutardi, S., Maryani, E. & Purwasasmita, B.S. (2018). Synthesis of zirconia 1D nanomaterials from local zirconium-based $Zr(OH)_4$ mediated by PEG-6000. *Research Journal of Chemical and Environment*. **22(Special Issue II)**: 163–171.
- Septawendar, R., Purwasasmita, B.S., Suhanda, Sofyaningsih, N. & Kristanto, W. (2012). Effect of sugar and citric acid as precursors in ZrO_2 nanopowder preparation at low calcination temperatures. *Journal of Ceramic Processing Research*. **13(3)**: 343–348.
- Septawendar, R., Purwasasmita, B.P., & Sutardi, S. (2013). Effect of the hydrolysis catalyst NH_4OH on the preparation of calcia stabilized zirconia with sugar as a masking agent at low temperatures. *Journal of the Australian Ceramic Society*. **49(1)**: 101–108.
- Septawendar, R., Setiati, A. & Sutardi, S. (2011). Low-temperature calcination at 800°C of alumina-zirconia nanocomposites using sugar as a gelling agent. *Ceramics International*. **37(8)**: 3747–3754.
- Singh, K. & Nakate, U.T. (2014). Microwave synthesis, characterization, and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia. *The Scientific World Journal*. **2014**: 349457.
- Stolzenburg, P., Freytag, A., Bigall, N.C. & Garnweinert, G. (2016). Fractal growth of ZrO_2 nanoparticles induced by synthesis conditions. *CrystEngComm*. **18(43)**: 8396–8405.
- Takigawa, Y., Shibano, T., Kanzawa, Y. & Higashi, K. (2009). Effect of small amount of insoluble dopant on tetragonal to monoclinic phase transformation in tetragonal zirconia polycrystal. *Materials Transactions*. **50(5)**: 1091–1095.
- Tartaj, J. & Tartaj, P. (2009). Two-stage sintering of nanosize pure zirconia. *Journal of The American Ceramic Society*. **92(S1)**: S103–S106.
- Trunec, M., Castkova, K. & Roupcova, P. (2013). Effect of phase structure on sintering behavior of zirconia nanopowders. *Journal of The American Ceramic Society*. **96(12)**: 3720–3727.
- Vest, R.W., Tallan, N.M. & Trlpp, W.C. (1964). Electrical properties and defect structure of zirconia: I, Monoclinic phase. *Journal of The American Ceramic Society*. **47(12)**: 635–640.
- Zhang, X., Zhang, M., Zhang, J., Zhang, Q., Tsubaki, N., Tan, Y. & Han, Y. (2019). Methane decomposition and carbon deposition over Ni/ZrO_2 catalysts: Comparison of amorphous, tetragonal, and monoclinic zirconia phase. *International Journal of Hydrogen Energy*. **44(33)**: 17887–17899.
- Zhu, H., Yang, D., Xi, Z. & Zhuw, L. (2007). Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia nanocrystallites. *Journal of The American Ceramic Society*. **90(4)**: 1334–1338.