

## **STRUKTUR NANOKRISTAL CeO<sub>2</sub> YANG DISINTESIS MENGGUNAKAN METODE PRESIPITASI DENGAN VARIASI LAMA WAKTU KALSINASI**

*Ida Nursanti, Zaenul Muhlisin, Heri Sutanto dan Iis Nurhasanah*  
Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika Universitas Diponegoro

### **Abstract**

*Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> have been synthesized by using a precipitation method. in a mixed solvent system of aqua DM and isopropanol. Precipitated was calcined at temperature of 300°C for various calcination time. X-ray diffractometer was used to investigate resulting presipited microstructure. X-ray diffractometer were analyzed to study effect of calcination time to structure and crystallite size. Refinement process of x-ray diffraction pattern was carried out by using Rietveld method. The results show that all of precipitated were CeO<sub>2</sub> nanocrystalline with single phase of cubic fluorite. The difference in lattice parameter was correlated to oxygen vacancy. Crystallite size was found in the range 9 – 11 nm, its increased as calcination time increased. The increasing of calcination time did not significant influence to crystallite size. These result indicated that CeO<sub>2</sub> nanocrystalline exhibited weak-agglomeration.*

**Keywords:** *CeO<sub>2</sub>, nanocrystalline, microstructure, x-ray diffraction, precipitation*

### **Abstrak**

*Nanokristalin CeO<sub>2</sub> telah disintesis menggunakan metode presipitasi dalam campuran pelarut aqua DM dan isopropanol. Hasil presipitasi dikalsinasi pada temperatur 300°C dengan variasi lama waktu. Difraktometer sinar-x digunakan untuk menguji mikrostruktur hasil presipitasi. Pola difraksi sinar-x dianalisis untuk mengetahui pengaruh lama waktu kalsinasi terhadap struktur dan ukuran kristal. Proses pencocokan pola difraksi sinar-x menggunakan metode Rietveld menunjukkan bahwa semua hasil presipitasi merupakan nanokristalin CeO<sub>2</sub> berstruktur kubik fluorite fase tunggal. Perbedaan parameter kisi dikorelasikan dengan vakansi oksigen. Ukuran kristalit nanokristalin CeO<sub>2</sub> berkisar antara 9 – 11 nm dan bertambah seiring dengan peningkatan lama waktu kalsinasi. Penambahan lama waktu kalsinasi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap ukuran kristalit. Hasil tersebut mengindikasikan bahwa nanokristalin CeO<sub>2</sub> bersifat aglomerasi lemah.*

**Kata Kunci:** *CeO<sub>2</sub>, nanokristalin, mikrostruktur, difraksi sinar-x, presipitasi*

### **Pendahuluan**

Dalam beberapa tahun terakhir, partikel nanokristalin cerium oksida (CeO<sub>2</sub>) telah dipelajari secara ekstensif, karena memiliki potensi pada banyak aplikasi. Kinerja material dalam aplikasinya sangat dipengaruhi oleh sifat-sifat partikel CeO<sub>2</sub>. Banyak metode yang direkomendasikan untuk mensintesis nanopartikel CeO<sub>2</sub> dengan pengontrolan sifat yang menjanjikan. Sejumlah metode, seperti: hidrotermal [1,2], *solid state*

*reaction* [3,4,5], sol gel [6], *microemulsion* [7] dan presipitasi homogen [8] merupakan berbagai jenis metode untuk mendapatkan nanokristalin CeO<sub>2</sub> berkualitas tinggi dengan pengontrolan sifat tertentu. Diantara metode-metode tersebut, metode presipitasi menjadi perhatian yang paling luas karena keuntungan dari proses yang sederhana, biaya rendah, suhu reaksi yang rendah dan hasil yang tinggi [3].

Pada umumnya nanokristalin CeO<sub>2</sub> tidak mudah terbentuk pada temperatur rendah dan bersifat aglomerasi, sehingga pemanasan pada temperatur tinggi menghasilkan pertumbuhan bulir besar. Penelitian mengenai metode sintesis yang dapat menghasilkan nanokristalin CeO<sub>2</sub> dengan sifat-sifat yang sesuai untuk aplikasinya dan non-aglomerasi masih menjadi kajian penting. Sintesis menggunakan larutan telah dikembangkan sebagai strategi untuk mendapatkan nanokristalin CeO<sub>2</sub> berkualitas tinggi [9]. Penggunaan sistem campuran pelarut dalam proses presipitasi merupakan pendekatan baru yang digunakan untuk menghambat aglomerasi, sehingga diperoleh nanokristalin CeO<sub>2</sub> dengan ukuran partikel kecil. Selain itu, sistem campuran pelarut mempengaruhi beberapa sifat fisis nanomaterial dibandingkan dengan yang disintesis hanya menggunakan pelarut air [10].

Serbuk nanokristalin CeO<sub>2</sub> dalam penelitian ini disintesis menggunakan metode presipitasi dalam campuran pelarut aqua DM : *isopropanol*. Penggunaan sistem campuran pelarut aqua DM : *isopropanol* bertujuan untuk menghambat aglomerasi, sehingga diperoleh ukuran partikel kecil. Lama waktu kalsinasi divariasikan untuk mengamati pengaruhnya terhadap struktur nanokristalin CeO<sub>2</sub>. Analisis difraksi sinar-x menggunakan metode Rietveld menunjukkan kesesuaian dengan CeO<sub>2</sub> berstruktur kubik fluorite.

**Dasar Teori**

GSAS (*General Structure Analysis System/Expanded GSAS User Interfasa*) merupakan salah satu perangkat lunak yang berbasis pada metode *rietveld* untuk analisis struktur kristalit dari data

difraksi sinar-x. Software GSAS mampu menganalisis puncak-puncak difraksi yang bertumpukan dan memberikan informasi kuantitatif dan kualitatif seperti parameter kisi dan komposisi fasa.

Kesesuaian antara data eksperimen dengan hasil refinement menggunakan GSAS ditentukan dengan nilai *goodness of fit* ( $\chi^2$ ), Rp dan Rwp. Hasil *refining* (pencocokan) dikatakan telah sesuai, jika *goodness of fit* ( $\chi^2$ )  $\leq 2$ , Rp dan R-Faktor Lebar Profil (*R-weighted profile*) Rwp < 10%.

Lebar refleksi Bragg pada pola difraksi sinar-x merupakan efek dari ukuran bulir dan derajat mikrostrain material (setelah dikurangi pelebaran puncak difraksi dari efek instrumen). Pelebaran puncak difraksi yang muncul karena efek ukuran dinyatakan oleh Persamaan Scherrer.

$$\beta_{bulir} = k/(\lambda D \cos \theta) \tag{1}$$

dengan  $\beta$  adalah FWHM,  $\theta$  adalah sudut difraksi,  $k$  adalah konstanta yang bernilai 0,98 – 1 bergantung pada struktur kristal,  $D$  ukuran kristalit rata-rata,  $\lambda$  panjang gelombang sinar-x. Pelebaran puncak difraksi yang berhubungan dengan pengaruh mikrostrain dituliskan dengan persamaan:

$$\beta_{regangan} = \frac{4(\Delta d) \sin \theta}{d \cos \theta} \tag{2}$$

Pelebaran total puncak difraksi dapat dinyatakan sebagai:

$$\begin{aligned} \beta &= \beta_{bulir} + \beta_{regangan} \\ &= k/(\lambda D \cos \theta) + (4(\Delta d) \sin \theta)/(d \cos \theta) \end{aligned}$$

$$\frac{\beta}{D} + 4\epsilon \sin \theta \tag{3}$$

dengan  $\epsilon$  adalah regangan kisi. Persamaan (3) disebut Persamaan Williamson-Hall.

**Metode Penelitian**

Nanokristalin  $\text{CeO}_2$  disintesis menggunakan metode presipitasi. *Cerium (III) nitrate hexahydrate* 0,08M dilarutkan dalam campuran pelarut aqua DM dan *isopropanol* dengan perbandingan volume 1:6. Presipitasi dilakukan dengan meneteskan larutan *amonium hidroksida* ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 3M sampai dicapai pH 10 sambil diaduk menggunakan pengaduk magnetik. Hasil presipitasi dicuci beberapa kali dengan *isopropanol* untuk membuatnya bebas dari nitrat, amonia dan impuritas organik. Selanjutnya dikeringkan pada temperatur 60 °C selama 2 jam hingga diperoleh serbuk berwarna kuning. Serbuk dikalsinasi pada temperatur 300 °C dengan variasi lama waktu kalsinasi 2 jam, 4 jam dan 6 jam.

Difraktometer sinar-x digunakan untuk menguji struktur nanokristalin  $\text{CeO}_2$ . Struktur, fase dan konstanta kisi nanokristalin  $\text{CeO}_2$  dianalisis menggunakan metode Rietveld dengan software *General Structure Analysis System* (GSAS). Ukuran bulir dan regangan kisi ditentukan menggunakan metode Williamson-Hall.

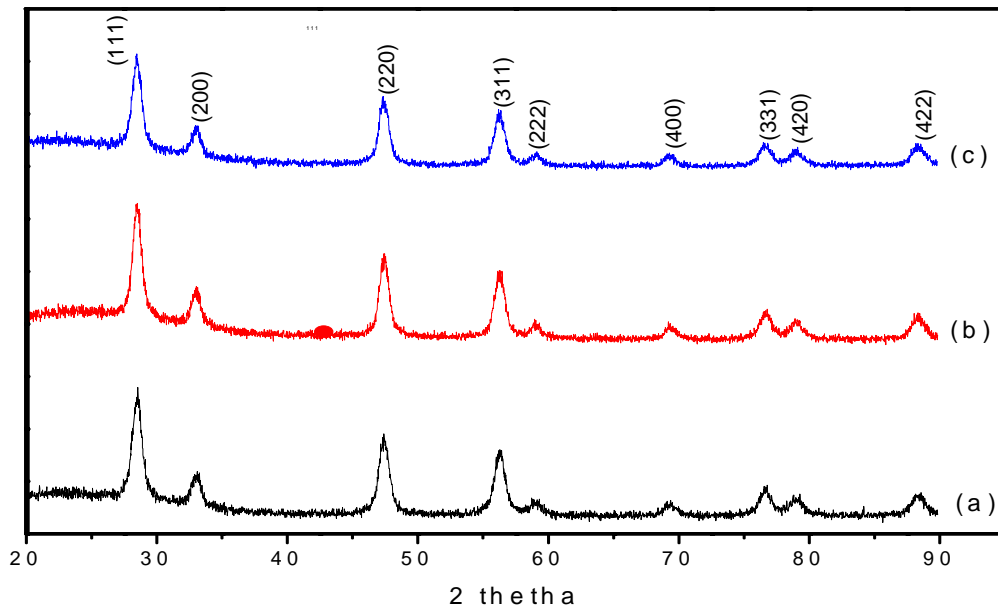
**Hasil dan Pembahasan**

Pola difraksi sinar-x serbuk nanokristalin  $\text{CeO}_2$  untuk berbagai lama waktu kalsinasi ditunjukkan pada Gambar 1. Seluruh sampel menunjukkan 9 puncak difraksi yang diidentifikasi menggunakan JCPDS nomor 43-1002 bersesuaian dengan bidang (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) dan (422). Semua sampel yang disintesis memiliki puncak difraksi yang tajam dan sempit. Hal tersebut

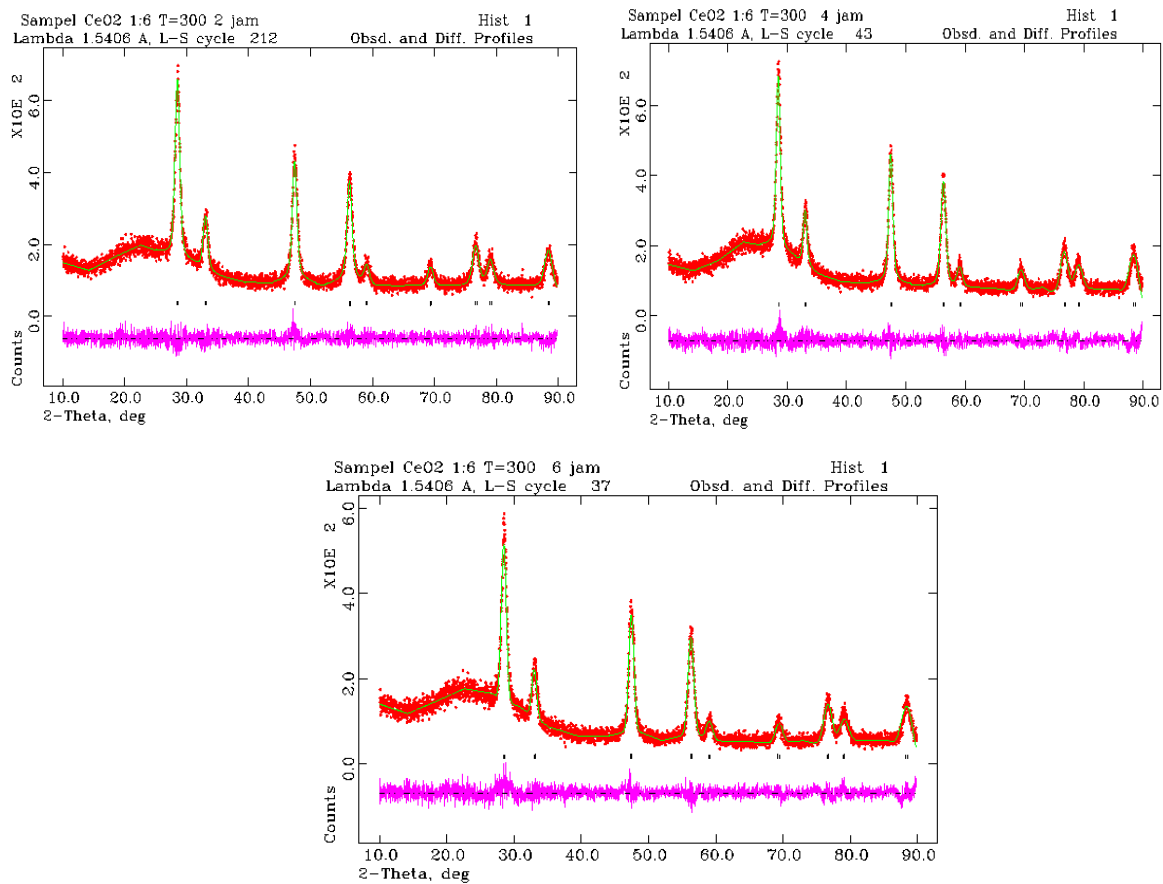
mengindikasikan kristalisasi yang baik dan  $\text{CeO}_2$  memiliki struktur kristal kubik fcc fasa tunggal. Hasil ini diperkuat dengan analisis pola difraksi sinar-x menggunakan metode Rietveld.

Proses *refinement* antara pengukuran dan perhitungan menggunakan metode Rietveld dilakukan sampai diperoleh tingkat kecocokan yang baik. Gambar 2 menampilkan hasil *refinement* pola difraksi sinar-x nanokristalin  $\text{CeO}_2$ . Secara umum menunjukkan bahwa semua puncak nanokristalin  $\text{CeO}_2$  telah teridentifikasi. Pola berwarna merah menyatakan hasil pengukuran, garis hijau merupakan perhitungan GSAS dan warna merah muda adalah residu proses pencocokan. Puncak-puncak residu yang rendah menunjukkan bahwa kecocokan data difraksi dengan teoritis sangat baik. Hal itu dapat dilihat dari parameter-parameter yang diperoleh dari proses *refinement* menggunakan GSAS seperti ditunjukkan pada tabel 1. Dengan demikian hasil sintesis dalam penelitian ini adalah fasa tunggal  $\text{CeO}_2$ .

Selain kurva pencocokan diperoleh juga nilai parameter kisi yang ditunjukkan pada tabel 2. Identifikasi menggunakan nilai parameter kisi dari data COD (*Crystallographi Open Database*) yaitu 5,4110 Å, menunjukkan kesesuaian parameter kisi  $\text{CeO}_2$  hasil *refinement*. Nilai parameter kisi  $\text{CeO}_2$  mengalami pergeseran dari nilai COD, tetapi masih dalam batas nilai referensi. Hasil tersebut menguatkan bahwa serbuk yang diperoleh adalah  $\text{CeO}_2$  berstruktur kubik fluorite



Gambar 1. Pola Difraksi sinar-x nanokristalin CeO<sub>2</sub> yang dikalsinasi pada temperatur 300°C selama (a) 2 jam, (b) 4 jam dan (c) 6 jam



Gambar 2. Hasil pencocokan pola difraksi sinar-x nanokristalin CeO<sub>2</sub> yang dikalsinasi pada temperatur 300°C selama (a) 2 jam, (b) 4 jam dan (c) 6 jam

Tabel 1 Parameter *refinement* menggunakan GSAS-EXPGUI

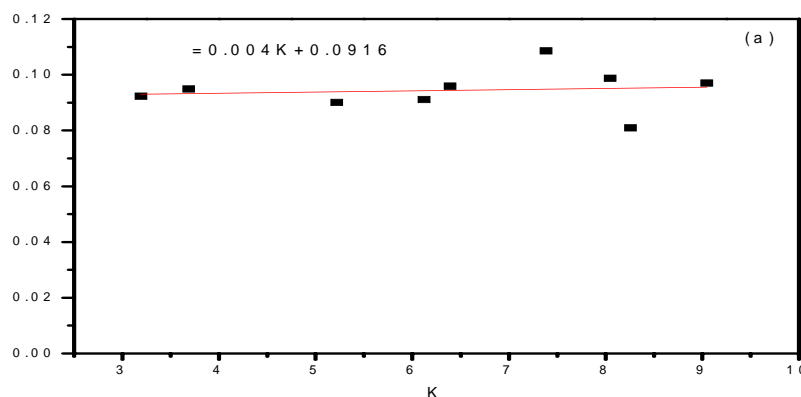
Lama waktu kalsinasi	$\chi^2$	wRp (%)	Rp (%)
2 jam	1,048	8,7	6,81
4 jam	1,241	9,53	7,4
6 jam	1,255	10,96	8,49

Tabel 2. Parameter kisi CeO<sub>2</sub> yang diperoleh dari metode Rietveld (GSAS)

Lama waktu kalsinasi	Parameter Kisi (Å)
2 jam	5,4188
4 jam	5,4181
6 jam	5,4193

Gambar 3 merupakan plot Williamson-Hall nanokristalin CeO<sub>2</sub> yang disintesis pada lama waktu kalsinasi 2 jam menggunakan Persamaan (3). Ukuran kristalit dan regangan kisi untuk berbagai lama waktu kalsinasi yang dihitung dari *intercept* dan kemiringan garis ditunjukkan pada Tabel 3. Ukuran kristalit nanopartikel CeO<sub>2</sub> cenderung membesar seiring dengan bertambahnya waktu kalsinasi. Namun tidak menunjukkan pembesaran yang signifikan. Hal itu mengindikasikan bahwa nanokristalin CeO<sub>2</sub> memiliki sifat

aglomerasi yang rendah. Hasil analisis regangan kisi dari analisis plot Williamson-Hall bersesuaian dengan parameter kisi yang diperoleh dari hasil *refinement*. Perbedaan parameter kisi dan regangan kisi dapat dikorelasikan dengan vakansi dan impuritas [11].



Gambar 3. Grafik persamaan Williamson-Hall nanokristalin CeO<sub>2</sub> yang dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam

Tabel 3. Ukuran kristalit dan regangan kisi nanokristalin CeO<sub>2</sub> dari analisis Williamson-Hall untuk berbagai variasi lama waktu kalsinasi

Lama waktu kalsinasi	Ukuran Kristalit Rata-Rata (nm)	Regangan Kisi (x 10 <sup>-3</sup> )
2 jam	9,83	0,20
4 jam	10,77	0,01
6 jam	11,14	0,75

### Kesimpulan

Nanokristalin CeO<sub>2</sub> telah disintesis melalui proses presipitasi dalam campuran pelarut aqua DM : isopropanol pada temperatur 300°C dengan berbagai lama waktu kalsinasi. Semua serbuk nanokristalin CeO<sub>2</sub> berstruktur kubik fluorite (fcc) fasa tunggal. Perbedaan parameter kisi dikorelasikan dengan vakansi dan impuritas. Ukuran kristalit meningkat seiring dengan meningkatnya lama waktu kalsinasi dari 9 nm - 11 nm. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa nanopartikel CeO<sub>2</sub> dapat disintesis pada temperatur rendah dengan sifat aglomerasi lemah.

### Daftar Pustaka

- [1] Zhou, Y.C., and Rahaman, M.N, 1993, "Hydrothermal Synthesis and Sintering of Ultrafine CeO<sub>2</sub> Powders", *Materials Research Society*, Vol.8. No.7.
- [2] Zhang, D.E., Ni, X.M., Zheng, H.G, Zhang, X.J and Song, J.M, 2006, "Fabrication of Rod-Like CeO<sub>2</sub>: Characterization, Optical and Electrochemical Properties", *Solid State Sciences* 8, 1290–1293.
- [3] Chen, J.C., Chen, W.C., Tien, Y.C. and Shih, C.J., 2010, "Effect of Calcination Temperature on the Crystallite Growth of Cerium Oxide Nano-Powders Prepared by the Co-Precipitation Process", *Journal of Alloys and Compounds* 496, 364–369.
- [4] Jayasankar, K., Samal, S. and Bhattacharjee, S., 2009, "Synthesis of Fluorite Ceria Based Solid Solutions From Mixed Rare Earth Carbonates", *Ceramics International* 35, 3103–3109.
- [5] Wenwei, W.U., Shushu, L.I., Sen, L., Feng, X., and Xuehang, W.U., 2009, "Preparation of new sunscreen materials Ce<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> via solid-state reaction at room temperature and study on their properties", *Rare Metals*, Vol. 29, No. 2, 149.
- [6] Sumaletha, N., Rajesh, K., Mukundan, P. and Warriar, K.G.K., 2009, "Environmentally Benign Sol-Gel Derived Nanocrystalline Rod Shaped Calcium Doped Cerium Phosphate Yellow-Green Pigment", *J Sol-Gel Sci Technol* 52, 242–250.

- [7] Huang, Y., Cai, Y., Qi, D. and Liu, H., 2011, "Morphology-Controllable Synthesis and Characterization of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals", *Particuology* 9, 170–173.
- [8] Shih, C.J., Chen, Y.J. and Hon, M.H., 2010, "Synthesis and Crystal Kinetics of Cerium Oxide Nanocrystallites Prepared by Co-Precipitation Process", *Materials Chemistry and Physics* 121, 99–102.
- [9] Godinho, M.J., Gonçalves, R.F., Santos, L.P.S, Varela, J.A., Longo, E. and Leite, E.R., 2007, "Room Temperature Co-Precipitation of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9-δ</sub> Powder", *Materials Letters* 61, 1904–1907.
- [10] Nurhasanah, I., Nursanti I., Sulistia Nurdianik, A.A., Sutanto H. dan Muhlisin Z., 2011, *Analisis Difraksi "Sinar-X Serbuk Nanokristalin CeO<sub>2</sub> yang Disintesis dalam Campuran Pelarut Air/Alkohol"*, Prosiding Simposium Nasional Inovasi Pembelajaran dan Sains 2011
- [11] Goharshadi, E.K., Samiee, S. and Nancarrow, P., 2011, "Fabrication of Cerium Oxide Nanoparticles: Characterization and Optical Properties", *Journal of Colloid and Interface Science* 356, 473–480.

