Sintesis Anorganik

Sherly Kasuma Warda Ningsih

Sintesis material anorganik memiliki aplikasi yang sangat banyak untuk menghasilkan material dalam bidang teknologi modern. Aplikasi material nano banyak dalam bidang bioteknologi, peralatan elektronik, kimia, pertanian, kesehatan/ kedokteran, industri obat dan makanan. Sintesis material anorganik dapat dilakukan dengan berbagai metode. Banyak metode yang digunakan untuk mensintesis material anorganik. Berbagai metode yang digunakan yakni metode solid state, metode hidrothermal, metode solvothermal, metode sol-gel, dan lain sebagainya.

Dalam buku ini diuraikan tentang berbagai metode sintesis material anorganik dan karakterisasi material anorganik terutama teori dasar tentang kristalografi, interaksi yang terjadi dapat berupa interaksi padat-uap, interaksi padat-cair, dan interaksi padat-padat. Material anorganik dapat ditentukan sifat atau karakteristiknya menggunakan alat Thermal Gravimetry Analysis, X- Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Fluorescent (XRF), Fourier Transform Infra Red (FTIR).

Sherly Kasuma Warda Ningsih S.Si, M.Si, dilahirkan di Padang 14 September 1984, sebagai anak kedelapan dari delapan bersaudara dari Bapak Wasmardi (Alm) dan Ibu Balkis (Almh). Pada tahun 1990, penulis mulai menjalani pendidikan di Sekolah Dasar Negeri (SDN) 05 Bukit Tambun Tulang, Kabupaten Pesisir Selatan dan tamat pada tahun 1996. Kemudian, penulis melanjutkan pendidikan di Sekolah Menengah Pertama (SMP) 1 Batang Kapas, Kabupaten Pesisir Selatan dan tamat pada tahun 1999. Setelah tamat dari SMP, penulis melanjutkan pendidikan di Sekolah Menengah Umum (SMU) 1 Batang Kapas, Kabupaten Pesisir Selatan dan selesai pada tahun 2002.

Penulis menempuh pendidikan di perguruan tinggi negeri pada tahun 2002, dengan pilihan Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Andalas (Unand) dan menyelesaikan pendidikan pada tahun 2006 dengan gelar Sarjana Sain (S.Si.) bidang kimia. Penulis melanjutkan pendidikan ke Program Magister di Pascasarjana Universitas Andalas pada bulan September 2006, dengan Program Studi Pemusatan di Bidang Kimia Material dan Industri. Penulis dapat menyelesaikan pendidikan S2 dalam kurun waktu selama satu tahun lima bulan, tepatnya pada bulan Februari 2008 dengan predikat "dengan pujian". Semenjak Desember 2008, penulis menjadi Dosen pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang.

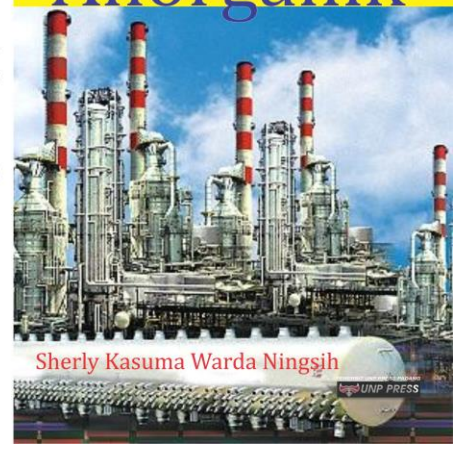
PENERBIT UNP

UNP PRESS

Sintesis Anorganik

Sherly Kasuma Warda Ningsih

Sintesis Anorganik



Sherly Kasuma Warda Ningsih

UNP PRESS

SINTESIS ANORGANIK

Sherly Kasuma Warda Ningsih

UNDANG-UNDANG REPUBLIK INDONESIA
NO 19 TAHUN 2002
TENTANG HAK CIPTA
PASAL 72

KETENTUAN PIDANA SANGSI PELANGGARAN

1. Barang siapa dengan sengaja dan tanpa hak mengumumkan atau memperbanyak suatu Ciptaan atau memberi izin untuk itu, dipidana dengan pidana penjara paling singkat 1 (satu) bulan dan denda paling sedikit Rp 1.000.000, 00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan denda paling banyak Rp 5.000.000.000, 00 (lima milyar rupiah)
2. Barang siapa dengan sengaja menyerahkan, menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu Ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta atau Hak Terkait sebagaimana dimaksud dalam ayat (1), dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan denda paling banyak Rp 500.000.000, 00 (lima ratus juta rupiah).

SINTESIS ANORGANIK

Sherly Kasuma Warda Ningsih

UNP *PRESS*
2016

SINTESIS ANORGANIK
editor, Tim editor UNP Press
Penerbit UNP Press Padang, 2016
1 (satu) jilid; 14 x 21 cm (A5)
245 hal.

SINTESIS ANORGANIK

ISBN: 978-602-1178-14-0
1. Karya Ilmiah 2.Teori dan Terapan
1. UNP Press Padang

SINTESIS ANORGANIK

Hak Cipta dilindungi oleh undang-undang pada penulis
Hak penerbitan pada UNP *Press*

Penyusun: Sherly Kasuma Warda Ningsih. S.Si, M.Si
Editor isi : Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D
Editor Bahasa: Dra.Ellya Ratna, M.Pd
Layout & Desain Sampul Nasbahry Couto & Khairul

KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirrahim.

Alhamdulillah wa syukurillah penulis menyampaikan puji dan syukur ke hadirat Allah Swt. karena dengan rahmat dan hidayah-Nya, penulis dapat menyelesaikan buku ini.

Buku ini ditulis dalam rangka mengisi kekurangan bahan referensi dalam Bahasa Indonesia mengenai "Sintesis Anorganik" yang merupakan kajian penting dalam bidang seperti kimia, teknik kimia, teknik industri dan sains, baik di Strata Sarjana (S1) maupun Strata Magister (S2).

Buku ini dapat digunakan sebagai bahan bacaan bagi mahasiswa yang mengambil perkuliahan Sintesis Anorganik, Kapita Selekta Kimia Anorganik, Nanoteknologi, baik sebagai referensi utama maupun pendukung. Selain itu, buku ini dapat juga digunakan untuk kalangan peneliti dan industri sebagai bahan bacaan dalam mensintesis nanomaterial.

Dengan selesainya buku ini penulis mengucapkan terima kasih kepada *Bapak Budhi Oktavia, Ph. D* sebagai editor isi dan *Ibu Dra. Ellya Ratna, M.Pd* sebagai editor bahasa yang telah memberikan saran dan arahan dalam penyusunan buku ini. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada suamiku *Eko Purnama* yang telah banyak memberikan arahan dan masukan dalam penulisan buku ini. Penulis menyampaikan terima kasih pada berbagai pihak yang telah banyak memberikan masukan yang namanya tidak mungkin disebutkan satu per satu.

Penulis menyadari bahwa buku ini belum sempurna dan masih banyak kekurangan yang harus dibenahi. Untuk itu, penulis mengharapkan adanya masukan, saran, dan kritikan yang bersifat membangun untuk penyempurnaan buku ini. Atas bantuan yang telah dan akan diberikan disampaikan terima kasih. Semoga buku ini bermanfaat bagi pembangunan bangsa. Aamiin.

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR ..... **vi**
DAFTAR ISI ..... **vii**
DAFTAR GAMBAR ..... **x**
DAFTAR TABEL ..... **xviii**
BAB I PENGANTAR SINTESIS ANORGANIK **1**
A. Pengertian Sintesis Anorganik 1
B. Prekursor 3
C. Pelarut 3
D. Zat Aditif 10
E. Soal-Soal 12

BAB II DASAR KRISTALOGRAFI **13**
A. Tujuan Pembelajaran 13
B. Pengertian Kristalografi 13
C. Kristal 14
D. Sistem Kristal dan Sel Unit 19
E. Perbedaan Sel Primitif dengan Nonprimitif 50
F. Indeks Miller 51
G. Soal-soal: 54

BAB III REAKSI PADAT-UAP **56**
A. Dasar Fasa Uap 56
B. Absorpsi dan Adsorpsi Uap 57
C. Dasar Pembentukan Film 60
D. Interkalasi Fasa Uap 61
E. Physical Vapor Deposition (PVD) 62
F. *Chemical Vapor Deposition* (CVD) 66
G. *Molecular Organic* CVD (MOCVD) 73
H. Keunggulan dan Kelemahan Metode CVD 74
I. Soal-soal: 75

BAB IV REAKSI PADAT-CAIR **76**
A. *Interface* Padat-Cair 76
B. Kristalisasi, Presipitasi dan Solidifikasi 77
C. Metode Sol-Gel 80

D. Metode Pelapisan 89
E. Metode *Solvothermal* 92
F. Metode Hidrotermal 94
G. Sonokimia.....95
H. Metode *Co-precipitation* 96
I. Proses Polyol 97
J. Metode *Molten Salts* dan Cairan Ionik pada Suhu Kamar 97
K. Metode Mikroemulsi.....99
L. Sintesis Elektrokimia 99
M. Soal-soal: 101

BAB V REAKSI PADAT-PADAT ..... Error! Bookmark not defined.
A. *Interface* Padat-Padat ..... **Error! Bookmark not defined.**
B. Metode Keramik..... **Error! Bookmark not defined.**
C. Mekanikal *Alloying* ..... **Error! Bookmark not defined.**
D. Sintesis Pembakaran (*Combustion Synthesis*) **Error! Bookmark not defined.**
E. Metode *Microwave* ..... **Error! Bookmark not defined.**
F. Soal-soal ..... **Error! Bookmark not defined.**

BAB VI SINTESIS PADA TEMPERATUR TINGGI DAN RENDAH ..... Error! Bookmark not defined.
A. Sintesis Pada Temperatur Tinggi ..... **Error! Bookmark not defined.**
B. Sintesis pada Suhu Rendah ..... **Error! Bookmark not defined.**
C. Soal-soal: ..... **Error! Bookmark not defined.**

BAB VII SINTESIS NANOMATERIAL ..... Error! Bookmark not defined.
A. Pendahuluan ..... **Error! Bookmark not defined.**
B. Metode *Top-Down* untuk Fabrikasi Material Nanokristalin **Error! Bookmark not defined.**
C. Metode *Bottom-Up* untuk Mensintesis Padatan Berstruktur Nano ..... **Error! Bookmark not defined.**
D. Soal-soal ..... **Error! Bookmark not defined.**

BAB VIII KARAKTERISASI MATERIAL ..... Error! Bookmark not defined.
A. Tujuan Pembelajaran ..... **Error! Bookmark not defined.**
B. *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) ..... **Error! Bookmark not defined.**

C. *Differential Thermal Analysis* (DTA).....**Error! Bookmark not defined.**
D. Differential Thermal Gravimetry (DTG)....**Error! Bookmark not defined.**
E. Fourier Transform InfraRed (FTIR) .....**Error! Bookmark not defined.**
F. *X- Ray Fluorescence* (XRF) ..... **Error! Bookmark not defined.**
G. *X-Ray Diffraction* (XRD) ..... **Error! Bookmark not defined.**
H. *Scanning Elctron Microscopy* (SEM).....**Error! Bookmark not defined.**
I. *Transmission Electron Microscopy* (TEM) **Error! Bookmark not defined.**
J. Soal-soal ..... **Error! Bookmark not defined.**

DAFTAR PUSTAKA.....Error! Bookmark not defined.
GLOSSARI .....Error! Bookmark not defined.
INDEKS.....Error! Bookmark not defined.

DAFTAR GAMBAR

Gambar **Halaman**

1. Baterai *Handphone* 1
2. Baterai Laptop 1
3. Rangkaian Kapasitor 2
4. Struktur Sel Surya Komersial Menggunakan Semikonduktor Silikon 2
5. Struktur Geometri Metanol 5
6. Struktur Geometri Isopropanol 6
7. Struktur Geometri Aseton 7
8. Struktur Geometri Heksana 8
9. Struktur Geometri Kloroform 9
10. Struktur kloroform.....9
11. Struktur DEA.....11
12. Sir William Henry Bragg (1862 - 1942).....13
13. William Lawrence Bragg (1890 – 1971) 14
14. Aguste Bravais.....14
15. Struktur Kristal dalam 2 Dimensi (2D) 17
16. Kisi Kristal.....17
17. Gambar kisis bravais 18
18. Basis 18
19. Kisi Nonbravais.....18
20. Bidang Kristal a 18
21. Bidang Kristal b.....19
22. Bidang Kristal c 19
23. Bidang Kristal d.....19
24. Sistem Kubus/Isometrik.....22
25. *Simple Cubic* (Primitif) 22
26. Parameter Kisi (a) *Simple Cubic* 22
27. Kisi Bravais 23
28. Bilangan Koordinasi sc.....23
29. Struktur 3D CsCl.....24
30. Struktur Kristal CsCl 24
31. Padatan CsCl 25
32. Struktur 3D CsBr.....26
33. Struktur *Body Centered Cubic* (bcc) 27

34. Bilangan Koordinasi bcc (8) 27
35. Parameter Kisi (a) bcc 27
36. Struktur Natrium 28
37. Gambar Kromium 28
38. Struktur 3D *Face Centered Cubic* (fcc) 28
39. Parameter Kisi (a) fcc 28
40. Bilangan koordinasi fcc (12) 28
41. Gambar struktur 3 D gold 30
42. Gambar struktur kristal gold (Au) 30
43. Gambar Mineral Pyrite 30
44. Gambar 3D Kristal FeS_2 31
45. Gambar Mineral Galena 31
46. Gambar Struktur 3D Galena 32
47. Gambar Mineral Halite 32
48. Gambar Struktur Halite 32
49. Gambar Mineral Fluorite 33
50. Gambar Struktur Kristal Fluorite 33
51. Gambar Struktur Kristal Fluorite 33
52. Gambar Sistem Tetragonal 34
53. Gambar Struktur 3D Rutil 35
54. Gambar Mineral Rutil 35
55. Gambar Struktur Tetrahedral Rutil (sumber wikipedia) 35
56. Gambar Struktur 3D Pyrolusite 36
57. Gambar Mineral Pyrolusite 36
58. Pyrolusite Botryoidal 36
59. Pyrolusite Dendritic 36
60. Gambar mineral leucite 37
61. Gambar Sistem Ortorombik 38
62. Gambar Struktur Stibnite 38
63. Gambar Struktur Mineral Chrysoberyl 39
64. Gambar Alexandrite 39
65. Gambar Cymophane 39
66. Gambar Mineral Chrysobeyl 39
67. Gambar Mineral Aragonite 40
68. Gambar Struktur Kristal Aragonite 40
69. Gambar sistem monoklin 41
70. Gambar Mineral Azurite 41
71. Gambar Selenite Gypsum 42

72. Gambar Struktur Kristal Kaolinite 42
73. Parameter Kisi Simple Hexagonal (a dan c).....43
74. Parameter Kisi Hexagonal Closed Packed (a dan c) 43
75. Gambar Sistem Heksagonal 43
76. Gambar Struktur 3D α-Quartz.....44
77. Gambar Struktur 3D β-Quartz 44
78. Gambar quartz 44
79. Gambar Beberapa Kristal Corundum 45
80. Gambar Struktur Kristal 3D Corundum.....45
81. Gambar Sapphire 46
82. Gambar Kristal Ruby.....46
83. Gambar Emerald 46
84. Gambar Struktur 3D Calcite 47
85. Gambar mineral apatit 47
86. Gambar Struktur Kristal Apatit 48
87. Gambar Sistem Trigonal/Rombohedral.....48
88. Gambar (sumber wikipedia) 49
89. Gambar Mineral Tourmaline (sumber wikipedia).....49
90. Gambar Mineral Cinnabar.....50
91. Gambar struktur cinnabar 50
92. Gambar Sel Primitif 50
93. Jarak dalam Bidang (*Interplane Distance*) 51
94. Molekul Air Teradsorpsi pada Permukaan Al_2O_3 (Lalena, J)....57
95. Isoterm Tipe I.....59
96. Isoterm Tipe II 60
97. Tiga Model Pertumbuhan Kristal (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber, dan (c) Stranski-Krastanov 61
98. Interkalasi Anilin dalam Lapisan Padat 62
99. Metode PVD (*Winni Yu*) 63
100. Proses CVD (*Winnie Yu*).....67
101. Proses Dasar CVD (Winnie Yu) 67
102. Foto Reaktor CVD (*Winnie Yu*) 68
103. Prinsip CVD (*Jan Otto*) 69
104. Zona reaksi penting dalam CVD (*Jan Otto*).....69
105. Molekul Air (H_2O) Membentuk *Snowflakes*.....73
106. Commercial Thomas Swan(R) MOCVD.....74
107. Pengenalan Metode Sol-Gel (*K.Lisa*) 80
108. Aplikasi Aerogel (K. Lisa).....83

109. Bagan Proses Sol-Gel (*Brinker, 1996*) 86
110. Peralatan *Dip Coating* 91
111. Bagian Peralatan Sonokimia (Suslick) 96
112. *Interface* dua Kristal yang Berbeda**Error! Bookmark not defined.**
113. *interface* Dua Kristal yang Berbeda Setelah Reaksi Terjadi (Lalena John)..... **Error! Bookmark not defined.**
114. Proses Sol-Gel untuk Menghasilkan Keramik Padat atau Lapisan Tipis Keramik Padat (Lalena John)**Error! Bookmark not defined.**
115. Peralatan yang Digunakan untuk Mekanikal Alloi (*Lalena John*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
116. *Ball* atau Kontainer yang Digunakan untuk *Benchtop Fulverizing Mill* (*Lalena John*)..... **Error! Bookmark not defined.**
117. Diagram Bagian Peralatan Magnetron (*Gallawa, J.C*)**Error! Bookmark not de**
118. (a) Konduktif atau Pemanasan Permukaan (b) Pemanasan Microwave (Lalena John)..... **Error! Bookmark not defined.**
119. Pertumbuhan *Interface* Produk..... **Error! Bookmark not defined.**
120. Struktur $BaTiO_3$ (Ba Ti O)**Error! Bookmark not defined.**
121. *Interface* Dua Kristal yang Berbeda pada Saat Terjadi Reaksi**Error! Bookmar**
122. Model Struktur TiS_2..... **Error! Bookmark not defined.**
123. Kurva DSC dari Komposit TiC/NiTi**Error! Bookmark not defined.**
124. Kurva TG-DTA Sampel Nanopartikel ZnO Sebelum Kalsinasi ..... **Error! Bookmark not defined.**
125. Kurva TG-DTA Sampel Nanopartikel ZnO Setelah Kalsinasi ..... **Error! Bookmark not defined.**
126. Kurva TGA (*Liu Z, dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
127. Model DTG Tipe 60 ..... **Error! Bookmark not defined.**
128. Percobaan dengan prisma ..... **Error! Bookmark not defined.**
129. Spektroskopi FT-IR..... **Error! Bookmark not defined.**
130. Interferogram dari FTIR..... **Error! Bookmark not defined.**
131. Contoh Interpretasi Data FTIR..... **Error! Bookmark not defined.**
132. Skema Alat FTIR ..... **Error! Bookmark not defined.**
133. *Layout* Spektrometer IR Sederhana**Error! Bookmark not defined.**
134. Spektrum FTIR Nanopartikel (a) Mn_3O_4 dan (b) Nanorod MnOOH (*Zang, dkk*)..... **Error! Bookmark not defined.**
135. Spektrum FTIR Sampel $CoCO_3$ (*Nassar, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
136. Spektrum FTIR Sampel MnO (*Zheng, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
137. Kurva FTIR Sampel NiO (*Ningsih, S.K.W*)**Error! Bookmark not defined.**
138. Instrumen XRF ..... **Error! Bookmark not defined.**

139. Skema Kerja Alat XRF ..... **Error! Bookmark not defined.**
140. Spektrum XRF Lead..... **Error! Bookmark not defined.**
141. EDS Spektroskopi MnO (*Zheng, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
142. Kurva ED-XRF Nanopartikel NiO yang Disintesis Menggunakan Proses Sol-Gel (*Ningsih, S.K.W, 2015*)**Error! Bookmark not defined.**
143. Wilhelm Conrad *Rontgen* (1845-1923)**Error! Bookmark not defined.**
144. Bagan XRD (*XRD Rigaku Miniflex II*)**Error! Bookmark not defined.**
145. Kamera Debye-Scherer..... **Error! Bookmark not defined.**
146. Sudut $\theta + \theta = 2\theta$..... **Error! Bookmark not defined.**
147. Diagram Alat XRD..... **Error! Bookmark not defined.**
148. Pola XRD Film Li:NiO dengan Variasi Konsentrasi Doping Li..... **Error! Bookmark not defined.**
149. Pola XRD Kaca FTO..... **Error! Bookmark not defined.**
150. Pola XRD Mn_2O_3 dengan Aditif Polietilen Glikol (*Ningsih, S.K.W*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
151. Pola XRD Mn_2O_3 dengan Aditif Diethanolamin (DEA) (*Ningsih, S.K.W*)..... **Error! Bookmark not defined.**
152. Pola XRD Film Mn_2O_3 pada Suhu 500 ^oC (*Ningsih, S.K.W*)**Error! Bookmark not defined.**
153. Pola XRD $LiMn_2O_4$ pada (a) 400 ^oC, (b) 500 ^oC, dan (c) 600 ^oC (*Ningsih, S.K.W*)..... **Error! Bookmark not defined.**
154. Pola XRD Na-birnessit yang Disintesis dengan Metode Hidrotermal pada 170 ^oC (a) Proses *Aging* Selama 2 Jam dan (b) Selama 24 Jam (*Q.Feng*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
155. Pola XRD Nanopartikel ZnO Setelah Kalsinasi (*Askarinejad, dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
156. Pola XRD Nanopartikel ZnO Sebelum Kalsinasi (*Askarinejad, dkk*)..... **Error! Bookmark not defined.**
157. Pola XRD Nanowire Co_3O_4 pada Substrat Ni Foam**Error! Bookmark not defined.**
158. Pola XRD Powder Nikel Oksida dengan Prekursor Nikel Nitrat Heksahidrat (Ningsih, S.K.W)**Error! Bookmark not defined.**
159. Peralatan SEM ..... **Error! Bookmark not defined.**
160. Komponen utama SEM..... **Error! Bookmark not defined.**
161. Bagan SEM (fhi-berlin.mpg.de) ... **Error! Bookmark not defined.**
162. Foto SEM Permukaan Lapisan ITO-PET (kiri), Lapisan TiO_2 dan Penampang Lapisan TiO_2 (kanan) (*Lia Murni dkk, Prosiding Insinas 2012*)..... **Error! Bookmark not defined.**

163. Foto SEM Plastik Konduktif ITO-PET (kiri) dan lapisan Pt di atas ITO-PET (kanan) (*Lia Murni dkk, Prosiding Insinas 2012*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
164. Photograph SEM (a) dan (b) Bubuk ZnO serta (c) dan (d) Photograph SEM Kristal PZT (*Wojciech L, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
165. Gambar SEM a) $Ni(OH)_2$ *Nanoflakes* dan b) *Nanoflake* $Ni(OH)_2$ di *annealling* pada Suhu 500 ^oC di Udara (Wang, G, dkk, 2012) ..... **Error! Bookmark not defined.**
166. Gambar SEM Mn_2O_3 pada Suhu 500 ^oC dengan Pembesaran 10.000 x (*Ningsih, S.K.W*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
167. Gambar SEM Mn_2O_3 pada Suhu 500 ^oC dengan Pembesaran 2.000 x (*Ningsih, S.K.W*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
168. Foto FESEM Film ZnO ..... **Error! Bookmark not defined.**
169. Foto FESEM Komposit ZnO/*Multi Walled Carbon Nanotube* (MWCNT) ..... **Error! Bookmark not defined.**
170. Gambar FESEM Film Li:NiO dengan Variasi Konsentrasi Doping Li: a) Tanpa Doping Li, b) Li:NiO (0,02 mol%), c) Li:NiO (0,04 mol%), dan d) Li:NiO (0,06 mol%)**Error! Bookmark not defined**
171. Gambar SEM Film $LiMn_2O_4$ pada Suhu (a) 400 ^oC, (b) 500 ^oC dan (c) 600 ^oC (*Ningsih, S.K.W*)**Error! Bookmark not defined.**
172. Gambar SEM Na-birnessit Sebelum Perlakuan Hidrotermal (Feng, Q, dkk) ..... **Error! Bookmark not defined.**
173. Gambar SEM Na-birnessit Setelah Perlakuan Hidrotermal pada 170 ^oC Selama 24 Jam (*Feng, Q, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
174. Gambar SEM Lapisan Tipis Na-birnessit dari Atas (*top view*) (*Ching, S dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
175. Gambar SEM Lapisan Tipis Na-birnessit Dilihat dari Sudut (*edge view*) (*Ching, S, dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
176. Gambar SEM Sampel MMP (*Nakayama, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
177. Gambar SEM Sampel MMS (*Nakayama, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
178. Gambar SEM partikel $CaCO_3$ yang tidak larut dalam larutan $CaCl_2$ 0,5 M dan Urea 3 M dalam wadah suhu 90 ^oC (*Huang, dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
179. Gambar SEM partikel $CaCO_3$ yang terlarut sebagian dalam larutan $CaCl_2$ 0,5 M dan Urea 3 M dalam wadah suhu 90 ^oC (*Huang, dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**

180. Gambar SEM Partikel $CaCO_3$ yang Didapatkan dengan Adanya SDBS [SDBS]: (a) 2,86 mM, (b) 14,3 mM, (c) 28,6 mM, dan (d) 143 mM (*Huang, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
181. Foto SEM Partikel $CaCO_3$ yang Didapatkan dengan Adanya SDSN (a) 0,092 mM, (b) 0,184 mM, (c) 1,84 mM, dan (d) Gambar yang Diperbesar pada 10.000 x (*Huang, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
182. Mikrogram SEM Keramik LiNb0.6Ti0.5O_3 yang Didoping dengan (a) 0 wt.% B_2O_3 yang Disintering pada 1100 ◦C dan (b) 1 wt.%, (c) 1.5 wt.%, dan (d) 2 wt.% B_2O_3 Sintered 880 °C (*Zeng, Q dkk*)..... **Error! Bookmark not defined.**
183. Gambar SEM PCC yang Dibuat pada Laju Alir 0,03 L/min dan 0,9 L.min (*Han, dkk*)..... **Error! Bookmark not defined.**
184. Gambar SEM PCC yang Disintesis dengan Temperatur yang Berbeda, yaitu 25°C dan 60 °C (*Han, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
185. Gambar PCC yang Disintesis pada Konsentrasi Awal Berbeda $CaCl_2$ (*Han, dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
186. Gambar SEM Nanostruktur Co_3O_4 yang Disintesis dengan Variasi Konsentrasi (a) 0,1 M, (b) 0,2 M, (c) 0,3 M, dan (d) 0,1 M (*Lee, J.Y, dkk, 2011*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
187. Gambar SEM Nanostruktur Co_3O_4 yang Disintesis pada (a) 70 °C, (b) 90 °C, dan (c) 100 °C (*Lee, J.Y, dkk, 2011*)**Error! Bookmark not defined.**
188. Gambar SEM MnO (*Zheng, dkk*)... **Error! Bookmark not defined.**
189. Foto SEM Nanopartikel NiO yang Disintesis Menggunakan Aquadest sebagai Pelarut (a) 5000x, (b) 10.000x, (c) 15.000x, dan (d) 20.000x (*Ningsih, S.K.W, 2015*)**Error! Bookmark not defined.**
190. Skema Peralatan TEM (wikipedia)**Error! Bookmark not defined.**
191. Gambar TEM JEOL 4000 (http://mcff.mtu.edu)**Error! Bookmark not defined.**
192. Perbandingan SEM dan TEM..... **Error! Bookmark not defined.**
193. Foto TEM Nanoflake $Ni(OH)_2$ (Wang, G, dkk, 2012)**Error! Bookmark not defined.**
194. Foto TEM *Nanoflake* $Ni(OH)_2$ yang Di-*annealing* pada Suhu 500°C Selama 1 Jam (Wang, G dkk, 2012)**Error! Bookmark not defined.**
195. Foto TEM (a) *Multiwalled Carbon Nanotube* Menggunakan Sumber Karbon Polietilen dan (b) Karbon Nanotube dengan Metode Hidrotermal dari Fulleren C60 (*Wojciech dkk*) ..... **Error! Bookmark not defined.**
196. Gambar TEM (a) Sampel Nanopartikel Mn_3O_4, (b) Campuran yang Disintesis pada Suhu 120 °C Selama 8 Jam

dengan 60% Pelarut Etanol, (c) Nanorod MnOOH, dan (d) Nanorod MnOOH Tunggal (*Zang, dkk*)**Error! Bookmark not defined.**
197. Gambar TEM Produk Mn_2O_3 (a) yang Didapat pada Suhu 160 ^oC Selama 16 Jam, (b) Gambar TEM dan Pola SAED Mn_2O_3 Nanorod Tunggal, dan (c) Gambar HRTEM Nanorod (*Chen, dkk*)..... **Error! Bookmark not defined.**
198. Gambar TEM Co_3O_4 Menggunakan Counter (a) ion sulfat, (b) ion klorida, dan (c) Ion Nitrat (*Nassar, M.Y,dkk*)**Error! Bookmark not def**
199. Gambar TEM MnO (*Zheng, dkk 2007*)**Error! Bookmark not defined.**

DAFTAR TABEL

Tabel **Halaman**

1. Nilai Momen Dipol, Panjang Dipol dan Konstanta Dielektrik Beberapa Pelarut.....4
2. Sistem Kristal 51
3. Empatbelas (14) Kisi Ruang Bravais 54
4. Perbedaan antara Adsorpsi Fisika dan Adsorpsi Kimia.....58
5. Keunggulan dan Kelemahan Reaktor CVD.....72
6. Beberapa Interkelasi Grafit dalam Senyawa**Error! Bookmark not defined.**

BAB I
PENGANTAR SINTESIS ANORGANIK

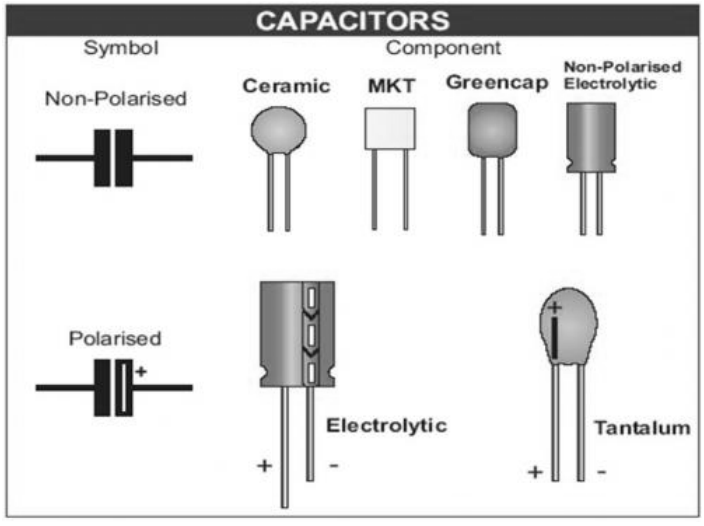
Tujuan Pembelajaran
Pada bab ini dijelaskan gambaran umum tentang sintesis anorganik. Subbab pertama akan membahas tentang pengertian sintesis anorganik yang akan diikuti oleh pengertian dan jenis-jenis prekursor, pelarut, *additive*.

A. Pengertian Sintesis Anorganik

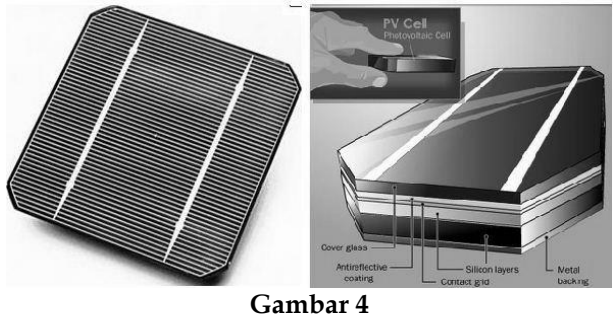
Pengertian sintesis menurut Kamus Besar Bahasa Indonesia (KBBI versi online) merupakan reaksi kimia antara dua atau lebih zat yang membentuk suatu zat baru. Sintesis material anorganik sangat banyak digunakan untuk menghasilkan bahan material dalam bidang teknologi modern. Adapun contoh peralatan teknologi modern yang berasal dari bahan material anorganik diantaranya baterai laptop, baterai *handphone*, prosesor komputer, panel sel surya dan kapasitor. Bahan-bahan material ini disintesis dengan menggunakan peralatan yang modern.

Gambar 1. Baterai *Handphone*
(sumber wikipedia)

Gambar 2. Baterai Laptop
(sumber wikipedia)



Gambar 3. Rangkaian Kapasitor
(sumber Wikipedia)



Gambar 4
Struktur Sel Surya Komersial Menggunakan Semikonduktor Silikon
(sumber wikipedia)

Riset teknologi dunia saat ini mengacu pada sintesis material dalam skala nano, yang memiliki sifat kebaruan yang tinggi (*novelty*). Aplikasi nanomaterial sangat banyak dalam kehidupan yaitu dalam bidang biologi/bioteknologi, peralatan elektronik, kimia, pertanian, kesehatan/kedokteran, pertanian serta industri obat dan makanan. Salah satu metode yang digunakan dalam bidang elektronik adalah metode *top-down* yakni pembuatan komponen dan material penyusunnya dalam skala nano dengan

menggunakan material awal yang besar menjadi yang lebih kecil. Adapun metode lain yang juga dapat digunakan yaitu metode *bottom-up* dengan cara pendekatan penataan sendiri (*self-asembly*).

B. Prekursor

Sintesis material anorganik menggunakan prekursor atau bahan dasar. Prekursor yang digunakan dapat dalam fasa padat, cair atau gas. Prekursor dalam bentuk gas yang melibatkan deposisi kimia dan fisika. Prekursor merupakan bahan dasar yang digunakan dalam pembuatan bahan atau material anorganik sehingga menghasilkan material baru yang memiliki sifat berbeda dari bahan penyusunnya. Prekursor yang digunakan adalah senyawa logam yang digunakan sebagai prekursor dan tersedia secara komersial.

Persyaratan umum dari prekursor yang digunakan adalah harus dapat dan mudah larut dalam medium reaksi dan harus cukup reaktif dalam pembentukan gel. Perbedaan senyawa logam yang digunakan sebagai prekursor akan memberikan perbedaan yang jelas pada ukuran pori, densitas dan luas permukaan gel yang dihasilkan.

C. Pelarut

Selain prekursor, pelarut (*solvent*) juga sangat berpengaruh terhadap pembuatan material anorganik. Pelarut yang digunakan bervariasi yaitu pelarut polar dan pelarut nonpolar atau pelarut protik, dan pelarut aprotik.

Pelarut adalah zat cair atau gas yang dapat melarutkan zat padat, cair atau gas sehingga menghasilkan larutan. Pelarut digunakan untuk melarutkan bahan dasar sehingga dihasilkan bahan yang lebih homogen. Pelarut juga berfungsi untuk menghalangi pemisahan fasa cair-cair pada waktu reaksi hidrolisis, mengontrol konsentrasi logam dan air dan mengontrol suhu. Selain itu, fungsi pelarut adalah sangat penting dalam mengontrol temperatur dalam sintesis material. Temperatur yang digunakan untuk kalsinasi sangat dipengaruhi oleh sifat fisika pelarut yang akan digunakan. Pelarut dapat digolongkan menjadi pelarut polar protik, pelarut polar aprotik, dan pelarut nonpolar. Pelarut yang

paling banyak digunakan adalah air, pelarut lain yang sering digunakan adalah pelarut organik.

Pelarut yang digunakan harus bersifat *inert* terhadap kondisi reaksi yang digunakan, harus bisa melarutkan reaktan secara cepat, dan memiliki titik didih yang tepat. Setelah reaksi terjadi pelarut harus mudah dihilangkan atau diuapkan. Penggunaan pelarut dalam reaksi kimia harus sesuai dengan asas *like dissolves like*, yaitu reaktan yang bersifat non polar dapat larut dalam pelarut non polar, sedangkan reaktan yang polar dapat larut dalam pelarut polar.

Pelarut polar adalah pelarut yang mempunyai momen dipol yang besar dan konstanta dielektrik yang tinggi. Konstanta dielektrik adalah konstanta yang bisa dijadikan pengukur kepolaran suatu pelarut. Pelarut yang dapat larut dalam air dikelompokkan kepada pelarut polar. Pelarut polar protik adalah pelarut yang memiliki rumus umum R-OH. Contohnya, adalah air (H_2O), metanol (CH_3-OH), etanol (CH_3-CH_2-OH), butanol (CH_3-CH2-CH_2-CH_2-OH) (jenis alkohol), asam asetat (CH_3COOH), asam format (H-C=O-OH dan lain sebagainya. Pelarut polar aprotik merupakan pelarut yang tidak memiliki ikatan O-H, yakni memiliki ikatan dipol besar. Contoh pelarut polar aprotik adalah aseton (CH_3-C=O-CH_3), asetonitril (CH_3-C≡N, dikloro metana (CH_2Cl_2), dan lain sebagainya. Pelarut non polar merupakan pelarut yang memiliki momen dipol kecil dan konstanta dielektrik yang rendah. Pelarut yang tidak larut dalam air disebut dengan pelarut nonpolar. Contoh pelarut non polar adalah benzena (C_6H_6), kloroform ($CHCl_3$), eter (CH_3OCH_3), heksana (CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3), toluen (C_6H_5-CH_3), dan lain sebagainya.

Tabel 1
Nilai Momen Dipol, Panjang Dipol dan Konstanta Dielektrik Beberapa Pelarut

Nama Senyawa	Massa Jenis (g/mL)	Momen Dipol (10^{30} p/(C m))	Panjang Dipol (l_p/pm)	Konstanta Dielektrik
Asam asetat (l)	1,049	3,3 – 5,0	21 – 31	6,2
Aseton (l)	0,786	10,0	62	21
Benzena (l)	0,879	0	0	2,3
Etanol (l)	0,789	5,7	35	30

Nama Senyawa	Massa Jenis (g/mL)	Momen Dipol (10^{30} p/(C m))	Panjang Dipol (l_p/pm)	Konstanta Dielektrik
Etil asetat (l)	0,894	6,2	39	6,0
Etil eter (l)	0,713	4.2	26	4,3
Heksana (l)	0,655	0	0	2,0
Metanol	0,791	5,5	34	33
Air (l)	1,000	6,7 – 10,0	42 – 62	80
Air (g)	1,000	6,2	39	-

Beberapa jenis pelarut yang digunakan pada sintesis material anorganik yakni: (a) metanol, (b) isopropanol, (c) aseton, (d) heksana, (e) toluene, (f) kloroform, dan (g) eter.

1. Metanol

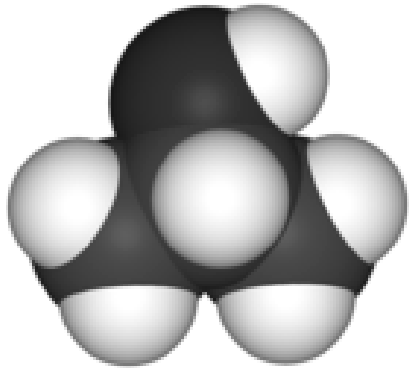
Metanol atau metil alkohol adalah jenis alkohol yang sangat sederhana berupa cairan yang tidak berwarna, mudah menguap, mudah terbakar (*flammable*), berbau khas dan bersifat racun (*toxic*). Metanol memiliki rumus kimia CH_3OH dengan massa molekul relatif 32,04 g/mol, densitasnya 0,7918 g/cm^3, titik lebur -97 ^oC dan titik didih 64,7 ^oC. Metanol banyak digunakan sebagai bahan bakar, bahan aditif dalam pembuatan etanol di industri sebagai pelarut dan bahan pendingin antibeku.

Metanol merupakan pelarut dengan nilai toksisitas tinggi pada manusia. Dosis referens untuk metanol murni adalah 2 mg/kg berat badan. Racun metanol dapat terpapar pada manusia melalui pencernaan (pernafasan (terhirup), penyerapan (absorpsi) pada permukaan kulit.

Gambar 5. Struktur Geometri Metanol
(sumber wikipedia)

2. Isopropanol

Isopropanol atau propan-2-ol merupakan jenis pelarut yang tidak berwarna (*colorless*), mudah terbakar (*flammable*), dan mempunyai bau yang kuat. Isopropanol memiliki rumus kimia $CH_3CHOHCH_3$ dengan massa molekul relatif 60,10 g/mol, densitas 0,786 g/mL, titik lebur -89 ^oC serta titik didih 82,6 ^oC. Isopropanol dapat larut dalam air, benzen, kloroform, etanol, eter, gliserin, dan aseton. Akan tetapi, isopropanol tidak larut dalam larutan garam-garam. Isopropanol banyak digunakan sebagai pelarut dalam pembuatan parfum, pewarna makanan, obat-obatan, dan sebagai bahan bakar. Isopropanol bersifat toksik yang dapat menyebabkan sakit kepala, depresi, dan lain sebagainya. Oleh karena itu, penggunaan isopropanol ini harus dilengkapi dengan menggunakan sarung tangan dan kaca mata keselamatan. Paparan racun isopropanol dapat melalui pernafasan, pencernaan, dan absorpsi pada kulit. Akan tetapi, tingkat toksisitas isopropanol lebih rendah jika dibandingkan dengan metanol atau etilen glikol.

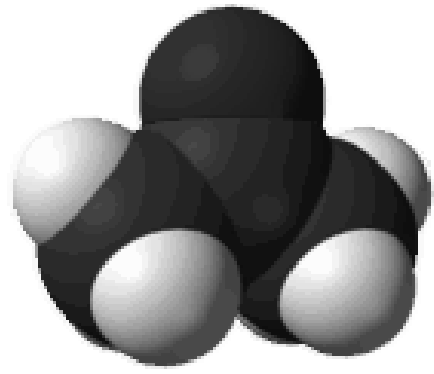


Gambar 6. Struktur Geometri Isopropanol
(sumber wikipedia)

3. Aseton

Aseton merupakan cairan yang tidak berwarna dan mudah terbakar. Nama lain aseton adalah propanon (IUPAC), dimetil keton, 2-propanon, propan-2-on, dimetilformaldehid dan β-ketopropana. Aseton memiliki rumus molekul CH_3COCH_3 dengan massa molekul relatif sekitar 58,08 g/mol, densitas 0,79 g/cm^3, titik

lebur -94,9 ^{o}C, titik didih 56,53 ^{o}C. Aseton dapat larut dalam air, etanol, dietil eter, dan lain-lain. Aseton sering kali digunakan untuk cairan pelepas cat kuku (kuteks), melepaskan lem super, mengencerkan dan membersihkan resin kaca serat dan epoksi, pembersih peralatan kaca dan cairan pembersih untuk tinta permanen. Selain itu, juga digunakan sebagai pelarut polar aprotik dalam bidang anorganik dan organik. Aseton juga berbahaya bila terhirup yakni akan mengakibatkan iritasi pada hidung dan tenggorokan. Aseton pada konsentrasi tinggi dapat menyebabkan kerusakan syaraf. Gejala yang ditimbulkan jika terhirup aseton adalah sakit kepala, pusing, mual, dan ngantuk. Aseton pada pemaparan yang sangat berat dapat menyebabkan hilang kesadaran, iritasi pada mata, dan kulit. Aseton tidak bersifat karsinogenik (menyebabkan kanker).

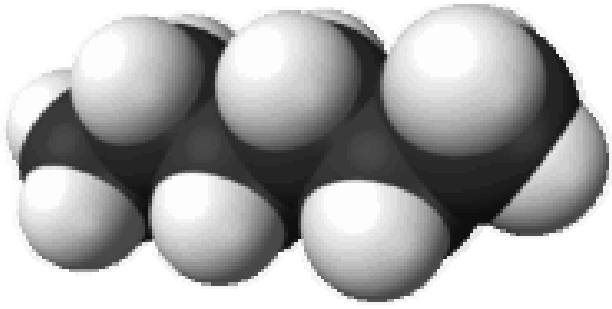


Gambar 7. Struktur Geometri Aseton
(sumber wikipedia)

4. Heksana

Heksana merupakan senyawa hidrokarbon jenis alkana dengan rumus kimia C_6H_{14}. Heksana memiliki massa molekul relatif sekitar 86,18 g/mol, cairan tidak berwarna dan densitasnya sekitar 0,6548 g/mL, titik leleh -96 sampai dengan -94 ^{o}C, titik didih 68,5 sampai dengan 69,1 ^{o}C. Pada keadaan standar heksana tidak larut dalam air. Heksana merupakan cairan yang mudah terbakar dan bersifat toksik dengan tingkat akutnya rendah. Akan tetapi, heksana merupakan jenis alkana yang sangat berbahaya. Jika

terpapar heksana, akan mengakibatkan gangguan pada kepala, vertigo, iritasi pada *bronchial*. Heksana dapat digunakan sebagai pelarut, lem pada sepatu, produk kulit, tekstil, dan juga terdapat pada bensin



Gambar 8. Struktur Geometri Heksana
(sumber wikipedia)

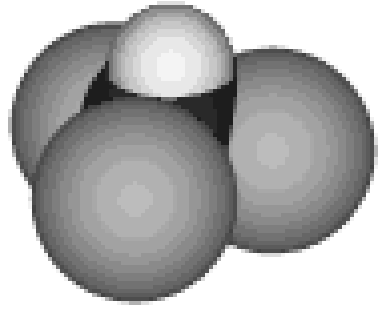
5. Toluen

Metilbenzen atau fenilmetana, toluol, dan anisen adalah nama lain toluen. Toluen merupakan cairan bening yang tidak berwarna. Toluen tidak larut dalam air dan berbau harum seperti benzena. Toluen digolongkan ke dalam senyawa hidrokarbon aromatik dengan rumus molekul C_7H_8 ($C_6H_5CH_3$). Massa molekul toluen adalah sekitar 92,14 g/mol, titik didih 110,6 ^oC, titik lebur -93 ^oC, kelarutan dalam air sekitar 0,47 g/L. Nilai *letal dose concentration* (LD-C) yakni LC50 >26700 ppm (pada mencit, selama 1 jam) dan 400 ppm (pada tikus selama 24 jam). Jika terhirup toluen pada level rendah, akan mengakibatkan kelelahan.

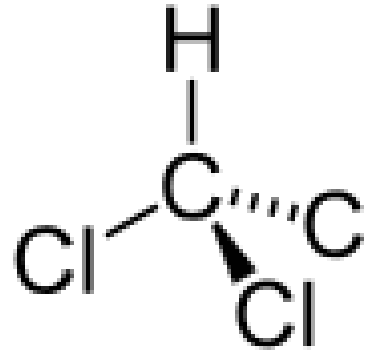
6. Kloroform

Kloroform juga dikenal dengan haloform karena brom dan klor dapat bereaksi dengan metal keton yang menghasilkan bromoform dan kloroform. Haloform ini disimbolkan dengan CHX_3. Kloroform adalah senyawa dari asam formiat dan termasuk ke dalam senyawa polihalogen yakni turunan karboksilat yang mengikat lebih dari satu atom halogen. Kloroform memiliki rumus

molekul $CHCl_3$ dengan massa molekul relatif sekitar 119,38 g/mol. densitas kloroform adalah sekitar 1,492 g/cm^3, titik didihnya sekitar 61,5 ^oC, titik lebur -63 ^oC. Bahaya utama klorform adalah *harmful* (Xn) dan menyebabkan iritasi. Penggunaan kloroform sebagai obat bius sudah tidak digunakan lagi karena dapat merusak liver dan ginjal.



Gambar 9 Struktur Geometri Kloroform
(sumber wikipedia)



Gambar 10 Struktur kloroform
(sumber wikipedia)

7. Eter

Eter merupakan suatu senyawa organik yang terdiri atas gugus R-O-R', dimana R dapat berupa alkil maupun aril. Eter memiliki titik didih yang lebih rendah dibandingkan dengan alkohol karena molekul-molekul eter tidak dapat berikatan hidrogen. Beberapa jenis eter adalah dimetil eter, dietil eter, tetrahidrofuran (THF), dan dioksana. Dimetil eter memiliki rumus kimia CH_3-OCH_3 merupakan propelan pada aerosol, bahan bakar alternatif untuk mesin diesel karena memiliki bilangan cetan sebesar 56 – 57. Dietil eter memiliki rumus molekul CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 adalah pelarut yang umum pada temperatur rendah yang digunakan untuk cairan anastetik pada zaman dahulu, cairan starter kontak pada mesin diesel. Tetrahidrofuran (THF) dengan rumus molekul $O(CH_2)_4$ merupakan eter siklik yang paling polar yang digunakan sebagai pelarut. Dioksana mempunyai rumus molekul $O(C_2H_4)_2O$ merupakan eter siklik dan digunakan untuk pelarut pada temperatur tinggi karena titik didihnya sekitar 101,1 ^oC.

D. Zat Aditif

Zat aditif merupakan zat yang ditambahkan ke dalam larutan yang bertujuan untuk menghasilkan material yang sangat homogen. Zat aditif ini berfungsi sebagai penstabil (*stabilization agent*) dan juga sebagai pembantu kelarutan (*dissolution agent*). Aditif ditambahkan bertujuan untuk mengontrol morfologi produk yang dihasilkan. Selain itu, aditif berperan untuk menghasilkan produk dengan kehomogenan yang tinggi, ukuran partikel yang kecil sehingga luas permukaan besar. Dengan meningkatnya luas permukaan material, dapat meningkatkan reaktivitas material tersebut.

Sifat material penyusun sangat mempengaruhi produk yang akan dihasilkan. Sifat tersebut bergantung pada struktur atom, kecacatan, mikrostruktur, dan sifat antar muka yang dikontrol secara termodinamika dan kinetika kimia. Adapun contoh aditif yang sering digunakan adalah senyawa alkanolamin, seperti monoethanolamin (MEA), ethanolamin, diethanolamin (DEA), triethanolamin (TEA), etilendiamin, etilen glikol dan lain sebagainya. Keunikan dari senyawa alkanolamin adalah mempunyai gugus hidroksil (-OH) dan donor elektron dari atom nitrogen (N).

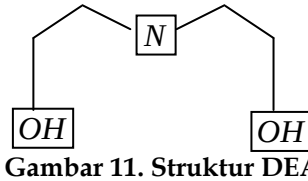
a. Monoethanolamin (MEA)

   MEA merupakan turunan amonia dimana satu atom hidrogennya digantikan oleh gugus $-CH_2-CH_2-OH$. MEA mempunyai massa molekul relatif sebesar 61,08 g/mol, massa jenis sebesar 1,09 g/mL, titik didih MEA 171 ^oC, titik lelehnya 11 ^oC dan pHnya sekitar 11,8. MEA merupakan cairan putih transparan, bersifat higroskopis, dan berbau khas seperti ammonia. MEA dapat larut dalam air, metanol dan aseton. MEA dapat digunakan sebagai pengemulsi dan pembantu pendispersian berbagai reaksi kimia dalam bidang pertanian, kosmetik, surfaktan, emulsifier dan dalam bidang farmasi. Keunikan dari senyawa tersebut adalah mempunyai gugus hidroksil dan nitrogen sebagai donor elektron. Rumus molekul MEA adalah $H_2NCH_2CH_2OH$.

b. Diethanolamin (DEA)

DEA merupakan turunan amonia dimana dua atom hidrogennya digantikan oleh gugus $-CH_2-CH_2-OH$. DEA mempunyai massa molekul relatif sebesar 105,140 g/mol, massa jenis sebesar 1,09 g/mL, titik didih DEA 217 ^oC, titik lelehnya 28^oC dengan kandungan C 45,69%; H 10,54%; N 13,32% dan O 30,43%. DEA dapat larut dalam air, metanol, dan aseton. DEA dapat digunakan sebagai pengemulsi dan pembantu pendispersian berbagai reaksi kimia dalam bidang pertanian, kosmetik dan farmasi. Keunikan dari senyawa itu adalah mempunyai gugus hidroksil dan nitrogen sebagai donor elektron.

Rumus molekul DEA adalah $C_4H_{11}NO_2$ dengan struktur sebagai berikut ini:



Gambar 11. Struktur DEA

c. Trietanolamin (TEA)

TEA memiliki nama IUPAC Tris (2-hydroxyethil) amine atau triethylolamine. TEA merupakan cairan tidak berwarna yang memiliki rumus molekul $C_6H_{15}NO_3$ dengan massa molekul relatif sekitar 149,19 g/mol. Densitas TEA adalah sekitar 1,124 g/mL, titik didihnya sekitar 335,40 ^oC, titik lebur 21.60 ^oC, kelarutan dalam air 1,49 g/L pada suhu 20 ^oC. TEA adalah senyawa organik yang kental yang merupakan amina tersier dan triol. Triol adalah molekul dengan tiga gugus alkohol.

d. Etilen Diamin

Etilen diamin adalah senyawa amina primer dengan rumus molekul $C_2H_8N_2$. Etilen diamin memiliki massa molekul relatif sebesar 60,10 g/mol dan massa jenis sekitar 0,898 g/mL. Titik didih etilen diamin adalah 116 – 117 ^oC dan titik lelehnya adalah 8,5 ^oC. Kandungan C 39,97%, H 13,42%, N 46,61%. Etilen diamin

dapat berupa cairan digunakan sebagai pelarut untuk casein dan sebagai aditif.

e. Etilen Glikol

Etilen glikol mempunyai rumus molekul $C_2H_6O_2$. Etilen glikol memiliki massa molekul relatif sebesar 62,07 g/mol dan massa jenis sekitar 1,113 g/mL. Kandungan C 38,07%, H 9,74%, O 51,55%. Etilen glikol berupa cairan yang tidak berwarna (*colorless*), berasa manis, dan sangat kental. Etilen glikol dapat larut dalam air, alkohol, asam asetat, aseton, aldehid, dan piridin. Etilen glikol dapat digunakan sebagai *antifreeze* dalam pendinginan dan sistem pernafasan.

E. Soal-Soal

1. Jelaskan apa yang Anda ketahui tentang sintesis anorganik!
2. Jelaskan faktor-faktor yang mempengaruhi sintesis anoganik!
3. Jelaskan apa yang dimaksud dengan 1) prekursor; 2) pelarut dan 3) *additive*!
4. Jelaskan jenis-jenis pelarut yang dapat digunakan untuk sintesis material anorganik!
5. Jelaskan sifat-sifat monoethanolamin (MEA) dan triethanolamin (TEA)!
6. Jelaskan sifat-sifat DEA dan etilen glikol sebagai aditif dalam sintesis material anorganik!

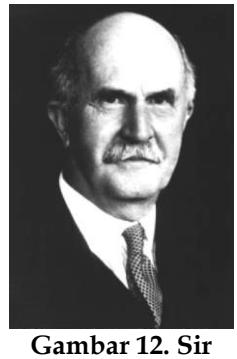
BAB II
DASAR KRISTALOGRAFI

A. Tujuan Pembelajaran

Pada bab ini dijelaskan gambaran umum mengenai dasar kristalografi, jenis-jenis sistem kristal dan sel unit, serta hubungan antara kristal dan contoh mineralnya.

Pengetahuan mengenai dasar kristalografi merupakan hal yang harus dikuasai dalam sintesis material anorganik. Struktur material anorganik pada umumnya berbentuk kristalin dalam fasa padat. Material kristalin itu dapat dihasilkan dengan cara mengontrol sifat fisika dan sifat kimia. Adapun teknik yang digunakan untuk mengidentifikasi material anorganik adalah karakterisasi material dalam bentuk material bongkahan (*bulk material*).

B. Pengertian Kristalografi

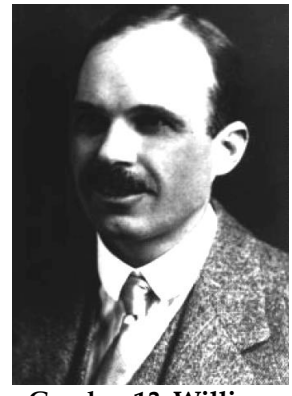


Gambar 12. Sir William Henry Bragg (1862 - 1942)
(sumber wikipedia)

Kristalografi berasal dari bahasa Yunani, yakni *crystallon* yang bermakna tetesan dingin (beku). Dalam artian yang lebih luas, berarti semua padatan yang transparan dengan derajat tertentu. G*raphein* artinya menulis. Kristalografi merupakan ilmu yang mempelajari sifat-sifat geometri kristal teristimewa dalam hal perkembangan, pertumbuhan, kemampuan bentuk luar, struktur dalam (internal) dan sifat fisik lainnya. Kristalografi dapat juga diartikan suatu cabang dari mineralogi yang mempelajari tentang sistem-sistem kristal.

Sir William Henry Bragg merupakan ahli fisika, kimia dan matematika Inggris yang lahir pada tanggal 2 Juli 1862 di Wigton, Cumberland Inggris. *Sir William Henry Bragg* bersama dengan

anaknya yang bernama *William Lawrence Bragg* mendapatkan hadiah Nobel pada tahun 1915 dalam bidang fisika yaitu analisis struktur kristal dengan sinar-X. *William Lawrence Bragg* adalah ahli fisika Inggris yang menemukan hukum Bragg pada tahun 1912, Kristalografer sinar-X yaitu ahli analisis kristal dengan menggunakan sinar-X. Hukum Bragg sangat penting untuk menentukan struktur kristal.



Gambar 13. William Lawrence Bragg (1890 – 1971)
(sumber wikipedia)

C. Kristal

Kristal merupakan zat padat yang atom-atom penyusunnya tersusun secara beraturan dan periodik. Dengan kata lain, kristal adalah suatu padatan dengan susunan atom yang berulang secara tiga dimensi (3D) yang dapat mendifraksikan sinar-X. Akan tetapi, tidak semua zat padat memiliki bentuk kristal. Zat padat yang tidak berbentuk kristal disebut dengan *amorf* (atom-atom penyusunnya tidak teratur). Keteraturan kristal dapat terlihat pada permukaan kristal yang terdiri atas bidang datar dan rata dengan pola tertentu. Bidang datar itu dikenal dengan bidang muka kristal. Sumbu kristal sangat menentukan bidang muka kristal baik letak dan arahnya. Sumbu kristal itu berupa garis bayangan yang lurus yang menembus kristal melalui pusat kristal. Sumbu kristal memiliki satuan panjang yang disebut parameter.

Gambar 14. Aguste Bravais
(sumber Wikipedia)

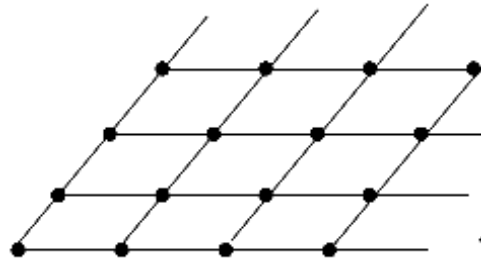
Aguste Bravais adalah ahli fisika Prancis dilahirkan pada tanggal 23 Agustus 1811. Bravais adalah ilmuan pada bidang kristalografi yakni dalam konsep kisi Bravais dan rumusan hukum Bravais. Bravais juga mempelajari magnetisme, meteorologi, astronomi, dan hidrografi. Pada tahun 1848 beliau menemukan 14 kisi (l*attice*) pada sistem kristal dalam sistem

kristalin tiga dimensi. Dalam zero dimensional (0 D) dan dimensi satu (1D) hanya memiliki satu tipe kisi Bravais. Pada 2 dimensi (2D), memiliki lima kisi Bravais, yakni *oblique*, *rectangular*, *centered rectangular*, heksagonal (rombik), dan *square*.

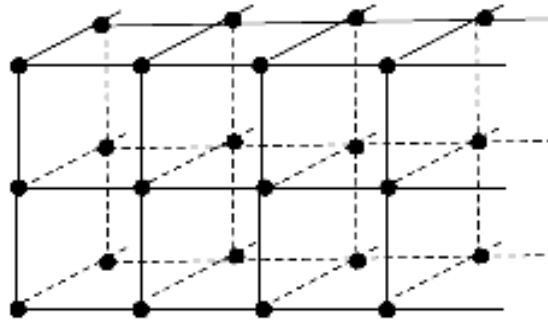
Struktur kristal terbagi tiga, yaitu: (1) struktur kristal satu dimensi, (2) struktur kristal dua dimensi, dan (3) struktur Kristal tiga dimensi. Ketiga struktur kristal tersebut seperti berikut ini.

1. Struktur kristal satu dimensi (1D)

2. Struktur kristal dua dimensi (2D)



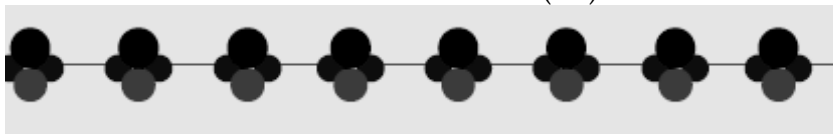
3. Struktur kristal tiga dimensi (3D)



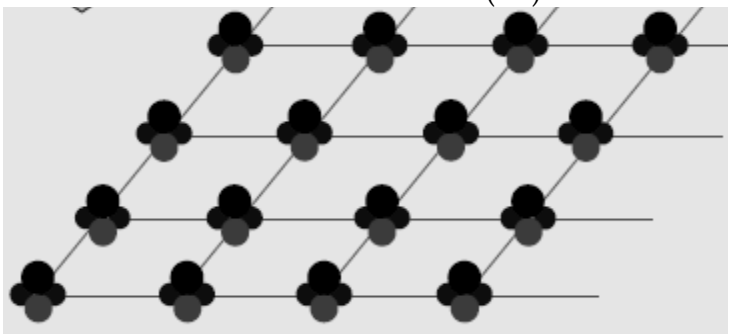
Basis terdiri atas (1) atom dan (2) molekul

Penggabungan kisi bravais ditambah dengan basis didapatkan seperti gambar berikut ini.

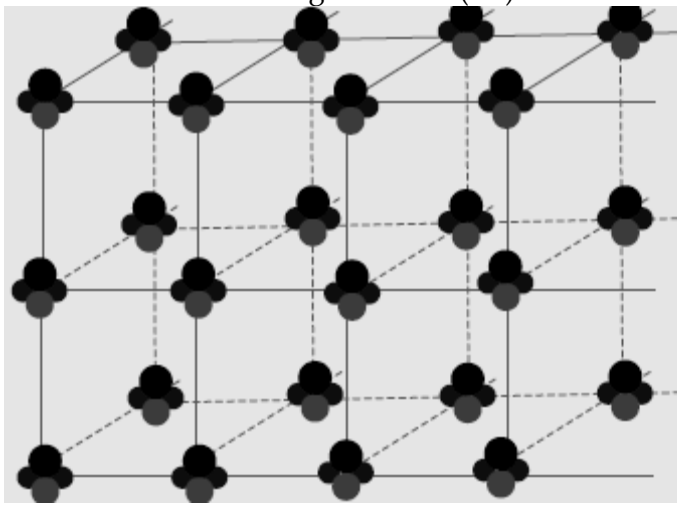
1. Kisi bravais + basis dalam satu dimensi (1D)



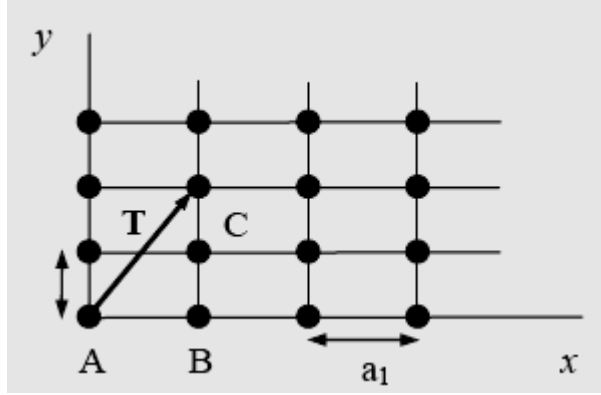
2. Kisi bravais + basis dalam dua dimensi (2D)



3. Kisi bravais + basis dalam tiga dimensi (3D)

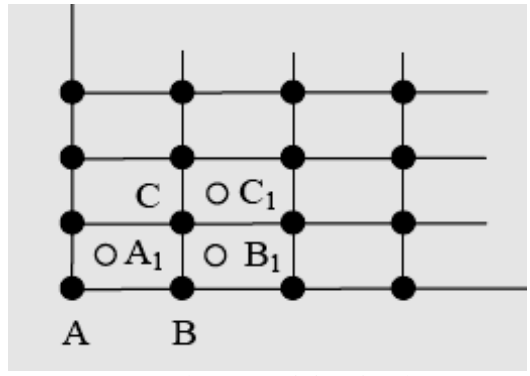


Daya ikat sangat menentukan sifat kristal. Ikatan yang kuat yang dimiliki oleh sebuah kristal akan menyebabkan kekerasannya tinggi, titik leleh yang tinggi, dan koefisien ekspansi termal yang lebih rendah. Ikatan kimia yang ada pada kristal dapat dikelompokkan menjadi empat jenis, yaitu ikatan ionik, kovalen, logam, dan gaya *van der Waals*. Struktur kristal 2 D dapat dilihat pada Gambar 1, T merupakan vektor translasi. A, B dan C merupakan atom penyusun kristal dan a_1 adalah jarak antara atom.



Gambar 15. Struktur Kristal dalam 2 Dimensi (2D)

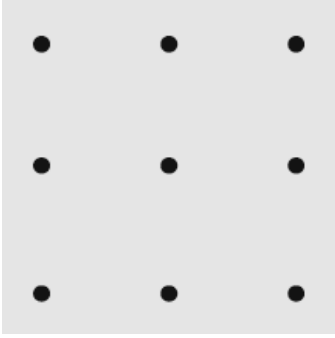
Struktur kristal bisa digambarkan dalam bentuk kisi. Setiap kisi akan ditempati oleh atom atau sekumpulan atom. Kisi kristal mempunyai sifat geometri yang sama dengan kristal. Kisi yang memiliki titik-titik kisi yang ekuivalen atau sama disebut kisi Bravais sehingga titik-titik kisi tersebut akan ditempati oleh atom-atom yang sama. Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa titik A, B, dan C ekuivalen satu sama lain (*Bravais*), sedangkan titik A dan A1 tidak ekuivalen (Nonb*ravais*).



Gambar 16. Kisi Kristal

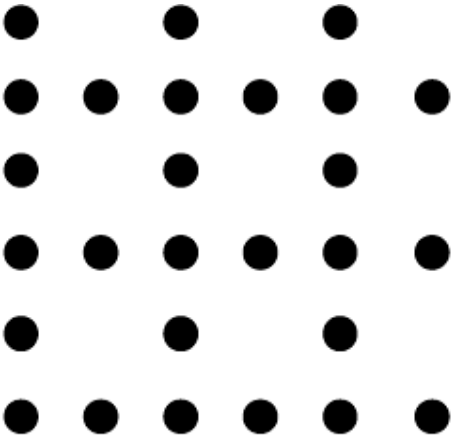
Titik-titik kisi bravais dapat ditempati oleh atom atau sekumpulan atom yang disebut dengan basis. Jadi antara kisi dan basis memiliki perbedaan arti. Kisi merupakan sekumpulan titik yang tersusun secara periodik dalam ruang, sedangkan basis

merupakan atom atau sekumpulan atom. Apabila atom atau sekumpulan atom tersebut menempati titik kisi akan membentuk struktur kristal.



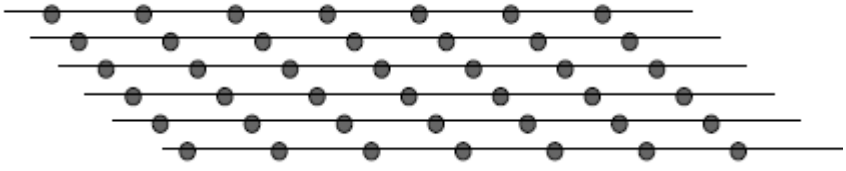
Gambar 17 Gambar kisis bravais

Gambar 18. Basis

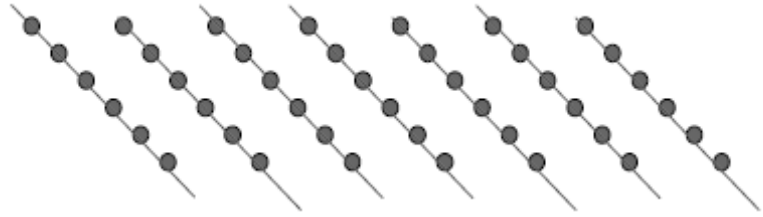


Gambar 19. Kisi Nonbravais

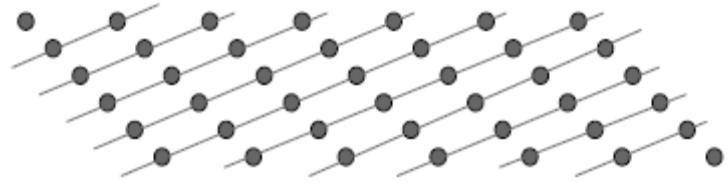
Bidang kristal



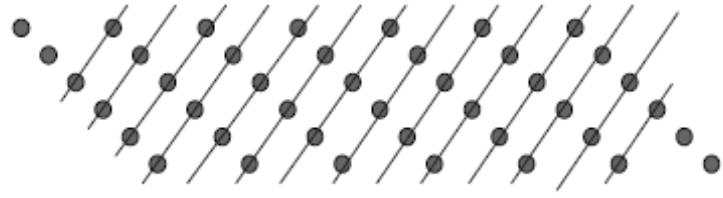
Gambar 20. Bidang Kristal a



Gambar 21. Bidang Kristal b



Gambar 22. Bidang Kristal c



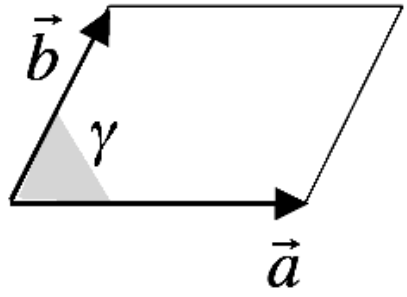
Gambar 23. Bidang Kristal d

D. Sistem Kristal dan Sel Unit

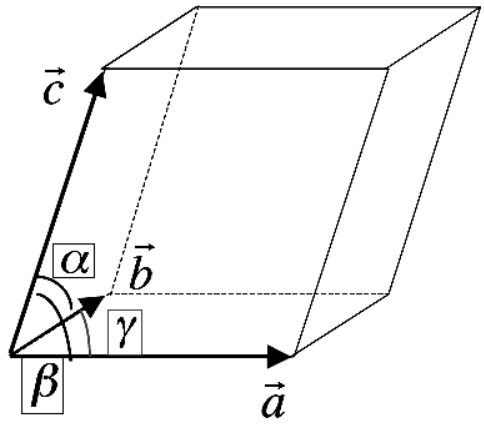
Dalam mempelajari dan mengenal bentuk kristal, penggolongan yang sistematis sistem kristal sangat diperlukan. Penggolongan didasarkan pada perbandingan panjang, letak, (posisi), jumlah dan nilai sumbu tegaknya. Bentuk kristal dibedakan berdasarkan sifat-sifat simetrisnya, yaitu bidang simetri dan sumbu simetrinya dibagi menjadi tujuh (7) sistem kristal. Sel satuan (unit sel) adalah satuan terkecil dalam tiga dimensi dimana struktur kristal dapat didefinisikan secara lengkap satuan pengulangan terkecil kisi. Inilah yang disebut dengan sel satuan.

Sel dapat diklasifikasikan menjadi dua, yaitu (1) Sel dua dimensi dan (2) Sel tiga dimensi. Kedua jenis sel tersebut seperti berikut ini.

1. Sel dua dimensi (2D)



2. Sel tiga dimensi (3D)



Setiap sistem kristal dapat dikelompokkan lagi menjadi 32 kelas jumlah kristal. Penentuan penggolongan kelas kristal itu bergantung banyaknya unsur-unsur simetri yang terkandung didalamnya. Unsur-unsur simetri tersebut meliputi (1) bidang simetri, (2) sumbu simetri, dan (3) pusat simetri.

1. Bidang Simetri

   Bidang simetri adalah bidang bayangan yang dapat membelah kristal menjadi dua bahagian yang sama, dimana bagian yang satu merupakan pencerminan (refleksi) dari bagian yang lainnya. Bidang simetri itu dapat dibagi dua, yaitu bidang simetri aksial dan bidang simetri menengah. Bidang simetri

aksial bila bidang tersebut membagi kristal melalui dua sumbu utama (sumbu kristal).

2. Sumbu Simetri

   Sumbu simetri adalah garis bayangan yang dibuat menembus pusat kristal dan jika kristal diputar dengan poros sumbu tersebut sejauh satu putaran penuh akan didapatkan beberapa kali kenampakan yang sama. Sumbu simetri dikelompokan menjadi tiga, yaitu *gire*, *giroide*, dan sumbu *inverse* putar. *Gire* (sumbu simetri biasa) nilai simetrinya didapatkan dengan cara memutar kristal pada porosnya dalam satu putaran penuh. Bila terdapat dua kali kenampakan yang sama disebut dengan *digire*, bila tiga *trigire* (segitiga), empat *tetragire*, *heksagire* dan seterusnya. *Giroide* adalah sumbu simetri dimana nilai simetrinya dihasilkan dengan cara memutar kristal pada porosnya dan memproyeksikan pada bidang horizontal. Sumbu inversi putar adalah sumbu simetri, nilai simetrinya dihasilkan dengan cara memutar kristal pada porosnya dan merefleksikannya melalui pusat kristal.

3. Pusat Simetri

   Sudut simetri adalah sudut antar sumbu-sumbu yang berada dalam kristal. Sudut-sudut ini dimulai pada titik persilangan sumbu-sumbu utama pada kristal yang sangat berpengaruh pada bentuk kristal.

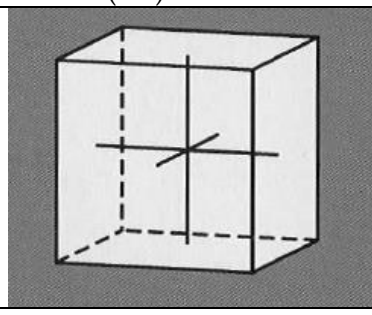
   Ada tujuh sistem kristal di antaranya, yaitu (1) sistem isometrik atau sistem kubus, (2) sistem tetragonal, (3) sistem orthorombik, (4) sistem monoklin, (5) sistem triklin, (6) sistem hexagonal, dan (7) sistem trigonal/ rhombohedral.

1. Sistem Isometrik/Sistem Kubus

   Sistem isometrik dikenal juga dengan sitem kristal regular atau disebut juga dengan sistem kristal kubus atau kubik. Jumlah sumbu kristalnya ada tiga dan saling tegak lurus satu dengan yang lainnya. Dengan perbandingan panjang yang sama untuk setiap sumbunya.

Pada kondisi sebenarnya sistem kristal kubus memiliki *axial ration* dengan perbandingan sumbu a = b= c. Artinya panjang sumbu a sama dengan sumbu b dan sama dengan sumbu c, serta memiliki sudut kristalografi $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ hal itu berarti pada

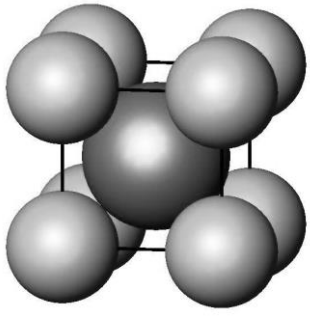
sistem tersebut semua sudut kristalnya (α, β dan γ) tegak lurus satu sama lain (90°).



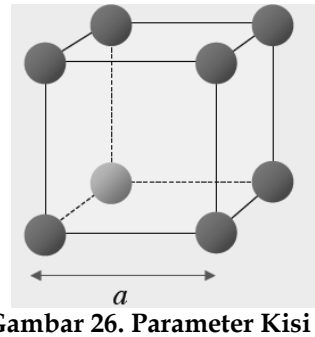
Gambar 24. Sistem Kubus/Isometrik
(sumber wikipedia)

Kisi bravais kubus memiliki tiga bentuk kisi, yakni (1) kubik sederhana, (2) *body centered cubic*, dan (3) *face centered cubic*.

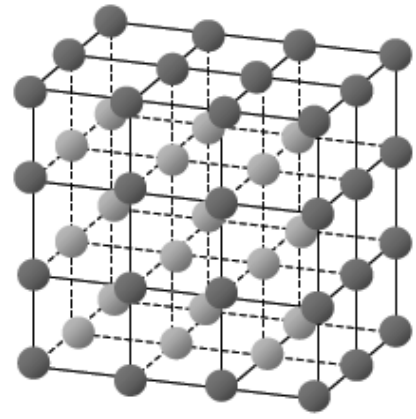
1. Kubik Sederhana (*Simple Cubic*/Primitif)



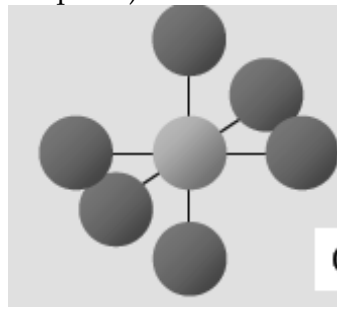
Gambar 25. *Simple Cubic* (Primitif)
(sumber wikipedia)



Gambar 26. Parameter Kisi (a) *Simple Cubic*
(sumber wikipedia)



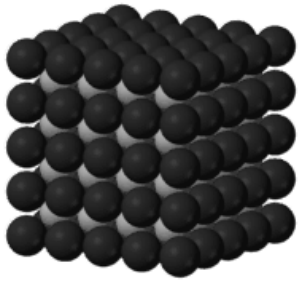
Gambar 27. Kisi Bravais
(sumber wikipedia)



Gambar 28. Bilangan Koordinasi sc
(sumber wikipedia)

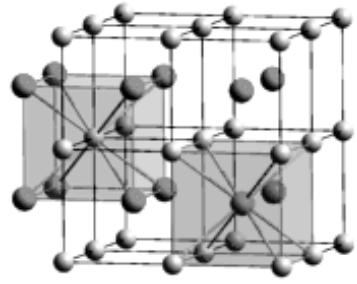
Kisi sc mempunyai volume sel satuan = a^3, titik kisi per sel = 8 x 1/8 = 1, jarak tetangga terdekat = a, jumlah tetangga terdekat = 6. Vektor primitif: a_1 = ax; a_2 = ay; a_3 = az. Material yang memiliki struktur kisi kubik sederhana (sc) adalah natrium klorida (NaCl), cesium klorida (CsCl), cesium bromida (CsBr), dan sebagainya.

a. Cesium Klorida (CsCl)
   Cesium klorida merupakan senyawa anorganik dengan rumus molekul CsCl. CsCl memiliki struktur kristal kubik sederhana berupa padatan yang tidak berwarna. CsCl mempunyai massa molekul relatif sekitar 168,35 g/mol. Titik lebur sekitar 646 ^oC, titik didihnya 1297^oC, dan densitas 3,99 g/cm^3 dan bersifat higroskopik.



Gambar 29. Struktur 3D CsCl
(sumber wikipedia)

Struktur kristal CsCl adalah kubus sederhana, dimana ada satu ion Cs^+ di pusat kubus dan delapan ion Cl^- berada di sudut-sudut kubus.



Gambar 30. Struktur Kristal CsCl
(sumber wikipedia)

Cesium klorida dapat digunakan sebagai prekursor untuk pembuatan logam Cs dengan menggunakan metode reduksi pada temperatur tinggi.

Reaksinya adalah sebagai berikut ini.
$2CsCl + Mg \rightarrow MgCl_2 + 2Cs$

Dengan reaksi yang sama, logam Cs juga dapat dihasilkan dengan memanaskan CsCl dengan kalsium dalam vakum dengan adanya posfor yang dilakukan pertama kali oleh ahli kimia Prancis yang bernama *M.L Hackspill* pada tahun 1905 dan sampai saat ini masih digunakan di industri. CsCl dapat digunakan secara luas pada sentrifugasi isopicnic untuk pemisahan berbagai jenis DNA dengan densitas yang berbeda (contohnya fragmen DNA dengan membedakan kandungan A-T atau G-C). Aplikasi CsCl untuk pemisahan DNA menggunakan larutan dengan densitas yang tinggi,

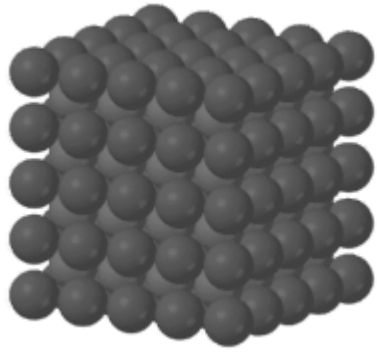
viskositasnya relatif rendah dan CsCl yang mudah larut dalam air.

Gambar 31. Padatan CsCl
(sumber wikipedia)

CsCl sangat jarang digunakan dalam bidang organik, dalam bidang analitik digunakan untuk mendeteksi ion anorganik melalui warna dan morfologi endapan. CsCl juga digunakan dalam filamen tabung radio untuk meningkatkan sensitivitas, dalam sel fotolistrik, dan untuk deposit fotosensitif pada katoda. Radioisotop CsCl, seperti ^{137}CsCl atau ^{131}CsCl digunakan dalam bidang medis sebagai obat nuklir untuk kanker. Selain itu, CsCl yang nonradioaktif sangat baik digunakan untuk terapi kanker karena memiliki toksisitas yang rendah terhadap hewan dan manusia bila dibandingkan dengan yang radioaktif.

b. Cesium Bromida (CsBr)

CsBr merupakan senyawa ionik dari cesium dan bromin. CsBr memiliki struktur kristalin kubus sederhana tipe p, jika dibandingkan dengan CsCl memiliki struktur tipe dengan spasi group Pm3m dan konstanta kisi a sebesar 0,42953 nm. Jarak antara ion Cs^+ dan Br^- adalah 0,37198 nm. CsBr memiliki massa molekul relatif 212,81 g/mol, padatan putih dengan densitas 4,44 g/cm3, titik leleh 636 ^oC, titik didih 1300 ^oC.



Gambar 32. Struktur 3D CsBr
(sumber wikipedia)

CsBr dapat dibuat dengan menggunakan metode netralisasi dengan reaksinya seperti berikut ini.

$CsOH\ (aq) + HBr\ (aq) \rightarrow CsBr\ (aq) + H_2O\ (l)$

$Cs_2(CO_3)\ (aq) + 2\ HBr\ (aq) \rightarrow 2CsBr\ (aq) + H_2O\ (l) + CO_2\ (g)$

Selain itu, CsBr juga dapat disintesis dengan proses reaksi langsung antara Cs dan Br, reaksinya adalah sebagai berikut ini.

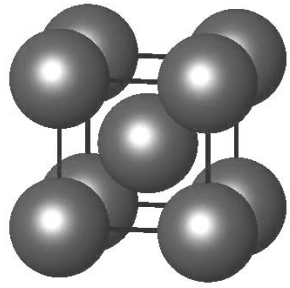
$2Cs + Br_2\ (g) \rightarrow 2CsBr\ (s)$

Sintesis langsung ini dengan menggunakan halogen, proses ini harganya mahal sehingga tidak digunakan untuk pembuatan CsBr.

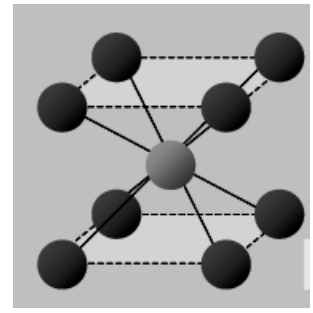
CsBr kadang-kadang digunakan dalam optik sebagai komponen *beamsplitter* dalam spektrometer pita lebar.

2. *Body Centered Cubic* (bcc)

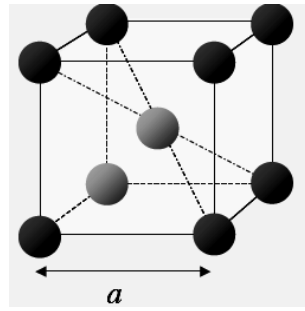
Kisi bcc memiliki volume sel satuan = $a^3/2$, titik kisi per sel = 8 x 1/8 + 1 = 2, jarak tetangga terdekat = $\sqrt{3}a/2$, jumlah tetangga terdekat = 8. Vektor primitif: $a_1 = a/2(x+y-z)$; $a_2 = a/2(-x + y+ z)$; $a_3 = a/2(x - y + z)$.



Gambar 33. Struktur *Body Centered Cubic* (bcc)
(sumber wikipedia)



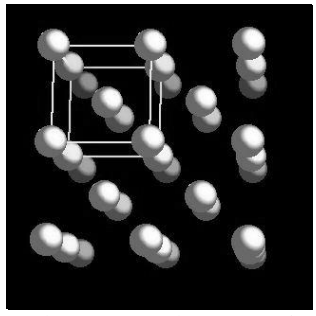
Gambar 34
Bilangan Koordinasi bcc (8)
(sumber wikipedia)



Gambar 35. Parameter Kisi (a) bcc
(sumber wikipedia)

Contoh material yang memiliki struktur kisi bcc adalah natrium (Na), litium (Li), kalium (K), rubidium (Rb), kromium (Cr), besi (Fe), dan niobium (Nb). Natrium memiliki *struktur body centered cubic* (bcc) dengan parameter a = b = c, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ yakni sel a = 429,06 pm, b= 429,06, c = 429,06. Struktur bcc merupakan bentuk struktur logam Na yang paling stabil pada 298 K (25 ^oC). Dibawah kondisi normal seluruh logam alkali tanah memiliki struktur bcc.

Logam alkali yang memiliki struktur kristal bcc antara lain litium, kalium, rubidium. Kromium merupakan unsur kimia yang diberi simbol Cr dengan nomor atom 24, memiliki struktur kristal *body centered cubic* (bcc).

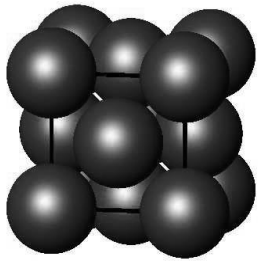


Gambar 36 Struktur Natrium
(sumber wikipedia)

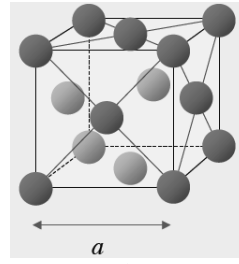
Gambar 37. Gambar Kromium
(sumber wikipedia)

3. *Face Centered Cubic* (fcc)

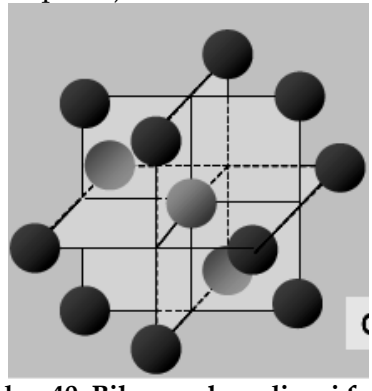
Kisi fcc memiliki volume sel satuan = $a^3/4$, titik kisi per sel = 8 x 1/8 + 6/2 = 4, jarak tetangga terdekat = $\sqrt{2}a/2$, jumlah tetangga terdekat = 12.



Gambar 38
Struktur 3D *Face Centered Cubic* (fcc)
(sumber wikipedia)



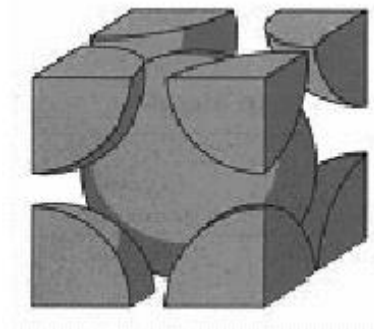
Gambar 39
Parameter Kisi (a) fcc
(sumber wikipedia)



Gambar 40. Bilangan koordinasi fcc (12)

(sumber wikipedia)

Vektor primitif: $a_1 = a/2\ (x + y)$; $a_2 = a/2\ (y + z)$; $a_3 = a/2\ (x + z)$. Contoh material yang memiliki struktur kisi fcc, yaitu Cu, Ag, Au, Al, Pb, Ni, Fe, Nb.

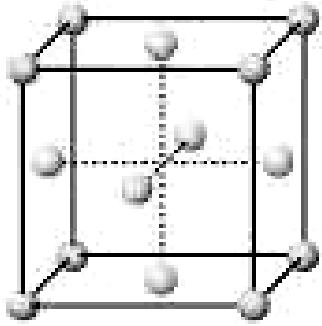


Tujuh sistem kristal dapat dikelompokkan menjadi 32 kelas kristal. Pengelompokkan ini berdasarkan pada jumlah unsur simetri yang dipunyai oleh kristal tersebut. Sistem isometrik (kubus) memiliki lima kelas kristal, sistem tetragonal memiliki tujuh kelas, orthorombik memiliki tiga kelas, hexagonal memiliki tujuh kelas, dan trigonal memiliki lima kelas. Selanjutnya monoklin memiliki tiga kelas dan triklin memiliki dua kelas.

Sistem isometrik dibagi menjadi lima kelompok yakni (1) tetaoidal, (2) gyroida, (3) diploid, (4) hektetrahedral, dan (5) exotrahedral.

Beberapa contoh material dengan sistem kristal isometric, yaitu (a) gold, (b) pyrite, (c) galena, (d) halite, dan (e) fluorite.

a. *Gold* merupakan kelompok logam mulia dengan simbol Au (aurum) yang memiliki nomor atom 79. Struktur kristal Au adalah *face centered cubic* (fcc) dengan sifat diamagnetik. Gold digunakan sebagai perhiasan yang sangat mahal.



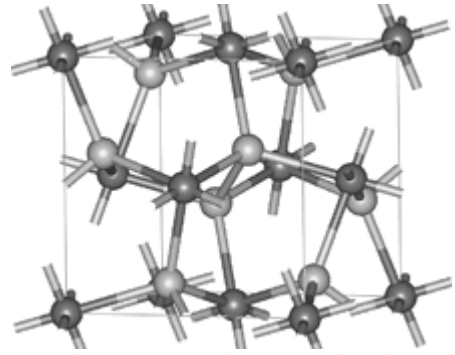
Gambar 41
Gambar struktur 3 D gold
(sumber wikipedia)

Gambar 42. Gambar struktur kristal gold (Au)
(sumber wikipedia)

b. *Pyrite* memiliki sistem kristal isometrik yang bersifat paramagnetik. Pyrit merupakan kategori mineral sulfida dengan rumus umum MX_2 dimana M merupakan golongan transisi.

Gambar 43. Gambar Mineral Pyrite
(sumber wikipedia)

Contohnya adalah besi-pyrit dengan rumus molekul FeS_2 dengan massa molekul relatif 119,98 g/mol. Pyrit merupakan material semikonduktor dengan band gap sekitar 0,95 eV. Pada kondisi standar termodinamika konstanta kisi (a) untuk pyrit adalah 541,87 pm. Unit sel disusun oleh Fe dengan sublattice fcc.

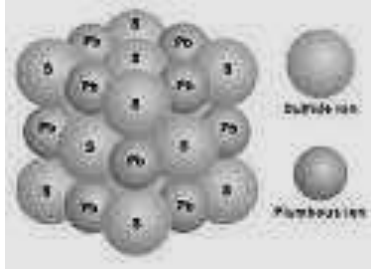


Gambar 44. Gambar 3D Kristal FeS_2
(sumber wikipedia)

c. *Galena* adalah jenis mineral yang memiliki sistem kristal isometrik. Galena merupakan jenis mineral sulfida di alam dalam bentuk timbal (II) sulfida dengan rumus molekul PbS.

Gambar 45. Gambar Mineral Galena
(sumber wikipedia)

Galena adalah mineral yang paling banyak dari mineral sulfida. Mineral tersebut juga tergabung dengan mineral lain, yakni sphalarit, kalsit, dan fluorit. Struktur kristalnya adalah kubik hexooktahedral, yaitu memiliki struktur kubik dan oktahedral.

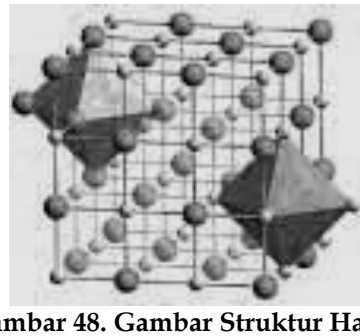


Gambar 46. Gambar Struktur 3D Galena
(sumber wikipedia)

d. *Halite* adalah mineral yang membentuk kristal isometrik. Halite dikenal juga dengan rock salt yaitu mineral yang membentuk NaCl. Mineral ini berwarna putih atau tak berwarna.

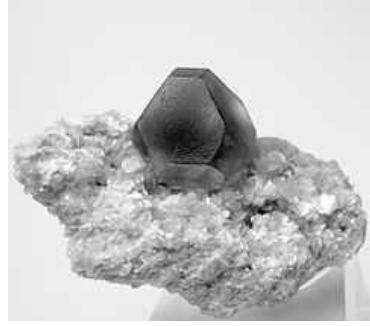
Gambar 47. Gambar Mineral Halite
(sumber wikipedia)

Simetri kristal halite adalah isometrik hexoctahedral dengan sel unit a=5,6404 angstrom.



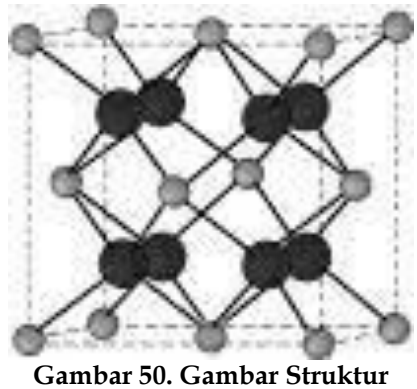
Gambar 48. Gambar Struktur Halite
(sumber wikipedia)

e. *Fluorite* atau dikenal juga dengan *fluorspar* merupakan mineral halida dengan rumus molekul CaF_2 yang tersusun secara berulang membentuk kristal.



Gambar 49. Gambar Mineral Fluorite
(sumber wikipedia)

CaF_2 merupakan mineral yang memiliki isometrik kubik. CaF_2 itu merupakan material yang berwarna-warni pada cahaya UV dan sinar tampak.



Gambar 50. Gambar Struktur Kristal Fluorite
(sumber wikipedia)

Gambar 51. Gambar Struktur Kristal Fluorite
(sumber wikipedia)

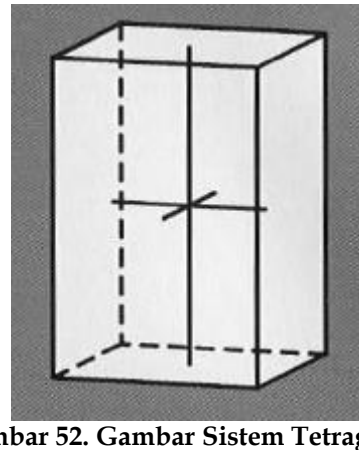
CaF_2 digunakan untuk bahan pembuatan kaca, enamel, sumber utama hidrogen fluorida (HF) dengan reaksi sebagai berikut ini.

$$CaF_2(s) + H_2SO_4\ (l) \rightarrow CaSO_4\ (s) + HF\ (g)$$

Hasil HF dapat dikonversikan menjadi material fluoride, yakni fluorin dan flurokarbon.

2. Sistem Tetragonal

Sama dengan sistem isometrik, sistem kristal tetragonal mempunyai tiga sumbu kristal yang masing-masing saling tegak lurus. Sumbu a dan b memiliki satuan panjang yang sama, sedangkan sumbu c berbeda, dapat lebih panjang atau lebih pendek, tetapi umumnya lebih panjang.



Gambar 52. Gambar Sistem Tetragonal (sumber wikipedia)

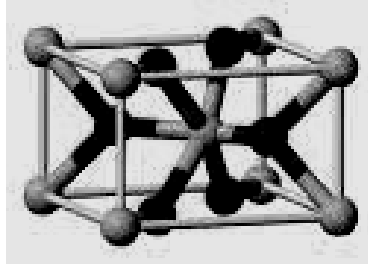
Pada kondisi sebenarnya, tetragonal memiliki axial ratio (perbandingan sumbu) $a = b \neq c$, yang artinya panjang sumbu a sama dengan sumbu b, tetapi tidak sama dengan sumbu c, dan juga memiliki sudut kristalografi $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$. Hal ini berarti pada sistem tersebut, semua sudut kristalografinya (α, β dan γ) tegak lurus satu sama lain (90°).

Sistem Tetragonal dikelompokkan menjadi 7 kelas, yaitu (1) pyramid, (2) bipiramid, (3) bisfenoid, (4) trapezohedral, (5) ditetragonal pyramid, (6) skalenohedral, dan (7) ditetragonal bipiramid.

Beberapa contoh mineral dengan sistem kristal tetragonal ini, yaitu (a) rutil, (b) pyrolusite, (c) leucite, dan (d) scapolite.

a. Rutil

Rutil merupakan jenis mineral oksida yang memiliki rumus TiO_2 yang disusun secara berulang membentuk kristal TiO_2. TiO_2 tersebut memiliki simetri kristal tetragonal, ditetragonal dan dipiramidal. Unit sel dari rutil adalah *body centered* tetragonal. Sel satuan (*unit cell*) dari rutil adalah a= 4,5937 Å, c= 2,9587 Å.



Gambar 53.
Gambar Struktur 3D Rutil
(sumber wikipedia)

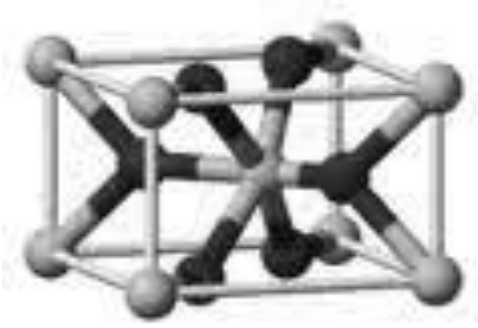
Gambar 54.
Gambar Mineral Rutil
(sumber wikipedia)

Warnal kristalnya adalah coklat kemerahan (*reddish brown*), merah, kuning pucat, biru pucat, violet dan sangat jarang warna hijau rumput (*grass-green*). Rutil merupakan jenis TiO_2 yang paling banyak, rutil alami mengandung 10% besi (Fe) dan sejumlah niobium dan tantalum. Rutil merupakan polimorfi TiO_2 yang paling stabil pada semua temperatur. Hal itu disebabkan oleh energi bebas total lebih rendah daripada fasa metastabil dari anatase dan brookit. Transformasi metastabil TiO_2 (anatase dan brookit) menjadi rutil bersifat tidak dapat balik lagi (*irreversible*).

Gambar 55. Gambar Struktur Tetrahedral Rutil (sumber wikipedia)

b. Pyrolusit

Pyrolusit adalah mineral yang disusun oleh mangan dioksida (MnO_2) dan sangat penting sebagai sumber mangan.



Gambar 56
Gambar Struktur 3D Pyrolusite
(sumber wikipedia)

Gambar 57
Gambar Mineral Pyrolusite
(sumber wikipedia)

Pyrolusite merupakan mineral amorf yang berwarna hitam yang terdapat dalam bentuk granula, serat. Variasi kristalnya adalah dalam bentuk botryoidal, dendritic, dan acicular radiating.

Gambar 58.
Pyrolusite Botryoidal
(sumber wikipedia)

Gambar 59.
Pyrolusite Dendritic
(sumber Wikipedia)

c. Leucite

Leucite merupakan batuan mineral yang terdiri atas kalium dan alumino tektosilikat dengan rumus molekul

$K[AlSi_2O_6]$. Simetri kristal leucite adalah tetragonal dipyramidal dengan unit sel a= 13,056 Å, c= 13,751 Å. Warna mineral itu adalah putih keabu-abuan. Kristalnya banyak terdapat dalam bentuk tetragonal, pseudocubic dengan point group 4/m.

Gambar 60. Gambar mineral leucite
(sumber wikipedia)

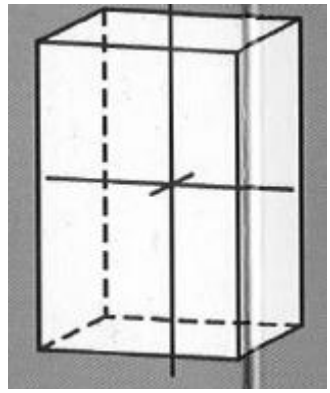
d. Scapolite

Scapolite merupakan mineral yang termasuk ke dalam kategori tektosilikat berupa mineral silikat yang disusun oleh aluminium, kalsium dan natrium silikat dengan klorida, karbonat, dan sulfat. Yang termasuk kedalam jenis mineral scapolite ini adalah meionite dengan rumus molekul ($Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3$), marialite dengan rumus molekul ($Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$) dan silvialite $(Ca,Na)_4Al_6Si_6O_{24}(SO_4,CO_3)$. Struktur mineral tersebut adalah tetragonal dalam bentuk hemihedral dengan wajah paralel. Kristal tersebut biasanya berwarna putih atau putih keabu-abuan.

3. Sistem Orthorombik

Sistem orthorombik dikenal juga dengan sistem rhombik dan mempunyai tiga (3) sumbu simetri. Kristal yang saling tegak lurus satu dengan yang lainnya. Ketiga sumbu tersebut memiliki panjang yang berbeda. Pada kondisi sebenarnya, sistem ini memiliki axial ratio $a \neq b \neq c$, yang artinya panjang sumbu-sumbunya tidak ada yang sama atau berbeda satu sama lain. Sistem orthorombik memiliki sudut kristalografi $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$, hal ini berarti pada

sistem tersebut semua sudut kristalnya (α, β dan γ) tegak lurus satu sama lain (90°).

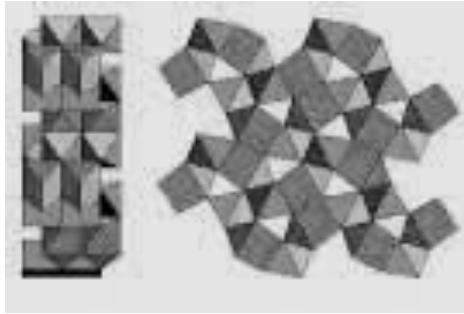


Gambar 61. Gambar Sistem Ortorombik
(sumber wikipedia)

Sistem ini dibagi menjadi 3 kelas, yaitu (1) bisfenoid, (2) pyramid, dan (3) bipiramid. Beberapa contoh material pada sistem ini, yaitu (a) stibnite, (b) chrysoberyl, dan (c) aragonite.

a. Stibnite

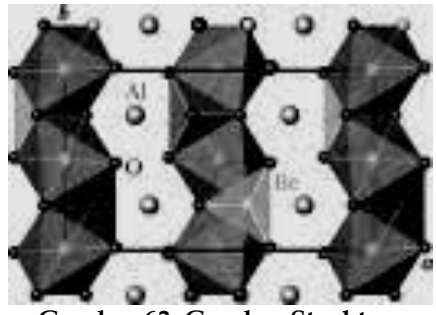
Stibnite merupakan mineral sulfida dengan rumus Sb_2S_3 dengan simetri kristal orthorombik dipyramidal. Stibnite dikenal juga dengan antimonite yakni kristal yang berwarna abu-abu. Mineral ini digunakan sebagai kosmetik mata yang memberikan warna gelap pada kelopak mata dan alis mata.



Gambar 62. Gambar Struktur Stibnite
(sumber wikipedia)

b. Chrysoberyl

Chrysoberyl adalah mineral oksida dengan rumus $BeAl_2O_4$. Chrysoberyl memiliki warna yang bervariasi, yakni hijau, kuning, hitam kecoklatan sampai hitam kehijauan, berwarna merah raspberry jika bercampur dengan kromium.

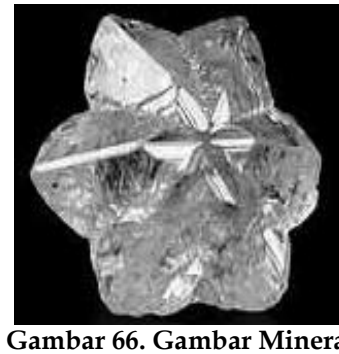


Gambar 63. Gambar Struktur Mineral Chrysoberyl
(sumber wikipedia)

Gambar 64. Gambar Alexandrite
(sumber wikipedia)

Struktur kristalnya adalah orthorombik dengan parameter kisi a= 5,481 Å, b= 9,415 Å dan c= 4,428 Å. Jenis chrysoberyl adalah alexandrite dimana perubahan warnanya adalah hijau menjadi merah dan cymophane yakni chrysoberyl yang berwarna kuning yang dikenal juga dengan mata kucing.

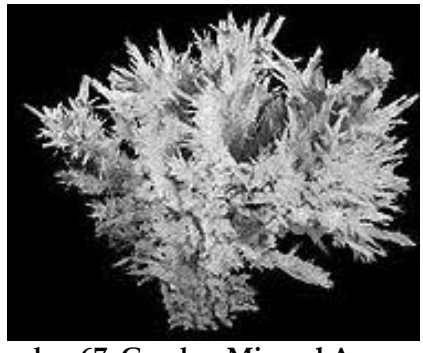
Gambar 65. Gambar Cymophane
(sumber wikipedia)



Gambar 66. Gambar Mineral Chrysobeyl
(sumber wikipedia)

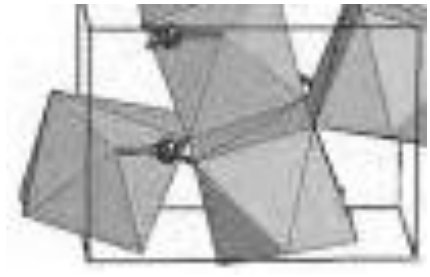
c. Aragonite

Aragonite adalah mineral karbonat dengan rumus $CaCO_3$ dengan simetri kristal orthorombik dipyramidal dengan nilai a= 4,95 Å, b= 7,96 Å dan c= 5,74 Å. Mineral aragonite adalah bentuk lain dari kalsit terbentuk dari proses biologi dan proses fisika termasuk endapan dari air laut dan air tawar.



Gambar 67. Gambar Mineral Aragonite
(sumber wikipedia)

Kisi kristal aragonite berbeda dengan kisi kristal kalsit. Aragonite secara termodinamika tidak stabil pada temperatur dan tekanan standar. Aragonite digunakan sebagai pemberi kondisi pada akuarium.

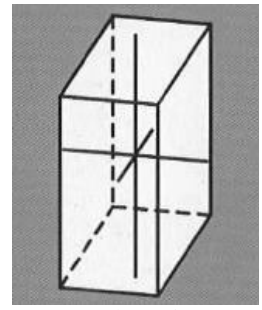


Gambar 68. Gambar Struktur Kristal Aragonite
(sumber wikipedia)

4. Sistem Monoklin

Monoklin artinya hanya memiliki satu sumbu yang miring dari tiga sumbu yang dimilikinya. Sumbu a tegak lurus terhadap sumbu n, dan n tegak lurus terhadap sumbu c, tetapi sumbu c tidak tegak lurus dengan sumbu a. Ketiga sumbu tersebut memiliki

panjang yang tidak sama. Umumnya sumbu c yang paling panjang dan sumbu b yang paling pendek. Pada kondisi sebenarnya, sistem monoklin memiliki axio ratio a ≠ b ≠ c, artinya panjang sumbunya tidak ada yang sama atau berbeda satu sama lain. Monoklin juga memiliki sudut kristalografi $\alpha = \beta = 90^o \neq \gamma$.

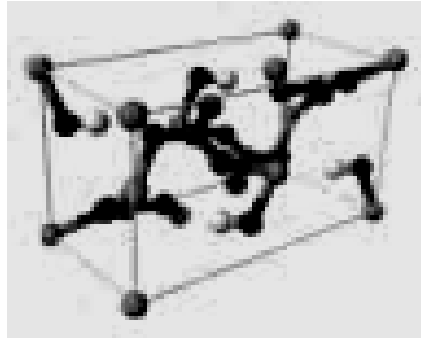


Gambar 69. Gambar sistem monoklin
(sumber wikipedia)

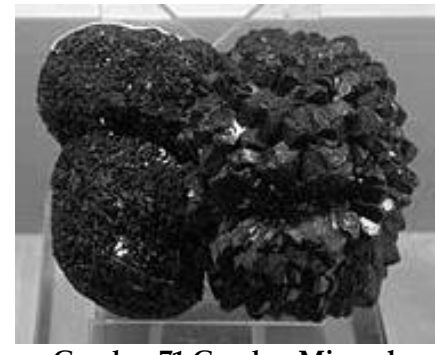
Sistem Monoklin dibagi menjadi 3 kelas, yaitu (1) sphenoid, (2) doma, dan (3) prisma. Beberapa contoh material dengan sistem monoklin yakni, (a) azurite dan (b) gypsum.

a. Azurite

Azurite adalah mineral karbonat $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ yang berwarna biru tua. Mineral ini disebut juga dengan Chessylite. Azurite digunakan sebagai pigmen biru dan sebagai perhiasan dan batu ornamen.



Gambar 70
Gambar Struktur Azurite
(sumber wikipedia)



Gambar 71 Gambar Mineral Azurite
(sumber wikipedia)

b. Gypsum

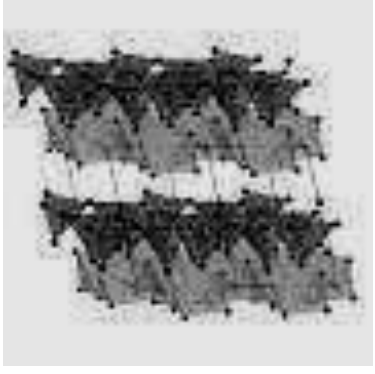
Mineral gipsum memiliki rumus $CaSO_4.2H_2O$ dengan sistem kristal monoklinik. Nilai a= 5,679 Å, b= 15,202 Å, c= 6,522 Å. Kristal ini berwarna putih atau tidak berwarna. Gipsum dapat larut dalam air.

Gambar 72. Gambar Selenite Gypsum
(sumber wikipedia)

5. Sistem Triklin

Sistem triklin memiliki tiga sumbu simetri yang satu dengan yang lainnya tidak saling tegak lurus. Demikian juga panjang setiap sumbunya berbeda. Pada kondisi sebenarnya, sistem kristal triklin memiliki axio ratio $a \neq b \neq c$. Artinya panjang sumbunya tidak ada yang sama atau berbeda satu sama lain. Triklin juga memiliki sudut kristalografi $\alpha = \beta \neq \gamma \neq 90^o$, hal ini berarti pada sistem ini, α, β dan γ tidak saling tegak lurus satu dengan yang lainnya. Sistem ini dibagi menjadi 2 kelas, yaitu (1) pedial dan (2) pinakoidal.

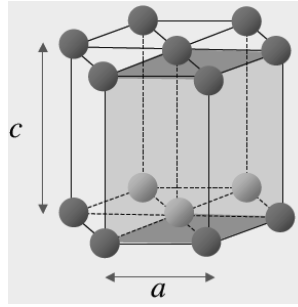
Contoh material dengan sistem triklin adalah kaolinite. *Kaolinite* adalah mineral phylosilikat dengan rumus $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.



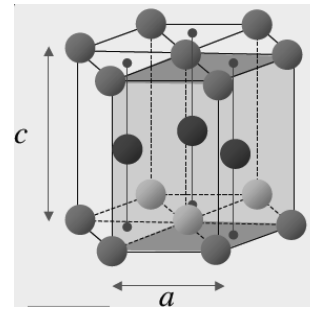
Gambar 73. Gambar Struktur Kristal Kaolinite
(sumber wikipedia)

6. Sistem Heksagonal

Sistem Heksagonal memiliki empat (4) sumbu kristal, dimana sumbu c tegak lurus terhadap ketiga sumbu lainnya. Sumbu a, b, dan d masing-masing membentuk sudut 120° terhadap satu sama lain. Sumbu a, b, dan d memiliki panjang sama, sedangkan panjang c berbeda, dapat lebih panjang atau lebih pendek (umumnya lebih panjang).

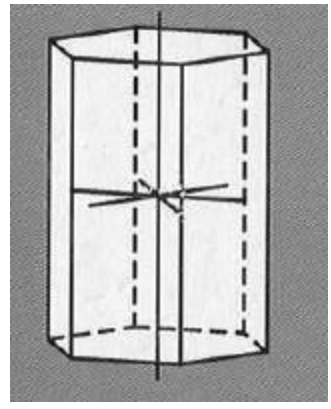


Gambar 74. Parameter Kisi Simple Hexagonal (a dan c)
(sumber wikipedia)



Gambar 75. Parameter Kisi Hexagonal Closed Packed (a dan c)
(sumber wikipedia)

Pada kondisi sebenarnya, sistem Hexagonal memiliki axial ratio a = b = d ≠ c, yang artinya panjang sumbu a sama dengan sumbu b dan sama dengan sumbu d, tetapi tidak sama dengan sumbu c, dan juga mempunyai $\alpha = \beta = 90^o$; $\gamma = 120^o$. Hal itu berarti pada sistem ini sudut α dan β saling tegak lurus dan membentuk sudut 120° terhadap sumbu γ.



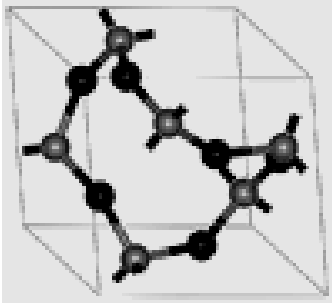
Gambar 76. Gambar Sistem Heksagonal
(sumber wikipedia)

Sistem ini dibagi menjadi 7, yaitu (1) hexagonal piramid, (2) hexagonal bipiramid, (3) diheksagonal pyramid, (4) dihexagonal bipiramid, (5) trigonal pyramid, (6) ditrigonal bipiramid, dan (7) heksagonal trapezohedral.

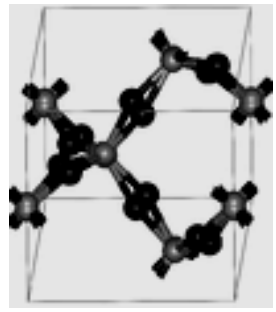
Beberapa mineral yang memiliki struktur heksagonal, yaitu (a) quartz, (b) corundum, (c) emerald, (d) calcite, dan (e) apatite.

a. Quartz

Quatrz adalah mineral silikat dengan pengulangan rumus molekul SiO_2 yang tidak berwarna. Sistem kristal α-quartz adalah trigonal, β-quartz dalam bentuk hexagonal.



Gambar 77.
Gambar Struktur 3D α-Quartz
(sumber wikipedia)



Gambar 78.
Gambar Struktur 3D β-Quartz
(sumber wikipedia)

Quartz merupakan mineral terbanyak kedua di kerak bumi setelah feldspar. Mineral quartz terdiri atas kerangka SiO_4 silikon-oksigen tetrahedral.

Gambar 79. Gambar quartz
(sumber wikipedia)

b. Corundum

Corundum adalah bentuk kristalin dari aluminium oksida (Al_2O_3) dengan sejumlah besi, titanium, dan kromium.

Gambar 80. Gambar Beberapa Kristal Corundum
(sumber wikipedia)

Mineral corundum bersifat transparan secara alami, tetapi juga ada yang berwarna jika terdapat impuritas (pengotor). Unit sel corondum nilai a= 4,75 Å, c=12,982 Å. Sistem kristal corundum adalah trigonal (hexagonal Scalenohedral) dengan simbol 32/m.

Gambar 81. Gambar Struktur Kristal 3D Corundum
(sumber wikipedia)

Beberapa variasi dari kristal corundum adalah *sapphire* yang memiliki warna bervariasi kecuali warna merah, *ruby* berwarna merah dan *emery* berwarna hitam merupakan corundum granular bercampur dengan magnetite, hematit atau hercynite.

Gambar 82. Gambar Sapphire
(sumber wikipedia)

Gambar 83. Gambar Kristal Ruby
(sumber wikipedia)

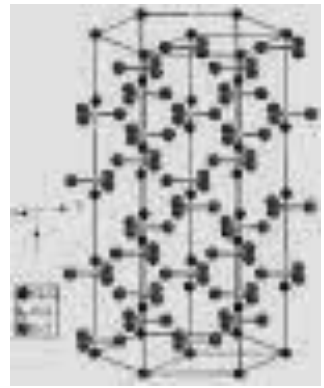
c. Emerald

Emerald adalah batu permata dengan variasi mineral beryl ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$ berwarna hijau dengan adanya sejumlah kecil unsur kromium dan vanadium. Beryl memiliki kekerasan pada rentangan 7,5 – 8 skala Mohs. Emerald memiliki massa molekul relatif 537,5 g/mol, warnanya adalah hijau transparan. Sistem kristal emerald adalah heksagonal (6/m 2/m 2/m): P6/mcc.

Gambar 84. Gambar Emerald
(sumber wikipedia)

d. Calcite

Calcite adalah mineral karbonat dan polimorfi yang paling stabil dari kalsium karbonat ($CaCO_3$). Mineral ini tidak berwarna atau putih abu-abu, kuning dan hijau. Sistem kristalnya adalah trigonal heksagonal scalenohedral.



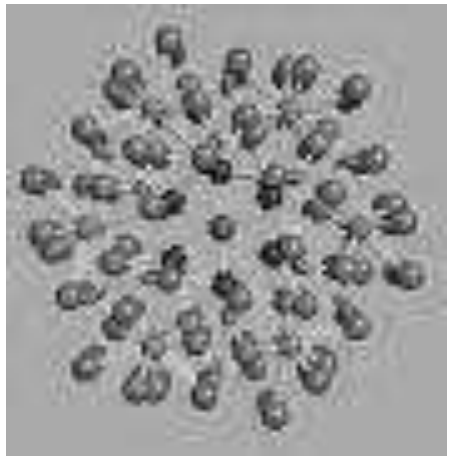
Gambar 85. Gambar Struktur 3D Calcite
(sumber wikipedia)

e. Apatite

Mineral apatite merupakan mineral pospat dengan rumus $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ berbentuk transparan biasanya berwarna hijau, sering juga tidak berwarna, kuning, pink, coklat dan biru hingga violet.

Gambar 86. Gambar mineral apatite
(sumber wikipedia)

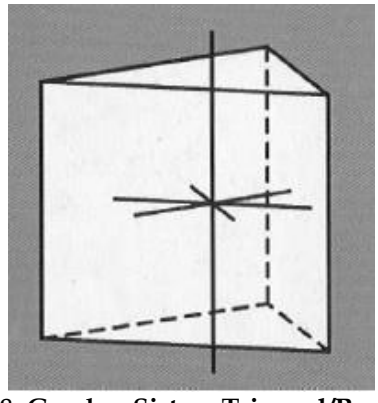
Sistem kristal apatit adalah hexagonal dipiramidal. Mineral apatit itu mengacu pada hidroksiapatit, fluoroapatit, kloroapatit dengan adanya konsentrasi besar dari ion OH^-, F^-, dan Cl^- berturut-turut dalam kristal. Hidroksiapatit disebut juga dengan hidroksilapatit yang merupakan komponen utama dalam enamel gigi dan mineral pada tulang.



Gambar 87. Gambar Struktur Kristal Apatit
(sumber wikipedia)

7. Sistem Trigonal/Rombohedral

Sistem trigonal dikenal juga dengan rhombohedral, selain itu para ahli menggolongkan sistem kristal tersebut ke dalam sistem hexagonal. Demikian pula cara penggambarannya sama. Perbedaannya bila pada sistem trigonal setelah terbentuk bidang dasar, yang terbentuk segi enam, kemudian dibentuk segitiga dengan menghubungkan dua titik sudut yang melewati satu titik sudutnya.



Gambar 88. Gambar Sistem Trigonal/Rombohedral
(sumber wikipedia)

Pada kondisi sebenarnya, trigonal memiliki axial ratio a= b = d ≠ c. Artinya, panjang sumbu a sama dengan sumbu b dan sama dengan sumbu d, tetapi tidak sama dengan sumbu c, dan juga mempunyai $\alpha = \beta = 90^o$; $\gamma = 120^o$. Hal itu berarti pada sistem tersebut sudut α dan β saling tegak lurus dan membentuk sudut 120° terhadap sumbu γ.

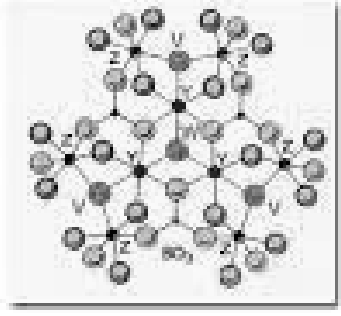
Sistem trigonal dibagi menjadi 5 kelas, yaitu (1) trigonal pyramid, (2) trigonal trapezohedral, (3) ditrigonal pyramid, (4) ditrigonal skalenohedral, dan (5) rhombohedral.

Contoh material dengan sistem kristal trigonal, yaitu (a) tourmaline dan (b) cinnabar.

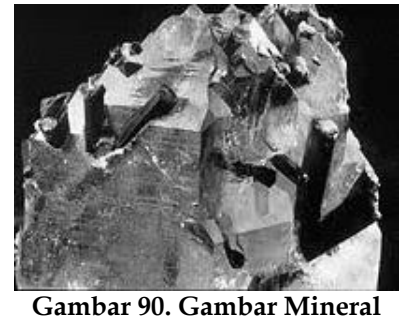
a. Tourmaline

Mineral *tourmaline* adalah mineral boro silikat yang disusun oleh unsur seperti aluminium, besi, magnesium, natrium, litium atau kalium.

Rumus kristalnya adalah (Ca,K, Na), $(Al, Fe,, Li, Mg, Mn)_3$, $(Al,Cr, Fe, V)_6$, $(BO_3)_3(Si, Al, B)_6O_{18}(O,H,F)_4$. Sistem kristalnya adalah trigonal/rombohedral. Tourmaline memiliki warna yang bervariasi.



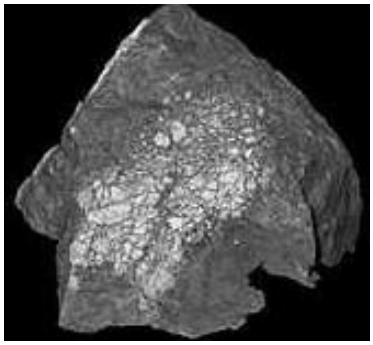
Gambar 89. Gambar (sumber wikipedia)



Gambar 90. Gambar Mineral Tourmaline (sumber wikipedia)

b. Cinnabar

Cinnabar adalah mineral yang termasuk ke dalam kategori sulfida dengan rumus merkuri (II) sulfida (HgS). Simetri kristalnya adalah trigonal trapezohedral dengan panjang sel unit a=4,145 Å, c= 9,496 Å. Cinnabar berbahaya bagi manusia karena mengandung merkuri. Cinnabar digunakan sebagai warna dalam dekorasi.



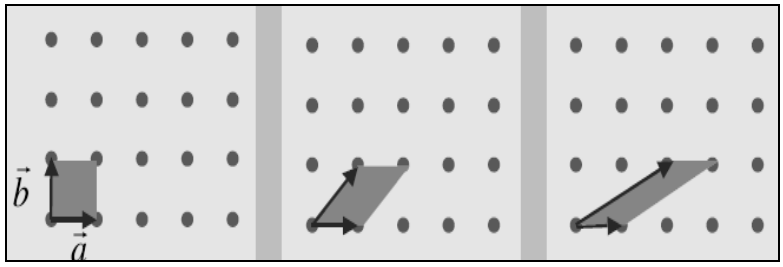
Gambar 91
Gambar Mineral Cinnabar
(sumber wikipedia)

Gambar 92
Gambar struktur cinnabar
(sumber wikipedia)

E. Perbedaan Sel Primitif dengan Nonprimitif

Sel primitif adalah sel satuan yang hanya memiliki satu titik kisi per sel. Sel primitif mempunyai ciri sebagai berikut.

1. Sebuah sel yang memiliki luas atau volume sangat kecil.
2. Kebalikan dari sel konvensional, yaitu sel yang mempunyai luas atau volume terbesar.
3. Sel yang mempunyai satu titik kisi.
4. Sebuah paralepipid yang dibentuk oleh sumbu-sumbu. Sel epipid adalah sebuah bangun yang sisinya sejajar/bidang yang dibatasi oleh garis-garis sejajar.



Gambar 93. Gambar Sel Primitif
(sumber wikipedia)

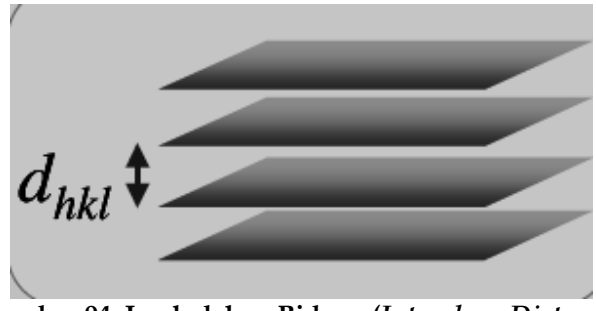
Sel nonprimitif memiliki lebih dari satu titik kisi kristal. Sifat nonprimitif yaitu (1) luas sel tak primitive adalah kelipatan dari sel primitive dan (2) sel primitif dan sel nonprimitif berkaitan dengan pemilihan vektor basis dalam kisi bravais.

Tabel 2 Sistem Kristal

Sistem Kristal	Unit Sel	Contoh
Kubik	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	$NaCl$, $MgAl_2O_4$, $C_{60}K_3$
Tetragonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	K_2NiF_4, TiO_2, BaTiO (298K)
Orthorombik	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	$YBa_2Cu_3O_7$
Monoklin	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^o$ $\beta \neq 90^o$	KH_2PO_4
Trikilin	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Hexagonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$	$LiNbO_3$
Trigonal/rhombohedral	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$	$BaTiO_3$ (<-80° C)

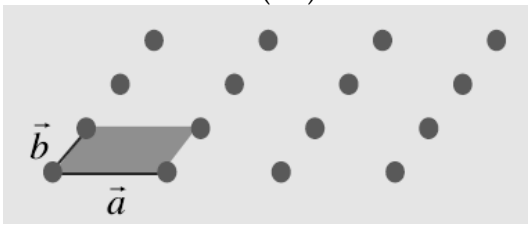
F. Indeks Miller

Dalam sistem dipilih tiga sumbu, yaitu sumbu x, y, dan z yang masing-masing sejajar dengan ketiga rusuk kristal. Indeks miller adalah suatu bidang parameter sebagai a/h, b/k, c/l yang direduksi menjadi bilangan utuh yang paling sederhana. Perpotongan bidang-bidang dengan sumbu kristalografi secara umum semuanya sama dan perpotongan itu diberi nama a, b, dan c berturut-turut sepanjang sumbu x, y, dan z. Indeks Miller untuk bidang yang bersangkutan dinyatakan dengan (h,k,l).

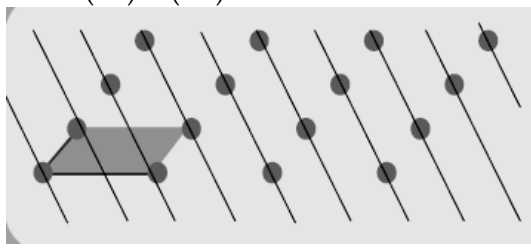


Gambar 94. Jarak dalam Bidang (*Interplane Distance*)
(sumber wikipedia)

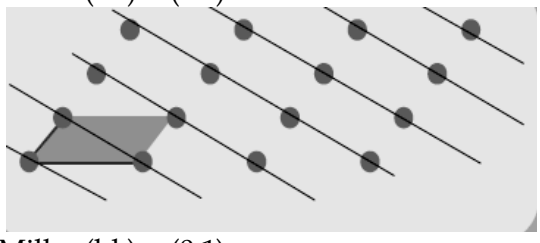
Indeks Miller Dua Dimensi (2D)



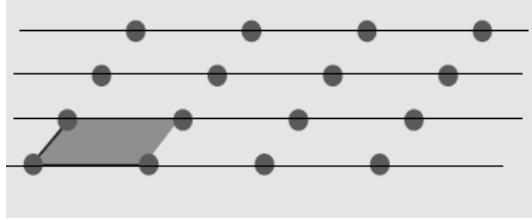
Indeks Miller (hk) = (2 1)



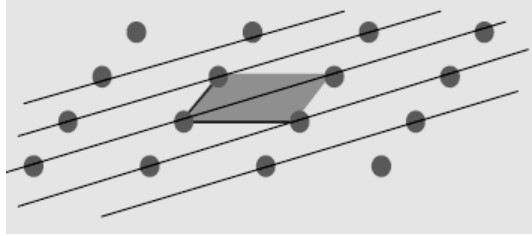
Indeks Miller (hk) = (1 1)



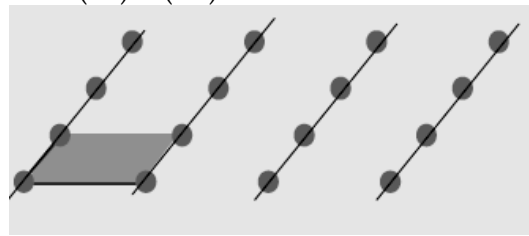
Indeks Miller (hk) = (0 1)



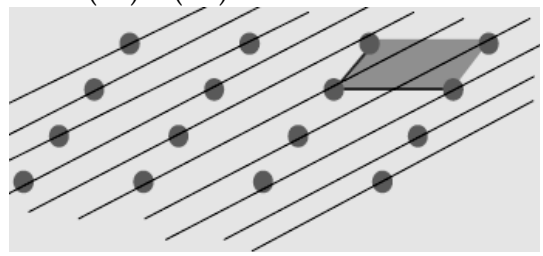
Indeks Miller (hk) = (1 1)



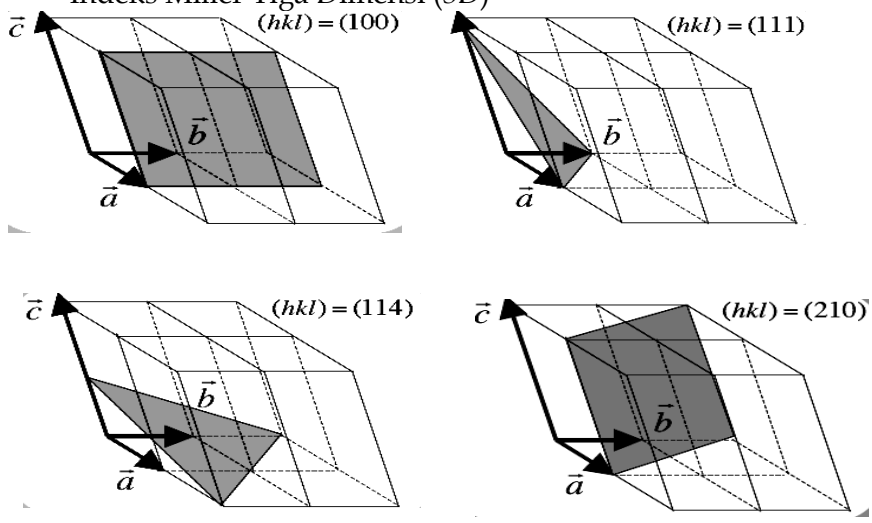
ndeks Miller (hk) = (1 0)



Indeks Miller (hk) = (2 1)

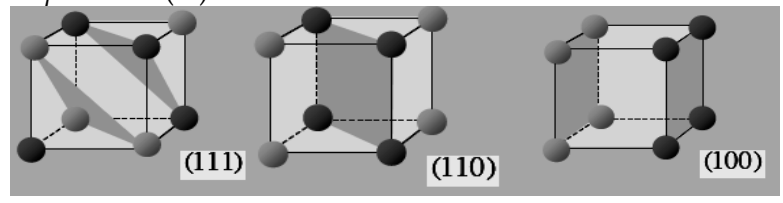


Indeks Miller Tiga Dimensi (3D)

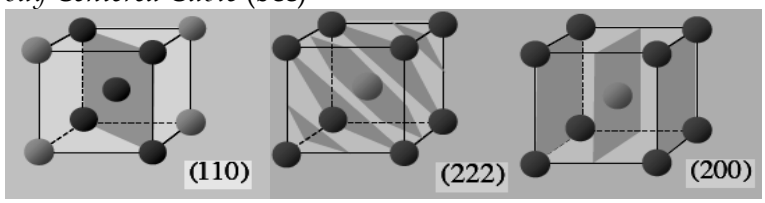


Indeks Miller Kisi Kubus

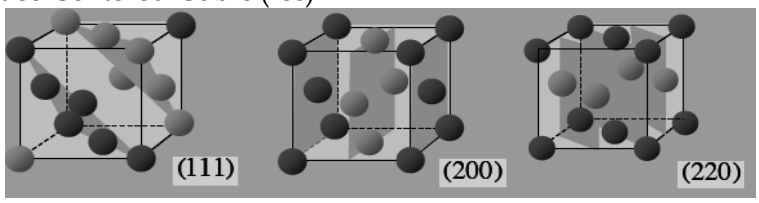
a. *Simple Cubic* (sc)



b. *Body Centered Cubic* (bcc)



c. Face Centered Cubic (fcc)



Tabel 3 Empatbelas (14) Kisi Ruang Bravais

Sistem Kristal	Kisi Bravais
Kubik	P, I, F
Tetragonal	P, I
Orthorombik	P, C, I, F
Monoklin	P, C
Triklin	P
Hexagonal	P
Trigonal/rhombohedral	P(R)[2]

Kisi ruang atau *space lattice* merupakan susunan titik ruang tiga dimensi dimana setiap titik memiliki ruang yang sama (ekuivalen). Titik dengan ruang yang sama itu dikenal dengan simpul kisi (*lattice point*). Simpul kisi dapat disusun hanya dalam 14 susunan yang berbeda yang disebut dengan Bravais. Pada Tabel 3 dapat dilihat 14 kisi ruang Bravais, dimana P = primitive, I = berpusat tubuh (*body centered*), F = berpusat wajah (*face centered*).

G. Soal-soal:

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan kristalografi!
2. Sebutkan sistem kristal yang anda ketahui!
3. Jelaskan perbedaan kristal dan amorf!
4. Apa yang Anda ketahui tentang sel, kisi dan parameter kisi!

5. Sebutkan ciri-ciri sistem kristal kubik dan sebutkan jenis-jenis sistem kristal kubik!
6. Jelaskan contoh mineral yang memiliki sistem kristal kubik, hexagonal dan tetragonal!
7. Jelaskan apa itu indeks miller dan berikan contoh!
8. Jelaskan perbedaan sel primitif dan sel nonprimitif!
9. Jelaskan 14 sistem kisi Bravais dari kristal!
10. Jelaskan contoh mineral yang memiliki sistem kristal trigonal/rombohedral?

BAB III
REAKSI PADAT-UAP

Tujuan Pembelajaran

Dalam bab ini akan dibahas reaksi padat dengan uap (*solid-vapor*), dasar-dasar fasa uap, adsorpsi dan absorpsi, jenis-jenis adsorpsi, dan dasar-dasar pembentukan film. Selain itu, juga dibahas interkalasi fasa uap, *physical vapor deposition* (PVD), dan *chemical vapor deposition* (CVD).

A. Dasar Fasa Uap

Interaksi yang terjadi antara padatan dan uap atau gas, dapat menghasilkan interklasi, deposisi uap kimia/*chemical vapor deposition* (CVD) dan deposisi uap fisika/*physical vapor deposition* (PVD). Interaksi yang terjadi sangat berguna untuk menghasilkan lapisan tipis pada substrat. Produksi lapisan tipis (*thin film*) sangat besar aplikasinya untuk pembuatan IC (*Integrated Circuit*), peralatan optik, sensor kimia, dan konduktor ionik.

Dasar-dasar fasa uap dimulai dengan hukum dasar gas yang diaplikasikan dalam teknik deposisi fasa uap. Teknik tersebut melibatkan gas pada tekanan rendah (< 1 atm). Oleh karena itu, sangat penting mengetahui kembali hukum gas ideal dan teori kinetika gas. Untuk tujuan deposisi, parameter kritis gas terdiri atas konsentrasi, kecepatan distribusi, flux dan jarak bebas rata-rata (*mean free path*). Adapun rumus untuk gas ideal seperti berikut ini.

$PV = nRT$

$[gas] = P/RT$

[gas] adalah molaritas gas (mol gas/liter)

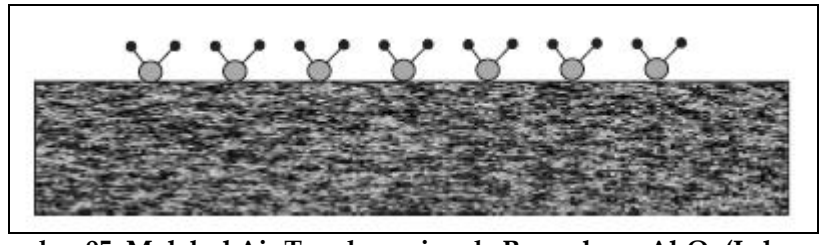
Berdasarkan rumus tersebut konsentrasi gas berbanding lurus dengan tekanan gas pada temperatur tertentu. Partikel gas pada temperatur dan tekanan tertentu, semuanya tidak memiliki kecepatan yang sama. Distribusi kecepatan Maxwell adalah:

$g(vx) = (m/2\pi kBT)^{1/2}\ e^{-mvx2/2kBT}$

Flux merupakan laju molekul fasa gas pada permukaan.

B. Absorpsi dan Adsorpsi Uap

Absorpsi dan adsorpsi memiliki arti yang berbeda. Absorpsi digunakan untuk menggambarkan suatu proses dimana sebuah komponen ditransfer dari satu fasa ke fasa lainnya. Contohnya, adalah gas hidrogen dapat diabsorpsi $LaNi_5$. Adsorpsi adalah istilah yang digunakan untuk menggambarkan naiknya atau turunnya konsentrasi pada *interface*. Pada proses adsorpsi hanya pada permukaan adsorben adsorbat terkonsentrasi, sedangkan pada proses absorpsi pada semua zat padat. Molekul air akan diadsorpsi pada permukaan aluminium oksida (Al_2O_3). Konsentrasi molekul air pada permukaan aluminium oksida akan lebih besar daripada fasa uap. Hal itu dapat ditunjukkan secara skema pada gambar berikut.



Gambar 95. Molekul Air Teradsorpsi pada Permukaan Al_2O_3 (Lalena, J)

Proses absorpsi dalam konteks *solid-vapor interface* berarti bahwa molekul gas (uap) mengalami penetrasi pada padatan dan mengisi kekosongan pada bagian padatan interior (dalam). Adsorpsi dalam konteks yang sama berarti molekul uap (*vapor*) tetap pada permukaan padatan, tetapi tidak berpindah ke bagian interior padatan. Dalam padatan yang memiliki luas permukaan yang besar misalnya pada aerogel, dimana luas permukaanya sekitae 3000 m^2/g. Proses adsorpsi dan absorpsi diawali dengan adsorpsi. Akan tetapi, pada beberapa kasus molekul *adsorbed* hanya waktunya sedikit sampai terjadinya migrasi ke interior padatan.

Proses deposisi selalu diawali dengan adanya proses adsorpsi. Molekul yang diadsorpsi pada permukaan padatan memiliki

beberapa alasan dan jumlah adsorpsi bergantung pada beberapa faktor. Di antara faktor itu dapat dikontrol oleh seorang ahli kimia sintesis. Alasan utamanya adalah sebuah molekul teradsorpsi pada permukaan padatan adalah sifat eksotermik pembentukan ikatan kimia antara substrat atom pada molekul fasa uap. Molekul adsorbat dapat berikatan dengan permukaan atom melalui ikatan kovalen atau gaya London (gaya van der Waals). Adsorpsi yang mengalami ikatan kovalen dengan permukaan atom disebut dengan adsorpsi kimia (*chemisorbed*), sedangkan yang melibatkan gaya London atau van der Waals disebut dengan adsorpsi fisika (*physisorbed*).

Tabel 4 Perbedaan antara Adsorpsi Fisika dan Adsorpsi Kimia
(Emriadi, 2006)

No	Adsorpsi Fisika	Adsorpsi Kimia
1	Gaya tarik yang terjadi gaya van der Waals (gaya London)	Gaya tarik mengikuti gaya ikatan kimia (Ikatan Kovalen)
2	Entalpi adsorpsi sekitar 20-40 kJ/mol	Entalpi adsorpsi sekitar 40-400 kJ/mol
3	Energi aktivitasnya rendah	Energi aktivitasnya relatif lebih tinggi
4	Selalu terjadi dengan cepat pada suhu rendah dan sebaliknya tidak	Dapat terjadi pada suhu yang sangat tinggi
5	Selalu reversibel sempurna	Seringkali *irreversibel*
6	Besarnya adsorpsi mendekati adanya hubungan pencairan gas	Tidak ada hubungan pencairan gas
7	Membentuk lapisan multi molekuler	Membentuk lapisan mono molekuler

Sifat alami adsorpsi dikarakterisasi dengan konstruksi menggunakan variasi isotherm. Isotherm merupakan hubungan matematika yang menyatakan sebuah permukaan dilapisi (*cover*) oleh molekul adsorbat sebagai fungsi tekanan gas.

Ada dua jenis isoterm utama, yaitu (1) isotherm Langmuir dan (2) Isoterm Brunaeur-Emmett-Teller (BET).

1. Isoterm Langmuir (Langmuir, tahun 1918)

   Isotherm Langmuir digunakan karena sangat sederhana dan dapat diaplikasikan yang dikemukan oleh Langmuir pada tahun 1918. Langmuir membuat empat asumsi, seperti berikut ini.

   a. Molekul adsorbat tidak berinteraksi dengan molekul lainnya.
   b. Energi yang dilepaskan ketika molekul berikatan pada permukaan tidak dipengaruhi oleh seberapa banyak permukaan yang dicover oleh molekul adsorbat.
   c. Adsorpsi terjadi pada suatu fraksi permukaan yang masih kosong atau terbuka.
   d. Hanya satu lapisan dari molekul adsorbat (monomolekuler) yang akan terbentuk.

   Sebuah gas, $X_{(g)}$ pada tekatan tertentu diasumsikan berada dalam kesetimbangan dengan molekul adsorbat, X (ads):

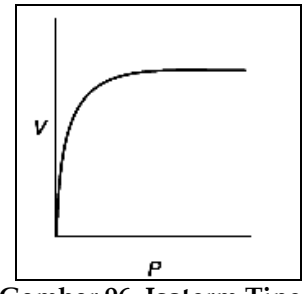
   X (g) + surface → X (ads) : surface : k_1

   X (ads) : surface → X (g) + surface : k_{-1}

   k_1 adalah konstanta laju untuk adsorpsi dan k_{-1} merupakan konstanta desorpsi, jumlah bagian yang tersedia untuk molekul adosrpsi: No, fraksi pada kesetimbangan disimbolkan dengan θ. Laju desorpsi adalah: Laju = $k_{-1}\ \theta\ N_o$. Laju adsorpsi adalah sebagai berikut

   Laju = $k_1P\ (1-\theta)\ N_o$

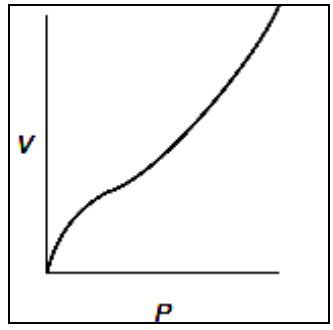
   Isotherm Langmuir digunakan untuk adsorpsi monolayer (lapisan tunggal sehingga disebut juga dengan isotherm I.



Gambar 96. Isoterm Tipe I

2. Isoterm Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Teori BET merupakan teori yang dikembangkan dari persamaan Langmuir yang digunakan untuk adsorpsi lapisan ganda (*multimolekular*) pada molekul padat tidak berpori. Isoterm BET merupakan contoh isotherm lapisan ganda (*multilayer*) sehingga disebut juga dengan isotherm II.



Gambar 97. Isoterm Tipe II

C. Dasar Pembentukan Film

Pertumbuhun film dengan penggunaan teknik apapun dapat dijelaskan dengan tahapan proses, yaitu (1) nukleasi dan (2) pertumbuhan kristal.

1. Nukleasi

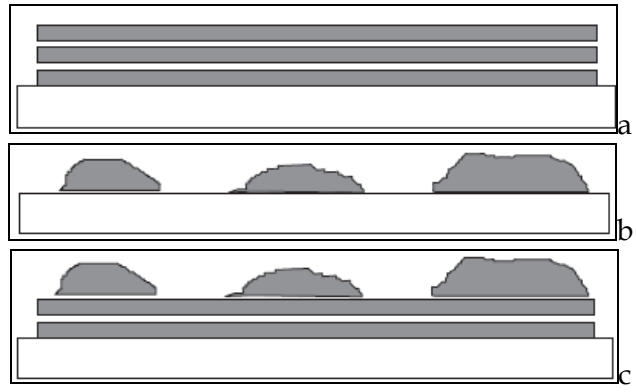
Nukleasi merupakan proses fasa uap molekul atau atom yang datang bersama-sama membentuk satuan kondensasi. Teori mengenai nukleasi dan pertumbuhan telah dikembangkan secara luas beberapa tahun yang lalu. Jika nukleus sangat kecil, energi yang terlibat lebih besar yang berasal dari energi permukaan. Nukleasi merupakan proses yang mendahului kristalisasi. Nukleasi merupakan hasil dari status metastabil yang terjadi setelah supersaturasi akibat dari pemisahan zat pelarut atau penurunan suhu larutan. Nukleasi dapat terjadi secara homogen ataupun heterogen. Proses nukleasi homogen dan heterogen dianggap sebagai mekanisme nukleasi primer. Dalam hal ini pusat kristal dari zat yang sedang mengalami kristalisasi tidak terdapat pada sistem yang bernukleasi. Laju nukleasi dipengaruhi oleh kesuperjenuhan.

Jika kesuperjenuhan tinggi, laju nukleasi tinggi. Keadaan superjenuh dipengaruhi oleh suhu yang turun.

2. Pertumbuhan Kristal

Ada tiga tipe pertumbuhan kristal, yaitu (1) tipe pertumbuhan *Frank-van der Merwe*, (2) tipe pertumbuhan *Volmer-Weber*, dan (3) model campuran 1 dan 3.

a. Tipe pertumbuhan *Frank-van der Merwe* dimana setiap lapisan secara lengkap sebelum lapisan berikutnya terbentuk.
b. Tipe pertumbuhan *Volmer-Weber* dimana pulau-pulau dari material yang telah terdeposisi beberapa lapisan.
c. Model campuran antara *1 dan 2* yang dikemukan oleh *Stranski-Krastanov*, pertama kali terbentuk lapisan secara komplin dan terdeposisi pulau-pulau pada lapisan lainnya. Teori nukleasi dan pertumbuhan lapisan sangat kompleks. Hal itu disebabkan interaksi yang terjadi antara bagian nukleasi dan atom-atom yang terserap sehingga menyebabkan kecacatan. Tipe pertumbuhan kristal itu dapat dilihat pada gambar berikut ini.

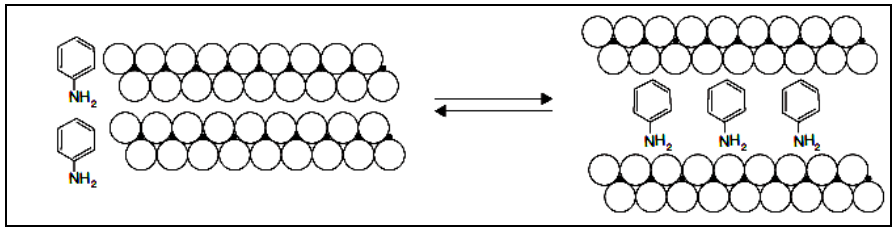


Gambar 98. Tiga Model Pertumbuhan Kristal (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber, dan (c) Stranski-Krastanov

D. Interkalasi Fasa Uap

Reaksi padat-gas (adsorpsi) dan interkalasi juga merupakan reaksi zat padat. Interkalasi terjadi karena molekul yang teradsorpsi berpindah ke badan padatan. Interkalasi dalam kimia fasa padat dilihat sebagai reaksi antara fasa gerak, cair atau uap dan fasa

padat. Interkalasi berarti bahwa fasa gerak mendatangi padatan dalam fasa uap, walaupun fasa stabil dari fasa gerak bisa cair atau padatan pada suhu kamar dan tekanan ambient. Interkalasi sebagai akibat interaksi kimia yang terjadi antara tuan rumah, padat dan tamu serta molekul yang berpindah. Interaksi tersebut dapat dalam bentuk redoks, asam basa, atau pertukaran ion. Interkalasi juga digunakan untuk menggambarkan reaksi insersi reversible. Senyawa interkalasi jarang dalam bentuk kristalin.



Gambar 99. Interkalasi Anilin dalam Lapisan Padat

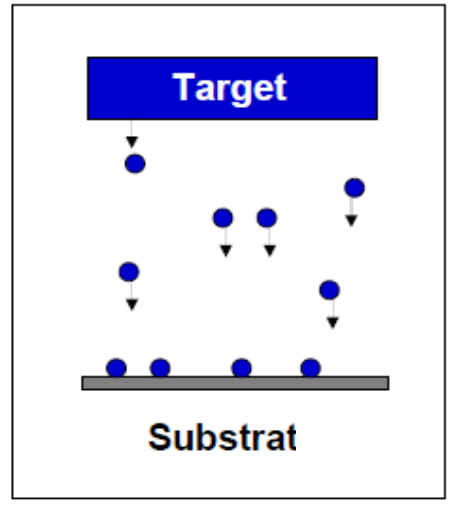
Deinterkalasi telah digunakan untuk melihat sifat-sifat oksida pada suhu tinggi. Hal itu dapat dilihat pada material superkonduktor, seperti $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ dimana x = 0,7. Senyawa stoikiometri $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ adalah semikonduktor dan $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ merupakan superkonduktor. Senyawa $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ dapat dikonversi menjadi $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ dengan pemanasan pada suhu beberapa ratus derajat menghasilkan deinterkalasi oksigen. Reaksi interkalasi biasanya terjadi pada suhu rendah. Akan tetapi, juga dapat terjadi pada suhu tinggi. Reaksi interkelasi merupakan reaksi reversible, misalnya interkalasi cesium dalam karbon *nanotube* dinding tunggal. Cesium meleleh pada suhu 28°C dan di atas temperatur ini memiliki tekanan uap yang cukup untuk menghasilkan interkalasi atom. Pembuatan grafit yang terinterkalasi dengan atom-atom logam alkali pada suhu 200°C.

E. Physical Vapor Deposition (PVD)

Proses deposisi material secara langsung menggunakan fasa uap (*physical vapor deposition*) terdiri atas beberapa metode di antaranya: evaporasi, *sputtering*, dan *ion plating*. Pada dasarnya pemilihan material lapisan dapat berupa logam, *alloy*,

semikonduktor, oksida logam, karbida, nitrida, cermet, sulfida, selenida, telurida dan lain-lain.

Teknik PVD adalah suatu metode pelapisan teknologi modern. Teknik ini dilakukan dengan cara menguapkan bahan pelapis secara fisik atau mekanik dan mengembunkan pada material yang akan dilapisi (substrat) pada suhu tertentu dalam kondisi vakum. Pelapisan tersebut dapat menempel dengan kuat serta mampu tersubstitusi dengan atom pada permukaan substrat.



Gambar 100. Metode PVD (*Winni Yu*)

1. Evaporasi

Untuk proses evaporasi, zat yang akan diuapkan dipanaskan dalam wadah (*ceramic crucible*), boat Tantalum (Ta) dan kawat spiral Wolfram dengan cara memberikan energi (arus listrik, berkas elektron, *laser arc discharger*) pada temperatur yang tepat atau cocok. Panas yang dibebaskan atom atau molekul meninggalkan permukaan material yang diuapkan dan membentuk sebuah lapisan (*coating*) pada substrat atau dinding lingkungan. Proses evaporasi tersebut dilakukan dengan menghubungkan dengan tekanan high vakum (HV, p <10^{-5} mbar = 10^{-3} Pa).

2. Sumber Evaporasi

Sumber-sumber evaporasi dapat dikelompokkan dengan metode penyuplai energi. Reaksi kimia antara wadah (*crucible*) dan material evaporasi sangat mungkin untuk menghasilkan impuritas atau pengotor dalam film atau merusak sumber evaporasi. Ada enam sumber evaporasi, yaitu (1) *direct resistive heating*, (2) *indirect resistive heating*, (3) *electron evaporator*, (4) *Arc discharge*, dan (5) *laser evaporation atau laser ablation*

a. Direct Resistive Heating

Beberapa unsur konduksi listrik yang menghasilkan tekanan uap > 10^{-2} mbar (1 Pa) di bawah titik lelehnya dapat dievaporasi dengan proses evaporasi atau penguapan. Material evaporasi dapat berbentuk kawat atau batangan dan secara langsung dipanaskan dengan arus listrik tinggi. Metode tersebut jarang digunakan karena material sumbernya terbatas (misalnya C, Cr, Fe, Mo, Ni, Pd, Rh, Ti, Al)

b. Indirect Resistive Heating

Prinsip dari metode *indirect resistive heating* adalah meletakkan material evaporasi dalam *container* (dikenal juga dengan boat), kawat spiral, wadah yang terbuat dari Wolfram (W), molibdenum (Mo), tantalum (Ta), karbon, platina (Pt), BN, TiB_2 yang dipanaskan dengan arus listrik yang tinggi.

c. Electron Evaporator

Dalam kasus ini material yang terevaporasi dipanaskan pada induksi fekuensi tinggi atau rendah. Bagian dari densitas power tinggi yang digunakan juga tidak adanya reaksi yang terjadi antara material evaporasi dan wadah dalam peralatan. Hal itu disebabkan material evaporasi disimpan dalam wadah Cu yang didinginkan dengan air. Oleh karena itu, material yang kereaktifannya tinggi, seperti Ta, Ti, Z dan logam refraktori (W, Mo, Pt, Rh) dapat dievaporasi.

d. *Arc Discharge*

Arc discharge menggunakan (Arc katoda Hollow, Arc voltase rendah, Arc thermionic) secara ekstrim penting untuk proses ion plating.

e. *Laser Evaporation* atau *Laser Ablation*

Interaksi kontinu dari radiasi laser dengan materi dapat menghasilkan evaporasi termal. *Pulsed Laser Beam* dapat membebaskan partikel dari padatan dengan mekanisme eksplosif.

Metode PVD dapat dilakukan dengan berbagai cara. Akan tetapi pada dasarnya dapat digunakan teknik penguapan atau penyemburan. Pada proses penguapan dilakukan dengan cara memanaskan material sumber dengan menggunakan berkas energi tinggi berupa elektron, ion, laser, tahanan, induksi dan sebagainya dalam ruang vakum.

Teknik PVD merupakan deposisi uap dengan menggunakan reaksi fisika. Metode PVD tersebut terdiri atas (1) *sputtering* (DC atau FR), dan (2) *pulsed laser deposition*.

f. *Sputtering* (DC atau RF)

Prinsip metode ini adalah melepaskan atom-atom dari permukaan target yang ditembak (bombardir) oleh partikel yang berenergi tinggi. Atom-atom dari permukaan target terlepas akibat ion yang dipercepat menumbuk permukaan target dengan transfer momentum. Pada jenis *sputtering* model planar digunakan dua alektroda, yaitu anoda dan katoda dengan posisi berhadapan dalam wadah (chamber) vakum. Katoda dihubungkan dengan sumber *radio frequency* (RF) atau *direct current* (DC) dengan tegangan bernilai negatif. Antara katoda dan anoda menghasilkan medan elektromagnetik yang berfungsi menginduksi gas-gas membentuk plasma. Kelemahan teknik tersebut adalah memerlukan peralatan yang mahal dan aplikasinya untuk partikel yang besar sangat terbatas.

g. *Pulsed Laser Deposition* (PLD)

Teknik PLD adalah metode penumbuhan lapisan tipis (*thin film*) menggunakan laser sebagai sumber energinya. Target metode itu berbentuk *bulk* (bongkahan). Kelemahan menggunakan metode

ini adalah menghasilkan lapisan tipis yang kasar atau tidak homogen karena munculnya partikel material (partikulat) dengan ukuran yang beragam pada permukaan lapisan tipis. Partikulat yang muncul pada permukaan film disebabkan oleh beberapa hal di antaranya kecepatan target yang rendah, permukaan target yang tidak rata, kecepatan energi laser yang terlalu tinggi, dan tekanan parsial yang sangat tinggi.

Faktor-faktor yang harus dioptimalkan dalam deposisi tersebut, yaitu (1) preparasi target, (2) preparasi substrat, (3) temperatur substrat, (4) laju aliran gas, (5) tekanan *chamber*, dan (6) energi laser.

3. Kelemahan dan Aplikasi Utama Metode PVD

Ada empat kelemahan metoda PVD, yaitu (1) laju deposisinya relatif rendah, (2) ketebalan film relatif kurang bagus, (3) prosesnya menggunakan teknologi tinggi (vakum), dan (4) proses coatingnya sangat sulit.

Metode PVD dapat diaplikasikan (1) dalam pembuatan lapisan tipis (*thin film*), seperti dalam bidang optikal, bidang optoelektronik, bidang peralatan magnetik, dan peralatan microelectronic, (2) dalam bidang tribology, (3) untuk proteksi korosi, (4) *thermal insulation*, dan (5) lapisan dekorasi

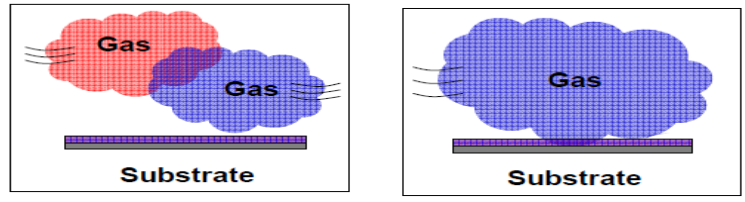
Metode PVD dapat digunakan untuk pembuatan material dimana substratnya dapat dilapisi dengan logam, *alloy*, keramik, kaca, polimer dan lain-lain. Metode PVD banyak digunakan dalam pembuatan material dekoratif dengan menggunakan plastik dan logam. Metode deposisi dengan teknik PVD dapat menghasilkan lapisan antirefleksi dari penggunaan magnesium florida (MgF_2) pada lensa optik. Proses PVD juga sangat banyak diaplikasikan dalam industri elektronik, dimana mampu membentuk jaringan yang dapat mengantarkan arus listrik (*electricity conductor*) dalam rangkaian yang kompleks.

F. *Chemical Vapor Deposition* (CVD)

CVD adalah suatu proses dimana sebuah material padat dideposisi dari fasa uap dengan reaksi kimia yang terjadi pada atau dalam permukaan substrat. Material padat didapatkan sebagai hasil

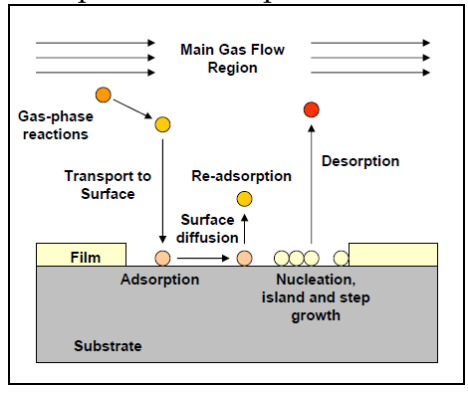
sebuah lapisan (*coating*), sebuah bubuk atau sebagai kristal tunggal. Dengan memvariasikan kondisi eksperimen berupa substrat material, temperatur substrat, komposisi campuran gas yang bereaksi, dan tekanan total gas alir.

CVD sangat banyak diaplikasikan dalam teknologi pembuatan material. Mayoritas aplikasi ini yakni melibatkan koting atau pelapisan padatan pada permukaan. Aplikasi lain dari CVD adalah untuk menghasilkan material bongkahan (*bulk material*) dengan kemurnian tinggi dan *powder* atau bubuk.

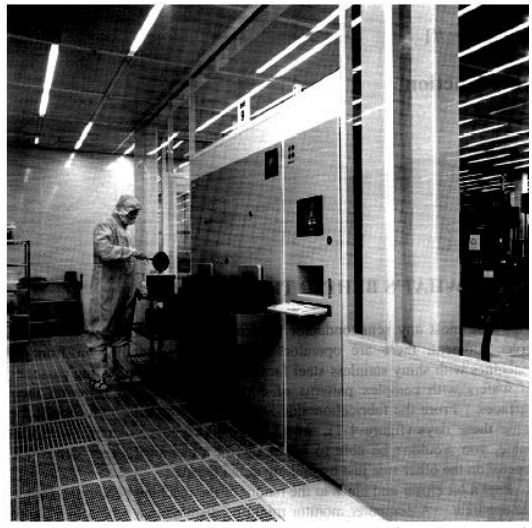


Gambar 101. Proses CVD (*Winnie Yu*)

Karakteristik teknik CVD adalah menghasilkan material lapisan yang memiliki ketebalan dan sifat yang seragam (homogen) dengan sebuah porositas yang kecil pada substrat dengan bentuk yang komplit. Teknik CVD digunakan untuk pembuatan lapisan tipis (*thin film*), yang digunakan untuk industri mikroelektronik sebagai dielektrik, konduktor, lapisan passivasi, penghalang oksidasi, dan lapisan epitaksi. Produksi serat optik tahan terhadap korosi, dan tahan panas. Aplikasi lain dari teknik CVD adalah pembuatan material temperatur tinggi, seperti tungsten, keramik, pembuatan sel surya, pembuatan komposit serat temperatur tinggi, serta pembuatan superkonduktor.



Gambar 102. Proses Dasar CVD (Winnie Yu)



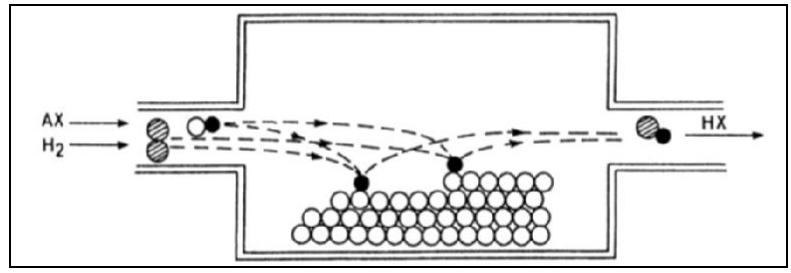
Gambar 103. Foto Reaktor CVD (*Winnie Yu*)

CVD merupakan suatu proses dimana pendeposisian dengan pengaliran uap pada substrat yang akan dilapisi. CVD adalah proses kimia untuk memberi lapisan pada permukaan wafer (substrat) yang digunakan dalam pembuatan sistem mikro. Dalam proses tersebut, komponen gas bereaksi di permukaan wafer dan membentuk lapisan tipis. Energi yang digunakan untuk pemecahan dan eksitasi molekul antara lain (1) panas: Thermal CVD, (2) plasma: Plasma Enhanced CVD (PECVD), (3) radiasi: Radiation Enhanced CVD, dan (4) *metal organic vapor deposition* (MOCVD)

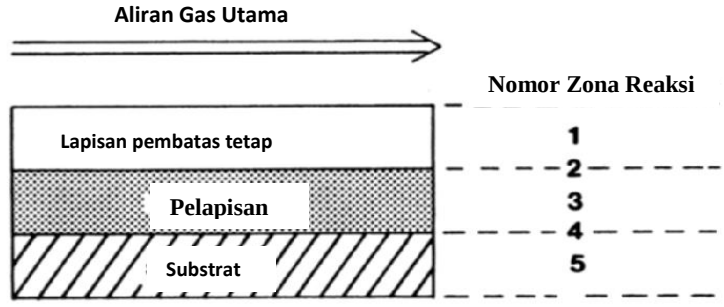
Dalam metode CVD reaktan gas diletakkan dalam reaktor dapat dilihat pada Gambar 103. Pada atau di atas permukaan substrat dipanaskan, reaksi kimia terjadi:

Reaktan gas → material padat + produk gas

Karena aliran gas yang diberi temperatur digunakan dalam teknik CVD, ada lima zona reaksi yang terjadi selama proses CVD dapat dilihat pada Gambar 105. Temperatur relatif tinggi diperlukan selama proses CVD.



Gambar 104. Prinsip CVD (*Jan Otto*)



Gambar 105. Zona reaksi penting dalam CVD (*Jan Otto*)

Klasifikasi Reaksi CVD

Proses CVD sering kali digambarkan dengan skema reaksi kimia yang komplit. Reaksi yang terjadi pada metode CVD adalah seperti ini.

1. Reaksi dekomposisi termal

Reaksi tersebut dikenal juga dengan reaksi pirolitik, dalam kasus ini senyawa gas AX secara termal terdisosiasi ke dalam A (material padatan) dan X (produk reaksi dalam gas).

$AX(g) \rightarrow A\ (s) + X\ (g)$

Penggunaan reaksi dekomposisi termal secara normalnya menghasilkan coating yang murni. Contoh reaksi dekomposisi sebagai berikut ini.

$SiH_4(g) \rightarrow Si\ (s) + 2H_2(g)$

$B_2H_6\ (g) \rightarrow 2\ B\ (s) + 3H_2(g)$

$Ni(CO)_4\ (g) \rightarrow Ni\ (s) + 4CO\ (g)$

$Si(CH_3)Cl_3\ (g) \rightarrow SiC\ (s) + 3HCl\ (g)$

Proses seperti *carburizing* dan *nitriding* juga dapat dikategorikan dalam kelompok reaksi itu. Dalam *carburizing*, spesies uap yang dibawa adalah karbon seperti metana direaksikan pada permukaan yang dipanaskan. Selanjutnya metana akan terdekomposisi.

CH_4 (g) → C (s) + $2H_2$(g)

2. Reaksi Reduksi

Pada reaksi reduksi, hidrogen yang sering kali digunakan berperan sebagai agen pereduksi.

2AX (g) + H_2 (g) → 2 A (s) + 2 HX (g)
WF_6 (g) + 3 H_2(g) → W (s) + 6 HF (g)
2 BCl_3 (g) + 3 H_2 (g) → 2 B (s) 6 HCl (g)
$SiCl_4$ (g) + 2 H_2 (g) → Si (s) + 4 HCl (g)

Reaksi pertukaran
AX (g) + E (g) → AE (s) + X (g)
Contoh reaksi pertukaran seperti berikut ini.
Zn (g) + H_2S (g) → ZnS (s) + H_2 (g)
$SiCl_4$ (g) + CH_4 (g) → SiC (s) + 4 HCl (g)
$SiCl_4$ (g) + O_2 (g) → SnO_2 (g) + 2 Cl_2 (g)

3. Reaksi Disproporsionasi

Reaksi disproporsionasi jarang digunakan dalam metode CVD. Reaksi disproporsionasi merupakan reaksi yang bilangan oksidasinya mengalami peningkatan dan penurunan. CVD A dari AX:

2 AX (g) → A (s) + AX_2 (g)
3 AX (g) → 2 A (s) + AX_3 (g)
4 AX (g) → 3 A (s) + AX_4 (g)

Contoh reaksi disproporsionasi seperti berikut ini.
2 GeI_2 (g) → Ge (s) + GeI_4 (g)
2 $TiCl_2$ (g) → Ti (s) + $TiCl_4$ (g)
2 SiI_2 (g) → Si (s) + SiI_4 (g)

4. Reaksi *Couple*

Reaksi ini sering digunakan dalam metode CVD. Contohnya, CVD Al_2O_3 dari $AlCl_3$, CO_2, dan H_2 dapat dituliskan sebagai berikut ini.

$2\ AlCl_3\ (g) + 3\ CO_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow Al_2O_3\ (s) + 3\ CO\ (g) + 6\ HCl\ (g)$

Dimana reaksi selanjutnya adalah terbentuk air

$CO_2(g) + H_2\ (g) \rightarrow CO\ (g) + H_2O\ (g)$

dilanjutkan dengan hidrolisis

$AlCl_3\ (g) + 3\ H_2O\ (g) \rightarrow Al_2O_3\ (s) + 6\ HCl\ (g)$

Contoh material yang disintesis dengan metode CVD adalah karbon *nanotube* (CNT). Caranya adalah dengan mengalirkan sumber karbon dalam fasa gas melalui suatu sumber energi seperti sebuah plasma atau koil pemanas untuk mentransfer energi ke molekul karbon. Secara umum gas yang digunakan adalah gas metana, CO, dan asetilen. Selain itu, fulleren juga dapat digunakan sebagai sumber karbon. Sumber energi digunakan untuk meng cracking molekul karbon menjadi atom karbon reaktif. Karbon terdifusi ke substrat yang telah panas dan tertempel dengan sebuah katalis. Katalis yang digunakan biasanya adalah logam transisi deret pertama seperti Ni, Cu, Fe atau Co, beberapa ahli menggunakan gabungan Fe/Mo atau Co/Mo.

Sintesis CNT melalui CVD umumnya terbagi menjadi dua tahap, yaitu preparasi katalis dan sintesis CNT sesungguhnya. Katalis dibuat dengan cara memercikkan logam transisi ke dalam substrat. Selanjutnya dengan proses penggoresan senyawa kimia atau proses *thermal anealling* menyebabkan pembentukan inti partikel katalis. Temperatur sintesis CNT dengan proses CVD adalah 650–900 ^oC dengan hasil sekitar 30%.

Jenis- jenis reaktor CVD

Ada tiga jenis reaktir CVD, yaitu (1) *low pressure* CVD, (2) *plasma-enhanced* CVD, dan (3) *high density plasma* CVD.

a. *Low Pressure* CVD
   Low pressure CVD dilakukan pada temperatur 300 – 900 ^{o}C, operasi pada permukaan terbatas dan temperaturnya rendah.
b. *Plasma-Enhanced* CVD
   Plasma-enhanced CVD menggunakan sumber plasma, temperatur deposisinya lebih rendah yaitu 200 – 350 ^{o}C, sangat bagus digunakan untuk aplikasi pembentukan film *multilayer* yang sensitif terhadap temperatur.
c. *High Density Plasma* CVD
   High density plasma CVD menggunakan plasma dengan densitas tinggi, temperatur deposisinya lebih rendah yakni sekitar 20 – 150 ^{o}C, dibutuhkan tekanan yang lebih rendah sekitar 1 – 10 mTorr, kualitas film yang dihasilkan sangat bagus tanpa ada cacat atau gangguan.

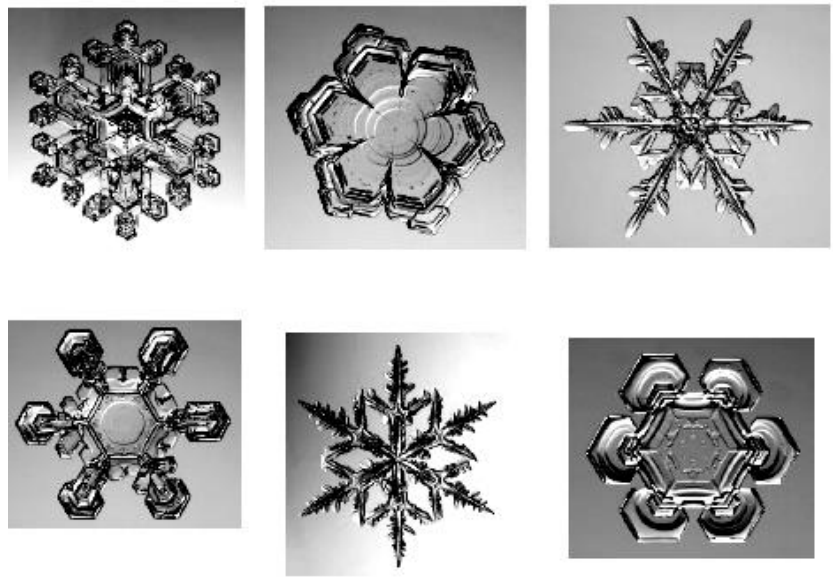
Tabel 5. Keunggulan dan Kelemahan Reaktor CVD

Proses	Keunggulan	Kelemahan
Atmosphere Pressure CVD (APCVD)	Reaktornya sederhana Deposisinya cepat Temperatur rendah	Kontaminasi partikel Langkah coveragenya jelek
Low Pressure CVD (LPCVD)	Kemurniannya sangat bagus Kehomogenannya merata Langkah konformal coverage Kapasitas wafernya besar	Temperaturnya tinggi Laju deposisinya rendah Reaktornya kompleks
Plasma Enhanced CVD (PECVD)	Temperatur rendah Deposisinya cepat Langkah coveragenya bagus	Kontaminasi kimia dan partikulat Reaktornya kompleks

Low Pressure Chemical Vapor Deposition dalam teknologi
LVCVD dapat digunakan untuk material yang bervariasi di antaranya:
1. Polysilicone untuk *gate contact*

2. Oksida tebal yang digunakan untuk isolasi antara logam dalam hubungan dalam (*interconnect*)
3. Doping oksida yang digunakan untuk planarisasi global
4. Nitrida dan dielektrik lainnya untuk isolasi atau kapasitor (K lebih tinggi untuk kapasitansi yang lebih besar)
5. Logam untuk benih lapisan untuk vias dan garis *interconnect*

Susunan Kristalin



Gambar 106. Molekul Air (H_2O) Membentuk *Snowflakes*
(wikipedia)

G. *Molecular Organic* CVD (MOCVD)

Banyak material yang diharapkan untuk terdeposisi dengan tekanan uap yang rendah dan sangat sulit untuk bergerak melalui gas. Salah satu solusinya adalah secara kimia menyerang logam (Ga, Al, Cu, dan lain sebagainya) menjadi sebuah senyawa organik yang memiliki tekanan uap yang tinggi. Senyawa organik seringkali memiliki tekanan uap yang tinggi, misalnya alkohol memiliki bau yang kuat (*strong odor*). Ikatan organik-logam sangat lemah dan dapat dirusak melalui pemanasan pada wafer. Dengan adanya produk samping organik, diperlukan kehati-hatian.

Gambar 107. Commercial Thomas Swan(R) MOCVD

H. Keunggulan dan Kelemahan Metode CVD

Metode CVD memiliki empat keunggulan, yaitu (1) laju pertumbuhannya tinggi, (2) distribusinya seragam (homogen), (3) reproduksibilitasnya bagus, dan (4) material yang telah terdeposisi sulit untuk menguap.Selain keunggulan tersebut, metode CVD juga mempunyai kelemahan. Kelemahan metode CVD, yaitu (1) membutuhkan peralatan yang kompleks dan kondisi vakum, (2) menggunakan gas hidrogen, (3) material dasar kebanyakan bersifat racun (hidrida dan karbonil terutama arsen), (4) mudah bereaksi dengan udara terbuka, (5) biayanya mahal untuk senyawa dengan kemurnian yang tinggi.

Perbandingan metode PVD dengan metode CVD adalah sebagai berikut ini.

1. CVD adalah metode yang lebih konformal dan dapat digunakan untuk proses batch.
2. Resiko CVD lebih tinggi dan menggunakan gas yang harganya tinggi.
3. CVD adalah metode deposisi yang digunakan untuk material dielektrik dan dapat digunakan untuk logam.
4. Proses CVD sangat sulit dengan cara mengkombinasikan atau menggabungkan reaksi kimia dan kinetika gas.

Bahaya-bahaya CVD adalah sebagai berikut:

1. Banyak gas yang digunakan dalam metode CVD beracun (berbahaya bagi manusia)
2. Korosif (menyebabkan korosi pada *stainless steel* dan logam lainnya)
3. *Flammable* (mudah terbakar)
4. Eksplosif
5. *Phyroporic* (secara spontan terbakar di udara)

I. Soal-soal:

1. Jelaskan interaksi yang terjadi antara padatan dan gas atau uap!
2. Apa yang dimaksud dengan *physical vapor deposition* (PVD)!
3. Apa yang dimaksud dengan *chemical vapor deposition* (CVD)!
4. Jelaskan bagaimana terjadinya interkalasi uap!
5. Jelaskan dasar-dasar pembentukan film!
6. Jelaskan aplikasi CVD dan PVD!
7. Jelaskan keunggulan dan kelemahan reaktor CVD dan PVD!
8. Jelaskan apa yang anda ketahui tentang reaktor CVD dan PVD!
9. Jelaskan apa itu molecular organic CVD atau MOCVD!
10. Jelaskan jenis-jenis reaktor CVD!

BAB IV
REAKSI PADAT-CAIR

Tujuan Pembelajaran

Pada bab ini dibahas interaksi yang terjadi antara padat dan cair. Pada subbab pertama akan dipelajari interface padat-cair. Selanjutnya akan dibahas kristalisasi, presipitasi, dan solidifikasi. Interaksi yang terjadi antara padat dan cair dibahas dengan berbagai metode yaitu metode sol-gel, berbagai metode pelapisan, metode solvothermal, metode hidrothermal, metode sonokimia, metode mikroemulsi, metode sintesis elektrokimia, dan lain sebagainya.

Metode pembuatan material anorganik dapat dikelompokkan menjadi tiga tipe dasar. Pengelompokan itu didasarkan pada sistem yang dilibatkan dengan adanya perbedaan *interface solid-liquid*; fasa padat dan cair, memiliki sifat kimia yang sama yang dikenal dengan dua proses yakni solidifikasi dan proses vitrifikasi. Fasa padat dan cair tidak memiliki sifat kimia yang sama yang dikenal juga dengan kristalisasi dan presipitasi. Pada kasus khusus, fasa cair merupakan cairan ionik murni atau *molten salt* (lelehan garam). Cairan ionik dapat berperan sebagai pelarut sebagaimana agen *template* dan komponen cairan bisa tidak bergabung ke dalam produk akhir padatan.

Kristalisasi yang berasal dari keadaan lelehan (*molten state*) adalah analog dengan sebuah fasa pelarut. Contohnya, pada proses pendinginan menghasilkan kristal yang lebih besar, dimana pendinginan yang lebih cepat pada dasarnya menghasilkan kristal yang lebih kecil. Persamaan penting lainnya adalah dalam hal impuritas (pengotor). Atom pengotor biasanya tidak masuk ke dalam kisi kristal dari zat terlarut (*solute*) yang mengalami kristalisasi dari pelarut atau lelehan.

A. *Interface* Padat-Cair

Gaya kohesi partikel dalam cairan memiliki kekuatan yang sedang jika dibandingkan dengan padatan atau gas. Gerakan

partikel zat cair lebih bebas sehingga energi kinetik dan energi dalam lebih besar daripada zat padat, tetapi lebih kecil daripada gas. Reaski interface padat-cair berlangsung lebih cepat jika dibandingkan dengan padatan.

Ada dua perbedaan utama pada struktur sebuah padatan dan sebuah cairan. Kunci struktur pertama, cairan memiliki order atau susunan yang pendek, misalnya sebuah jaringan cairan dapat digambarkan sebagai tipe-tipe yang polihedral berupa lobang (*hole*) dengan konstituen atom atau molekul. Struktur polihedral, misalnya tetrahedral, oktahedral, trigonal prisma, dan antiprisma Archimedean. Kunci struktur kedua adalah perbedaan sifat cairan dari padatan dengan tanpa adanya susunan yang rentangan yang panjang atau simetrinya translasi. Pada proses konvensional solidifikasi dan kristalisasi, misalnya pada pembuatan bukan kaca (*non-glass*) zat terlarut molekul atau atom pada fasa cair disusun kembali ke dalam bentuk yang mudah menguap dan energi yang lebih rendah, fasa kristalnya dengan susunan yang panjang (*long-range order*). Sistem reaksi interface padat cair disebut juga dengan sistem reaksi heterogen. Sistem itersebut melibatkan lebih dari satu fasa.

B. Kristalisasi, Presipitasi dan Solidifikasi

Selain memiliki persamaan, antara solidifikasi dan kristalisasi, juga memiliki perbedaan struktur yang penting antara interface padat-lelehan (*solid-melt*) yang dikenal juga dengan solidifikasi depan. Interface antara padat-pelarut (*solid-solvent*) yang menyebabkan perbedaan konsentrasi, kekentalan (viskositas), temperatur dari fasa cairan.

1. Kristalisasi

Kristalisasi adalah suatu proses pembuatan bahan padat dengan cara mengendapkan larutan, melt (campuran leleh), atau gas (tetapi sangat jarang). Kristalisasi merupakan teknik pemisahan bahan padat dengan cair. Pada proses tersebut terjadi perpindahan massa zat terlarut dari cairan ke fasa kristal padat. Karakter kristalisasi ditentukan oleh termodinamika dan faktor kinetik, yang bisa membuat proses itu sangat bervariasi dan sulit dikontrol.

Contoh proses kristalisasi tersebut adalah pembuatan gula pasir, kristal pupuk, lemak, protein, pati, garam, dan sebagainya.

2. Presipitasi

Salah satu metode sintesis pada fasa larutan yang paling sederhana dan paling tua adalah reaksi presipitasi. Presipitasi hampir sama dengan kristalisasi. Akan tetapi, gaya yang dihasilkan adalah kelarutan dalam pembentukan reaksi kimia. Pada kasus lainnya, padatan yang dihasilkan stabil dan tidak dapat larut dalam pelarut fasa cair jika energi solvasi (interaksi *solute-solvent*) lebih rendah kekuatannya daripada energi kohesi atau energi ikat partikel padatan. Ada tiga jenis reaksi kimia fasa larutan, yakni reaksi metathesis (*double exchange*), reaksi redoks, dan reaksi asam-basa. Jika produk yang dihasilkan tidak larut, disebut dengan reaksi presipitasi (pengendapan). Dalam reaksi metathesis, bagian dari dua reaktan berganti tempat:

$$AB + CD \rightarrow AD + CB$$

Pada reaksi reduksi-oksidasi, elektron ditransfer dari satu spesies ke spesies lainnya dengan terjadinya perubahan pada tingkat oksidasi. Sebagaimana pada proses reaksi metathesis, konsentrasi produk meningkat sampai terjadi nukleasi dan kristalisasi dapat terjadi. Laju reaksi, nukleasi, dan pertumbuhan dapat dikontrol melalui temperatur dan konsentrasi. Bekerja dengan kelarutan yang berbeda merupakan metode paling sederhana untuk mensintesis material. Contohnya dalam pembuatan semikonduktor CdS dapat disintesis dengan reaksi sebagai berikut ini.

$$Cd(NO_3)_2\ (aq) + Na_2S\ (aq) \rightarrow CdS\ (s) + 2NaNO_3\ (aq)$$

Reversibilitas sebuah reaksi pengendapan bergantung pada solubilitas produk. Pada kasus tersebut nilai Ksp CdS adalah 3,6 x 10^{-29} sehingga keseimbangan bergeser ke kanan. Oleh karena itu reaksi setimbang diabaikan.

Reaksi oksidasi-reduksi merupakan reaksi yang digunakan dalam sintesis pada *interface* padat-cair. Logam alkali, seperti litium

dan natrium sering digunakan sebagai zat pereduksi karena memiliki potensial reduksi yang tinggi.

$Co(C_2H_3O_2)_{2(toluen)} + 2\ Na(s) \rightarrow Co(s) + 2Na(C_2H_3O_2)_{2\ (toluen)}$

Untuk reduksi menggunakan zat cairan (aq) yaitu dengan menggunakan natrium borohidrida ($NaBH_4$).

$CoCl_2(aq) + 2NaBH_4(aq) \rightarrow Co(s) + 2NaCl\ (aq) + 2BH_3\ (aq) + H_2(g)$

Reaksi *aqueous* (berair) sangat penting untuk melanjutkan reaksi samping. Dalam reduksi borohidrida ada reaksi samping dengan air.

$BH_4^-(aq) + 2H_2O \rightarrow BO_2^-\ (aq) + 4H_2(g)$ dengan bantuan katalis

Reaksi selanjutnya adalah:

$2CoCl_2 + 4NaBH_4 + 9H_2O \rightarrow Co_2B + 4NaCl + 12{,}5H_2 + 3B(OH)_3$

3. Solidifikasi Konvensional

Proses solidifikasi terjadi pada *interface solid-melt* (padat-lelehan). Prinsip proses solidifikasi sama dengan kemampuan untuk meleleh secara sama (*congruently*) dari logam dan nonlogam. Dengan kata lain, solidifikasi merupakan suatu zat yang meleleh secara seragam dan membentuk suatu cairan dengan komposisi yang sama sebagaimana padatan. Kebanyakan keramik meleleh secara tidak sama (*incongruently*) yang berarti keramik terdekomposisi menjadi zat lain. Akan tetapi, keramik sangat jarang dibuat dengan menggunakan metode solidifikasi karena titik lelehnya tinggi. *Incongruent* (*peritectic*) adalah suatu reaksi reversibel isotermal antara sebuah fasa cair dan fasa padat menghasilkan fasa padat baru.

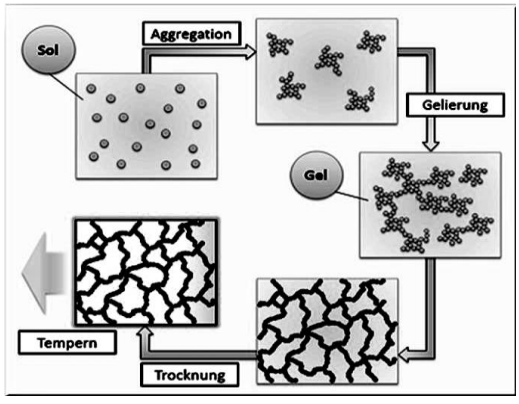
Pada proses solidifikasi material lelehan dimasukkan ke dalam cetakan (*mold*) untuk mengalami solidifikasi. Istilah *casting* merupakan metode yang paling umum dan lebih murah dalam fabrikasi sepotong logam dengan bentuk dan ukuran yang baik. Proses solidifikasi merupakan proses perubahan fasa cairan menjadi fasa padat. Metode solidifikasi diawali dengan transisi dari suatu keadaan cair ke dalam dua cairan (*liquid-liquid demixing*). Selama proses *demixing*, salah satu fasa cairan (yaitu fasa dengan

konsentrasi polimer paling tinggi) berubah menjadi padatan (*solid matrix*).

Proses *casting* konvensional di industri biasanya secara langsung melibatkan solidifikasi heterogen. Proses solidifikasi heterogen terjadi dengan tiga tahap, yakni: pembentukan nukleus, pertumbuhan kristal, dan pembentukan batas butiran. Nukleasi heterogen dapat juga terjadi pada permukaan lelehan pada partikel oksida fasa padat. Tipe oksidanya memiliki titik leleh yang lebih tinggi daripada titik leleh oksida logam induk. Pada saat proses solidifikasi berlangsung, proses eksotermik akan terjadi karena nomor atom yang meningkat, energi kinetiknya hilang. Morfologi butiran dapat dipengaruhi oleh kecepatan proses solidifikasi.

C. Metode Sol-Gel

Proses sol-gel merupakan teknik sintesis yang sangat menarik untuk larutan pada temperatur rendah untuk pembuatan padatan nonkristalin (kaca dan material seperti kaca) dan kristal keramik. Proses sol-gel tersebut namanya berasal dari dua tahap yang dilibatkan, yaitu pembentukan sol dan gel. Sol adalah suspensi koloid partikel padat dalam fasa cair melalui reaksi hidrolisis dan polimerisasi dari prekursor tertentu. Dengan kata lain, sol merupakan dispersi stabil dari partikel koloid atau polimer dalam sebuah pelarut. Partikel bisa dalam bentuk amorf atau kristalin. Partikel sol secara umum dapat berinteraksi dengan gaya *van der Waals* atau ikatan hydrogen. Aerosol adalah partikel dalam fasa gas, sedangkan sol adalah partikel dalam fasa cair.



Gambar 108. Pengenalan Metode Sol-Gel (*K.Lisa*)

Gel adalah zat yang memiliki pori yang semirigid yang terdiri atas jaringan kontiniu dalam tiga dimensi. Gel dapat terbentuk dari rantai polimer. Interaksinya adalah memiliki sifat kovalen dan tidak dapat balik (*irreversible*). Kristalinitas produk akhir didapat setelah menghilangkan pelarut atau residual lainnya dari porinya melalui proses pengeringan (*drying*) dan *annealing* (kalsinasi). Hal itu tergantung pada kondisi eksperimen yang digunakan. Proses sol-gel digunakan sebagai template untuk mendapatkan morfologi permukaan dalam skala mikro dan skala nano.

Metode sol-gel adalah suatu proses yang digunakan untuk pembuatan material anorganik melalui suatu reaksi kimia dalam suatu larutan pada suhu relatif rendah. Metode sol-gel pertama kali digunakan sebagai teknik pembentukan keramik dan kaca dengan kualitas yang tinggi. *Judeinsten Sanches* memberikan definisi proses sol-gel suatu teknik yang digunakan untuk penyebaran bahan anorganik dalam suatu larutan melalui pertumbuhan logam oksopolimer.

Proses sol-gel merupakan proses yang memiliki banyak tahap yang melibatkan proses fisika dan proses kimia yang terdiri atas hidrolisis, polimerisasi, pembentukan gel, kondensasi, pengeringan, dan densifikasi. Proses itu diawali dengan mencampurkan logam alkoksida atau garam dalam air atau pelarut yang cocok, misalnya alkohol pada temperatur kamar atau temperatur rendah. Pada proses sol gel, kontrol pH sangat penting untuk mendapatkan endapan yang akan menghasilkan gel yang homogen dengan menambahkan aditif baik larutan asam atau basa. Senyawa organik dengan gugus fungsional hidrofilik (hidroksida atau karboksilat) dalam molekul kecil, seperti asam sitrat, asam suksinat, asam oksalat, asam tartarat, asam akrilat dan polimer asam poliacrilat (PPA) dan *polyvynil pyrrolidine* (PVP) dapat digunakan dengan sumber ion logam untuk mendapatkan sol yang memiliki ukuran partikel produk yang seragam. Intermediet gel selanjutnya dipanaskan pada suhu 150 – 300 ^{o}C untuk menghilangkan komponen organik volatil, kelebihan air, dan lain sebagainya sehingga menghasilkan powder. Fasa nanokristal tungga dari oksida logam didapatkan setelah proses kalsinasi pada suhu 400 – 800 ^{o}C bergantung pada sifat prekursor yang digunakan.

Prinsip dasar sol-gel adalah pembentukan larutan prekursor dari senyawa yang diharapkan dengan menggunakan pelarut organik, terjadinya polimerisasi larutan, terbentuknya, dan dibutuhkan proses pengeringan dan kalsinasi gel untuk menghilangkan senyawa organik serta membentuk material anorganik berupa oksida. Metode tersebut banyak diaplikasikan dalam bidang pembuatan komposit, keramik, polimer, lensa kontak, dan serat (*fiber*). Metode itu mampu menghasilkan bahan yang halus, seragam (*uniform*), homogen serta kemurniannya tinggi.

Proses sol-gel memiliki dua metode, yakni metode alkoksida dan metode koloid. Metode alkoksida merupakan proses sol-gel yang menggunakan logam alkoksida sebagai prekursor, sedangkan metode koloid adalah teknik sol-gel menggunakan prekursor selain logam alkoksida, misalnya nitrat, karboksilat, asetil asetonat, dan klorida.

Pembuatan kaca konvensional melibatkan pelelehan prekursor pada temperatur tinggi, dilanjutkan dengan pendinginan teratur dan vitrifikasi material kaca monolitik. Teknik ini tetap bertahan untuk zat anorganik pada setiap kondisi tanpa terjadinya dekomposisi termal (logam atau oksida logam). Proses sol-gel diawali pada pertengahan abad ke-19 oleh ahli kimia Prancis yang bernama *Jacques Joseph Ebelman* (1814-1852) dan ahli kimia Skotlandia yang bernama *Thomas Graham* (1805-1869). Mereka mengamati pembuatan zat monolitik seperti *glass* (*glasslike*) melalui proses hidrolisis dan kondensasi tetraethylorthosilicate atau tetraethoxysilane (TEOS) selama beberapa bulan (*Ebelman, 1846; Graham, 1864*). Graham adalah orang yang pertama menggunakan istilah koloid, sol, dan gel. Graham mengemukakan bahwa ukuran koloid adalah sekitar 1 sampai 100 nm berdasarkan pada difusi lambat dan sedimentasinya.

Teknik sol-gel dapat digunakan untuk pembuatan material bubuk atau powder, lapisan tipis (*film*) atau casting monolitik. Dua pendekatan yang digunakan dalam pembuatan monolitik sol gel adalah pembentukan gel dari bubuk koloid dan hidrolisis atau polimerisasi prekursor alkoksida. Jika pelarut dan air dihilangkan sebagai sebuah gas menggunakan temperatur agak tinggi, struktur yang dihasilkan yaitu *aerogel*. Jika pelarut dan air dihilangkan pada

temperatur kamar atau mendekati temperatur kamar dengan penguapan sederhana, menghasilkan padatan *xerogel*.

Gambar 109. Aplikasi Aerogel (K. Lisa)

Proses sol-gel terdiri atas reaksi hidrolisis dan kondensasi. *Olation* adalah kondensasi dimana jembatan hidroksil terbentuk antara dua pusat logam. Untuk logam-logam jenuh, *olation* terjadi melalui substitusi nukleofilik gugus hidroksil untuk gugus air pada logam. Olation dipercaya terjadi melalui intermediet H_3O_2. Laju olation dipengaruhi oleh ukuran, elektronegativitas dan konfigurasi elektron logam. Pada umumnya muatan densitas yang lebih rendah akan mengakibatkan laju olation yang lebih besar.

Oxolation adalah reaksi kondensasi pada pembentukan jembatan oxo. *Oxolation* diuapkan ketika pusat logam yang digabungkan tidak jenuh. *Oxolation* merupakan adisi nukleofilik yang menghasilkan polyhedral pada ujung (*edge*) atau wajah (f*ace*). *Oxoliation* juga dapat terjadi pada logam yang jenuh. Proses *oxoliation* terjadi melalui intermediet hidroksil dan dilanjutkan dengan eliminasi air. Proses itu dapat terjadi pada rentangan pH yang besar, dimana olation sangat terbatas dalam kondisi asam. *Oxoliation* terdiri atas dua proses laju kinetika lebih rendah dan difusinya tidak pernah terbatas.

Walaupun logam memiliki efek penentu terhadap laju kondensasi, dengan adanya *counterion* juga akan memberikan pengaruh pada morfologi dan stabilitas sol yang dihasilkan. *Counterion* seperti halida sering kali dapat membentuk jembatan

dengan dirinya sendiri dan mampu berkoordinasi dengan pusat logam. Kemampuan anion untuk membentuk kompleks dengan pusat logam karena anion dapat menyumbangkan elektron (donor elektron) untuk berikatan dengan logam. Kestabilan didapatkan jika elektronegativitas anion lebih rendah daripada air, ikatan M-X lebih stabil daripada disosiasi. Jika anion lebih elektronegatif daripada air maka ikatan M-X terpolarisasi menghasilkan spesies muatan positif masih ditarik ke kompleks.

Reaksi sol-gel dapat terjadi menggunakan logam alkoksida, kation logam solvasi atau prekursor organologam. Dalam sistem campuran logam, terdapat perbedaan ligan pada logam. Ligan yang memiliki elektronegativitas yang rendah terlebih dahulu dihilangkan selama hidrolisis. Laju hidrolisis dapat dikontrol dengan melarutkan dengan alkohol. Laju reaksi dikontrol dengan rasio alkohol dan air. Reaksi dapat dikatalisis dengan menggunakan asam atau basa. Alkoksida merupakan prekursor atau material awal yang digunakan karena memiliki sifat yang stabil dan mudah terhidrolisis. Reaksi prekursor dengan air adalah sebegai berikut ini.

$$Si\ (OCH_3)_4 + 4\ H_2O \rightarrow Si\ (OH)_4 + 4\ CH_3OH$$

Metode sol-gel dengan menggunakan katalis asam menghasilkan produk, yakni (1) laju reaksi menurun karena semakin banyak gugus alkoxy yang terhidrolisis, (2) reaksi pada terminal Si, (3) produk polimer yang dihasilkan berbentuk linear, (4) menghasilkan fiber, dan (5) $RSi(OR)_3$ lebih reaktif daripada $Si(OR)_4$. Metode sol-gel menggunakan katalis basa menghasilkan produk, yakni (1) laju reaksi meningkat dengan banyaknya gugus alkoxy yang terhidrolisis, (2) reaksi pada pusat Si, (3) menghasilkan polimer yang bercabang, (4) menghasilkan partikel sperik dan powder (bubuk), dan (5) $RSi(OR)_3$ kurang reaktif daripada $Si(OR)_4$. SI-OH menjadi lebih asam dengan meningkatnya jumlah ikatan Si-O-Si

Ada tujuh tahap dalam pembuatan material sol-gel, yaitu (1) *mixing*, (2) *casting*, (3) *gelating*, (4) *aging*, (5) *drying*, (6) *dehydration* (*stabilization*), dan (7) *densification*.

a. *Mixing*

Mixing merupakan kunci utama untuk menghasilkan butiran yang memiliki ukuran dan komposisi yang seragam dalam koloid sol. Powder atau bubuk koloid distabilkan untuk mencegah terjadinya endapan atau prekursor alkoksida digunakan pada tahap awal. Jika alkoksida digunakan selama pencampuran (mixing), akan terhidrolisis menghasilkan silika terhidrat. Hidrasi silika terhidrat digabungkan dengan kondensasi menghasilkan sol silika. Nukelasi yang teratur diikuti dengan pertumbuhan yang lambat dari koloid yang memiliki ukuran sama. Selama proses hidrolisis terdapat banyak spesies yang dihasilkan dari polimerisasi alkoksida. Laju hidrolisis dipengaruhi oleh temperatur yang digunakan, sifat dan konsentrasi asam-basa yang digunakan dalam hidrolisis, pelarut serta jenis prekursor yang digunakan.

b. *Casting*

Pada tahap ini larutan yang memiliki viskositas rendah dengan mudah dapat tercetak membentuk monolit. Selama proses *casting* diperlukan kehati-hatian untuk mencegah gel mengalami kerusakan.

c. *Gelating*

Sol akan bereaksi dan menghasilkan gelation. Pada titik tersebut sol akan mendukung tegangan yang tidak terlalu lama dan sol akan berubah menjadi sebuah gel. waktu pembentukan gel dipengaruhi oleh konsentrasi prekursor atau ukuran dari sol dan struktur alkohol yang digunakan. Alkohol dengan rantai panjang atau bercabang mengakibatkan lamanya pembentukan gel. Hal itu menyebabkan sulitnya alkohol untuk keluar dari pori. Selama pembentukan gel viskositas meningkat secara signifikan sehingga sol dapat berubah menjadi gel.

d. *Aging*

Aging dari gel disebut juga dengan syneresis. Syneresis merupakan proses pemisahan cairan dari gel melalui solidifikasi. Air dan pelarut dari kondensasi dikeluarkan dari pori dengan adanya sol yang terinterkoneksi. *Aging* menentukan ukuran pori rata-rata dan densitas monolith yang dihasilkan. Kontraksi volume pori dihasilkan dari kemampuan mereduksi interface padat-cair dan reduksi potensial

permukaan. Pada temperatur elevasi, reaksi kondensasi menjadi lebih cepat menghasilkan struktur gel.

e. *Drying*

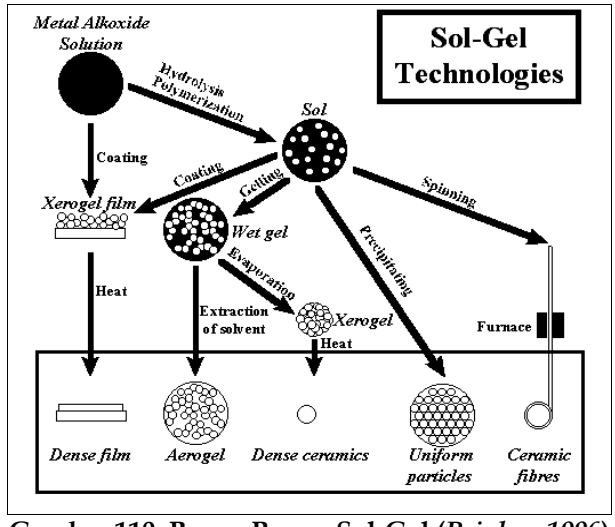
Mengeringkan gel (*drying*) adalah proses untuk menguapkan pelarut dan air dari strukturnya. Pada saat ini harus hati-hati karena sering terbentuknya retakan yang disebabkan oleh tingginya tegangan. Beberapa teknik dikembangkan untuk mencegah retaknya struktur gel termasuk pengeringan superkritik. Pada pengeringan superkritik, tekanan pada sistem ditingkatkan untuk menghasilkan titik superkritik pelarut.

f. *Dehidration* (*stabilization*)

Tegangan pada monolith dapat berkurang dengan cara pelarut yang ada dikeluarkan dalam keadaan gas yang lebih banyak daripada cairan sehingga didapatkan monolith kering yang bersifat sangat reaktif karena masih adanya ikatan silanol pada pori. Ikatan silanol pada permukaan pori itu harus distabilisasi melalui perlakuan termal yang mengubah menjadi silika.

g. *Densification*

Densifikasi merupakan langkah terakhir untuk mengahasilkan material dimana densitas materialnya harus lebih tinggi. Struktur monolith dipanaskan atau dikalsinasi pada suhu 1000–1700 ^{o}C untuk menghasilkan struktur padatan galss.



Gambar 110. Bagan Proses Sol-Gel (*Brinker, 1996*)

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses sol-gel, yaitu (a) prekursor, (b) pelarut, (c) suhu, dan (d) aditif.

a. Prekursor

   Senyawa alkoksida adalah prekursor yang paling banyak digunakan pada metode sol-gel. Hal itu disebabkan oleh senyawa alkoksida tersedia secara komersial. Prekursor yang digunakan dalam proses sol-gel harus bisa larut dalam media reaksi (pelarut) dan harus cukup reaktif dalam pembentukan gel. Perbedaan senyawa alkoksida yang digunakan dalam proses sol-gel akan memberikan perbedaan dalam hal densitas, ukuran pori dan luas permukaan gel. Pada saat proses pemanasan, senyawa organik yang terikat pada logam alkoksida akan terurai sehingga suhu pembentukan yang digunakan lebih rendah jika dibandingkan dengan metode konvensional.

b. Pelarut

   Pelarut berfungsi untuk melarutkan prekursor sehingga dihasilkan material yang homogen. Pelarut dapat mengontrol waktu pembentukan gel, morfologi partikel, dan ukuran partikel. Pelarut dapat dikelompokkan sebagai pelarut polar, nonpolar, protik, dan aprotik. Jika prekursor sangat reaktif pelarut nonpolar yang digunakan. Sebaliknya, jika prekursor kurang reaktif, digunakan pelarut polar. Pelarut yang banyak digunakan dalam pembentukan suatu larutan adalah alkohol. Alkohol mempunyai tekanan uap yang tinggi pada temperatur kamar dan mudah menguap pada saat pemanasan.

c. Suhu

   Suhu berperan dalam pembentukan gel. Penggunaan suhu tinggi akan meningkatkan laju hidrolisis dan kondensasi sehingga pembentukan gel cepat terbentuk.

d. Aditif

   Penggunaan aditif bertujuan untuk mendapatkan larutan yang stabil dan homogen. Aditif berfungsi untuk menstabilkan logam alkoksida (*stabilization agent*) dan juga sebagai pembantu kelarutan (*dissolution agent*). Mekanisme dan waktu pembentukan gel dipengaruhi oleh daya kompleks aditif.

Kelebihan dan Kelemahan Metode Sol-Gel

Ada delapan kelebihan metode sol-gel. Kedelapan kelebihan itu seperti berikut ini.

a. Homogenitas produknya tinggi karena reagen-reagen dicampur pada tingkat molekular.
b. Produk yang dihasilkan kemurniannya tinggi, hal ini disebabkan prekursor alkoksida organologam dapat dimurnikan melalui proses distilasi atau rekristalisasi.
c. Suhu yang digunakan relatif rendah.
d. Kehilangan bahan akibat penguapan dapat diperkecil.
e. Porositasnya rendah atau tinggi dengan cara memanaskan pada temperatur tertentu.
f. Mampu menghasilkan material glass dalam bentuk non-amorphous dengan cara pendinginan dari fasa cair.
g. Mampu menghasilkan keramik dengan kristalinitas yang bagus jika dibandingkan dengan metode konvensional.
h. Mampu menghasilkan material novel.

Selain kelebihan tersebut, metode sol-gel juga mempunyai kelemahan. Kelemahan yang dimaksud seperti berikut ini.

a. Membutuhkan prekursor yang relatif mahal.
b. Waktu pemprosesan relatif lama.
c. Terbentuknya sisa hidroksil dan karbon.
d. Terjadi penyusutan yang besar dalam pemprosesan.
e. Menggunakan pelarut organik yang bersifat toksik.
f. Sukar untuk mendapatkan produk yang bebas dari keretakan pada waktu pengeringan.

Pembuatan katalis alumina mesopori menggunakan proses sol-gel (*Nan Yao*) karena dapat mengontrol ukuran partikel dan luas permukaan material alumina. Pembuatan alumina itu menggunakan prekursor anorganik, yaitu aluminium nitrat, aquabidest sebagai pelarut dan dengan penambahan aditif ammonium hidroksida sehingga pHnya berkisar 9,4. Pembuatan sol dilakukan pada suhu kamar. Larutan tersebut diaduk dengan sentrifugasi dan didapatkan endapan. Endapan itu dicuci dengan akuades, selanjutnya dikalsinasi pada suhu sekitar 300–500 ^{o}C.

Aplikasi Metode Sol-Gel

a. *Novel Glasses*

Novel glasses dibuat dari prekursor gel dengan tiga cara, yaitu: (1) melelehkan gel yang didapatkan dari powder, (2) sintering atau memanaskan gel untuk menghilangkan impuritas organik, dan (3) perlakuan panas untuk menghasilkan monolith. Mutu glass yang didapatkan hampir sama dengan cara melelehkan. Contoh materialnya adalah CaO-SiO_2, Na_2O-ZrO_2-SiO_2 dengan kandungan ZrO_2 yang tinggi.

b. Fiber

Fiber menggunakan kondisi hidrolisis yang tepat. Fiber kontiniu dapat dihasilkan dari larutan logam alkoksida dan dikonversikan menjadi serat kaca (glass fiber) dengan memanaskan, misalnya ZrO_2-SiO_2 atau Na_2O-ZrO_2-SiO_2. Fiber juga dapat dibuat dengan *ekstruding* larutan berupa koloid atau gel polimer dengan diameter tertentu, misalnya polikristalin alumina, mikrokristalin Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2, *mullite* $3Al_2O_3.2SiO_2$, dan aluminium borosilikat $3Al_2O_3.B_2O_3.3SiO_2$.

c. Abrasive

Setelah proses gelation dan pengeringan terdapat proses crushed yaitu suatu proses mengeringkan gel dan ukuran powdernya didapatkan. Abrasive partikel Al_2O_3 dengan dispersi yang seragam dengan partikel ZrO_2 dan ukuran partikelnya sangat bagus yaitu < 300 nm. Partikel abrasive itu memiliki sifat grinding superior bila dibandingkan dengan abrasiv Al_2O_3 yang disintering.

d. *Thin Film* dan *Coating*

Lapisan tipis atau coating didapatkan dari sol yang dilapiskan pada substrat dengan menggunakan berbagai metode sehingga didapatkan lapisan dengan ketebalan yang rendah dan kehomogenan yang tinggi.

D. Metode Pelapisan

Ada beberapa jenis metode pelapisan yang dapat digunakan, yakni (1) langmuir-blodgett (LB), (2) *spin coating*, (3) *self assembly*, (4) *spray deposition*, dan (5) *dip coating* (DCT).

1. Langmuir-Blodgett (LB)

Metode Langmuir-Blodgett (LB) dapat digunakan untuk penyusunan molekul dalam bentuk lapisan tipis monolapis. Nama *Langmuir-Blodgett* merupakan dua orang peneliti yaitu *Irving Langmuir* dan *Khaterine Blodgett* yang telah berjasa mengembangkan metode LB pada tahun 1930-an. Teknik itu digunakan untuk membuat molekul lapisan dan menyusunnya dalam skala *Angstrom* (10^{-10} m) dengan kualitas film yang merata (homogen).

Konsep dasar metode LB adalah memindahkan film yang dibentuk di atas permukaan air pada substrat. Film yang terdeposisi biasa disebut dengan film LB. Penyusunan molekul di atas permukaan air dilakukan dengan menekan molekul secara perlahan-lahan dan mempertahankannya pada tekanan tertentu. Sebaliknya pemindahan molekul film dari permukaan air ke atas substrat dilakukan dengan cara menarik substrat dari dalam air ke luar permukaan air secara perlahan-lahan sehingga diperoleh satu lapisan molekul film.

Untuk mendapatkan banyak lapisan, dilakukan secara berulang-ulang. Jenis bahan yang dapat terdeposisi dengan menggunakan teknik LB adalah bahan organik atau kombinasi organik dan logam (organologam) yang memiliki sifat tertentu yakni tidak larut dalam air dan dapat membentuk lapisan film di atas permukaan air. Teknik tersebut membutuhkan ketelitian dalam pemilihan bahan dan selama proses pembuatan film. Lapisan tipis yang diperoleh sangat homogen dengan ketebalan yang dapat diatur secara akurat.

2. *Spin Coating*

Dengan menggunakan metode *spin-coating* lapisan molekul akan bisa dibuat sebagai film. Metode itu dilakukan dengan cara menyebarkan larutan film ke atas substrat terlebih dahulu, kemudian substrat diputar dengan kecepatan konstan tertentu agar diperoleh film pada substrat. Semakin cepat putaran, diperoleh film yang semakin homogen dan tipis. Bahan lapisan yang akan di deposisi melalui metode spin coating adalah bahan organik ataupun organologam. Teknik *spin coating* lebih banyak digunakan dalam pembentukan film.

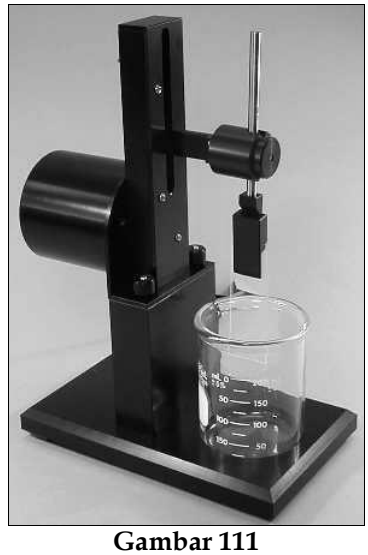
3. *Self - Assembly*

Metode *self assembly* digunakan untuk mengatur molekul agar diperoleh film dengan cara mencelupkan substrat ke dalam suatu larutan tertentu. Ikatan antar molekul dan substrat didasarkan pada tarikan elektrostatik kation dan anion. Teknik *self-assembly* menghasilkan ikatan lapisan yang cukup kuat daripada metode LB dan metode *spin coating*. Akan tetapi, jenis bahan yang dapat direkayasa masih sangat terbatas.

4. *Spray Deposition*

Spray deposition adalah suatu proses dimana partikel dipanaskan mendekati atau di atas titik lelehnya dan dipercepat dengan pemberian tekanan atau aliran gas dengan kecepatan tinggi. Partikel diarahkan pada substrat yang akan dilapisi dan membentuk sejumlah lapisan yang tumpang tindih secara lamellar. Kelemahan dari metode tersebut adalah penggunaannya terbatas yaitu hanya untuk material yang tahan panas atau tidak mengalami dekomposisi pada suhu tinggi.

5. *Dip-Coating* (DCT)



Gambar 111
Peralatan *Dip Coating*

Dip coating merupakan metode proses basah (*wet process)* dengan cara mencelupkan substrat ke dalam larutan dan ditarik dengan kecepatan tertentu. Ketebalan lapisan sangat dipengaruhi oleh penarikan substrat, konsentrasi larutan, viskositas, dan sudut penarikan. Jika sudut penarikan tidak sama dengan 90°, ketebalan *coating* permukaan berbeda. Kelebihan metode itu adalah larutan yang digunakan lebih sedikit dibandingkan dengan metode yang lain. Pengangkatan substrat menyebabkan larutan prekursor yang menempel membentuk lapisan tipis. Hal itu disebabkan pelarut akan

menguap dan sebagian larutan akan turun dengan adanya pengaruh gaya gravitasi.

E. Metode *Solvothermal*

Metode *solvothermal* pertama kali ditemukan ilmuan asal Jerman yaitu *Robert Wilhem Bunsen* pada tahun 1839 di *Univesitas Marburg* ketika melakukan sintesis barium karbonat dan stronsium karbonat dengan kondisi suhu 200°C dan tekanan di atas 100 bar. Prinsip dasar metode itu adalah pertumbuhan kristal berdasarkan kelarutan bahan dalam pelarut di bawah kondisi tekanan yang tinggi. Metode *solvothermal* merupakan teknik sintesis material anorganik dengan pemanasan pelarut, pelarut yang digunakan biasanya alkohol. Sintesis *solvothermal* terjadi pada atau di atas titik superkritik pelarut. Tetapi pada beberapa kasus tekanan dan temperatur pada dasarnya pada subkritis dimana sifat fisika pelarut, misalnya densitas, viskositas, dan konstanta dielektrik sebagai fungsi temperatur atau tekanan. Metode *solvothermal* merupakan metode yang digunakan untuk mensintesis material novel. Metode tersebut digunakan untuk membuat material dalam skala mikro dan nano dengan morfologi yang berbeda.

Reaksi *solvothermal* pada umumnya dipengaruhi oleh parameter kimia yakni sifat reagen dan pelarut. Selain itu, parameter termodinamika juga sangat berpengaruh yaitu berupa suhu dan tekanan. Pemilihan komposisi pelarut mengakibatkan berkembangnya material *alloy*, oksida, nitrida, dan sulfida. Kondisi temperatur sedang secara umum digunakan untuk meningkatkan difusi kimia dan reaktivitas yang bertujuan untuk membantu pembuatan material anorganik (oksida-nitrida, nitrida-halida) atau kerangka anorganik/organik, dan anorganik/biologi. Kondisi tekanan yang tinggi mengakibatkan energi yang digunakan kecil dibandingkan dengan suhu. Metode itu sangat banyak diaplikasikan untuk pembuatan material di industri karena memiliki sifat kimia, fisika, dan biologi.

Proses *solvothermal* dapat diartikan sebagai reaksi kimia dalam sistem tertutup dengan adanya pelarut (*aqueous* dan *nonaqueous solution*) pada temperatur lebih tinggi dari titik didih pelarut. Metode *solvothermal* melibatkan tekanan yang tinggi. Temperatur

yang dipilih sub atau superkritis tergantung pada reaksi yang terjadi untuk mendapatkan material target.

Ada dua tipe parameter yang dilibatkan dalam reaksi *solvothermal*, yaitu (1) parameter kimia dan (2) parameter termodinamika.

1. Parameter Kimia
   Komposisi kimia dari prekursor harus cocok dengan material target. Konsentrasi prekursor berperan penting untuk mengontrol bentuk nanokristalin. Pembuatan CdSe dan CeTe yang dilakukan oleh Wang, dkk. melalui proses *solvothermal* menyatakan bahwa kontrol bentuk kristalit (berbentuk *dot* atau *rod*) berhubungan dengan konsentrasi prekursor. Interaksi antara reagen dan pelarut berpengaruh pada reaksi *solvothermal*. Pemilihan pelarut berpengaruh terhadap material target. Mekanisme reaksi selama proses solvothermal bergantung pada sifat fisika-kimia pelarut. Li, dkk. menggambarkan bahwa Cu_7Te_4 menggunakan $CuCl_2$, H_2O dan tellurium sebagai reagen dan ethilendiamin sebagai pelarut. Dengan kondisi eksperimen yang sama, tetapi menggunakan pelarut yang berbeda, misalnya benzen atau *dietyhlamin*, *tellurium* tidak bereaksi dengan $CuCl_2$.
2. Parameter Termodinamika
   Parameter termodinamika meliputi temperatur, tekanan, dan waktu reaksi. Reaksi *solvothermal* dikembangkan pada kondisi suhu < 400 ^oC.

Reaksi dalam Metode Solvothermal

Ada lima reaksi yang dilibatkan dalam metode *solvothermal*. Kelima reaksi yang dimaksud, yaitu (1) oksidasi-reduksi, (2) hidrolisis, (3) thermolisis, (4) pembentukan kompleks, dan (5) reaksi metathesis.

Aplikasi Utama Proses Solvothermal

Ada enam aplikasi utama proses *solvothermal*, yaitu (1) sintesis material novel (material yang didesain dengan struktur dan sifat yang spesifik), (2) pembuatan material fungsional (rute dalam sintesis kimia), (3) pertumbuhan kristal pada temperatur rendah, (4) pembuatan mikrokristalin dan nanokristalin, (5) sintering pada temperatur rendah dalam pembentukan keramik dari struktur

metastabil, material amorf, dan (6) deposisi lapisan tipis pada temperatur rendah.

F. Metode Hidrotermal

Hidrotermal berasal dari kata hidro yang artinya air dan termal yang berarti panas. Jadi, metode hidrotermal adalah proses pemanasan pelarut air. Teknik hidrotermal melibatkan pemanasan reaktan dalam wadah tertutup (*autoclave*) menggunakan air. Dalam wadah tertutup, tekanan meningkat dan air tetap sebagai cairan. Jika pemanasan air di atas titik didih normalnya yaitu 373 K disebut dengan *superheated water*. Kondisi dimana tekanan meningkat di atas tekanan atmosfer dikenal sebagai kondisi hidrotermal. Sintesis hidrotermal secara umum didefinisikan sebagai sintesis kristal atau pertumbuhan kristal pada temperatur dan tekanan tinggi. Sintesis hidrotermal biasanya dilakukan pada suhu di bawah 300 ^{o}C.

Sintesis hidrotermal banyak diaplikasikan untuk pembuatan oksida. Sintesis oksida logam pada kondisi hidrotermal dapat terjadi dengan dua tahap. Tahap pertama yaitu hidrolisis dari larutan garam menghasilkan logam hidroksida. Selama tahap kedua hidroksida akan terhidrasi menghasilkan oksida logam yang diinginkan. Laju reaksinya adalah sebagai fungsi temperatur, konstanta dielektrik pelarut. Pada kasus penggunaan pelarut menggunakan larutan berair (*aqueous*) telah dikembangkan metode *hydrothermal*. Metode hidrotermal digunakan untuk ekstraksi mineral, sintesis material geologi, sintesis material novel dan pertumbuhan kristal, deposisi larutan film.

Air merupakan pelarut yang cocok melarutkan untuk senyawa ionik. Air dapat melarutkan senyawa ionik pada tekanan dan suhu yang tinggi. Dalam sintesis hidrotermal, penggunaan air sangat efektif untuk mendapatkan oksida logam yang berbentuk *powder* atau bubuk yang bagus. Pada kondisi hidrotermal air berperan sebagai medium transmisi tekanan dan sebagai pelarut untuk prekursor. *Autoclave* digunakan dalam sintesis material dengan teknik hidrotermal, tekanan dipertahankan dengan rentangan 10–150 kilobar yang bergantung pada pemilihan temperatur air (> 373 K). Bubuk yang dihasilkan bisa memiliki bentuk amorf atau kristal. Hal itu tergantung pada kondisi hidrotermal. Reaksi hidrotermal digunakan dalam bidang kimia

material atau material sains untuk pengembangan proses lunak dari material anorganik lanjutan atau pembentukan keramik.

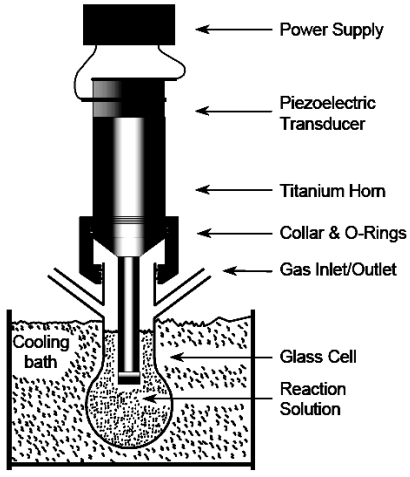
Kelebihan dan Kelemahan Metode Hidrotermal

Ada tiga kelebihan metode hidrotermal, yaitu (1) terbentuk *powder* secara langsung dari larutan, (2) ukuran partikel dan bentuknya dapat dikontrol dengan menggunakan material awal dan kondisi hidrotermal yang berbeda, dan (3) kereaktifan bubuk yang dihasilkan tinggi. Selain kelebihan itu, metode hidrotermal juga memiliki kelemahan. Ada tiga kelemahan metode hidrotermal, yaitu (1) solubilitas material awal harus diketahui, (2) s*lurry* hidrothermal bersifat korosif, dan (3) penggunaan bejana tekanan yang tinggi akan berbahaya jika terjadi kecelakaan.

G. Sonokimia

Sonokimia adalah suatu metode sintesis material dengan menggunakan energi suara untuk mendorong perubahan fisika dan kimia dalam medium cairan. Metode sonokimia merupakan metode sintesis kimia menggunakan *ultrasound*. Dalam proses itu menggunakan gelombang suara sebagai sumber energi. Metode sonokimia secara luas digunakan untuk sintesis material novel (material baru) yang memiliki sifat yang bagus. Metode ini menghasilkan material dengan ukuran yang lebih kecil dan luas permukaan yang tinggi. Efek kimia dari *ultrasound* menghasilkan kavitasi akustik, yaitu terjadinya pembentukan dan pertumbuhan busa pada cairan.

Metode sonokimia merupakan metode sintesis material menggunakan energi suara untuk mendorong terjadinya perubahan fisika dan kimia dalam medium cairan. Sonokimia menggunakan aplikasi ultrasonik dalam reaksi kimia. Ultrasonik memiliki rentang frekuensi antara 20 kHz-10 MHz. Ultrasonik dapat dibagi atas tiga, yaitu frekuensi rendah, ultrasonik berkekuatan tinggi (20–100 kHz); frekuensi sedang (kekuatan ultrasonik sedang, 100kHz–2MHz), dan frekuensi tinggi (kekuatan ultrasonik rendah (2–10 MHz). Frekuensi yang mempunyai rentangan 20 kHz –2 MHz yang digunakan dalam proses sonokimia.



Gambar 112. Bagian Peralatan Sonokimia (Suslick)

H. Metode *Co-precipitation*

Proses co-precipitasi melibatkan kation logam dari medium tertentu diendapkan secara bersama dalam bentuk hidroksida, karbonat, oksalat atau sitrat. Endapan dikalsinasi pada temperatur tertentu sehingga menghasilkan produk dalam bentuk bubuk. Proses coprecipitation melibatkan kontrol pH, temperatur, kecepatan pengadukan dalam pembentukan produk.

Kelebihan dan Kelemahan Proses Co-precipitation

Kelebihan proses *co-precipitation* ada dua, yaitu (1) pencampuran homogen dari endapan reaktan mengurangi suhu reaksi dan (2) prosesnya sederhana untuk mensintesis bubuk oksida logam. Selain kelebihan tersebut, proses co-precipitation memiliki tiga kelemahan, yaitu (1) proses ini tidak tepat untuk pembuatan material yang tingkat kemurniannya tinggi, (2) metode ini tidak berjalan dengan baik bila reaktan yang digunakan berbeda kelarutannya, dan (3) tidak memiliki kondisi sintesis yang universal dalam pembentukan beberapa oksida logam.

I. Proses Polyol

Ethylen glikol sangat banyak digunakan dalam proses polyol untuk pembentukan logam yang murni berupa *alloy* yang memiliki potensial reduksi yang tinggi dan titik didih yang tinggi sekitar 197 ^{o}C.

Proses polyol memiliki kelebihan dan kelemahan. Kelebihan proses polyol, yaitu (1) temperatur prosesnya rendah, (2) menghasilkan powder dengan kemurnian yang tinggi dan bebas zat organik, dan (3) mampu mengontrol ukuran partikel, bentuk dan kehomogenan. Selain kelebihan tersebul, metode polyol memiliki kelemahan. Kelemahan yang dimaksud, yaitu (1) membutuhkan banyak alkohol polihidroksi, (2) pemisahan fasa diperlukan dalam sintesis fasa multikomponen, (3) dibutuhkan pemilihan alkohol polihidroksi yang tepat untuk proses individual, dan (4) pemurnian molekul intermediet sangat sulit.

J. Metode *Molten Salts* dan Cairan Ionik pada Suhu Kamar

Molten salt merupakan media reaksi yang bukan termasuk ke dalam reaksi kimia dan dengan mudah terlarut dalam air. Metode tersebut digunakan untuk pembuatan material novel menggunakan suhu tinggi. Partikel komposit dapat dibuat dengan menggunakan metode molten salt pada suhu 680–850°C. Garam digunakan sebagai medium dalam mensintesis material komposit. Garam tersebut ikut serta dalam reaksi kimia dan dapat larut dalam air sehingga produk dapat terbentuk dengan cara filtrasi. Metode molten salts menggunakan wadah yang diisi dengan molten salt yaitu KCl+NaCl.

Contoh garam-garam yang digunakan dalam metode molten salt adalah klorida dan sulfat. Kebanyakan campuran eutectic dari garam digunakan untuk pembentukan cairan dengan temperatur yang lebih rendah. Titik leleh NaCl dan KCl adalah 801 ^{o}C dan 770 ^{o}C berturut-turut, dan 0,5NaCl-0,5KCl (komposisi eutectic) adalah 650 ^{o}C.

Sintesis *molten salt* adalah metode sederhana untuk pembentukan bubuk keramik. Prosedur pembuatan cukup sama dengan pembuatan bubuk melalui proses metalurgi. Sebuah

campuran reaktan dan powder garam dipanaskan pada temperatur di atas titik leleh garam. Reaktan akan berinteraksi dengan adanya *molten salt*. Setelah tahap pemanasan, selanjutnya produk didinginkan dan dicuci dengan pelarut yaitu air untuk menghilangkan garam-gramnya. Produk bubuk didapatkan setelah pengeringan. Produk powder didapatkan dari dua tahap yaitu reaksi dan pertumbuhan partikel. Pada tahap reaksi molten salt tidak larut dalam seluruh bubuk reaktan dan reaksi dapat terjadi dengan adanya partikel reaktan padat.

Produk bubuk terbentuk dengan dua proses, yakni derajat supersaturasi yang besar dan disfusi laritan. Salah satu proses pengendapan larutan seluruh reaktan larut dalam lelehan garam dan partikel produk akan mengendap. Proses lainnya adalah terjadinya difusi larutan, satu dari reaktan larut dalam lelehan garam, kemudian bereaksi dengan reaktan lainnya pada permukaan. Akhir tahap reaksi hanya material padat dalam lelehan garam yang menjadi produk. Selanjutnya pemanasan akan mengawali tahap pertumbuhan partikel. Partikel produk akan berubah ukurannya dan juga bentuk partikel.

Garam memiliki variasi titik leleh, ada yang memiliki titik leleh yang tinggi dan sebaliknya. Garam-garam memiliki kegunaan yang bervariasi dalam sintesis material anorganik. Istilah *molten salt* artinya adalah garam anorganik yang memiliki titik leleh yang tinggi realtif terhadap temperatur kamar. Istilah cairan ionic (*ionic liquid*) dapat dipahami bahwa garam organik akan berupa cairan nonvolatil pada suhu kamar. Metode *molten salt* digunakan untuk reaksi topokimia dan nontopokimia dari padatan yang ada. Reaksi topokimia disebut juga dengan reaksi topotatik yang diikuti oleh jarak minimum pergerakan atom atau molekul.

Produk metode molten salt adalah sama strukturnya (*isostructure*) dengan padatan material awal (*starting material*). Dalam sintesis topokimia, *molten salt* menjadi reaktif karena ada inkoperasi komponen pada produk yang terbentuk. Salah satu contoh rute topokimia menggunakan *molten salt* reaktif adalah pertukaran ion dalam halida dan nitrat murni dari logam alkali. Pada metode *molten salt*, fasa padat yang biasanya dalam bentuk bubuk terbentuk karena luas permukaan yang besar atau rasio volume per partikel sehingga dengan mudah mengalami

penggantian kation. Contohnya, adalah struktur lapisan dan *tunnel* dicelupkan dalam molten salt. Fungsi garam adalah sebagai sumber fasa gerak kation yang mengalami pergantian dengan padatan lain.

Aplikasi *molten salt* sangat luas terutama dalam pembuatan material ferrolektrik dan ferromagnetik untuk baterai Li-ion, semikonduktor, pospor, fotokatalis dan sangat spesial untuk pembuatan nanomaterial. Metode tersebut juga digunakan untuk pembuatan keramik konduksi dan superkonduksi.

Dalam *molten salt* yang tidak reaktif, komponen flux tidak terinkoperasi pada produk. Di sini molten salt berperan sebagai sebuah reagen untuk menghasilkan reaksi pada temperatur rendah. Contoh rute molten salt yang dicampur dengan oksida logam transisi, yaitu (1) La_2CuO_4: berasal dari La_2O_3 dan CuO dalam molten NaOH, (2) $YBa_2Cu_4O_8$: berasal dari Y_2O_3, BaO dan CuO dalam Na_2CO_3/K_2CO_3, pada kondisi flux yang dialiri oksigen, dan (3) $La_4Ni_3O_{10}$: dihasilkan dari gelembung gas klor melalui larutan NaOH dari lanthanum nitrat dan nikel nitrat.

K. Metode Mikroemulsi

Metode mikroemulsi merupakan metode yang relatif sederhana yang digunakan untuk membuat lapisan partikel magnetik dengan polimer biodegrable. Metode mikroemulsi adalah pemanfaatan sistem emulsi air dalam minyak (w/o) atau minyak dalam air (o/w) yang dibuat stabil dengan penambahan surfaktan.

L. Sintesis Elektrokimia

Aplikasi utama dari elektrokimia adalah untuk pemurnian logam dan *electroplating* (melindungi logam dari korosi). Aplikasi lain dari metode elektrokimia adalah elektrosintesis. Metode elektrokimia merupakan metode yang didasarkan pada reaksi redoks yaitu gabungan dari reaksi oksidasi dan reduksi yang berlangsung pada elektroda yang sama atau berbeda dalam proses elektrokimia. Sistem elektrokimia meliputi sel elektrokimia dan reaksi elektrokimia. Sel elektrokimia yang menghasilkan listrik karena terjadinya reaksi spontan di dalamnya disebut dengan sel galvani. Sel elektrokimia dimana reaksi tidak spontan terjadi di dalamnya disebut dengan elektrolisis.

Peralatan dasar dari elektrokimia adalah dua elektroda. Umumnya adalah konduktor logam yang dicelupkan ke dalam elektrolit konduktor ion (yang dapat berupa larutan ataupun cairan) dan sumber arus. Karena didasarkan pada reaksi redoks, pereaksi dari suatu sumber listrik, pereaksi utama yang berperan dalam metode tersebut adalah elektroda dalam suatu sistem elektrokimia dibedakan menjadi katoda (elektroda dimana terjadi reaksi reduksi/reaksi katodik) dan anoda dimana terjadi reaksi oksidasi/reaksi anodik berlangsung.

Elektrosintesis merupakan teknik untuk mensintesis material anorganik yang didasarkan pada elektrokimia. Penggunaan teknik ini karena memiliki beberapa kelebihan, di antaranya (1) peralatan yang digunakan sederhana, (2) menggunakan dua atau tiga batang elektroda yang dihubungkan dengan arus listrik, (3) potensial dan rapat arusnya dapat diatur sehingga selektivitas dan kecepatan reaksinya dapat ditempatkan pada batas-batas yang diinginkan malalui pengaturan potensial listrik, dan (4) tingkat polusi sangat rendah dan mudah dikontrol.

Prinsip Elektrosintesis

Prinsip metode elektroanalisis pada penerapan teori-teori elektrokimia biasa, baik teknik elektrosintesis maupun metode sintesis secara konvensional memiliki variabel-variabel yang sama, seperti suhu, pelarut, pH, konsentrasi reaktan, metode pencampuran, dan waktu. Akan tetapi, perbedaannya elektrosintesis mempunyai variabel tambahan yakni variabel listrik dan fisika, seperti elektroda, jenis elektrolit, lapisan listrik ganda, bahan/jenis elektroda, jenis sel elektrolisis yang digunakan, media elektrolisis dan derajat pengadukan.

Pada dasarnya semua jenis sel elektrolisis termasuk elektrosintesis selalu berlaku hukum Faraday, seperti berikut ini.

1. Jumlah perubahan kimia yang terjadi dalam elektrolisis berbanding lurus dengan muatan listrik yang dilewatkan dalam sel.
2. Jumlah muatan listrik sebanyak 96.500 C akan menyebabkan perubahan suatu senyawa sebanyak 1 gram ekivalen (grek).

M. Soal-soal:

1. Jelaskan interaksi yang terjadi antara padatan dan cairan!
2. Jelaskan apa yang dimaksud dengan kristalisasi, presipitasi dan solidifikasi!
3. Jelaskan pengertian dan prinsip metode sol-gel!
4. Jelaskan faktor-faktor yang mempengaruhi proses sol-gel!
5. Jelaskan keunggulan dan kelemahan proses sol-gel!
6. Jelaskan prinsip metode *solvothermal* dan hidrotermal!
7. Sebutkan contoh material yang dapat disintesis dengan menggunakan proses sol gel, metode hidrotermal, metode *solvothermal* dan metode sonokimia!
8. Jelaskan apa itu proses polyol, proses mikroemulsi dan metode sintesis elektrokimia!
9. Jelaskan kelemahan menggunakan metode sintesis elektrokimia!
10. Jelaskan contoh material yang dapat disintesis dengan menggunakan metode lelehan garam/*molten salt*!