

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang Penelitian

Selama dekade terakhir, pemahaman mengenai struktur kimia dari keramik oksida yang digunakan sebagai material struktural dan fungsional di berbagai penerapan sebagai katalis, dielektrik, dan elektronik, telah menghasilkan keuntungan secara ekstensif melalui pengembangan teknik pemodelan komputasi. Dalam konteks ini, zirkonium dioksida (ZrO_2) merupakan bahan teknologi penting yang telah dimanfaatkan baik sebagai konduktor ion oksigen dan elektrolit dalam beberapa aplikasi industri termasuk sel bahan bakar oksida padatan (SOFC) dan katalisis (Xia, 2003).

Zirkonium (Zr) adalah logam yang memiliki nomor atom 40. Logam ini pertama kali ditemukan pada tahun 1789 oleh kimiawan Martin Klaproth (Denry I., dan Kelly JR, 2008). Logam zirkonium memiliki kerapatan $6,49 \text{ g/cm}^3$, titik leleh $1852 \text{ }^\circ\text{C}$ dan titik didih $3580 \text{ }^\circ\text{C}$. Logam ini memiliki struktur kristal heksagonal dan berwarna keabu-abuan. Zr tidak terdapat di alam dalam keadaan murni, melainkan dapat ditemukan bersenyawa dengan oksida silikat dan dinamakan dengan nama mineral *zircon* ($ZrO_2 \times SiO_2$) atau sebagai oksida bebas (ZrO_2) dengan nama mineral *Baddeleyite* (Piconi, 1999).

ZrO_2 adalah oksida polimorfik dalam tiga bentuk: monoklinik, tetragonal dan kubus. Fase monoklinik stabil pada suhu kamar sampai $1170 \text{ }^\circ\text{C}$, tetragonal pada suhu $1170 \text{ }^\circ\text{C} - 2370 \text{ }^\circ\text{C}$ dan kubus di atas $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ (Chevalier dkk., 2009 dan Suresh dkk., 2003). Namun, perubahan volume ada kaitannya dengan transformasi ini dimana: selama transformasi monoklinik menjadi tetragonal terjadi penurunan volume 5% yang terjadi ketika zirkonium oksida dipanaskan; sebaliknya, peningkatan volume sebesar 3% - 4% dapat teramati selama proses pendinginan. Fase kubus ZrO_2 hanya stabil pada suhu tinggi; ekspansi volume yang disebabkan oleh transformasi c-t (kubus-tetragonal) atau t-m (tetragonal-monoklinik) menginduksi tekanan yang sangat besar, dan akan menyebabkan ZrO_2 murni retak pada saat pendinginan. Kestabilan zirkonia dapat dicapai dengan penambahan

kation yang lebih besar untuk memperluas kisi atau dengan doping menggunakan kation bervalensi lebih rendah yakni kation trivalen atau divalen untuk membuat kekosongan anion oksigen (*oxygen vacancy*) (seperti Y^{3+}), atau kombinasi dari dua efek tersebut (York, dkk., 2003). Akan tetapi menurut Heuer dan Hobbs (1981), muatan +2 yang tidak sepadan dari dopan divalen telah terbukti dapat menyebabkan ketidakstabilan struktur dan terjadinya fase pemisahan pada suhu tinggi (misalnya pada $CaZr_4O_9$) sehingga, dopan dari golongan ini hanya digunakan pada pembuatan Zirkonia Terstabilkan Parsial (PSZ).

Menurut eksperimen yang dilakukan oleh Xin Xia, dkk. (2009) doping yang dilakukan menggunakan itrium dapat menstabilkan fase kubus ZrO_2 dan kenaikan energi kisinya berbanding lurus dengan konsentrasinya. Dalam penelitian Zhu dkk. (2005) menemukan adanya aktivitas yang lebih besar dari zirkonia terstabilkan itria dibandingkan dengan ZrO_2 murni. Hasilnya juga mengindikasikan bahwa kekosongan oksigen dalam zirkonia terstabilkan itria sangat penting dalam deposisi karbon yang mana membatasi jangka waktu katalitis. Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Dixon dalam Benjamin (2010) juga menunjukkan adanya konduktivitas ion untuk YDZ pada $1000^\circ C$ berlaku pada konsentrasi dopan Y_2O_3 8-9 mol%. Gibson dalam Benjamin (2010) menemukan hal yang sama pula namun dalam konsentrasi yang berbeda yaitu pada konsentrasi 7 mol% Y_2O_3 .

Penelitian untuk menganalisis struktur ZrO_2 yang terdoping perlu untuk dilakukan. Dalam penelitian ini akan dilakukan simulasi atomistik ZrO_2 yang didoping dengan oksida trivalen. Adapun alasan penggunaan dopan oksida telah dikemukakan sebelumnya. Dopan tersebut akan mensubstitusi secara parsial Zr^{4+} dari ZrO_2 . Dari substitusi tersebut, didapatkan oksida padatan zirkonia, yaitu $Zr_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (x = konsentrasi dopan, M = dopan, dan δ = kekosongan oksigen). Dopan kation yang digunakan dalam penelitian ini adalah La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} dengan konsentrasi dopan (x) dibatasi sampai 10%.

Variabel yang digunakan dalam mempelajari kestabilan adalah melalui energi kisi dan *Bond Valence Sum* (BVS). Dalam simulasi atomistik, metode yang digunakan untuk mengukur energi kisi dari ZrO_2 yang didoping dengan

dopan kation trivalen yaitu menggunakan GULP (*General Utility Lattice Program*) (Gale & A. L. Rohl, 2003). Pada dasarnya, penentuan energi kisi sangat penting dilakukan pada suatu senyawa ionik karena nilainya menjadi kendali termodinamika pembentukan senyawa tersebut. Apabila terjadi perubahan energi kisi, maka akan dianalisis pula faktor-faktor yang mempengaruhi berubahnya energi kisi tersebut, baik dilihat dari perubahan parameter sel dan jarak antar ion sebagai akibat masuknya dopan. Dengan adanya hal tersebut, maka kestabilan struktur zirkonia yang didoping dengan kation trivalen dapat dipelajari. Sedangkan untuk meneliti ketepatan struktur ZrO_2 terdoping digunakan metode BVS (*Bond Valence Sum*) atau metode total valensi ikatan.

1.2 Rumusan Masalah

Masalah yang akan diteliti dalam penelitian ini adalah: Bagaimana kestabilan ZrO_2 setelah didoping menggunakan dopan kation trivalen menjadi senyawa $Zr_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ dan Lu^{3+} ; $0 \leq x \leq 0,1$) melalui simulasi atomistik?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kestabilan ZrO_2 setelah didoping menggunakan dopan kation trivalen menjadi senyawa $Zr_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ dan Lu^{3+} ; $0 \leq x \leq 0,1$) melalui simulasi atomistik.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat baik (1) sebagai bahan acuan untuk penelitian atau pengembangan mengenai ZrO_2 yang didoping dengan kation trivalen, (2) sebagai informasi untuk pembelajaran kimia komputasi khususnya mengenai simulasi atomistik menggunakan *code* GULP untuk menganalisis kestabilan struktur kristal dalam tiga dimensi dan metode BVS (*Bond Valence Sum*) untuk menentukan geometri dari suatu senyawa, dan (3) sebagai rujukan bagi peneliti lain dalam melakukan penelitian lebih lanjut tentang oksida zirkonia (ZrO_2) yang didoping oksida trivalen.