



Studi Pengaruh Presipitasi Basa Terhadap Sifat Fisik Nanomaterial Cerium Dioksida (CeO_2) dengan Metode Presipitasi

Jarot Raharjo^{1*}, Hanif Yuliani², Masmui³, Ade Utami Hapsari⁴, Damisih⁵, Putri Widya Pangestika⁶ dan Defi Rahma Santi⁷

^{1*,2,3,4,5}Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi
Gd.224 Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, 15314, Indonesia

^{6,7}Program Studi Fisika, Institut Teknologi Kalimantan
Jl. Soekarno-Hatta Km. 15, Karang Joang, Balikpapan, 76127, Indonesia

*E-mail : jarot.raharjo@bppt.go.id

Abstract

Cerium oxide (CeO), also known as ceria, is an oxide of the rare-earth metal cerium. Cerium occurs naturally as a mixture with other rare-earth elements in its principal ores bastnaesite and monazite. Ceria is one of interest as a material for solid oxide fuel cells (SOFCs) because of its relatively high oxygen ion conductivity at intermediate temperatures (500–650 °C) and lower association enthalpy compared to Zirconia system. Ceria is also an essential component of phosphors, sensors, battery and glass polishing powders used in screens, camera lens, fluorescent lamps, ophthalmic glasses, etc. In this study, ceria nanoparticles were synthesized by precipitation method. Cerium nitrate hexahydrate was used as a precursor material, while carbonate (potassium carbonate) and three bases (potassium hydroxide, sodium hydroxide, and ammonium hydroxide) were used as precipitants. The properties of ceria nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), and particle size analyzer (PSA). The XRD patterns showed face-centred cubic of Ceria nanoparticles with smallest crystallite size as estimated by XRD technique was around 14 nm by ammonium hydroxide used as a base precipitant. The sharp peaks in FTIR spectrum determined the purity of ceria nanoparticles. PSA measurement showed the smallest particle size of ceria nanoparticles was 950 nm, which used sodium hydroxide as a base precipitant.

Keywords: *CeO₂ nanoparticles, precipitation, physical properties*

Pendahuluan

Cerium adalah unsur yang lebih umum dari lantanida, diikuti oleh neodimium, lantanum, dan praseodimium. Cerium adalah unsur yang cukup berlimpah, meskipun selalu ditemukan dalam bentuk paduan dengan unsur tanah jarang lainnya pada mineral, seperti monasit dan banasit. Cerium oksida atau dikenal dengan nama ceria (CeO_2) adalah oksida logam tanah jarang cerium. Ceria memiliki berbagai macam manfaat seperti halnya sebagai katalis atau pembantu katalis, antibakteri, elektronik, optoelektronik, sensor optik, *bio-imaging* dan *bio-medicine*, penyerapan sinar UV, material *fluorescent*, baterai jenis *metal hydride* dan konduktor ion oksigen dalam *solid oxide fuel cell* (SOFC) karena memiliki konduktivitas ion oksigen yang tinggi (Badwal et al. 2013, Charbgoon et al., 2017, Gawande et al., 2006).

Bagian mendasar dari nanoteknologi adalah nanomaterial. Nanomaterial menjadi menarik untuk dikembangkan karena sifat khusus yang dimiliki berbeda dengan material dengan komposisi yang sama namun dengan ukuran *bulk* (Altavilla et al., 2011). Melihat secara spesifik dari unsur cerium, unsur ini merupakan reaktif terhadap oksigen, dan stabil dalam bentuk oksida. Nanomaterial cerium oksida merupakan bentuk oksida yang berukuran dibawah 100 nm atau kurang dengan minimal satu dimensi. Cerium oksida dalam bentuk *bulk* memiliki dua jenis stoikiometri yang paling stabil, yaitu cerium dioksida (CeO_2), dan dicerium trioksida (Ce_2O_3) (Sun et al., 2012). CeO_2 murni memiliki struktur kristal kubik fluorit dalam rentang suhu ruang sampai titik lelehnya (Gangopadhyay et al., 2014).

Nanopartikel CeO_2 dapat dibuat dengan berbagai macam metode, antara lain sol-gel, *sonochemical*, dekomposisi termal, reaksi hidrotermal, dan rute prekursor polimerik. Perbedaan proses tersebut didasarkan pada pemilihan aplikasi yang akan menggunakan CeO_2 sebagai bahan baku materialnya. Pada penelitian yang dilakukan oleh Farahmandjou



(2015), CeO_2 dibuat dengan metode sintesis presipitasi dengan menggunakan presipitan basa KOH dan presipitan karbonat K_2CO_3 . Dari hasil sintesis tersebut didapatkan senyawa CeO_2 dengan ukuran kristalit sebesar 25 nm.

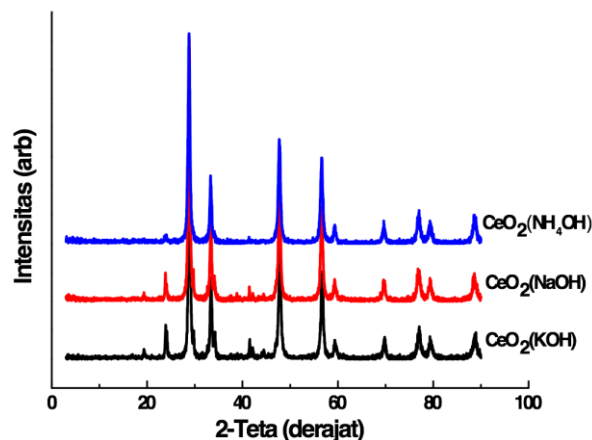
Metode presipitasi merupakan salah satu metode yang terbaik dan paling mudah karena didalam prosesnya tidak diperlukan pencucian dan pemurnian, serta pada suhu kalsinasi yang relatif rendah untuk mendapatkan serbuk CeO_2 (600°C). Pada penelitian ini dilakukan studi pengaruh penggunaan presipitan basa untuk menghasilkan nanomaterial CeO_2 . Studi ini menggunakan metode sintesis yang sama untuk mendapatkan nanopartikel CeO_2 yaitu presipitasi. Namun demikian, terdapat penggunaan variasi presipitan basa dalam sintesis, yaitu KOH, NaOH, dan NH_4OH . Sehingga studi ini menghasilkan alternatif penggunaan presipitan yang lebih ekonomis dengan spesifikasi teknis yang baik.

Metode Penelitian

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah presipitasi. Bahan prekursor yang digunakan adalah $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). Metode presipitasi ini menggunakan dua jenis presipitan, yaitu presipitan karbonat (K_2CO_3) dan presipitan basa yaitu menggunakan tiga jenis basa KOH, NaOH, dan NH_4OH . Selanjutnya, bahan-bahan tersebut ditimbang sesuai dengan perhitungan stoikiometri untuk mendapatkan CeO_2 dari setiap penggunaan kombinasi presipitan. Masing-masing bahan baku dan presipitan dilarutkan dalam aquades secara terpisah, kemudian larutan presipitan karbonat dicampurkan dengan setiap variasi presipitan basa. Setiap campuran larutan tersebut diaduk di atas *magnetic stirrer* dan ditetesi larutan bahan baku. Larutan yang telah tercampur kemudian dipanaskan sampai suhu $55\text{--}65^\circ\text{C}$, selama 15 menit. Hasil larutan dikeringkan pada suhu 220°C selama 2 jam, setelah itu dikalsinasi pada suhu 600°C selama 3 jam. Hasil serbuk dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk melihat fasa yang terbentuk, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk melihat gugus fungsi yang terbentuk, dan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk melihat distribusi ukuran partikelnya.

Hasil dan Pembahasan

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-x (XRD) dari sampel CeO_2 pada setiap penggunaan variasi presipitan basa KOH, NaOH dan NH_4OH . Dengan menggunakan software PANAnalytical dapat dianalisis bahwa hasil pengujian XRD terhadap sampel produk dari sintesis $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ menggunakan metode presipitasi terindikasi menghasilkan senyawa cerium oksida (CeO_2) tanpa adanya senyawa lain. Penggunaan basa yang berbeda ternyata mampu menghasilkan puncak yang sama. Puncak yang muncul merupakan fasa kristal dengan bentuk *face centered cubic* (FCC), yaitu pada (111), (200), (220), (111), (222), (400), (111), (420), dan (422). Hal ini menunjukkan bahwa hasil sintesis, baik dengan menggunakan presipitan basa KOH, NaOH, maupun NH_4OH dapat menghasilkan fasa kristal yang sama. Puncak pola difraksi yang muncul dalam analisis XRD tersebut sesuai dengan penelitian terdahulu yang telah dilakukan oleh Farahmandjou et al. (2015), yang mana menggunakan presipitan basa, serta terindikasi membentuk cerium oksida dengan struktur kubik fluorit yaitu pada puncak (111) dengan intensitas paling tinggi.



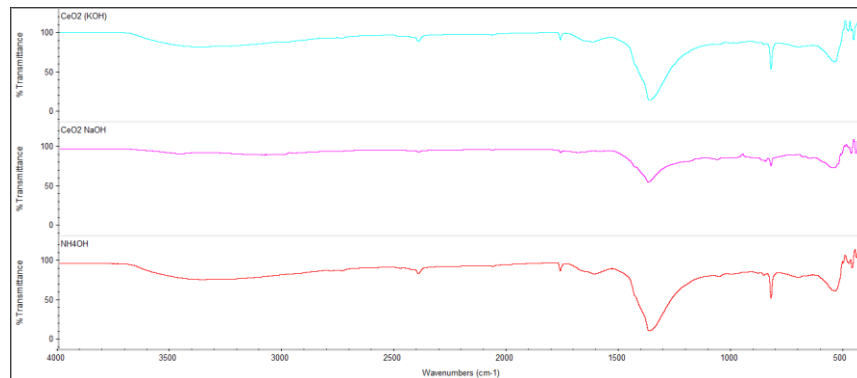
Gambar 1. Pola XRD sampel CeO_2 dengan variasi presipitan basa

Dari data XRD, ukuran kristal dapat dihitung menggunakan persamaan Scherrer. Ukuran kristal hasil sampel CeO_2 dengan masing-masing menggunakan presipitan basa KOH, NaOH, dan NH_4OH adalah 20,633 nm, 25,65 nm, dan

14,02 nm. Hasil ukuran kristal tersebut hampir sama atau lebih kecil dibandingkan dengan percobaan yang telah dilakukan oleh Farahmandjou et al. (2015), yaitu sebesar 25nm. Penelitian yang dilakukan oleh Xiao et al. (2017), menggunakan metode hidrotermal menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil yaitu 9nm, namun proses ini lebih kompleks dan mahal daripada metode presipitasi. Penelitiannya juga menghasilkan spektrum CeO₂ pada puncak (111) dengan intensitas paling tinggi. Sedangkan, penelitian yang dilakukan oleh Sanjivani et al. (2017) dengan menggunakan metode pembakaran menghasilkan CeO₂ dengan ukuran kristalit rata-rata yang lebih besar yaitu 41 nm. Variasi penggunaan presipitan basa ini menunjukkan bahwa presipitan basa NH₄OH menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil dibandingkan kedua presipitan basa lain yaitu KOH dan NaOH.

Gugus fungsi sampel CeO₂ didapatkan dengan mengkarakterisasi sampel dengan uji FTIR. Sampel hasil sintesis dengan masing-masing variasi basa dikarakterisasi untuk membuktikan terbentuknya CeO₂ beserta kemurniannya. Hasil pengujian FTIR merupakan sebuah spektrum absorpsi vibrasional inframerah pada rentang frekuensi tertentu. Hasil uji FTIR dalam percobaan ini memperlihatkan spektrum pada frekuensi 400 – 4400 cm⁻¹.

Gambar 2 menunjukkan spektrum hasil uji FTIR untuk sampel CeO₂ dengan penggunaan variasi presipitan basa KOH, NaOH, dan NH₄OH. Spektrum yang didapatkan terlihat munculnya sepuluh puncak. Kesepuluh puncak yang didapatkan, puncak yang menunjukkan pita 3415 cm⁻¹ merujuk pada O – H *stretching vibration*. Pita pada puncak sekitar 1464 cm⁻¹ menunjukkan ikatan C – H *stretching*. Puncak dibawah pita 700 cm⁻¹ menunjukkan ikatan Ce – O *stretching* (Farahmandjou et al., 2015). Sedangkan, puncak lain pada pita spektrum hasil FTIR adalah 2917 cm⁻¹, 1662 cm⁻¹, dan 1272 cm⁻¹ diidentifikasi merupakan gugus fungsi dari ikatan C-H *stretching*, C=O *stretching*, dan C-H *bending vibrations* (Baqer, 2018). Puncak pada frekuensi 541,42 cm⁻¹ merupakan puncak yang tepat menunjukkan ikatan Ce – O *stretching* (Chelliah et al., 2012). Penelitian yang dilakukan oleh Yu Hang Leung et al. (2015) melakukan sintesis CeO₂ menggunakan metode hidrotermal menghasilkan sampel CeO₂ dengan spektrum FTIR ditemukan ikatan Ce – O *stretching* yang sama seperti pada penelitian Farahmandjou (2015). Berdasarkan spektrum FTIR yang dihasilkan dari pengujian sampel, didapatkan ikatan Ce-O *stretching* pada sampel CeO₂ dengan presipitan basa KOH, NaOH, dan NH₄OH berturut-turut berada pada bilangan gelombang 541,42 cm⁻¹, 548,58 cm⁻¹, dan 541,08 cm⁻¹.



Gambar 2. Spektrum FTIR sampel CeO₂ pada variasi presipitan basa

Tabel 1. Ukuran partikel CeO₂ berdasarkan pengukuran PSA

Jenis Presipiran Basa	Ukuran Partikel (nm)
KOH	1411
NaOH	953,2
NH ₄ OH	1187

Ukuran partikel serbuk nanopartikel CeO₂ dianalisis menggunakan alat *Particle Size Analyzer* (PSA, Malvern). Hasil pengukuran menggunakan PSA dapat dilihat pada Tabel 1. Hasil pengukuran tersebut didapatkan bahwa ukuran partikel CeO₂ yang disintesis dengan menggunakan metode presipitasi dan presipitan basa NaOH, KOH dan NH₄OH, masing-masing adalah 1411nm, 953,2nm dan 1187nm. Hasil pengukuran PSA menunjukkan tidak sebanding dengan hasil perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan Scerrer dari data XRD, hal ini diduga terdapat aglomerasi pada sampel CeO₂. Nanomaterial memiliki kecenderungan menggumpal sehingga diperlukan preparasi yang baik pada saat pengukuran menggunakan PSA. Adanya aglomerasi perlu dibuktikan dengan melihat mikrostruktur menggunakan SEM.



Tabel 2. Perbandingan massa bahan baku dengan massa produk yang dihasilkan

Senyawa Produk	Presipitan Biasa	Massa Bahan Baku (gram)	Massa Produk (gram)
CeO ₂	KOH	1,3027	0,4575
CeO ₂	NaOH	1,3027	0,6057
CeO ₂	NH ₄ OH	1,3027	0,1424

Tabel 2 menunjukkan perbandingan massa produk yang dihasilkan dari proses sintesis dari massa bahan baku yang sama. Pengukuran massa produk setelah dilakukan sintesis, didapatkan bahwa dengan penggunaan massa bahan baku yang sama, sintesis dengan menggunakan presipitan basa NaOH dihasilkan produk dengan massa yang lebih besar dibandingkan dengan sintesis dengan menggunakan presipitan basa KOH dan NH₄OH

Kesimpulan

Studi penggunaan bahan presipitan basa kalium hidroksida (KOH), natrium hidroksida (NaOH), dan amonium hidroksida (NH₄OH) dengan metode presipitasi telah menghasilkan nanomaterial cerium oksida (CeO₂), dengan struktur kristal FCC dan ukuran kristal ≤ 25 nm. Penggunaan presipitan basa NH₄OH mampu menghasilkan ukuran kristal paling kecil. Gugus fungsi menunjukkan ikatan Ce – O *stretching* untuk penggunaan ketiga variasi presipitan basa. Analisis ukuran partikel diduga partikel beraglomerasi dan diperlukan optimasi preparasi pengujian PSA menggunakan *deagglomeration agent* dan analisis SEM untuk melihat terbentuknya aglomerasi.

Daftar Pustaka

- Badwal, SPS., Daniel F., Fabio C., Christopher M., Justin K., John D. (2013). "Structural and microstructural stability of ceria – gadolinia electrolyte exposed to reducing environments of high temperature fuel cells". *J. Mater. Chem. A* 1 2013, (36): 10768.
- Baqer, A., Matori, K., Naif, M., Shaari, A., "Synthesis and Characterization of Binary (CuO)_{0.6} (CeO₂)_{0.4} Nanoparticles via a Simple Heat Treatment Method", *Results in Physics* 2018, (18): 79.
- Chelliah, M., Rayappan, J. B. B., Krishnan, U. M., "Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydroxide Mediated Approach", *Journal of Applied Sciences* 2012, (12): 1734 – 1737.
- C. Altavilla, E. Ciliberto (eds.), *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- C. Sun, L. Hong, L. Chen, *Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthesis, Properties, and Applications*, *Energy Environ. Sci* 5 (2012) 8475-8505.
- Farahmandjou, M., Zarinkamar, M. "Synthesis of Nano-Sized Ceria (CeO₂) Particles via a Cerium Hydroxy Carbonat Precursor and the Effect of Reaction Temperature on Particle Morphology", *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials* 2015, 48 (1): 5-10.
- F. Charbgoon, M. Bin Ahmad, M. Darroudi, *Cerium Oxide Nanoparticles: Green Synthesis and Biological Applications.*, *Int. J. Nanomedicine*. 12 (2017) 1401-1413.
- Leung, Y. H., Yung, M., Ma, A., Wong, S., "Toxicity of CeO₂ Nanoparticles – The Effect of Nanoparticles properties", *Journal of Photochemistry and Photobiology* 2015, (145): 48-59.
- Ma, X., Lu, P., Wu, P., "Optical and Ferromagnetic Properties of Hydrothermally Synthesized CeO₂/CuO Nanocomposites", *Journal of Ceramics International* 2017, (12).
- M.B. Gawande, A. Goswami, Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, *Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis*, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3722-3811.
- S. Gangopadhyay, D.D. Frolov, A.E. Masunov, S. Seal, *Structure and Properties of Cerium Oxides in Bulk and Nanoparticulate Forms*, *J. Alloys Compd.* 584 (2014) 199-208.
- Umale, S., Tambat, S., Sontakke, S., "Combustion Synthesized CeO₂ as an Anodic Material in Dye Sensitized Solar Cells", *Journal of Materials* 2017, (17): 9.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Rudi Firyanto (Universitas Tujuh Belas Agustus Semarang)

Notulen : Refsky Fitriyono (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : -
Pertanyaan : -
Jawaban : -

