

## SINTESIS HIDROTERMAL DARI SERBUK OKSIDA KERAMIK

*Serbuk inorganik memainkan peranan penting dalam berbagai bidang yaitu keramik, katalist, obat – obatan, makanan dan lain- lain. Powder preparation adalah langkah yang sangat penting dalam proses pembuatan keramik. Sintesis Hidrotermal termasuk salah satu teknik dari pengkristalan dari temperatur tinggi pada aqueous solutions pada tekanan tinggi. Sintesis hidrotermal dapat didefinisikan sebagai metode sintesis dari kristal tunggal yang tergantung pada kesolutan dari mineral pada air panas dibawah tekanan tinggi. Jenis – jenis sintesis hidrotermal yaitu Hydrothermal crystal growth, Hydrothermal treatment, Hydrothermal alteration, Hydrothermal dehydration, Hydrothermal extraction, Hydrothermal reaction sintering, Hydrothermal sintering, Corrosion reaction, Hydrothermal oxidation, Hydrothermal precipitation—hydrothermal crystallization, Hydrothermal decomposition, Hydrothermal hydrolysis—hydrothermal precipitation, Hydrothermal electrochemical reaction, Hydrothermal mechanochemical reaction, Hydrothermal + ultrasonic, Hydrothermal + microwave, Hydrothermal + ultrasonic.*

**Kata kunci :** Hidrotermal, Serbuk, Oksida Keramik.

### A. Walujodjati

e-mail: agung\_djati@yahoo.com

Jurusan Teknik Mesin  
Fakultas Teknik  
Universitas Wahid Hasyim  
Semarang  
Jl Menoreh Tengah X/22  
Semarang

### Pendahuluan

Kata keramik berasal dari kata Yunani “keramos” yang berarti tembikar (pottery) atau peralatan terbuat dari tanah (earthenware). Bahan keramik adalah bahan dasar penyusun kerak bumi, yaitu: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O dst. Dari unsur-unsur tersebut dapat dilihat terdapat paduan dua unsur yaitu logam dan non logam, sehingga dapat dikatakan keramik adalah bahan padat anorganik yang merupakan paduan dari unsur logam dan non logam. Keramik modern mempunyai keunikan atau sifat yang menonjol yang tahan terhadap temperatur tinggi, sifat mekanis yang sangat baik, sifat elektrik yang istimewa, tahan terhadap bahan kimiawi. Keramik modern tersebut adalah sbb:

- a. Keramik oksida murni yang digunakan sebagai alat listrik khusus dan komponen peleburan logam. Oksida yang umum digunakan adalah alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirconia (ZrO<sub>2</sub>), Thoria (ThO<sub>2</sub>), Berillia (BeO), Magnesia (MgO), Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dan Forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).
- b. Bahan bakar nuklir yang berbasis Uranium Oksida (UO<sub>2</sub>) sudah sangat luas digunakan. Bahan tersebut mempunyai kemampuan yang unik untuk menjaga sifat-sifat yang unggul setelah penggunaan yang lama sebagai bahan bakar pada reaktor nuklir.
- c. Keramik elektrooptik seperti Lithium Niobate (LiNbO<sub>3</sub>) dan Lanthanum Zirconat Titanat (PLZT) memberikan sebuah media yang dapat merubah informasi elektrik menjadi informasi optik atau yang dapat menggerakkan fungsi optik dengan perintah dari sinyal elektrik.
- d. Keramik magnetik dengan komposisi dan penggunaan yang bervariasi telah dikembangkan. Bahan ini merupakan bahan dasar dari unit memori

- e. Kristal tunggal dari berbagai jenis bahan sekarang mulai diproduksi untuk menggantikan kristal alami. Rubi dan kristal laser garnet dan tabung sapir dan substrat (substrate = sejenis semikonduktor) dikembangkan dari sebuah peleburan: kristal kwarsa (quartz) yang besar dikembangkan dengan proses hidrotermal.

### Dasar Teori

Serbuk inorganic memainkan peranan penting dalam berbagai bidang yaitu keramik, katalist, obat – obatan, makanan dan lain- lain. Beberapa jurnal dan buku membicarakan tentang persiapan serbuk (powder preparation). Powder preparation adalah langkah yang sangat penting dalam proses pembuatan keramik.

dibawah memperlihatkan beberapa metode yang digunakan untuk menyiapkan serbuk keramik yang baik.

Metode – metode menyiapkan serbuk keramik yang baik

1. Mechanical
  - a. Ball milling (powder mixing)
  - b. Attrition milling
  - c. Vibration milling
2. Thermal decomposition
  - a. Heating (evaporation)
  - b. Spray drying
  - c. Flame spraying
  - d. Plasma spraying
  - e. Vapor phase (CVD)
  - f. Freeze-drying (cryochemical)
  - g. Hot kerosene drying

- h. Hot petroleum drying
- i. Combustion
- j. Laser beam
- k. Electron beam
- l. Sputtering
- 3. Precipitation or hydrolysis
  - a. Neutralization and precipitation
  - b. Homogeneous precipitation
  - c. Coprecipitation
  - d. Salts solution
  - e. Alkoxides
  - f. Sol-gel
- 4. Hydrothermal
  - a. Precipitation (coprecipitation)
  - b. Crystallization
  - c. Decomposition
  - d. Oxidation
  - e. Synthesis
  - f. Electrochemical
  - g. Mechanochemical
  - h. Reactive electrode submerged arc (RESA)
  - i. Microwave
  - j. Ultrasonic
- 5. Melting and rapid quenching

Sintesis Hidrotermal termasuk salah satu teknik dari dari pengkristalan dari temperatur tinggi pada aqueous solutions pada tekanan tinggi. Terminologi hidrotermal berasal dari geologi. Para geokemist dan mineralogist telah mempelajari fase kesetimbangan dari hidrotermal sejak abad ini. George W Morey di Carnegie Institut dan kemudian Percy W Bridgman di Universitas Harvard telah berjasa besar meletakkan dasar yang diperlukan untuk dari media reaktif pada temperature dan tekanan dimana sebagian besar kerja hidrotermal dikonduksikan.

Sintesis hidrotermal dapat didefinisikan sebagai metode sintesis dari kristal tunggal yang tergantung pada kesolutan dari mineral pada air panas dibawah tekanan tinggi. Pertumbuhan kristal dibentuk dalam apparatus yang terdiri dari tekanan vessel baja yang disebut autoclave, yang mana nutrient disuplai terus bersama air. Gradien suhu ditentukan pada akhir kebalikan dari ruang pertumbuhan.

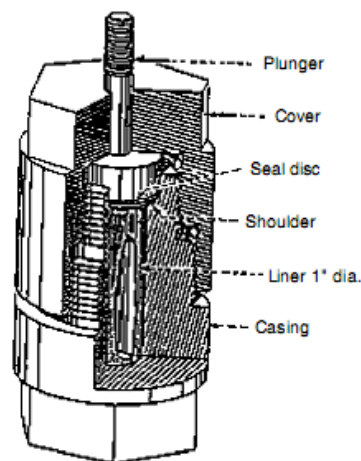
Sekarang, dapat diperoleh bermacam-macam autoclaves yang meliputi perberbedaan tekanan dan temperature dan volume. Di Amerika Serikat ada tiga perusahaan:

Tem Press--Mereka adalah sumber terbaik atas penelitian kapal dari segala bentuk, meliputi tabung menguji bom dan gas alat penguat atas gas dikhususkan seperti argon, hidrogen, oksigen, amoniak, dsb.

Autoclave Engineers--Mereka membuat satu baris lengkap dari katup skala laboratorium, tabung, collars, mencocokkan atas koneksi, dsb., dan mereka serta perbuatan sangat besar autoclaves (13 m) atas kuartsa dan kimia proses lain.

Parr Instrument Co.--Mereka membuat sederhana, tekanan rendah (1000 bar), temperatur rendah (300°C)

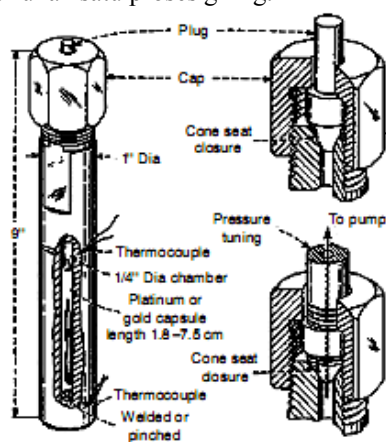
laboratori meskalkan autoclaves (50 ml ke 1 l) atas reaksi temperatur rendah, meliputi kapal menggaris dengan Teflon.



Gambar 1. Autoclave dengan penutup flat plate (Morey, G.W., Hydrothermal synthesis, J. Am. Ceram. Soc., 36, 279, 1953.)

Perbedaan dari Serbuk dan Proses di Antara Hydrothermal dan Teknologi Lain atas Menyerbuki Persiapan

1. Serbuk dibentuk secara langsung dari solut.
2. Serbuk adalah tak berair, terdiri dari kristal, atau tak berbentuk bergantung kepada suhu hydrothermal.
3. Ukuran partikel dikontrol oleh suhu hydrothermal.
4. Bentuk partikel terkontrol oleh bahan dasar.
5. Kemampuan untuk mengontrol komposisi kimia, stoichiometry, dsb.
6. Serbuk sangat reaktif dalam sintering.
7. Dalam banyak kesempatan, serbuk tidak memerlukan calcination.
8. Dalam banyak kesempatan, serbuk tidak memerlukan satu proses giling.



Gambar 2. Reaksi vessel dengan penutup cold-cone seat (Tem-Press).

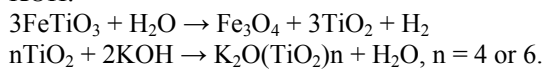
**Material Dan Prosedur**

A. Hidrotermal decomposition

1. Ilmenite

Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) adalah mineral yang sangat stabil. Ekstraksi dari titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) dari such ores mempunyai tegangan. Penggunaan 10 M KOH atau 10 M NaOH yang dicampur dengan ilmenite dengan rasio 5:3 (ilmenite : air) dibawah kondisi reaksi 500°C dan 300 kg/cm<sup>2</sup>, ilmenite terdecomposesisi secara lengkap setelah 63 jam. Jika rasio dari ilmenite dan air adalah 5:4, pada kondisi yang sama dengan diatas, 39 jam diperlukan untuk decomposisi ilmenite.

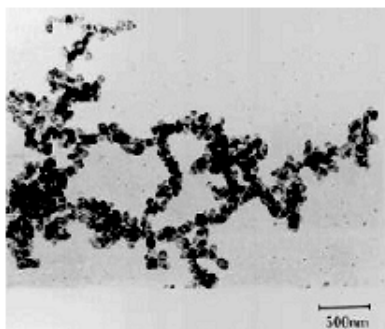
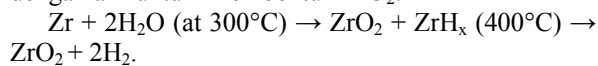
Reaksi dibawah ini, adalah suatu kasus dari solut KOH:



B. Hydrothermal metal oxidation

1. Zirconium Metal

Zirconium metal powder (10 – 50 g) direaksikan dengan air untuk membentuk ZrO<sub>2</sub>:



Gambar 3. TEM dari serbuk zirconia dengan oksidasi hidrotermal (100 MPa pada 500°C selama 3 jam).



Gambar 4. Ilustrasi skematik dari oksidasi hidrotermal dari serbuk zirconia.

Pada temperaturus 300°C dibawah tekanan 98 MPa, ZrO<sub>2</sub> and ZrH<sub>x</sub> akan kelihatan. Pada temperature diatas 400°C dibawah tekanan 98 MPa, ZrH<sub>x</sub> tidak kelihatan dan hanya ZrO<sub>2</sub> yang terbentuk. Gambar dibawah memperlihatkan serbuk ZrO terbentuk oleh hydrothermal oxidation.

2. Aluminum Metal

Aluminum metal direaksikan dengan air dibawah tekanan 100 MPa pada temperature antara 200 and 700°C selama lebih dari 6 jam. AlOOH akan kelihatan pada temperature 100°C and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> akan kelihatan pada temperature antara 500 and 700°C.

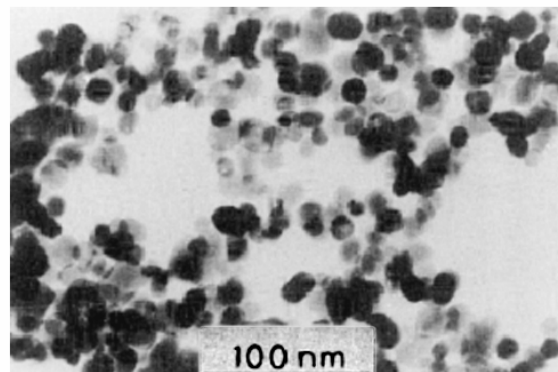
3. Titanium Metal

Serbuk Titanium metal direaksikan dengan air dengan perbandingan 1:2 pada kapsul emas dibawah kondisi hydrothermal pada 100 MPa selama 3 jam pada temperatures diatas 700°C.

**Pembahasan**

A. Reaksi Hydrothermal

zirconia terhidrasi dibentuk ketika solut ZrCl<sub>4</sub> direaksikan dengan NH<sub>4</sub>OH. Kemudian dibasuh dengan air terdistilasi dan dikeringkan selama 48 jam pada 120°C. Material awal ini diletakkan pada platinum atau tabung emas dengan solute yang bervariasi dibawah tekanan 100 MPa pada 300°C selama 24 jam

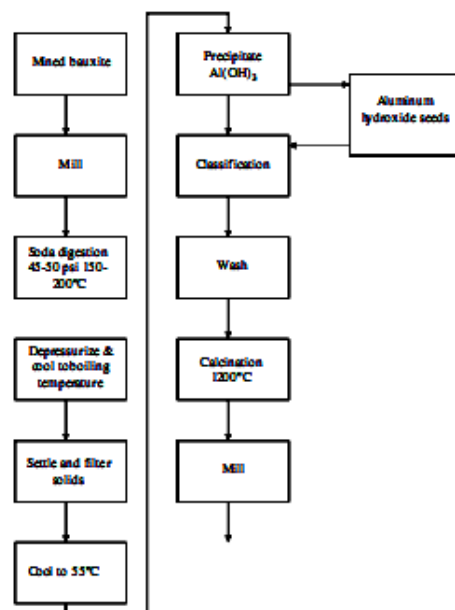


Gambar 5. TEM dari serbuk monoclinic zirconia menggunakan reaksi hydrothermal (100 MPa pada 400°C selama 24 jam) menggunakan 8 wt% KF solution.

B. Presipitasi Hydrothermal Atau Hidrolisis Hydrothermal

1. Alumina

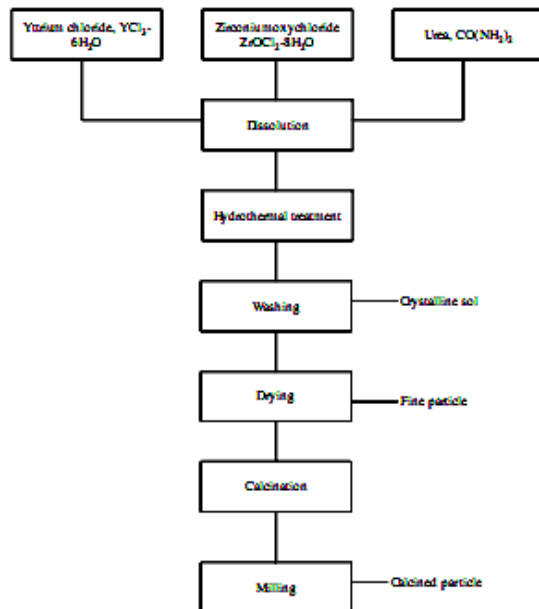
Salah satu dari aplikasi dari industri dari presipitasi hidrotermal adalah produksi alumina biasa. Proses Bayer digambarkan pada gambar di bawah



Gambar 6. Proses Bayer (Riman).

2. Zirconia

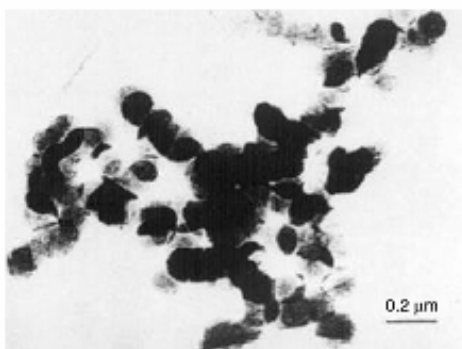
Presipitasi Hidrotermal secara homogen adalah salah satu cara terbaik untuk memproduksi serbuk zirconia. Pada proses, sifat dari serbuk dan mikrostruktur dari badan yang disinter ditunjukkan pada table dibawah dan gambar dibawah.



Gambar 7. ZrO<sub>2</sub> diproduksi oleh proses presipitasi hidrotermal homogen

C. Metode Elektrokemikal Hidrotermal

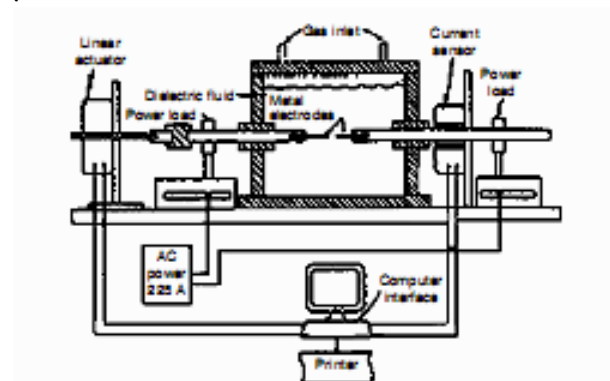
Untuk mempersiapkan BaTiO<sub>3</sub>, pelat titanium dan pelat platinum digunakan sebagai anoda dan katoda. Solut dari barium nitrate 0.1 N atau 0.5 N dan temperatur diatas sampai 250°C yang digunakan sebagai percobaan. Densitas pada saat itu adalah 100 mA/cm<sup>2</sup>. Dibawah kondisi ini, kita dapat memproduksi serbuk BaTiO<sub>3</sub>. ZrO juga diproduksi oleh metode ini. Dengan menggunakan pelat Zr. Serbuk BaTiO diproduksi oleh proses ini juga yang ditunjukkan pada gambar dibawah :



Gambar 8. TEM dari serbuk BaTiO<sub>3</sub> yang disiapkan metode electrochemical hydrothermal (250°C, 0.5 N Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, titanium plate).

D. Reactive Electrode Submerged Arc

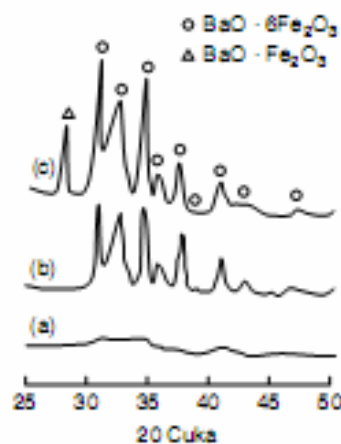
Reactive electrode submerged arc (RESA) adalah proses yang sangat baru dalam pembuatan serbuk. RESA menghasilkan temperature yang sangat tinggi (mendekati 10,000 K) dengan tekanan sebesar 1 atm H<sub>2</sub>O (mungkin lebih dalam lingkungan nano). Yang mengikuti salah satu untuk mengubah cairan dengan mudah. Gambar dibawah menunjukkan apparatus untuk memproduksi serbuk



Gambar 9. Schematic of microprocessor-controlled RESA apparatus for fine powder preparation (A. Kumar and R. Roy).

E. Proses Mechanochemical Hidrotermal

Ba(OH)<sub>2</sub> dan FeCl<sub>3</sub> digunakan sebagai material awal. Precipitate di krystallized hydrothermally in an apparatus (Figure 1.14) yang dikombinasikan dengan an attritor dan tekanan air lingkungan. Solut awal dengan the precipitate dan bola stainless steel (diameter 5 mm) diletakkan pada panicle Teflon. Propeller Teflon dirotasikan dalam beaker pada 200°C dan 2 MPa. Kecepatan dari propeller dari 0 sampai 107 rpm. Jumlah dari bola stainless steel adalah 200, 500, dan 700. Gambar Difraksi sinar X ditunjukkan pada gambar dibawah



Gambar 10. Profil difraksi sinar X (a) starting materials, (b) material fabricated

#### F. Proses Hydrothermal Microwave

Sintesis hydrothermal berbantuan microwave adalah teknologi terkini yang memproses serbuk untuk memproduksi bermacam macam keramik oksid dan serbuk metal pada kondisi system tertutup. Komarneni dan kawan kawan mengembangkan proses hydrothermal ini ke dalam microwaves. Teknologi system tertutup ini tidak hanya melindungi dari polusi selama sintesis dari lead yang berbasiskan material, tetapi juga menghenat energy dan tentu mengurangi ongkos produksi dari banyak serbuk keramik.

Hydrothermal microwave memperlakukan 0.5 M  $TiCl_4$  pada temperatur 250°C. Parameters yang digunakan adalah temperatur, tekanan, waktu, konsentrasi dari besi solut, pH, dan lain-lain. Kunci dari hasil ini adalah reaksi kristalisasi, yang mana memimpin untuk (lead to faster kinetic) kinetic lebih cepat dengan satu atau dua perintah dari besaran yang dibandingkan dengan proses hidrotermal konvensional. Penggunaan dari microwaves baik pada keadaan padat dan cair adalah memperesar dalam popularitas untuk berbagai alasan. Tetapi khususnya disebabkan oleh penghematan energy potensialnya. Penggunaan microwaves dibawah kondisi hydrothermal dapat mempercepat proses synthesis dari anhydrous ceramic oxides seperti titania, hematite, barium titanate, lead zirconate titanate, lead titanate, potassium niobate, dan serbuk metal seperti nickel, cobalt, platinum, palladium, gold, silver, dan lain lain, dan ini diharapkan dapat mendorong penghematan energy. Istilah proses "hidrotermal - microwave" adalah pertama disebutkan oleh kami untuk reaksi yang diletakkan dalam solut yang dipanaskan sampai lebih dari 100°C dalam microwaves. Nilai dari teknik ini telah didemonstrasikan dalam pemanasan yang cepat dari perlakuan yang mana dapat menghemat energy ; meningkatkan reaksi kinetic dengan satu atau dua order besar; pembentukan tahap roman ; dan mengeliminasi tahap metastabil.

#### G.. Metode Sonochemical Hydrothermal

Gelombang Ultrasonic sering digunakan dalam kimia analitis untuk menghancurkan serbuk menjadi solut. Metode sonochemical hydrothermal adalah metode baru untuk mensintesa bahan.

#### Kesimpulan

Dari pembahasan diatas, tentang berbagai macam sintesis hidrotermal maka dapat disimpulkan bahwa karakteristik dari serbuk Hydrothermal adalah dekat dengan serbuk ideal yaitu serbuk yang bagus kurang dari 1  $\mu m$ , tidak ada atau sedikit penggumpalan, secara umum berkrystal tunggal, tergantung dari temperature preparasi, mempunyai kemampuan mengalir, pembentukan baik, homogenitasnya baik, dapat disinter dengan baik, tidak ada lubang pori – pori dalam butir, partikel kecil dengan ukuran terdistribusi, mempunyai kemampuan untuk mensintesis dalam temperature rendah dan atau bentuk metastabil, mempunyai kemampuan untuk membuat komposit seperti campuran organik dan anorganik, Mempunyai kemampuan untuk membuat material yang mempunyai tekanan uap air yang sangat tinggi.

#### Daftar Pustaka

- Veale, C.R., *Fine Powders: Preparation, Properties and Uses*, Applied Science Publishers, London, 147, 1972.
- Kato, A., and Yamaguchi, T., *New Ceramic Powder Handbook*, Tokyo Science Forum, Tokyo, 558, 1983.
- Vincenzini, P., Ed., *Ceramic Powders*, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1025, 1983.
- Segal, D., *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 182, 1989.
- Ganguli, D., and Chatterjee, M., *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1997, 221.
- Somiya, S., and Akiba, T., *Trans. MRS-J*, 24, 531, 1999.
- Morey, G.W., *Hydrothermal synthesis*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 279, 1953.
- Walker, A.C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 250, 1953.
- Eitel, W., *Silicate Science*, vol. IV, Academic Press, New York, 149, 1966.
- Laudise, R.A., *Hydrothermal Growth: The Growth of Single Crystals*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 275, 1970.