
ANALISIS Kuantitatif DATA DIFRAKSI SINAR X FASA KERAMIK *CRYSTOBALLITE* BERBASIS SILIKA SEKAM PADI DENGAN METODE *RIETVELD*

Simon Sembiring

E-mail: sembiring@unila.ac.id

Penulis

Simon Sembiring adalah staf pengajar di FMIPA Universitas Lampung pada jurusan Fisika.

Bidang peminatan: Material Science

Abstract

Rietveld analysis is a means of revealing the detailed structure and composition of crystalline sample using x-ray powder diffraction data. This research presents the use of the *Rietveld* method using *Rietica* program to obtain the phase abundance of *crystoballite* crystal from rice husk sintered at 850°C, 950°C and 1100°C that has previously been demonstrated. The model parameters are refined by the method of *least squares* until a good fit (χ^2) to the observed data is obtained. The refined parameters in this study are *background*, *scale factor*, *space groups*, *atom co-ordinates (U,V,W)*, *preferred orientation*, and *the lattice parameters*. The results showed that quantitative *crystoballite* crystal were 87.8, 89.8 and 98.4% weight, respectively. An acceptable result for estimation of lattice parameters and weight percentage of *crystoballite* with reliability (χ^2) was found to be ≤ 4 . The results also show that analysis by *Rietveld* method is efficient to control the quantity of *crystoballite* in the sintering process.

Keywords

Rietveld, rice husk, x-ray diffraction

PENDAHULUAN

Pada penelitian sebelumnya yang berhubungan dengan sekam padi, diketahui bahwa silika dari sekam padi dapat diperoleh dengan mudah yang memiliki kadar silika cukup tinggi, $\pm 16-20\%$ berat dari sekam padi¹, struktur amorph pada suhu sintering 700°C , dan mengalami transformasi dalam bentuk kristal *crystoballite* dan *tridymite*. Karakteristik lain menunjukkan bahwa *crystoballite* meningkat seiring dengan kenaikan suhu sintering ($800-1100^{\circ}\text{C}$)^{2,3}, dengan kadar 62% , dan menurun menjadi 37% pada suhu sintering di atas 1100°C ³, disertai kekerasan dan kestabilan termal silika meningkat seiring bertambahnya pembentukan *crystoballite*^{1,2,4,5,6}. Dari penelitian yang dipaparkan diatas, jenis kekristalan dan kestabilan termal adalah variatif dengan porositas, ukuran partikel, luas permukaan dengan tingkat homogenitas tinggi dapat dikendalikan, sehingga dapat bermanfaat sebagai bahan baku keramik, diantaranya *cordierite*^{7,8,9}, sebagai bahan baku silikon¹⁰, silika-karbida¹¹, silika-nitrida¹², magnesium-silika¹³, lithium-aluminium-silika¹⁴.

Berdasarkan karakteristik silika yang diperoleh di atas, merupakan pendorong gagasan penelitian ini dengan tujuan mempelajari data difraksi sinar-x dalam mengidentifikasi pembentukan dan perubahan komposisi fasa *crystoballite* berbasis silika sekam padi. Berdasarkan analisis kualitatif sebelumnya², selanjutnya dilakukan analisis kuantitatif fasa *crystoballite* yang terbentuk menggunakan metode *Rietveld* dengan model struktur *crystoballite* sebagai data input yang disajikan pada Tabel 1²¹.

Tabel 1.
Parameter atom kristal *crystoballite*²¹

Atom	Symbol Wyckoff	x/a	y/a	z/a	Occupancy(n)
Si	4a	0,30004	0,30004	0,0000	0,5000
O ₂	8b	0,23976	0,10324	0,1784	1,0000

Space group: P₄₁₂₁₂

Parameter sel : $a = b = 0,4978 \text{ nm}$, $c = 6,9480 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma =$

90°

b Analisis Rietveld

Analisis *Rietveld* adalah analisis secara detail struktur dan komposisi sampel polikristalin dari data sinar-x atau *neutron diffraction*, melalui penghalusan menggunakan fungsi objektif dengan meminimumkan selisih antara data intensitas perhitungan dan data intensitas pengamatan melalui pola difraksi^{15,16}. Proses penghalusan (*refinement*) dilakukan melalui metode *least square* menggunakan logaritma Newton-Rapson^{17,18}. Analisis *Rietveld* dilakukan melalui sejumlah tahapan dengan pencocokan dan penghalusan parameter struktur difraksi sinar x, yakni unit sel, group ruang (*space group*) dan pergeseran koordinat awal atom, yang tersusun dalam model struktur. Model tersebut dioptimalisasi dengan kuadrat terkecil (*least square*) hingga cocok antara data pengamatan dan pola perhitungan, sehingga perbedaan antara pengamatan dan perhitungan adalah minimum¹⁹:

$$R = \sum_i w_i [y_{io} - y_{ic}]^2 \dots\dots\dots(1)$$

Dimana, y_{io} adalah tahap intensitas pengamatan, y_{ic} adalah intensitas perhitungan dan w_i adalah bobot statistik yang didapat dari setiap pengamatan. Parameter-parameter yang diperhalus semuanya digunakan untuk membangun pola yang dihitung. Untuk mengetahui nilai tingkat penghalusan (*refinement*) dapat dilihat dari nilai indeks kecocokan R, yakni:

R_p merupakan indeks kecocokan dari profil R.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \dots\dots\dots(2)$$

R_{wp} merupakan indeks kecocokan bobot dari R.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{-1/2} \dots\dots\dots(3)$$

R Bragg (Intergrasi intensitas refleksi)

$$R_B = \left[\frac{\sum_k |I_{ko} - I_c|}{\sum_k I_{ko}} \right] \dots\dots\dots(4)$$

R yang diharapkan untuk pencocokan:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{-1/2} \dots\dots\dots(5)$$

dan “goodness of fitting”

$$GOF = \chi^2 = [R_{wp} / R_{exp}]^2 \dots\dots\dots(6)$$

$GOF = \chi^2$ merupakan indek pencocokan yang menunjukkan sukses atau tidaknya penghalusan. Semua indeks pencocokan diatas digunakan untuk menilai sukses atau tidaknya penghalusan. N adalah jumlah observasi ketika *background* di *refine* dan P adalah jumlah *least square*. Proses *refinement* dikatakan berhasil baik dengan nilai $GOF = \chi^2 \leq 4^{16}$.

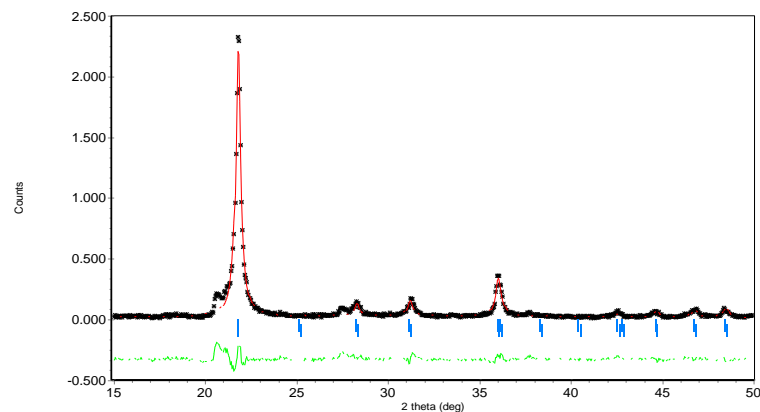
METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Fisika Material Jurusan Fisika, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung dan Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir-Badan Tenaga Nuklir Nasional (PTBIN-BATAN). Adapun Alat dan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat komputer dengan *software* PCPDFWIN, *software* Rietica, data difraksi sinar-X. Sampel yang digunakan adalah hasil penelitian yang dilakukan sebelumnya² yakni silika sekam padi hasil ekstraksi pada suhu sintering 850°, 950°, 1100° C selama 6 jam. Analisis kualitatif dilakukan dengan membandingkan intensitas puncak fasa yang diketahui terhadap standar²⁰. Selanjutnya, analisis kuantitatif dilakukan dengan metode *Rietveld* dan *software Rietica*¹⁵. Untuk memperoleh kesesuaian antara data pengamatan dan perhitungan, parameter yang di *refine* adalah *background*, parameter sel (a, b dan c), faktor skala (*scale factor*), *space group*, dan *preferred Oriented*, dari masing-masing atom. Dalam program Rietica

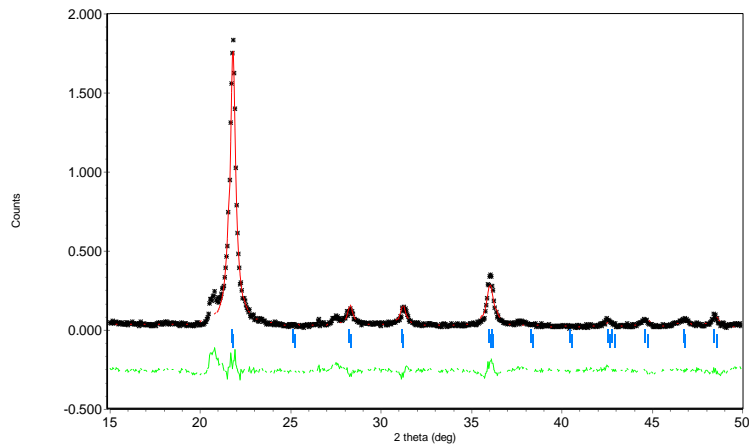
diperlukan dua masukan (input) yaitu file masukan data intensitas difraksi sinar-X dengan format Sampel.INP dan sampel.DAT. Semua parameter yang di *refine* dimasukkan dalam File Sampel.INP. Jika input parameter yang diisi sudah benar maka akan muncul pola difraksi pada layar monitor dan akan menampilkan nilai Rp, Rwp, dan χ^2 .

PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya² dengan *search-match* menggunakan PCPDFWIN, 1997 menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah *crystoballite* dengan nomor file PDF-39-1425. Adapun untuk meningkatkan hasil *search-match* (ketepatan dan kecocokan) yang diperoleh, selanjutnya dilakukan penghalusan (*refinement*) berdasarkan intensitas pola difraksi sinar-x antara data pengamatan dan data perhitungan dengan menggunakan model struktur. Hasil *refinement* pola difraksi sinar-x dari sampel yang disintering 850°C, 950°C dan 1100°C disajikan pada Gambar 1, 2 dan 3.

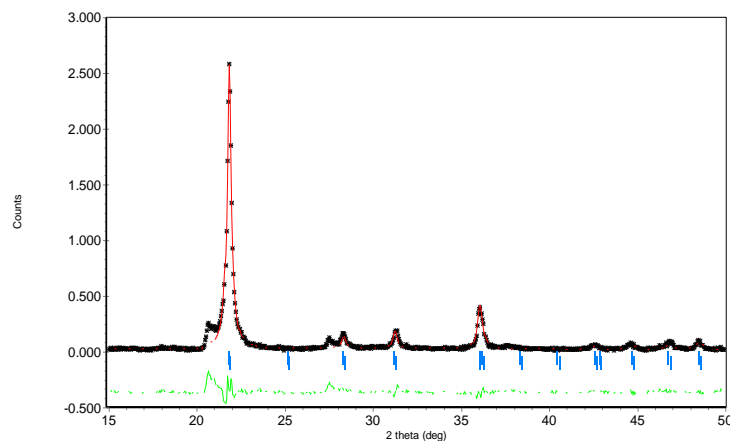


Gambar 1. Plot Keluaran Hasil *refinement* pola XRD Fasa Keramik *crystoballite* Sekam Padi Dengan Metode Rietveld pada suhu sintering 850°C. Data hasil perhitungan (-), data hasil pengamatan (+), selisih antara data perhitungan dengan data pengamatan (-) dan titik nilai hkl (-)



Gambar 2. Plot Keluaran Hasil *refinement* pola XRD Fasa Keramik *crystoballite* Sekam Padi Dengan Metode Rietveld pada suhu sintering 950°C. Data hasil perhitungan (-), data hasil pengamatan (+), selisih antara data perhitungan dengan data pengamatan (-) dan titik nilai hkl (-)

Pola difraksi hasil *refinement* sampel silika sekam padi (Gambar 1, 2 dan 3) menunjukkan bahwa intensitas fasa *crystoballite* sesuai dengan intensitas model struktur (Tabel 1) yakni intensitas pengamatan berimpit dengan intensitas perhitungan (model). Selain itu, perbedaan *background* yang sangat kecil, dimana *background* antara data pengamatan berimpit dengan data perhitungan.



Gambar 3. Plot Keluaran Hasil *refinement* pola XRD Fasa Keramik *crystoballite* Sekam Padi Dengan Metode Rietveld pada suhu sintering 1100°C. Data hasil perhitungan (-), data hasil pengamatan (+), selisih antara data perhitungan dengan data pengamatan (-) dan titik nilai hkl (-)

Kesesuaian tersebut menunjukkan bahwa data intensitas pengamatan dan perhitungan memiliki faktor skala yang tepat²². Hasil intensitas yang berbeda, dapat dilihat pada sudut $2\theta = 20,05^\circ$ (Gambar 1, 2 dan 3) menunjukkan intensitas pola data pengamatan tidak mengikuti intensitas data perhitungan yang mengindikasikan terbentuknya fasa lain yakni tridymite dengan puncak yang berimpit dengan puncak *crystoballite*, dan berdasarkan analisis FTIR menunjukkan terbentuknya gugus hidroksil/ikatan Si-OH atau silanol, yang sesuai dengan penelitian sebelumnya^{2,3}. Hasil *refinement* untuk perbandingan parameter sel (a, b, dan c) *crystoballite* antara data pengamatan (output) dan data perhitungan (input) disajikan pada Tabel 2. Hasil penting dan signifikan dengan kesalahan relatif kecil antara 0.5% - 2% dari perbandingan parameter sel menunjukkan bahwa kesesuaian preparasi sampel dan hasil identifikasi struktur dengan model standar memiliki struktur yang sama yakni fasa *crystoballite*. Menurut penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, kesesuaian parameter kisi (*lattice parameter*) tersebut mengindikasikan koordinat atom, ukuran partikel dan okupansi yang sama²³.

Tabel 2
 Perbandingan parameter kisi *crystoballite* pada input dan output dalam *Refinement* pada sampel sintering 850°C, 950°C, 1100°C

		Nilai <i>refinement</i>		
		Input (Å)	Output (Å)	
850°C			4,95920 Å	0,0188
			4,95920 Å	0,0188
			6,95320 Å.	0,0052
950°C			4.9568 Å	0,0212
			4,9568 Å	0,0212
			6,9525 Å.	0,0045
1100°C			4,9563 Å	0,0217
			4,9563 Å	0,0217
			6,9540 Å.	0,0065

Tabel 3.
 Nilai *reabilitas* (R) dan persen berat hasil *refinement* fasa *crystoballite*.

Sampel Sintering (° C)	R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ^2	Persen berat (wt%)
850°	14,87	21,07	11,16	3,5	87,8
950°	14,92	21,64	11,34	3,6	89,8
1100°	15,29	22,41	11,07	4,0	98,4

Sementara, nilai tingkat kesuksesan hasil *refinement* (R_{wp}, R_p, R_{exp}, GOF atau χ^2) dan persen berat dari fasa *crystoballite* disajikan pada Tabel 3. Nilai kecocokan sampel yang disintering 850°, 950°C dan 1100°C (Tabel 3) menunjukkan bahwa nilai R_p, R_{wp} dan R_{exp} masing masing berkisar 15%, 21% dan 11% meskipun nilai R_p, dan R_{wp} dengan persen berat *crystoballite* sampel sintering 1100°C relatif besar dibandingkan dengan sampel sintering 850°C dan 950°C. Secara umum, hasil *refinement* menunjukkan fasa yang terbentuk adalah fasa *crystoballite* dengan persen berat tertinggi diperoleh pada sampel sintering 1100°C yang sesuai dengan penelitian sebelumnya³. Selain itu, hasil penting dari penelitian ini adalah nilai GOF atau χ^2 (Tabel 3) yang diperoleh menunjukkan tingkat realibilitas yang signifikan dan sesuai dengan nilai $\leq 4^{16}$. Hasil yang berbeda nyata nilai R_p dan R_{wp} untuk ketiga sampel diyakini akibat pengaruh faktor skala (*scale factor*) sehingga mengakibatkan perbedaan antara intensitas pengamatan dan perhitungan seperti yang dijelaskan sebelumnya, sementara background, posisi atom dan parameter kisi sesuai dengan model perhitungan.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Dari serangkaian penelitian yang dilakukan, diperoleh beberapa kesimpulan berkaitan dengan analisis kuantitatif fasa keramik *crystoballite* berbasis silika sekam padi dengan metode *Rietveld*

adalah, (1) metode *Rietveld* merupakan salah satu metode analisis tak merusak yang dapat diaplikasikan untuk analisis kuantitatif sample keramik bubuk (*powder*), (2) Nilai GOF atau $\chi^2 \leq 4$ dengan persen berat 87.8, 89.8 and 98.4% menunjukkan hasil *refinement* yang signifikan, dan (3) persen berat *crystoballite* meningkat seiring dengan kenaikan suhu sintering.

Saran

Pada penelitian selanjutnya disarankan untuk melakukan penelitian dengan sampel yang disintering pada suhu sintering 1300°C

DAFTAR PUSTAKA

- Sembiring, dan Karo-Karo, (2007), "Pengaruh suhu Sintering Terhadap Karakteristik Termal dan Mikrostruktur Silika Sekam Padi, *jurnal Sains dan Teknologi*, Mipa Unila.
- Sembiring, (2007), Karakterisasi Silika Sekam Padi Sebagai Bahan Keramik Dengan Teknik Sintering, Prosiding, Dies Natalis Universitas Lampung.
- Shinohara, Y and Kohyama, N (2004), "Quantitative Analysis of Tridymite and Crystobalite Crystalized in Rice Husk Ash by Heating", *National Institute of Health*.
- Nurhayati (2006), "Karakteristik Silika Sekam Padi Akibat Perlakuan Sintering Terhadap Pemanfaatannya Sebagai Bahan Keramik, Skripsi, Universitas Lampung.
- Ebtadiani, L.L, (2007), "Karakterisasi Tingkat Kristalinitas Silika sekam Padi", Skripsi, Universitas Lampung.
- Reni (2007), "Pengaruh Perlakuan Sintering Terhadap Sifat Termal dan Mikrostruktur Silika Sekam Padi", Skripsi, Universitas Lampung.
- Sembiring (2008), "Karakteristik keramik *cordierite* berbasis silika sekam padi pada temperatur rendah (*Low Temperature*), *Prosiding seminar Nasional Sains dan Teknologi II*, Universitas Lampung.
- Sembiring, dan Pulung Karo-Karo, (2009), "Pembuatan dan Karakterisasi Gelas *Cordierite* dari silika Hasil Ekstraksi Sekam Padi, *Journal of Industrial Engineering & Management Systems/JIEM*, Universitas Bunda Mulia, Jakarta.
- Sembiring, Posman Manurung, dan Pulung Karo-Karo, (2009), "Pengaruh Suhu Tinggi Terhadap Karakteristik Keramik *Cordierite* Berbasis Silika Sekam Padi, *Jurnal Fisika dan aplikasinya*, FMIPA ITS, **5**, 090107.
- Ikram, N and Akhter, M (1988), "X-Ray Diffraction Analysis of Silicon Prepared from Rice Husk Ash", *Journal of Materials Science*, **23**, 2379 – 2381.

- Romero, J.N; Reinoso, F.R (1996), "Synthesis SiC from Rice Husk Catalyzed by Iron, Cobalt or Nikel", *Journal Materials Science*, **31**, 779 – 784.
- Rahman, I.A (1994), "Preparation of Si₃N₄ by Corbothermal Reduction of Digested Rice Husk", *Ceramic International*, **20**, 195 – 199.
- Bose, S; Acharya, H.N; Banerjee, H.D (1993), "Electrical, Thermal Thermoelectric and Related of Magnesium Silicate Semiconductor Prepared from Rice Husk", *Journal of Material Science*, **28**, 5461 – 5468.
- Chatterjee, M and Naskar M.K (2006), "Sol-Gel Synthesis of Lithium Aluminium Silicate Powders; The Effect of Silica Sources", *Ceramic International*, **32**, 623 – 632.
- Hunter, B.A and C.J Howard.1997. *LHPM Manual, A Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. Lucas Heights Research Laboratories. Australian Nuclear Science and Technology Organization. Australia. P1-27.
- Kisi, E. H. 1994. Rietveld Analysis Of Powder Diffraction Patterns. *Material Forum*.18.p135-153.
- Hunter, B.A. 1997. *Rietica for 95/98/NT Version 1.62*. Australia.
- Young, R.A. 1995. *The Rietveld Method*, International Union Of Crystallography Oxford University Press
- Smith, W. 1996. *Principles of Material and Sciences Engineering*. Third Edition. Mc Graw-hill. Inc. USA. P581.
- PCPDFWIN Version 1.30. 1997. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*.
- Pluth, JJ, Smith J.V and Faber, J, 1997,"Crystal Structure of Low Crystoballite, p369-377
- Rietveld, H.M, 1969,"A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure, *J. Applied Cryst*, 2, 65-71
- Kisi, E.H, 1994,"Rietveld Analysis of Powder Diffraction Pattern, *Material Forum*, 18, p135-153.