

KARAKTERISASI STRUKTURAL MATERIAL HEKSAGONAL MESOPORI-MESOSTRUKTUR

Oleh :

Hari Sutrisno

Jurdik Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Analisis secara struktural yang meliputi sistem kristal, parameter kisi dan bidang-bidang kristal, pada material mesopori-mesostruktur di atas jarang dilakukan dalam berbagai artikel. Berdasarkan hal tersebut, artikel ini mengkaji analisis kristalografi sederhana pada material silika heksagonal mesopori-mesostruktur dan turunannya. Hasil kajian menunjukkan bahwa sistem kristal, parameter kisi dan bidang-bidang kristal dapat ditentukan melalui perhitungan sederhana. Sistem kristal pada material mesopori-mesostruktur yang di kaji yaitu heksagonal ($p6$). Parameter kisi untuk masing-masing sistem kristal tersebut yaitu 54,46 Å. Bidang-bidang kristal (hkl) yang teridentifikasi untuk material heksagonal mesopori-mesostruktur berdasarkan spektra difraksi sinar-X yaitu (100), (110), (200), (210) dan (300).

Kata kunci : heksagonal, mesopori-mesostruktur, kristalografi, parameter kisi, sistem kristal

PENDAHULUAN

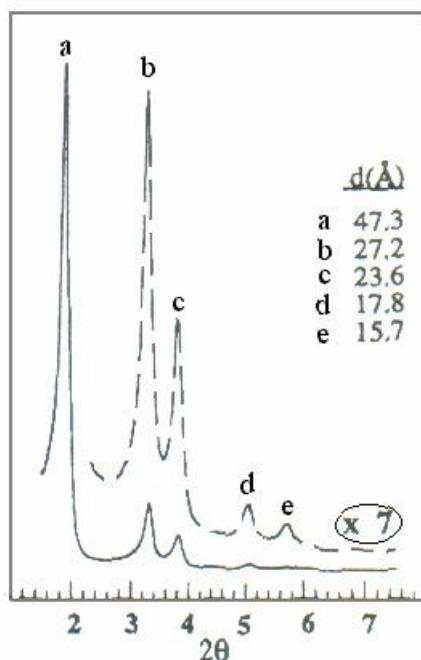
Ahli-ahli dari Mobile Oil pada tahun 1992 (Kresge *et al.*, 1992) telah berhasil memperoleh material baru yang di sebut MCM (*Mobile Crystalline Materials*). Material silikat dan aluminium silikat dengan struktur heksagonal (MCM-41), kubik (MCM-48) dan layer (MCM-50). Material ini digunakan sebagai katalis pada *cracking* minyak bumi, katalis senyawa organik dll. Penemuan prekursor tersebut mendorong peneliti lain untuk melakukan penggantian Si(IV) yang ada dalam kerangka silikat MCM-50, MCM-41 dan MCM-48 dengan logam lain membentuk logam silikat. Berbagai jenis mesopori-mesostruktur di atas memiliki struktur dan kelompok ruang yaitu kubik ($Pm3n$) atau kubik ($Ia3d$), dan heksagonal ($p6$) atau heksagonal ($P6_3/mmc$), sedangkan struktur lapis tidak ada kelompok ruangnya (Ciesla & Schuth, 1999).

Berbagai jurnal yang melaporkan tentang material mesopori-mesostruktur di atas, sangat minim mengungkap karakterisasi secara struktural yaitu sistem kristal, parameter kisi dan bidang-bidang kristal. Struktur suatu material sangat menentukan sifat-sifat fisik dan kimia, yang selanjutnya akan berperan dalam aplikasi material tersebut. Berdasarkan hal tersebut, artikel ini bertujuan untuk mengkaji secara struktural melalui kristalografi sederhana material heksagonal mesopori-mesostruktur.

PEMBAHASAN

Data Kajian

Data spektra difraksi sinar-X material mesopori-mesostruktur diperoleh dari jurnal. Data spektra difraksi sinar-X material heksagonal mesopori-mesostruktur diperoleh dari Ciesla dan Schuth (1999), seperti tampak pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra difraksi sinar-X material mesopori-mesostruktur

Teori Singkat Analisis Kristalografi Heksagonal

Analisis difraksi sinar-X digunakan untuk material kristalin. Suatu kristal tersusun dari kumpulan satuan sel, apabila sinar-X mengenai atom dalam satuan sel tersebut akan muncul amplitudo hamburan. Persamaan amplitudo dari hamburan satuan sel tersebut adalah sebagai berikut (Williams & Carter, 1996 : 240):

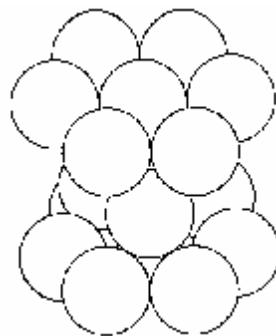
$$A_{\text{sell}} = \frac{e^{2piK \cdot r}}{r} F(q) \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$A_{\text{sell}} = \frac{e^{2piK \cdot r}}{r} \sum_i f_i(q) e^{2piK \cdot r_i} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

dengan : $F(\theta)$ = faktor struktur, i = atom dalam satuan sel, θ = sudut difraksi, r = jari-jari permukaan sferik dan k , K masing-masing sebagai tetapan vektor, r_i = suatu vektor yang menegaskan lokasi masing-masing atom dalam satuan sel.

Berdasarkan amplitudo tersebut, atom dalam semua satuan sel menghamburkan sinar-X dengan perbedaan fase sebesar $2\pi K \cdot r_i$, sedangkan $r_i = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c}$. Harga $\mathbf{K} = \mathbf{g}_{hkl}$ untuk kristal sempurna, \mathbf{g}_{hkl} didefinisikan sebagai vektor kisi resiprok = $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, dengan demikian faktor struktur dapat dinyatakan sebagai :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$



Gambar 2. Struktur heksagonal kemas rapat

Analisis kristalografi heksagonal mesopori-mesostruktur dilakukan melalui pendekatan heksagonal kemas rapat (*hexagonal close-packed / hcp*) (Gambar 2). Satuan sel heksagonal kemas rapat memiliki atom dengan koordinat (x_j, y_j, z_j) terhubung melalui translasi ke atom lain setipe pada koordinat $(\frac{1}{3}+x_j, \frac{2}{3}+y_j, \frac{1}{2}+z_j)$. Dengan demikian, melalui substitusi 2 titik kisi atau koordinat atom $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ dan $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ pada persamaan (3), diperoleh persamaan faktor struktur :

$$F_{hkl} = f \left\{ 1 + e^{2pi(\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k + \frac{1}{2}l)} \right\}$$

dengan menyederhanakan persamaan menjadi : $h/3 + 2k/3 + l/2 = X$. Kesulitan yang muncul bahwa nilai X mungkin suatu fraksi, maka analisis akan lebih mudah melalui perhitungan nilai $|F_{hkl}|^2$. Dengan demikian persamaan di atas menjadi :

$$\begin{aligned} |F_{hkl}|^2 &= f^2 (1 + e^{2piX})(1 + e^{-2piX}) \\ &= f^2 (2 + e^{2piX} + e^{-2piX}) \\ &= f^2 (2 + 2\cos 2pX) \\ &= f^2 (4\cos^2 pX) \\ &= f^2 (4\cos^2 p(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2})) \end{aligned}$$

Berdasarkan persamaan tersebut, maka aturan kehadiran difraksi bidang kristal untuk heksagonal bergantung nilai $h + 2k$, apakah kelipatan 3 atau tidak. Berdasarkan hal di atas, harga $|F_{hkl}|^2$ dapat dinyatakan sebagai :

$$\begin{aligned}
 |F_{hkl}|^2 &= 0 & F_{hkl} &= 0 & \text{jika } h + 2k = 3m \text{ dan } l \text{ ganjil} \\
 |F_{hkl}|^2 &= 4f^2 & F_{hkl} &= 2f & \text{jika } h + 2k = 3m \text{ dan } l \text{ genap} \\
 |F_{hkl}|^2 &= 3f^2 & F_{hkl} &= \sqrt{3}f & \text{jika } h + 2k = 3m \pm 1 \text{ dan } l \text{ ganjil} \\
 |F_{hkl}|^2 &= f^2 & F_{hkl} &= f & \text{jika } h + 2k = 3m \pm 1 \text{ dan } l \text{ genap}
 \end{aligned}$$

Bidang-bidang kristal (hkl) dalam heksagonal kemas rapat dapat diketahui berdasarkan harga faktor struktur tersebut, dengan $m = 0, 1, 2, 3$ dst., antara lain : (100), (101), (002), (110), (102), (111), (200), (201), (112), (202), (103), (210), (211), (300), (212), dan seterusnya.

Penentuan parameter kisi heksagonal dihitung dengan persamaan hubungan bidang refleksi, parameter kisi (a) dan jarak antar bidang (d) berikut (Smart & Moore, 1995) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

Substitusi nilai jarak antar bidang dari data kajian ke dalam persamaan (4) melalui perhitungan satu persatu bidang-bidang refleksi berbasis heksagonal diperoleh nilai parameter kisi (a).

DISKUSI

Penentuan parameter kisi dan bidang-bidang kristal heksagonal mesopori-mesostruktur

Material logam silikat mesopori-mesostruktur memiliki struktur amorf secara mikro, tetapi secara makro memiliki struktur kristalin. Apabila **diasumsikan** material heksagonal mesopori-mesostruktur ini berupa suatu lorong, berarti suatu material 2 dimensi maka parameter kisi $a = b$, sedangkan $c = \infty$ (tak terbatas). Dengan demikian bidang-bidang kristal yang dimiliki heksagonal mesopori-mesostruktur tersebut hanya $(hk0)$, maka harga $|F_{hkl}|^2$ dan faktor strukturnya berdasar heksagonal kemas rapat menjadi :

$$\begin{aligned}
 |F_{hkl}|^2 &= 4f^2 & F_{hkl} &= 2f & \text{jika } h + 2k = 3m \text{ dan } l = 0 \\
 |F_{hkl}|^2 &= f^2 & F_{hkl} &= f & \text{jika } h + 2k = 3m \pm 1 \text{ dan } l = 0
 \end{aligned}$$

Bidang-bidang kristal heksagonal mesopori-mesostruktur ditentukan didasarkan harga faktor struktur tersebut, diperoleh (hkl) sebagai berikut :(100), (110), (200), (210), (300) dst.

Pada heksagonal mesopori-mesostruktur, harga l pada tiap bidang refleksi berharga 0, sehingga persamaan (4) menjadi :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

Substitusi d_{hkl} dari data kajian dan nilai hkl dalam heksagonal mesopori-mesostruktur ke dalam persamaan (5) akan diperoleh parameter kisi. Apabila substitusi tersebut diperoleh nilai parameter kisi yang homogen atau sama, berarti nilai tersebut merupakan parameter kisi dari material heksagonal mesopori-mesostruktur tersebut. Hasil perhitungan parameter kisi dan bidang hkl heksagonal mesopori-mesostruktur dapat dilihat pada Tabel 1. Parameter kisi yang diperoleh dari perhitungan sebesar 54,46 Å.

Tabel 1. Parameter kisi dan bidang kristal (hkl) dalam heksagonal mesopori-mesostruktur

Bidang (hkl) Heksagonal Mesopori- mesostruktur	$d_{hkl}(\text{\AA})$ dari data kajian	Parameter kisi (a (\AA))
(100)	47,3	54,62
(110)	27,2	54,40
(200)	23,6	54,50
(210)	17,8	54,38
(300)	15,7	54,39
dst.		

Hasil kajian menunjukkan keberhasilan perhitungan dengan mengasumsikan heksagonal mesopori-mesostruktur dua dimensi / lorong. Atas dasar tersebut, maka hanya ada 2 kemungkinan kelompok ruang yaitu $p6$ atau $p6mm$ (Schwarzenbach, 1996). Untuk menentukan kelompok ruang tidak dapat dilakukan secara sederhana perlu peralatan dan teknik khusus, misalnya: karakterisasi dengan TEM (*Transmission Electron Microscopy*) melalui teknik CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*). Berbagai jenis heksagonal mesopori-mesostruktur yang telah ditemukan terdiri dua jenis kelompok ruang yaitu $p6$ dan $P6_3/mmc$ (Ciesla & Schuth, 1999). Dari kedua kelompok ruang tersebut, $p6$ merupakan kelompok ruang untuk struktur dua dimensi, sedangkan $P6_3/mmc$ untuk struktur tiga dimensi. Berdasarkan kajian ini, maka material heksagonal mesopori-mesostruktur sebagaimana spektra difraksi sinar-X pada Gambar 1 memiliki kelompok ruang $p6$.

PENUTUP

Simpulan

Telah berhasil ditentukan sistem kristal, parameter kisi dan bidang-bidang kristal dari spektra kubik mesopori-mesostruktur berdasarkan perhitungan kristalografi sederhana berbasis faktor struktur. Sistem kristal material heksagonal mesopori-mesostruktur yang di kaji yaitu $p6$.

Parameter kisi untuk masing-masing sistem kristal tersebut yaitu 54,46 Å, sedangkan bidang-bidang kristal (hkl) yang teridentifikasi sebagaimana spektra difraksi sinar-X yaitu (100), (110), (200), (210) dan (300).

DAFTAR PUSTAKA

- Ciesla, U. & Schüth, F. (1999). Ordered Mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials.* (27) : 131-149.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. (1992). Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism. *Nature.* (359) : 710-712.
- Schwarzenbach, D. (1996). *Cristallographie.* Lausanne :Presses Polytechnique et Universitaires Romandes.
- Smart, L. & Moore, E. (1995). *Introduction a la Chimie du Solide.* Paris : Masson.
- Williams, D.B. & Carter, C.B. (1996). *Transmission Electron Microscopy : Diffraction II.* New York : Plenum Press.