

IDENTIFIKASI FASA DAN MIKROSTRUKTUR SERBUK ZIRKONIA (ZrO₂) BERBAHAN DASAR PASIR ZIRKON ALAM

Frandy Akyuwen^{1*}, Sufilman Ely¹, Stevi Silahooy²

¹ Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pattimura, Jl. Ir. M. Putuhena, Ambon, 97233, Indonesia

² Program Studi Teknik Perminyakan, Fakultas Teknik, Universitas Pattimura, Jl. Ir. M. Putuhena, Ambon, 97233, Indonesia

*email: frandyakyuwen@gmail.com

ABSTRAK

Ekstraksi serbuk zirkonia (ZrO₂) berbahan dasar pasir zirkon yang berasal dari kereng pangi, Kalimantan Tengah dilakukan menggunakan metode alkali fusion dan kopresipitasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi fasa dan mikrostruktur dari serbuk zirkonia hasil ekstraksi. Serbuk zirkonia hasil ekstraksi dilakukan analisis komposisi unsur dengan menggunakan X-ray Fluorescence (XRF) yang menunjukkan tingkat kemurnian serbuk zirkonia yang tinggi dengan persentase berat (wt%) Zr mencapai 92,0%. Pembentukan fasa serbuk zirkonia yang di deteksi dengan menggunakan X-ray Diffraction (XRD) menunjukkan fasa amorf zirkonia dengan puncak sudut 2θ adalah 30,2°. Karakteristik dari fasa amorf zirkonia pada pola XRD ditunjukkan dengan adanya bentuk puncak yang lebar serta memiliki daerah 2θ yang lebar. Sedangkan hasil pengamatan morfologi permukaan serbuk zirkonia dengan Scanning Electron Microscopy (SEM) menunjukkan mikrostruktur zirkonia yang tidak beraturan dengan permukaan partikel yang lebar berbentuk menyerupai lempeng dan memiliki distribusi ukuran partikel yang tidak homogen dengan ukuran rata-rata partikel zirkonia yaitu dari rentang 10 μm sampai 100 μm. Ketidakhomogenan partikel zirkonia disebabkan karena adanya aglomerasi yang pada permukaan partikel zirkonia.

Kata Kunci: Alkali Fusion; Amorf; Kopresipitasi; Pasir Zirkon; Serbuk Zirkonia

ABSTRACT

[Titel: Identification Of Phases And Microstructure Of Zirconia (ZrO₂) Powder Based On Natural Zircon Sand] The extraction of zirconia powder (ZrO₂) based on zircon sand from Kereng Pangi, Central Kalimantan, was carried out using the alkali fusion and coprecipitation methods. This study aimed to identify the phases and microstructure of the extracted zirconia powder. The analysis of the element composition of the extracted zirconia powder was conducted using X-ray Fluorescence (XRF), which showed a high purity level with a weight percentage (wt%) of Zr reaching 92.0%. The formation of the zirconia powder phase detected using X-ray Diffraction (XRD) indicated an amorphous zirconia phase with a peak angle of 2θ at 30.2°. The characteristics of the amorphous zirconia phase in the XRD pattern are indicated by the presence of broad peak shapes and a wide 2θ region. Meanwhile, the observation of the surface morphology of the zirconia powder using Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed an irregular zirconia microstructure with wide plate-like particle surfaces and non-homogeneous particle distribution, with an average zirconia particle size ranging from 10 μm to 100 μm. The non-homogeneity of the zirconia particles was caused by the presence of agglomeration observed on the zirconia particle surfaces.

Keywords: Amorphous; Alkali Fusion; Coprecipitation; Zircon Sand; Zirconia Powder

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki potensi sumber mineral yang sangat melimpah, salah satunya adalah zirkonia (ZrO₂). Namun, pemanfaatan mineral tersebut masih terbatas pada bahan mentahnya saja, sehingga nilai tambahnya sangat rendah jika dibandingkan dengan bahan mentah tersebut diolah menjadi bahan baku murni atau paduan yang siap untuk masuk ke dalam proses industrialisasi (Abdullah et al., 2021).

Meningkatnya kebutuhan akan produk-produk yang mengandung komponen zirkonia terutama yang berukuran nano menjadikannya

sebagai material yang cukup banyak diminati (Sofiyansih et al., 2020). Makin meningkatnya penggunaan zirkonia sekarang ini, mendorong pengembangan teknik yang tepat untuk mengekstraksi zirkonia dari mineralnya. Oleh karena itu, diperlukan upaya untuk meningkatkan kualitas hasil pengujian yang memadai dan dapat diandalkan (Sukirno et al., 2015).

Keberadaan zirkonia atau (ZrO₂) dalam biasanya dijumpai dalam bentuk zirkonium silikat atau zirkon (ZrSiO₄) yang merupakan perpaduan dari zirkonia (ZrO₂) dan silika (SiO₂) (Musyarofah et al., 2019). Zirkonia merupakan salah satu bahan

keramik yang menjanjikan dan sering dipelajari karena memiliki sifat yang unik diantaranya stabilitas termal yang baik, konduktivitas termal yang rendah, sifat mekanik yang baik (Septawendar et al., 2016), celah pita yang lebar, dan ramah lingkungan dibandingkan dengan oksida keramik lainnya (Rengaswamy et al., 2021)

Salah satu metode yang sering digunakan dalam pembuatan atau ekstraksi serbuk zirkonia yaitu menggunakan metode alkali fusion dengan natrium hidroksida (NaOH) sebagai katalis untuk melepaskan ikatan SiO₂ dari ZrSiO₄ (Lisdawati & Karim., 2019). Natrium hidroksida merupakan salah satu katalis yang berfungsi untuk menurunkan temperatur dekomposisi ZrO₂ dan SiO₂. Alasan lain, Penggunaan NaOH pada metode alkali fusion adalah karena biayanya yang terjangkau dan tersedia sebagai produk sampingan dari industri kimia (Abdelkader et al., 2008).

Metode kopresipitasi merupakan metode ekstraksi nanopartikel logam dengan melibatkan pengendapan dengan logam-logam dari larutan menggunakan senyawa pengendap tertentu, seperti amonia atau natrium hidroksida, diikuti dengan pemanasan atau kalsinasi untuk membentuk nanopartikel oksida logam yang diinginkan (Kumari et al., 2022). Kopresipitasi adalah metode yang menarik karena menghasilkan bahan dengan distribusi ukuran partikel yang kecil, berkualitas, tingkat aglomerasi yang rendah, dan biaya yang murah (Rengaswamy et al., 2021). Kedua metode ini sangat cocok digunakan untuk ekstraksi serbuk ZrO₂ berukuran nano dalam skala besar karena tidak membutuhkan suhu yang terlalu tinggi, dan prosesnya sederhana, sehingga mendukung aspek efisiensi dan efektivitas.

Penelitian pembuatan zirkonia semakin berkembang, hal ini disebabkan bahan zirkonia memiliki keunggulan-keunggulan yang dapat diaplikasikan pada berbagai bidang teknologi seperti katalis, sensor, perangkat semikonduktor, maupun bahan struktural seperti lapisan pada alat potong, keramik dan implan (Kumari et al., 2022). Keunggulan-keunggulan zirkonia sebagai material maju yang memiliki banyak kegunaan dan diaplikasikan dalam berbagai bidang termasuk bidang industri dapat identifikasi dari struktur fasa dan mikrostruktur material zirkonia (Lisdawati, 2017).

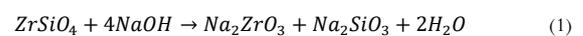
Berdasarkan peluang tersebut, maka dalam penelitian ini dilakukan proses ekstraksi serbuk

zirkonia berbahan dasar pasir zirkon dengan metode alkali fusion dan kopresipitasi. Hasil ekstraksi tersebut kemudian dilakukan karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengidentifikasi fasa dan mikrostruktur serbuk zirkonia yang dihasilkan.

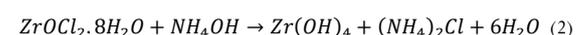
METODE

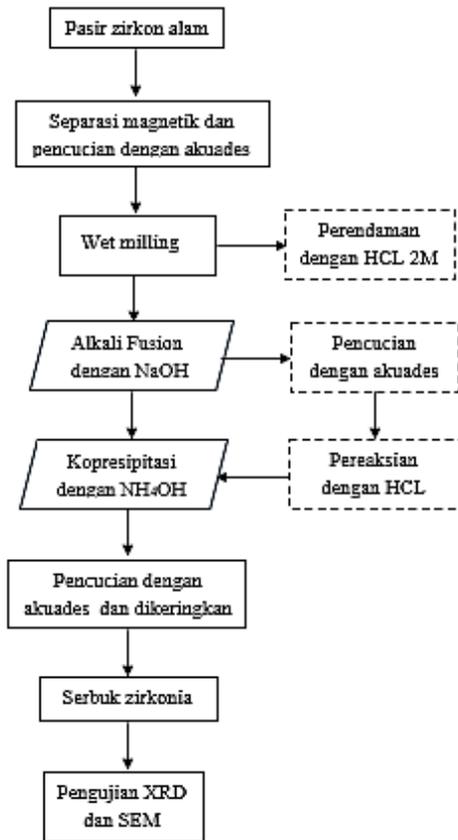
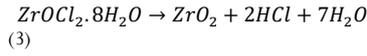
Serbuk zirkonia (ZrO₂) yang diekstraksi dari bahan alam yaitu pasir zirkon alam yang berasal dari kereng pangi, kalimantan tengah diawali dengan proses preparasi pada pasir zirkon dengan menggunakan aquades, dikeringkan, dan dipisahkan magnetik. Proses *wet milling* dilakukan hingga diperoleh serbuk zirkon yang halus dan dilakukan perendaman dengan HCl 2M. Kadar asam endapan zirkon dihilangkan dengan cara pencucian menggunakan aquades hingga netral (pH=7), dikeringkan pada suhu 75°C dan dihasilkan serbuk zirkon.

Serbuk zirkon dilarutkan ke dalam NaOH 7M dan diaduk pada temperatur 250°C sampai sampel berkerak. Hasil dari proses reaksi tersebut dilarutkan kembali dengan 200 ml aquades, diaduk selama 1 jam dan diendapkan selama 24 jam. Hasil endapan tersebut dilakukan pencucian dengan aquades hingga netral (pH=7) dan dikeringkan pada suhu 75 °C. Selanjutnya, dilakukan proses alkali fusion pada suhu 700 °C selama 3 jam, Sehingga menghasilkan natrium zirkonat (Na₂ZrO₃) dan natrium silikat (Na₂SiO₃) dengan persamaan reaksi:



Serbuk natrium zirkonat (Na₂ZrO₃) hasil pengeringan selanjutnya direaksikan dengan HCl 10M pada suhu 100°C sambil diaduk selama 1 jam dan diendapkan minimal 24 jam. Setelah itu, dititrasi dengan menggunakan larutan ammoniak (NH₄OH) 10% hingga netral (pH=7). Pada proses titrasi ini, akan terbentuk zirkonia dalam bentuk gel. Zirkonia gel dibiarkan mengendap minimal selama 24 jam dan dilakukan pencucian dengan aquades kemudian dikeringkan sehingga menghasilkan serbuk zirkonia. Hasil ekstraksi pasir zirkon berupa serbuk zirkonia selanjutnya dilakukan karakterisasi menggunakan instrumen *X-ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengidentifikasi fasa dan mikrostruktur serbuk zirkonia. Diagram alir ekstraksi serbuk zirkonia di tampilkan pada Gambar 1. Reaksi yang terjadi pada pembentukan senyawa zirkonia adalah sebagai berikut:





Gambar 1. Diagram alir ekstraksi zirkonia

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi utama pasir zirkon sebagai salah satu mineral utama penghasil zirkonia adalah zirkonium (Zr) yang persentasenya mencapai 70,4% dengan beberapa unsur pengotor yang masih dominan seperti titanium (Ti) dengan persentase yaitu 19,40 % dan besi (Fe) yaitu 6,34 % (Murti et al., 2019). Sehingga, untuk menghasilkan serbuk zirkonia dengan kemurnian tinggi masih diperlukan beberapa tahapan preparasi dalam proses ekstraksi pasir zirkon yang meliputi separasi magnetik dan perendaman menggunakan HCL.

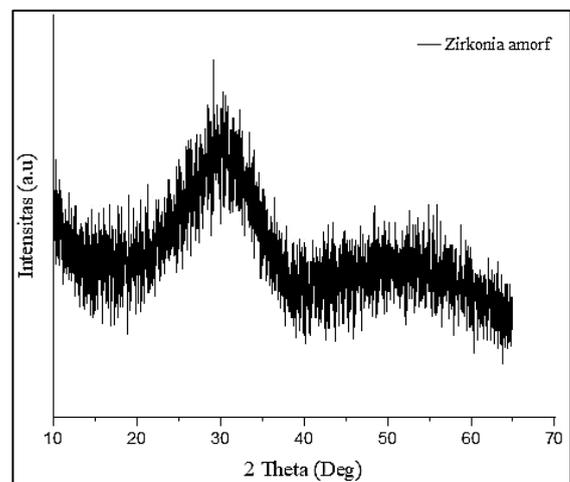
Proses separasi magnetik dilakukan bertujuan untuk menghilangkan unsur-unsur magnetik yang terdapat pada pasir tersebut dan meningkatkan persentase kandungan unsur zirkonium (Zr). Pada proses tersebut, selain terjadi penurunan persentase unsur magnetik seperti (Fe), penurunan persentase juga terjadi pada unsur titanium (Ti). Hal tersebut dikarenakan unsur (Ti) memiliki kecenderungan membentuk ikatan dengan unsur lain seperti unsur (Fe) menjadi senyawa (FeTiO₄) yang bersifat magnetik. Unsur (Ti) yang tersisa berupa TiO₂, direduksi menggunakan larutan

HCl dengan konsentrasi yang tinggi (Donachie, 2000). Berkurangnya persentase unsur (Ti) menunjukkan adanya sebagian unsur (Ti) yang terlarut pada proses ekstraksi pasir zirkon khususnya pada proses perendaman serbuk zirkonia dengan larutan HCL sesuai yang di tampilkan pada Gambar 1. Pada proses ini, unsur zirkonium (Zr) pada serbuk zirkonia menjadi unsur yang paling dominan diantara unsur lainnya dengan presentase kandungan unsur zirkonium (Zr) mencapai 92,0% yang menunjukkan tingkat kemurnian serbuk zirkonia yang tinggi. Komposisi unsur pada serbuk zirkonia hasil ekstraksi ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi unsur pada serbuk zirkoni hasil ekstraksi

No	Unsur	Presentase (% wt)
1	Zr	92,0
2	Si	2,50
3	Fe	0,44
4	Ti	2,17
5	Hf	1,36
6	Ca	0,27
7	Lainnya	0,23

Analisis XRD dilakukan bertujuan untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk pada serbuk zirkonia. Hasil analisis XRD serbuk zirkonia ditampilkan pada Gambar 2. Pola difraksi serbuk zirkonia menunjukkan terbentuknya fasa amorf zirkonia. Karakteristik dari fasa amorf dapat diketahui pada pola XRD yang membentuk puncak yang lebar serta memiliki daerah 2θ yang lebar.



Gambar 2. Pola difraksi serbuk zirkonia

Adanya puncak difraksi yang lebar pada pola difraksi zirkonia amorf disebabkan oleh

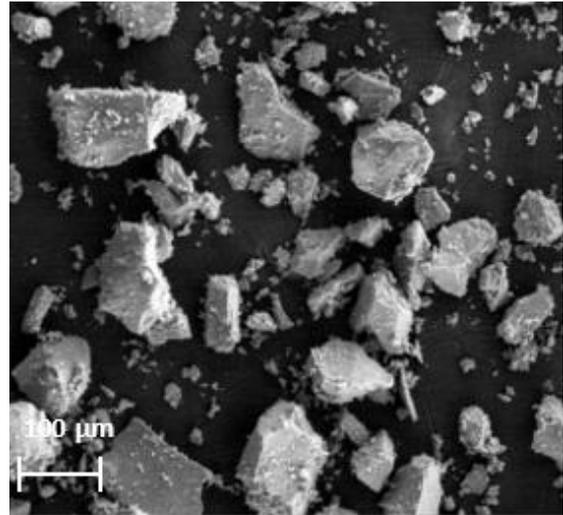
ketidakteraturan struktur dari partikel zirkonia. Ketidakmampuan untuk membentuk pola puncak tajam atau terdefinisi menunjukkan bahwa zirkonia tersebut tidak memiliki susunan kristal yang teratur.

Selain itu, pada penelitian ini fasa amorf zirkonia teridentifikasi pada rentang sudut (2θ) adalah 15° - 35° dengan puncak difraksi pembentukan fasa amorf zirkonia yaitu $30,2^{\circ}$. Hal ini, telah terkonfirmasi oleh penelitian yang dilakukan Musyarofah et al (2019) dan Abdullah et al (2021) yang juga memperoleh pembentukan fasa serbuk zirkonia hasil ekstraksi adalah berupa fasa amorf.

Salah satu faktor yang mempengaruhi pembentukan fasa zirkonia adalah pH (Subuki et al., 2020). Kontrol pH pada proses pengendapan sangat menentukan fasa zirkonia yang terbentuk (West, 2014). Semakin meningkatnya pH dalam ekstraksi zirkonia, maka ukuran kristal akan semakin kecil. Pada proses ekstraksi serbuk zirkonia yang dilakukan dengan kontrol pH hingga mencapai pH netral ($\text{pH}=7$) menunjukkan tingkat kristalisasi yang lambat, pada tingkatan ini proses pengendapan menjadi jauh lebih cepat dan menghasilkan zirkonia gel dengan struktur yang acak, sehingga lebih sulit untuk membentuk fasa kristal. Pada keadaan ini, serbuk zirkonia yang terbentuk dari struktur zirkonia gel tersebut akan cenderung membentuk fasa amorf.

Serbuk zirkonia (ZrO_2) hasil ekstraksi menggunakan teknik kimia basah selalu menunjukkan pola XRD berupa fasa amorf, selanjutnya fasa amorf akan berubah menjadi fasa tetragonal dan monoklinik setelah dikalsinasi pada temperatur tinggi (Shukla & Seal, 2005). Penelitian Musyarofah et al (2019) menunjukkan bahwa fasa tetragonal zirkonia terbentuk pada suhu kalsinasi 800°C dan 1000°C sedangkan fasa monoklinik zirkonia terbentuk pada suhu kalsinasi 1200° dan 1300°C .

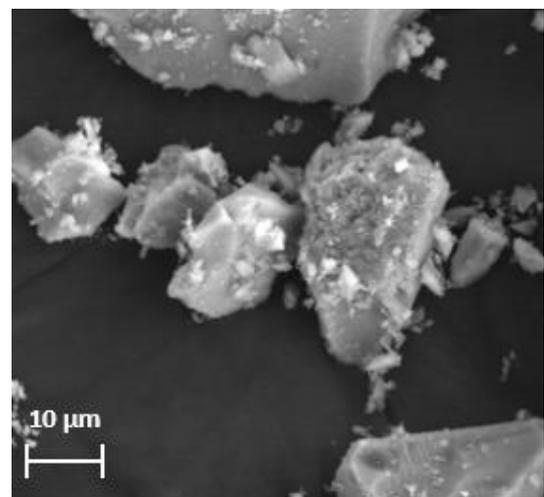
Analisis Morfologi serbuk zirkonia diperoleh dengan menggunakan *Scanning Electron Microscop* (SEM) ditampilkan pada Gambar 3. Citra SEM menunjukkan bahwa struktur zirkonia dalam penelitian ini memiliki bentuk permukaan partikel yang lebar menyerupai lempeng dan memiliki distribusi ukuran partikel yang tidak homogen dengan ukuran partikel berada pada rentang $10\ \mu\text{m}$ sampai $100\ \mu\text{m}$. Struktur partikel zirkonia yang diperoleh dari penelitian ini memiliki kemiripan dengan penelitian yang dilakukan oleh Chikere et al (2020) yang menunjukkan mikrostruktur dari partikel zirkonia.



Gambar 3. Mikrostruktur Partikel Zirkonia Amorf

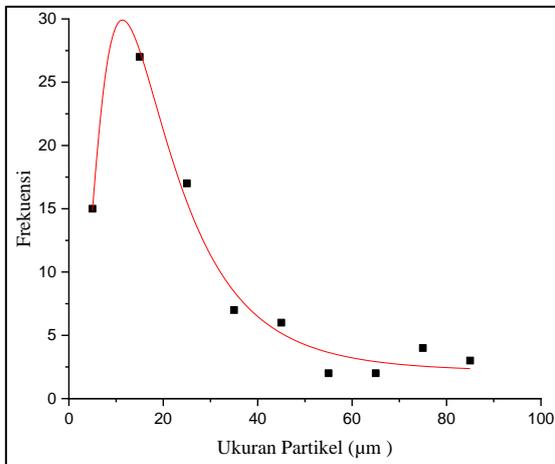
Ukuran partikel zirkonia yang tidak seragam disebabkan karena aglomerasi pada partikel zirkonia di beberapa daerah. Aglomerasi pada partikel zirkonia ditampilkan pada Gambar 4. Aglomerasi yang terbentuk pada partikel zirkonia menyerupai gumpalan-gumpalan yang dapat diamati pada permukaan partikel zirkonia.

Partikel dengan ukuran mikro ataupun nano memiliki kecenderungan beraglomerasi, karena semakin kecil ukuran partikel maka luas permukaan kontak reaksi akan semakin besar sehingga memperbesar peluang terjadinya reaksi dan membentuk aglomerasi. Beberapa metode untuk mengurangi adanya aglomerasi pada zirkonia dilakukan dengan ultrasonikasi (Boobalan et al., 2010), penggilingan, maupun dengan peningkatan suhu kalsinasi (Sari et al., 2023).



Gambar 4. Aglomerasi Partikel Zirkonia

Ukuran partikel zirkonia dalam skala mikro menunjukkan kesesuaian dengan hasil XRD serbuk zirkonia yang memiliki fasa amorf. Karakteristik zirkonia amorf terlihat pada morfologi permukaan partikel zirkonia yang acak dan tidak teratur (Callister, 2007). Distribusi ukuran partikel zirkonia yang di analisis dengan *software image J* ditampilkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Distribusi ukuran partikel zirkonia dengan menggunakan *software Image J*

Hasil analisis ukuran partikel zirkonia berdasarkan citra SEM dengan menggunakan *software image J* menunjukkan bahwa ukuran partikel zirkonia pada rentang 10 µm sampai 20 µm mendominasi ukuran serbuk zirkonia dengan rata-rata ukuran partikel sebesar 17,418 µm. Ukuran partikel zirkonia tersebut jauh lebih besar, sehingga masih di butuhkan upaya untuk dapat mengekstraksi serbuk zirkonia dengan ukuran yang lebih kecil yaitu pada rentang ukuran nanometer (nm).

KESIMPULAN DAN SARAN

Serbuk zirkonia (ZrO_2) hasil ekstraksi pasir zirkon dengan metode alkali fusi dan kopresipitasi memiliki tingkat kemurnian yang tinggi dengan presentase kandungan unsur zirkonium (Zr) mencapai 92%. Pembentukan fasa serbuk zirkonia yang diidentifikasi menggunakan XRD menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah amorf dengan puncak sudut (2θ) adalah $30,2^\circ$. Morfologi permukaan serbuk zirkonia yang diperoleh menggunakan SEM menunjukkan mikrostruktur zirkonia yang tidak beraturan dan memiliki permukaan partikel yang lebar berbentuk menyerupai lempeng dengan ukuran partikel dari rentang 10 µm sampai 100 µm. Perbedaan pada

ukuran partikel zirkonia disebabkan adanya aglomerasi pada permukaan partikel zirkonia.

Beberapa saran untuk penelitian selanjutnya yaitu perlu dilakukan ekstraksi zirkonia lebih lanjut untuk memperoleh serbuk zirkonia dengan ukuran nanometer (nm) dan sebaiknya pengukuran ukuran partikel zirkonia dilakukan dengan instrumen *Particle Size Analyzer* untuk memperoleh ukuran partikel zirkonia yang tepat.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdelkader, A. M., Daher, A., & El-Kashef, E. (2008). Novel Decomposition Method For Zircon. *Journal Of Alloys And Compounds*, 460(1–2), 577–580.
- Abdullah, M., Triwikantoro, T., Umamah, C., & Andi, H. J. (2021). The Effect Of Ph And Calcination Temperature On The ZrO_2 Phase Formation From Natural Zircon Sand Of Kereng Pangi. *Jurnal Neutrino*, 13(2), 39–48.
- Boobalan, K., Vijayaraghavan, R., Chidambaram, K., Mudali, U. M. K., & Raj, B. (2010). Preparation And Characterization Of Nanocrystalline Zirconia Powders By The Glowing Combustion Method. *Journal Of The American Ceramic Society*, 93(11), 3651–3656.
- Callister, W. D. (2007). *Materials Science And Engineering: An Introduction* (7th Ed). John Wiley & Sons. New York
- Chikere, Chrys. O., Faisal, N. H., Kong-Thoo-Lin, P., & Fernandez, C. (2020). Interaction Between Amorphous Zirconia Nanoparticles And Graphite: Electrochemical Applications For Gallic Acid Sensing Using Carbon Paste Electrodes In Wine. *Nanomaterials*, 10(3), 1-25.
- Donachie, M. J. (2000). *Titanium: A Technical Guide* (2nd Ed). Asm International. Ohio
- Kumari, N., Sareen, S., Verma, M., Sharma, S., Sharma, A., Sohal, H. S., Mehta, S. K., Park, J., & Mutreja, V. (2022). Zirconia-Based Nanomaterials: Recent Developments In Synthesis And Applications. *Nanoscale Advances*, 4(20), 4210–4236.
- Lisdawati, A. N. (2017). Karakterisasi Termal Serbuk ZrO_2 Hasil Sintesis Pasir Zirkon Alam. *Jurnal Teknik Mesin UNISKA* 03(01), 1-3.

- Lisdawati, A. N., & Karim, S. (2019). Pengaruh Variasi Suhu Kalsinasi Pada Sifat Optik ZrO₂ Hasil Ekstraksi Pasir Zirkon Alam. *Jurnal Eeict*, Vol 2 (2), 15-21.
- Murti, C. F. K., Aldila, H., Endarko, & Triwikantoro. (2019). Particle Size Analysis Of The Synthesised ZrO₂ From Natural Zircon Sand With Variation Of Ph Deposition Using Alkali Fusion-Coprecipitation Method. *Materials Science Forum*, 966 *Msf*, 89–94.
- Musyarofah, Lestari, N. D., Nurlaila, R., Muwqaor, N. F., Triwikantoro, & Pratapa, S. (2019). Synthesis Of High-Purity Zircon, Zirconia, And Silica Nanopowders From Local Zircon Sand. *Ceramics International*, 45(6), 6639–6647.
- Rengaswamy, J., Sathasivam, R., Muthammal, P. C., And Durai, A. D. X. (2021). Structural Optical Thermal Magnetic Properties Of Zirconia Nano-Rods And Their Photocatalytic And Antimicrobial Properties. *Journal Of Water And Environmental Nanotechnology*, 6(3), 252-264.
- Sari, A. M., Umar, E., Prajitno, D. H., Fitriana, R., Ilmar, A., Rahardja, I. B., & Faisal, A. I. (2023). Sintesa Nano Zirkon Dari Pasir Zirkon Lokal Dengan Metode Fusi Kaustik Soda-Presipitasi-Kalsinasi. *Jurnal Teknologi*, 15(2), 190-198.
- Septawendar, R., Sutardi, S., Karsono, U., & Sofiyarningsih, N. (2016). A Low-Cost, Facile Method On Production Of Nano Zirconia And Silica From Local Zircon In A Large Scale Using A Sodium Carbonate Sintering Technology. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 52 (2), 92-102.
- Shukla, S., & Seal, S. (2005). Mechanisms Of Room Temperature Metastable Tetragonal Phase Stabilisation In Zirconia. *International Materials Reviews*, 50(1), 45–64.
- Sofiyarningsih, N., Suhanda, S., & Septawendar, R. (2020). Effect Of Precursor On The Mineralogy And Microstructure Characteristic Of Nano Zirconia By Template Method. *Jurnal Keramik Dan Gelas Indonesia*, 29(1), 45-56.
- Subuki, I., Mohsin, M. F., Ismail, M. H., & Mohamed Fadzil, F. S. (2020). Study Of The Synthesis Of Zirconia Powder From Zircon Sand Obtained From Zircon Minerals Malaysia By Caustic Fusion Method. *Indonesian Journal Of Chemistry*, Ss20(4), 782-790.
- Sukirno., Murniasih. S., Samin. (2015). Uji Komposisi Unsur-Unsur Dalam Zirkonia Dari Hasil Olah Mineral Zirkon. *Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah*. Yogyakarta: 9-10 Juni 2015. Hal. 123-129
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry And Its Applications*. John Wiley & Sons Ltd. United Kingdom