

ANALISIS KARAKTERISASI XRD SINTESIS MATERIAL $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_3$ MELALUI METODE *MECHANICAL ALLOYING*

Anggita Prasanti¹, Riser Fahdiran^{1,2}, Sitti Ahmiatri Saptari³, Erfan Handoko^{1,2*}

¹Kelompok Peneliti Material Magnet, Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Jakarta

²Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Jakarta.

Jalan Pemuda No.10 Rawamangun, Jakarta Timur 13220

³Fisika Fakultas Sains dan Teknologi UIN Jakarta

*)Email: erfan@unj.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan sintesis material *perovskite manganites* $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ dengan $x = 0$ dan $x = 0,1$ melalui metode *mechanical alloying* untuk dikarakterisasi *x-ray diffraction*. Bahan penyusun yang terdiri dari La_2O_3 , CaO , MnCO_3 , dan Co_3O_4 dilakukan proses pencampuran dengan *high energy ball mill* selama 1 jam dan menghasilkan campuran yang homogen dilanjutkan dengan proses kalsinasi 750°C dan pencetakan pelet sampel serta sintering 1100°C selama 3 jam menghasilkan struktur kristal monoklinik dengan parameter kisi untuk $x = 0$ $a = 7,752 \text{ \AA}$; $b = 5,463 \text{ \AA}$; $c = 5,466 \text{ \AA}$ dan volume cell $231,54 \text{ \AA}^3$ dengan ukuran kristal $39,27 \text{ nm}$ serta density $\rho = 6,93 \text{ g/cm}^3$ sedangkan untuk $x = 0,1$ $a = 7,742 \text{ \AA}$; $b = 5,470 \text{ \AA}$; $c = 5,460 \text{ \AA}$ dan volume cell $231,23 \text{ \AA}^3$ dengan ukuran kristal $40,29 \text{ nm}$ serta density $\rho = 6,95 \text{ g/cm}^3$ dengan pengukuran *x-ray diffraction*. Dari hasil analisis kualitatif didapat spesifikasi fasa dan analisis kuantitatif didapat hasil ukuran Kristal yang diharapkan menjelaskan bahwa substitusi dapat dilakukan.

Kata Kunci: *Perovskite Manganites, Mechanical Alloying, High Energy Ball Mill, X-ray Diffraction, Monoklinik.*

ABSTRACT

*Perovskite manganites materials $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with $x = 0$ and $x = 0.1$ through mechanical alloying method to characterize *x-ray diffraction* has been synthesized. Material consisting of La_2O_3 , CaO , MnCO_3 , and Co_3O_4 mixing by high energy ball mill for 1 hour and produce a homogeneous mixture followed by calcination at 750°C and molding sample pellets and sintering at 1100°C for 3 hours and monoclinic crystal structure with lattice parameters for $x = 0$ $a = 7.752 \text{ \AA}$; $b = 5.463 \text{ \AA}$; $c = 5.466 \text{ \AA}$ and 231.54 \AA^3 cell volume with 39.27 nm crystal size and density $\rho = 6.93 \text{ g/cm}^3$, while for $x = 0.1$ $a = 7.742 \text{ \AA}$; $b = 5.470 \text{ \AA}$; $c = 5.460 \text{ \AA}$ and 231.23 \AA^3 cell volume with 40.29 nm crystal size and density $\rho = 6.95 \text{ g/cm}^3$ with *x-ray diffraction* measurements as a result. Specification phase as a result of qualitative analysis and crystal size as a result of quantitative analysis explained that the substitution can be done.*

Keywords: *perovskite manganites, mechanical alloying, High Energy Ball Mill, X-ray Diffraction, Monoclinic.*

1. Pendahuluan

Perovskite manganat yang memiliki rumus umum $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (LAMO) dengan L = ion tanah jarang trivalent, seperti La^{+3} , Nd^{+3} , Pr^{+3} dan lainnya, serta A = ion tanah alkalin divalent, seperti Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} dan lainnya, telah secara intensif dipelajari selama lebih dari sepuluh tahun terakhir ini. Bahan ini

memiliki sifat listrik dan magnet yang tidak biasa, antara lain menampilkan transisi dari fase isolator-paramagnetik (IP) ke fase logam-ferromagnetik (LF) [1].

Sejak tahun 1996 material oksida mangan (Perovskite manganat) sudah digunakan untuk penelitian dalam mengemukakan efek magnetokalorik (MCE) sebagai teknologi alternatif dari sistem

pendingin Freon [2], . Sistem pendingin Freon sudah banyak digunakan oleh masyarakat luas, system tersebut menghasilkan gas keluaran berupa gas CFC yang dapat merusak lapisan ozon [3]. Dalam mengungkap efek magnetokalorik, terdapat dua bahan penyusun yaitu senyawa logam dan senyawa oksida. Pada senyawa logam terdapat tiga logam yang memiliki nilai MCE yang baik yaitu Gadolinium (Gd), Terbium (Tb) dan Dysprosium (Dy) [1,4]. Sedangkan untuk senyawa Oksida yang lebih dikenal sebagai material Perovskite manganat yang merupakan material yang mudah untuk disintesa material penyusunnya [1,5].

Pada penelitian ini, material Perovskite manganat di doping dengan Co pada Mn, dipilih karena merupakan tetangga terdekat dari Mn pada table periodik. Material $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ disintesis dengan variasi komposisi $x = 0$ dan $0,1$. Dengan melihat hasil struktur kristal perovskite $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ dan $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ (analisis kualitatif) pada uji XRD untuk mengidentifikasi fasa dan kristalnya, serta perlu juga diteliti untuk memastikan tidak ada fase lain di dalam sampel yang dapat mempengaruhi sifat magnetokalorik LCMO nantinya. Dari penelitian sebelumnya, material $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ sudah dilihat struktur kristalnya didapat struktur kristal ortorombik, dengan parameter kisi LCMO yakni $a = 5,4851 \text{ \AA}$, $b = 7,7601 \text{ \AA}$, $c = 5,518 \text{ \AA}$. Memiliki ukuran butir sekitar 1.000 nm , berbentuk bulat dan setiap butir dibangun oleh rata-rata 27 kristalit [6].

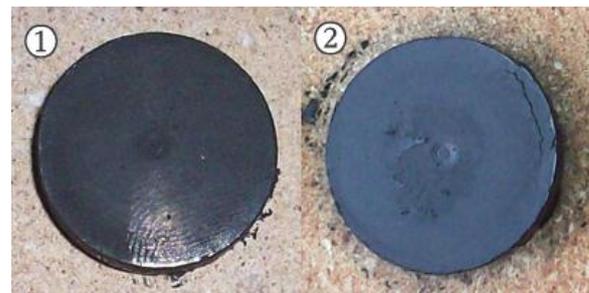
Penelitian di fokuskan pada sintesis material $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ menggunakan metode *Mechanical Alloying* dengan kondisi basah yang merupakan metode sederhana dengan mencampurkan bahan-bahan berupa material logam secara mekanik disebuah mesin *High Energy Ball Milling* dengan cairan toluene agar dapat diuapkan pada suhu 100°C . Dengan mensubstitusikan ion Co pada temperature kalsinasi 750°C dan sintering 1100°C . Selanjutnya akan di analisis dengan uji XRD untuk identifikasi fasa yang terbentuk akibat pemanasan yang dianalisis secara kualitatif serta identifikasi ukuran kristal akibat proses milling secara kuantitatif.

2. Metode Penelitian

Preparasi sampel bahan perovskite manganite yang disubstitusi dengan bahan penyusun La_2O_3 , CaO , MnCO_3 , dan Co_3O_4 dengan perbandingan mol yang tepat ditimbang dengan neraca analitik. Semua serbuk dimasukkan ke dalam *vial milling* (wadah) dan ditambahkan cairan toluena secukupnya untuk mempermudah pencampuran bahan dan dimilling dengan *high energy ball mill* sesuai metode *mechanical alloying*. Campuran bahan tersebut dimilling selama 1 jam, bertujuan agar partikel-partikel pada bahan menjadi homogen. Perbandingan antara bola milling *stainless steel* dan bahan yang

digunakan adalah 10 : 1. Dengan massa bola kecil $4,127 \text{ gram}$ per buah.

Setelah itu dilakukan pengeringan menggunakan hot plate dengan suhu 100°C sampai kering, pengeringan dilakukan untuk menghilangkan kadar toluena saat pencampuran bahan serta mempercepat pengeringan sampel yang basah akibat proses milling. Proses selanjutnya adalah kalsinasi dengan suhu 750°C dan waktu penahanan 3 jam, untuk menghilangkan karbon yang masih terkandung dalam material, melepaskan gas-gas dalam bentuk karbonat atau hidroksida sehingga menghasilkan serbuk dalam bentuk oksida, kemudian dicetak dalam bentuk pelet ukuran 2 cm dengan tekanan 5-6 ton menggunakan kompaktor hidrolik. Sampel disintering pada suhu 1100°C dan waktu penahanan 3 jam untuk proses pembentukan fasa serta memperkuat ikatan pada sample serta mengaktifasi sampel, menurunkan nilai porositas dan menambahkan nilai densitas. Kemudian dilakukan uji karakteristik XRD untuk di dapat analisis identifikasi fasa karena proses pemanasan secara kualitatif dan identifikasi ukuran kristal karena proses milling secara kuantitatif.



Gambar 1. (1) Sampel setelah di milling, kalsinasi dan dicetak, (2) Sampel setelah di sintering.

Diagram alir preparasi bahan dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Diagram alir preparasi dan pengujian sampel $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$

3. Hasil dan Pembahasan

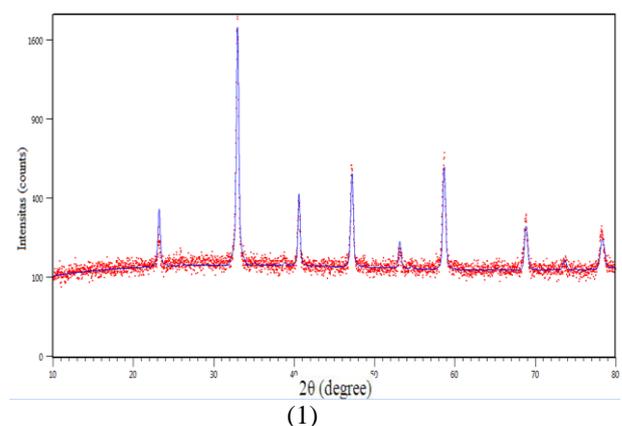
Proses milling membuat fasa yang terbentuk single fasa, yang berarti bahan tercampur secara homogen. Untuk dapat mengetahui fasa yang terbentuk pada material magnetik yang telah dibuat dapat dilakukan dengan pengukuran difraksi sinar-x menggunakan alat *X-Ray Diffractometer*. Hasil yang didapat dari pengukuran, di analisis secara kualitatif menggunakan aplikasi HighScore Plus 3.0.5

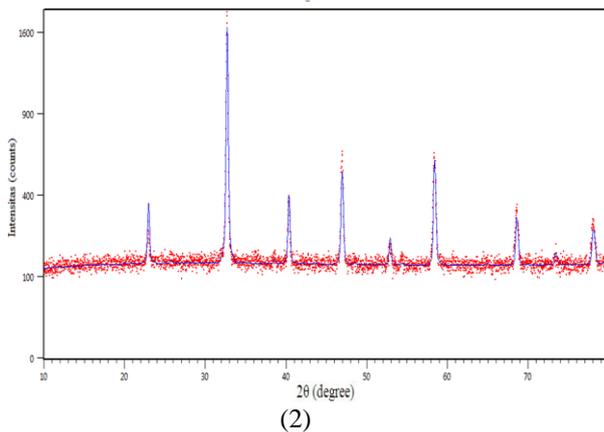
Fasa-fasa yang terbentuk menghasilkan beberapa puncak yang muncul. Seperti pada Gambar. 1 yang merupakan grafik puncak-puncak yang terbentuk dari material yang sudah dibuat.

Tabel 1. Nilai Parameter Kisi, Volume Kristal, Ukuran Kristal, Density Serta System Kristal berdasarkan pengukuran XRD

Material	$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$
Parameter Kisi (Å)	a = 7,752	a = 7,741
	b = 5,463	b = 5,470
	c = 5,466	c = 5,460
Volume (Å ³)	231,54	231,23
Ukuran Kristal (Å)	392,7	402,9
Density (gr/cm ³)	6,93	6,95
Sistem Kristal	Monoklinik	Monoklinik

Pengukuran densitas dilakukan untuk mengetahui nilai kerapatan sampel yang telah dibuat, sebelum melakukan pengukuran XRD dan didapat nilai densitasnya, sudah di hitung densitas dengan alat sederhana dengan cara membandingkan massa yang ditimbang dalam keadaan kering dan massa yang ditimbang dalam keadaan basah dengan aquadest. Hasil densitas eksperimen yaitu $\rho(x = 0) = 5,733 \text{ g/cm}^3$ dan $\rho(x = 0,1) = 6,037 \text{ g/cm}^3$ memperlihatkan bahwa dengan adanya substitusi Co pada Mn maka nilai densitas yang dihasilkan semakin besar. Dapat dilihat dari hasil densitas eksperimen dengan pengukuran XRD membuktikan bahwa dengan adanya substitusi Co memiliki nilai kerapatan yang cukup besar akibat pengaruh substitusi.





Gambar 4. (1) Pola Difraksi Material $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ (2) Pola Difraksi Material $La_{0,67}Ca_{0,33}MnCo_{0,1}O_3$

Gambar 3 dan 4 menunjukkan pola difraksi dari material $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ seperti yang terlihat pada gambar, terbentuk beberapa puncak dengan parameter kisi untuk $x = 0$ $a = 7,752 \text{ \AA}$; $b = 5,463 \text{ \AA}$; $c = 5,466 \text{ \AA}$ dan volume cell $231,54 \text{ \AA}^3$ dengan ukuran kristal $39,27 \text{ nm}$ sedangkan untuk $x = 0,1$ $a = 7,742 \text{ \AA}$; $b = 5,470 \text{ \AA}$; $c = 5,460 \text{ \AA}$ dan volume cell $231,23 \text{ \AA}^3$ dengan ukuran kristal $40,29 \text{ nm}$ dengan pengukuran x-ray diffraction. Hasil parameter kisi cocok dengan data referensi $LaMnO_3$ yaitu $a = 7,761 \text{ \AA}$; $b = 5,487 \text{ \AA}$; $c = 5,486 \text{ \AA}$ dengan struktur Kristal Monoklinik. Pada material yang telah dibuat memiliki system fasa $LaMnO_3$, hal tersebut membuktikan bahwa substitusi Co pada Mn tidak merubah system fasa ataupun struktur Kristal menandakan bahwa proses substitusi dapat dilakukan

4. Kesimpulan

Penelitian sintesis dan karakterisasi struktur $La_{0,7}Ca_{0,3}(Mn,Co)O_3$ dengan $x = 0$ dan $x = 0,1$ telah dilakukan melalui metode *mechanical alloying*. Sampel material memiliki struktur Kristal yang sama yaitu Monoklinik, dengan parameter kisi untuk $x = 0$ $a = 7,752 \text{ \AA}$; $b = 5,463 \text{ \AA}$; $c = 5,466 \text{ \AA}$ dan volume cell $231,54 \text{ \AA}^3$ dengan ukuran kristal $39,27 \text{ nm}$ sedangkan untuk $x = 0,1$ $a = 7,742 \text{ \AA}$; $b = 5,470 \text{ \AA}$; $c = 5,460 \text{ \AA}$ dan volume cell $231,23 \text{ \AA}^3$ dengan ukuran kristal $40,29 \text{ nm}$ dengan pengukuran x-ray diffraction. Struktur Kristal dan system fasa yang terbentuk sesuai yang diharapkan yaitu hanya $LaMnO_3$ menjelaskan bahwa proses sintesis dengan *High Energy Ball Milling* berhasil membuat material menjadi homogen. Hal tersebut menjelaskan bahwa proses substitusi dapat dilakukan.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih kami ucapkan kepada Laboratorium Fisika Material Universitas Negeri Jakarta dan Laboratorium Fisika Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta atas fasilitas peralatan dan pengukuran.

Daftar Pustaka

- [1] K. A. Gschneidner, Jr and V. K. Pecharsky. Magnetic Materials for the conversion of magnetic energy to cooling and heating. EPD congress 2002.
- [2] M. S. Islam, D.T. Hanh, F.A. Khan, M. A. Hakim, D.L. Minh, N. N. Hoang, N. H. Hai, N. Chau. 2009. Giant Magnetocaloric Effect Around Room Temperature at Moderate Low Field Variation in $La_{0,7}(Ca_{1-x}Sr_x)_{0,3}MnO_3$ Perovskites. Physics B 404: 2495-2498
- [3] K. A. Gschneidner, Jr and V. K. Pecharsky. 2000. Magnetocaloric Materials, Annu. Rev. Mater. Sci. 30: 387-429
- [4] V. K. Pecharsky dan K. A. Gschneidner, Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$, physical review letters, 78, 4494. 1997.
- [5] G. H. Jonker and J. H. Van Santen. Ferromagnetic Compound of Manganese with perovskite structure. Physics 16:337, (1950).
- [6] Engkir Sukirman, *et al*, Struktur Kristal dan Magnetoresistance Perovskite pada Suhu Kamar, Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN, Puspitex Serpong (2012).