p-ISSN: 2339-0654 e-ISSN: 2476-9398

SINTESIS DAN KARAKTERISASI XRD BAHAN KERAMIK Ca_{0.95}Ba_{0.05}TiO₃ MELALUI METODE KOPRESIPITASI

Anthon Toim^{1*}), dan S.Suasmoro²

Jurusan Fisika FMIPA-ITS, Kampus ITS Keputih Sukolilo, Surabaya 60111

*) Ant0n t0bel0@yahoo.co.id

Abstrak

SINTESIS DAN KARAKTERISASI XRD BAHAN KERAMIK Ca0,95Ba0,05TiO3 MELALUI METODE KOPRESIPITASI. Bahan Keramik Kalsium Barium Titanat (CaBaTiO3) telah disintesis melalui metode kopresipitasi. Sintesis bahan Keramik CaBaTiO3 menggunakan bahan baku TiCl4, CaCl2,2H2O,BaCl2,2H2O dan H2C2O4,2H2O disuplai dengan E.merk dengan tingkat 'reagen grade'. Bubuk CaBaTiO3 dikalsinasi pada suhu 700°C, 800°C, dan 900°C ditahan selama 4 jam.Kalsinasi bubuk CaBaTiO3 mengacu pada hasil uji termal DTA. Selanjutnya bubuk CaBaTiO3 yang telah dikalsinasi pada suhu 900°C, dibuat pelet dengan ukuran diameter 10,662 mm, tebal 2,844 mm, kemudian disinter pada suhu 1200°C, 1300°C,dan 1400 °C ditahan selama 4 jam. Sampel tersebut dianalisis melalui difraksi sinar-X untuk mengetahui fasa yang terjadi setelah perlakuan panas dengan 'search matched' yaitu teknik pencocokkan data difraksi dengan data base dengan perangkat lunak Philps X'pert HighScorePlus, kemudian dilakukan analisis rietveld dengan perangkat lunak rietica. Dari hasil analisis menunjukkan bahwa Bahan keramik CaBaTiO3 terbentuk fasa tunggal pada suhu sinter 1400°C berstruktur perovskite dengan space group Phma(62) dan parameter kisi a = 5,38062 Å, b =5,43827 Å, dan c = 7,64439 Å sedangkan untuk bubuk CaBaTiO3 pada suhu kalsinasi 900°C berstruktur perovskite dengan space group Phmm(62) dan parameter kisi a = 5,39672 Å, b =5,44062 Å, dan c = 7,63639 Å,

Kata Kunci: CaBaTiO3, Kopresipitasi, difraksi sinar-x

Abstract

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION XRD OF CERAMIK MATERIALS Ca_{0,95}Ba_{0,05}TiO₃ BY COPRECIPITATION METHOD. Calsium Barium Titanate of ceramic materials (CaBaTiO₃) has been synthesized by coprecipitation method. Synthesis of Ceramic materials CaBaTiO₃ using TiCl₄ raw materials, CaCl_{2.2}H₂O, BaCl_{2.2}H₂O, and H₂C₂O₄ was supplied by E.Merk with level 'reagent grade'. CaBaTiO₃ powders calcined at temperature of 700°C, 800°C, and 900°C for two hours. Calcination powder CaBaTiO₃ refers to the result of Thermal analysis (DTA). CaBaTiO₃ was formed at calcination temperature of 900°C afterword pellets was made with a diameter of 10,662 mm, 2,844 mm thick, and then sintered at temperatur 1200 °C,1300 °C, and 1400 °C for 4 hours. The samples were analized by X-ray diffraction to determine the phase after heat treatment and to determine the crystaline lattice. Phase identification after heat treatment know as 'search matched' was caried out by *Philps X'pert HighScorePlus* software, afterword crystal analysis using rietica software. The result of the analysis showed the ceramic materials CaBaTiO₃ form a single phase at the sintering temperatur of 1400°C perovskite structure with space group Pnma(62) and lattice parameter a = 5,30299 Å, b =5,46031 Å, and c = 7,60411Å. and powder CaBaTiO₃ at calcination temperature of 900 °C perovskite structure with space group Pbnm(62) and lattice parameter a = 5,39672 Å, b =5,44062 Å, and c = 7,64439 Å

Keyword: CaBaTiO3, Coprecipitation, X-ray diffraction

p-ISSN: 2339-0654 e-ISSN: 2476-9398

1. Pendahuluan

Bahan keramik merupakan salah satu material dengan struktur yang menarik karena memiliki karakteristik seperti kapasitas panas yang baik dan konduktifitas panas yang rendah[1].Seiring dengan berkembangnya ilmu pengetahuan dan tekhnologi modern saat ini dalam dunia elektronika menarik para konsumen untuk memperoleh perangkat elektronika yang berukuran kecil dan sederhana namun memiliki performa yang prima.Barium Titanat mempunyai struktur perovskite yang polimorf terhadap suhu, yaitu rhombohedral pada suhu lebih kecil -90°C, orthorombik pada suhu 0°C sampai (-90°C), tetragonal pada suhu 0°C sampai dengan 130°C, dan kubic pada suhu lebih besar dari 130°C[2].Kalsium titanat (CaTiO₃) berstruktur perovskite merupakan bahan yang menjanjikan untuk operasi peralatan komunikasi, pada frekuensi gelombang mikro, karena memiliki konstanta dielektrik (Q x f) yang tinggi dan koefisien suhu(τf) yang besar[3]. Selain itu CaTiO₃ digunakan sebagai foto katalis pada dekomposisi air dibawah radiasi sinar ultra violet (UV)[4]. Pada penelitian ini dilakukan sintesis Ca_{1-x}Ba_xTiO₃ (CBT) dengan penambahan Ba yang disuplai dari bahan baku bubuk BaCl_{2...}2H₂O (merk 10326).Pembuatan BaTiO₃ dan CaTiO₃ telah banyak dilakukan oleh penelitipeniliti sebelumnya dengan berbagai metode diantaranya metode sol-gel (Holliday Stanishevsky, 2004; Zhang, et al., 2008), metode kopresipitasi (Gopalakrishna, et al., 1975), metode hidrothermal (Wang, et al., 2007:Takeshi Ono, et al., 2007), metode polimerization (F.V Motta, et al., 2007), dan metode polymeric precursor (Pan et al., 2003). Pada penelitian ini dilakukan sintensis CBT dengan metode kopresipitasi dengan temperatur sinter tertentu sehingga diharapkan dapat diperoleh fasa CBT.

2. Metode Penelitian

 $Ca_{1-x}Ba_xTiO_3 \quad disintesis \quad dengan \quad metode \\ Koopresipitasi Oksalat. Digunakan bahan baku TiCl_4, \\ CaCl_2.H_2O; \quad BaCl_2.2H_2O, \quad dan \quad H_2C_2O_4.2H_2O \quad disuplai \\ dengan \quad E.merk \quad dengan \quad tingkat \quad 'reagen \quad grade'. \\ Persiapan \quad bahan \quad dasar \quad untuk \quad membentuk \quad perkusor \\ [(1-x)Ca/xBa]TiO(C_2O_4)_2.4H_2O \quad dengan \quad x \quad bervariasi \\ Masing \quad masing \quad prekursor \quad ditimbang \quad dengan \\ komposisi \quad 0,01 \quad mol \quad CaCl_2 \quad 0.01 \quad mol \quad BaCl_2,0,01 \quad mol \\ H_2C_2O_4 \quad , \quad dan \quad 0,01 \quad mol \quad TiCl_4. \quad Sintesis \quad dilakukan \\ dengan \quad melarutkan \quad serbuk \quad H_2C_2O_4.2H_2O \quad ke \quad dalam \quad air \\ sebanyak \quad 68 \quad ml \quad diaduk \quad dengan \quad magnetik \quad stirer \quad selama \\ \\$

60 menit, dengan suhu dipertahankan antara 40 -45°C, hingga larutan menjadi jernih dan tidak terlihat lagi partikelnya. yang selanjutnya disebut dengan Larutan I. Kemudian melarutkan Serbuk CaCl₂ . ke dalam air sebanyak 60,8 ml diaduk dengan magnetik stirrer selama 60 menit, dengan suhu dipertahankan antara 40 - 45°C hingga larutan jernih dan tidak terlihat partikelnya, yang selanjutnya disebut sebagai Larutan II. Kemudian serbuk BaCl2 dilarutkan ke dalam air 3,2 ml diaduk dengan magnetik stirrer selama 60 menit, dengan suhu dipertahankan antara 40 - 45°C hingga larutan menjadi jernih dan tidak terlihat partikel, yang selanjutnya disebut sebagai Larutan III. Kemudian membuat larutan TiCl₄ yang direaksikan dengan air sebanyak 20 ml, reaksi ini sangat radikal sehingga dilakukan dengan sangat hatihati.Larutan yang telah terjadi kemudian didinginkan. Larutan ini disebut dengan larutan IV.

Larutan II,III, dan Larutan IV ditambahkan secara langsung ke dalam larutan I dengan temperatur tetap dipertahankan 40 - 45°C. Reaksi pembentukan perkusor menuruti :

$$(1-x)CaCl_2 + (x)BaCl_2 + TiOCl_2 + H_2C_2O_4 + 5$$

 $H_2O \rightarrow Ca_xBa_xTiO(C_2O_4)_2.4H_2O\downarrow + 6Hcl + \beta BaCl_2$

Selama proses reaksi diaduk dengan magnetik stirer selama 120 menit sedemikian hingga reaksi telah berjalan semprna. Endapan selanjutnya dipisahkan dengan saringan Buhner dengan Kertas Wathman 40/42 yang dibarengi dengan pencucian hingga test AgNO₃ pada air buangan negatif (tidak ditemukan endapan) kemudian dikeringkan dalam oven pada T = 110°C.yang diikuti dengan uji DTA/TGA untuk mengetahui temperatur kalsinasi. dilanjutkan dengan kalsinasi pada temperatur 700°C, 800°C, dan 900°C selama 4 jam. Untuk mengetahui karakteristik fasa dari material yang telah dikalsinasi dilakukan uji difraksi sinar -x (XRD) dengan radiasi $CuK\alpha = 1,54060$ Å pada tegangan arus terpasang 40 kV dan 30 mA.Selanjutnya material terkalsinasi 900°C dibuat dalam bentuk pelet dengan ukuran diameter 10,662 mm, tebal 2,844 mm, kemudian disinter pada suhu 1200°C, 1300°C,dan 1400 °C Selama 4 jam.dilanjutkan analisis identifikasi fasa dengan perangkat lunak match dan perhitungan komposisi fasa menggunakan metode Rietveld melalui perangkat lunak Rietica.

3. Hasil dan Pembahasan

A. Analisis Thermal (Thermal Analysis)

Untuk mempelajari fenomena termal dari perkusor yang dipanasi, dilakukan analisa termogravimetrik (TGA) dan analisa diferensial termik (DTA)[5] yang

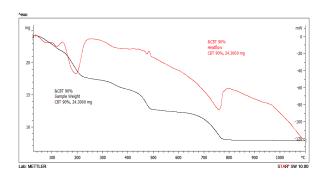
p-ISSN: 2339-0654 e-ISSN: 2476-9398

dilaksanakan secara simultan dengan perangkat simadzu DT3O pada laju kenaikan panas 10°/menit.TGA adalah termobalans, mengamati perubahan masa dari sampel selama pemanasan, sedangkan DTA mengamati perbedaan temperatur antara sampel dengan refeerensi, dalam hal ini Al₂O₃

Terjadinya kehilangan massa pada serbuk di indikasikan ada dua hal yakni terjadinya transformasi dengan pelepasan ikatan kimia sehingga pada saat ikatannya lepas atomnya terpisah dan mengakibatkan massa atom berubah atau berkurang[5], kedua menguapnya beberapa garam impuritas dalam serbuk. Dari hasil analisis DTA/TGA dari bubuk yang ditunjukan dalam gambar 1 menunjukkan tiga peristiwa termal.

Pertama, peristiwa endotermik pada suhu T<220°C yang diikuti oleh pengurangan massa sebesar 26,44% yang terjadi karena penguapan sisa air yang terperangkap dalam rongga (*cavity*) antar butir dan dehidrasi.

Kedua, pada suhu antara T = 220°C dan 500°C teramatai adanya pengurangan massa yang diikuti oleh fenomena eksotermik.apabila pada suhu 220°C dijadikan sebagai acuan baru maka pengurangan massa di sini sebesar 29,03%. Pada daerah temperatur ini terjadi dekomposisi pembakaran dan hasilnya suatu ikatan karbonat campuran.



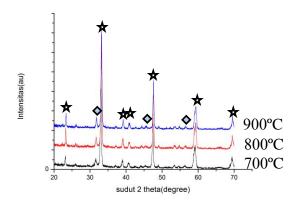
Gambar 1. Kurva DTA/TGA sampel CaBaTiO₃.

dimana Ketiga, fenomena termal terdapat pengurangan massa sebesar 36,85% yang diikuti oleh peristiwa endotermik. Hal ini berkaitan dengan pelepasan carbonat menjadi CO_2 serta pembentukan CaTiO₃.Hasil Analisis DTA/TGA menunjukkan bahwa massa lebih stabil di atas suhu 700°C sehingga peneliti memilih suhu kalsinasi dengan variasi suhu 700°C, 800°C, dan 900°C selama 4 jam.

B. Identifikasi fasa.

• Ca_{0,95}Ba_{0,05}TiO₃ (CBT) Optimasi Suhu

Dari proses sintensis seperti yang diuraikan di atas, Gambar 2 menunjukkan pola difraksi sinar x CBT dengan variasi suhu kalsinasi 700°C, 800°C, dan 900°C selama 4 jam. Hasil analisis serach match pada suhu 700°C dan 800°C, dan 900°C menunjukkan terdapat dua fasa yaitu CaTiO₃ dan BaTiO₃ dengan perbandingan persentase 90:20. Masih adanya dua fasa yang terbentuk dalam pola difraksi tersebut menunjukkan bahwa residu Ti dan Ca yang belum bereaksi sempurna untuk membentuk keramik CBT.

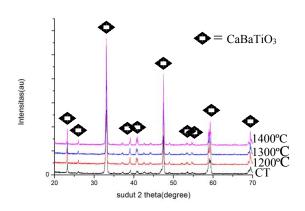


Gambar 2. Pola XRD,bubuk CBT kalsinasi 700°C,800°C,dan 900°C selama 4 jam (♦=BaTiO₃.

$$\bigstar = CaTiO_3$$

Selanjutnya bubuk dibentuk dalam bentuk pellet dengan ukuran diameter 10,662 mm dengan tebal 2,844 mm dan disinter pada suhu 1200°C, 1300°C dan 1400°C. Hasil uji XRD ditunjukkan dalam gambar 3 dimana pola difraksi sinar x menunjukkan bahwa puncak intensitas BaTiO3 sudah tidak ada dan membentuk satu fasa. Perubahan Intensitas difraksi teramati misalnya untuk sudut 2 theta = 42° dan 60° pada sampel tanpa doping dengan suhu kalsinasi 900°C puncak sebelah kiri intensitasnya lebih tinggi dari pada puncak sebelah kanan. Tetapi pada saat diber tambahan Ba dan disinter pada suhu 1200°C -1400°C terjadi perubahan bentuk yaitu puncak sebelah kiri Intensitasnya lebih kecil dibandingkan dengan puncak sebelah kanan. Perubahan Intensits ini secara kualitatif menunjukkan adanya subtitusi Ba²⁺ terhadap Ca²⁺. Terbentuknya satu fasa kristal artinya metode kopresipitasi dapat dijadikan solusi pembentukan material keramik CBT.

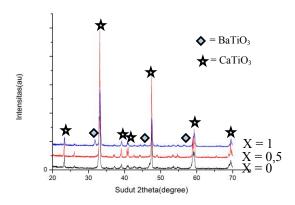




Gambar 3. Pola XRD,pelet CT 1400°C,CBT pada temperatur sinter 1200°C,1300°C,dan 1400°C selama 4 jam.

• Ca_{0.95}Ba_{0.05}TiO₃ (CBT) Optimasi Penambahan Ba.

Gambar 4 menunjukkan pola difraksi sinar X Ca_{1-x}Ba_xTiO3 dengan x = 0, x = 0.5 dan x = 1. Munculnya fasa baru seiring dengan penambahan persentasi mol Ba menandakan bahwa semakin banyak Ba yang ditambahan ke dalam perkusor CaBaTiO₃ maka semakin sulit terjadinya reaksi atau subtitusi Ba²⁺ terhadap Ca²⁺ pembentukan material keramik CBT hanya mungkin terjadi pada variasi penambahan Ba lebih kecil dari 1 wt %.



Tabel 1. FoM (figures of Merit) Luaran hasil penghalusan dengan metode Rietveld pada perangkat lunak Rietica.

	Sampel	Figures of Merit			gof
No.	Samper	Rp (%)	Rwp (%)	Rbrag	501
1	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (700°C)	15,35	12,40	0,45	0,78
2	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (800°C)	14,58	11,26	0,49	0,98

Gambar 4. Pola XRD, bubuk $Ca_{1-x}B_xTiO_3$ dengan x = 0, x = 0,5 dan x = 1 temperatur sinter 1400°C selama 4 jam

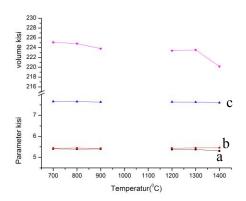
Analisis selanjutnya dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak Rietica. Pemodelan data terhitung dilakukan sesuai dengan data ICSD sesuai dengan kandungan fasa dalam sampel CBT. Selanjutnya dilakukan penghalusan (*refinement*) terhadap parameter-parameter terhitung terhadap pola terukur hasil uji XRD. Proses penghalusan dengan rietica meliputi latar belakang (background, B0,B1,B2,B3), sample displacement, parameter kisi (a, b, c faktor skala, parameter lorentzian, asimetri dan prefered orentation). Hasil Luaran rietica ditunjukkan dalam tabel 1.

3	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (900°C)	15,88	13,06	0,37	0,10
4	CaTiO ₃ (1400°C)	13,89	9,62	0,82	0,10
5	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (1200°C)	13,31	9,90	0,15	0,19
6	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (1300°C)	12,40	8,85	0,14	0,11
7	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (1400°C)	16,03	15,53	0,27	0,36

Contoh gambarl penghalusan dengan rietica pada jangkauan 2 theta 20° - 70° ditampilkan dalam gambar 6 yang menunjukkan selisih plot antara pola terhitung dan pola terukur relatif kecil. parameter kisi disajikan dalam tabel 2.syarat-syarat penghalusan agar supaya hasinya dapat diterima adalah nilai Gof < 4% dan Rp < 20%[5].Dari tabel 1 kita dapa melihat bahwa semua hasil penghalusan dapat diterima sehingga hasil luarannya dapat dilakukan analisis lebih lanjut. Tabel 2 menunjukkan nilai parameter kisi a, b, dan c, grafik parameter dan volume kisi ditunjukkan dalam gambar 5

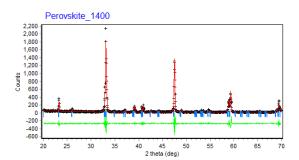
Tabel 2. Parameter kisi material CT dan CBT hasil penghalusan dengan metode Rietveld pada perangkat lunak rietica..

No	Sampel	a	b	c
1	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (700°C)	5,40428	5,43572	7,66214
2	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (800°C)	5,39407	5,44283	7,65758
3	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (900°C)	5,39672	5,43062	7,63639
4	CaTiO ₃ (1400°C)	5,38062	5,43827	7,64439
5	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (1200°C)	5,37847	5,43578	7,64047
6	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (1300°C)	5,37747	5,44807	7,63042
7	Ca _{0,95} Ba _{0,5} TiO ₃ (1400°C)	5,30299	5,46031	7,60411



Gambar 5 Parameter dan volume kisi dari sampel CaBaTiO₃ pada berbagai suhu kalsinasi dan suhu sinter.

Dari gambar di atas menunjukkan bahwa parameter dan volume kisi mengalami penurunan seiring dengan kenaikan suhu kalsinasi maupun suhu sintering. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi reduksi porositas sehingga atom-atom saling terkait satu sama lainya membentuk struktur yang lebih padat dan mampat. Ketika struktur semakin padat dan mampat, yang disebabkan oleh parameter kisi semakin kecil maka jarak antar atom semakin dekat hal ini juga menunjukkan bahwa volume kisinya juga semakin kecil.semakin tinggi suhu maka atomatom akan tersusun semakin sempurna dan membentuk paduan keramik yang semakin baik



Gambar 6. Contoh pola akhir penghalusan yang diperoleh dari perangkat lunak rietica pada sampel CBT dengan rasio perbandingan (Ca+Ba):Ti(0,95+0,5):1 wt%. Ket:puncak warna merah adalah pola difraksi terhitung,(+++) adalah pola difraksi terukur, garis tegak berwarna biru menunjukkan posisi masing-masing puncak dan kurva warna hijau adalah perbedaan pola difraksi terhitung dan terukur. Gof untuk pencocokkan ini adalah 0,367

4. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa metode kopresipitasi dapat dijadikan solusi untuk menghasilkan keramik paduan CBT. Sintesis CBT menggunakan metode kopresipitasi dapat diperoleh dengan rasio perbandingan wt% (Ca+Ba):Ti (0,95+0,5):1. Semakin besar fraksi berat Ba yang ditambahkan, semakin sulit untuk bereaksi dengan Ca, sehingga menghasilkan fasa baru atau *biphase* yakni CaTiO₃, dan BaTiO₃.

Ucapan Terimakasih

Penulis Anthon Toim mengucapkan Terima Kasih kepada Pemerintah daerah Kabupaten Halmahera Utara atas bantuan dana yang diberikan untuk penelitian ini, dan terhadap Pihak Laboratorium Bahan Keramik Institut Teknologi Sepuluh November, yang bisa dijadikan tempat penelitian.

Daftar Acuan

- [1] Erna Hastuti, Suasmoro (2006) "Pengaruh Pendopingan Y₂O₃ terhadap Struktur Relaksasi Dipole Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO₃" Jurnal sains materi Indonesia Vol 7 No.2 tahun 2006. Hal. 10 14
- [2] Roushown Ali, Masatomo Yashima, (2005) "Space group and Crystal structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K" Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) hal 2867 - 2872
- [3] Ahmet Faik Demirors and Arnolut Imhof (2009) "BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃ and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Particles: A General Approach for Monodisperse Colloida Perovskites" Chemistry of Materials article (2009). Hal. 3002 3007
- [4] E.H Kisi "Rietveld analysis of powder difraction" material forum 18:p(19940 135 162
- [5] Suasmoro. Feroelektrik Barium Stronsium Titanat. 1st ed. Institut teknologi Sepuluh Nopember (2012),