

# Sintesis $K_{0,5}Na_{0,5}VO_3$ dengan Metode Reaksi Padat dan Potensi Sebagai *Co-Firing Agent*

Alfian Putra Sambanyu, Suasmoro

Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

*e-mail*: suasm@physics.its.ac.id

**Abstrak**—Sintesis material  $K_{0,5}Na_{0,5}VO_3$  (KNV) telah berhasil dilakukan dengan metode reaksi padat. Penentuan suhu kalsinasi dan suhu sinter material ini didasarkan pada titik leleh vanadium oksida yaitu sekitar  $690^\circ\text{C}$ . Sehingga didapatkan suhu kalsinasi  $500^\circ\text{C}$  dan suhu sinter  $500^\circ\text{C}$  dan  $525^\circ\text{C}$  selama masing-masing 2 jam. Hal ini dibuktikan dengan hasil *refinement* pengujian XRD material KNV yaitu memiliki fasa tunggal dengan struktur monoklinik, parameter kisi  $a=10,544 \text{ \AA}$ ,  $b=9,977 \text{ \AA}$  dan  $c=5,817 \text{ \AA}$  dan grup ruang  $C2/c$ . Densitas terukur dari KNV 525 adalah  $3,03 \text{ g/cc}$ , sedangkan untuk KNV 500 adalah  $3,25 \text{ g/cc}$ . Material KNV dapat digunakan sebagai *co-firing agent* pada bahan dielektrik keramik.

**Kata Kunci**—*Co-firing Agent*, Reaksi Padat, Vanadium Oksida.

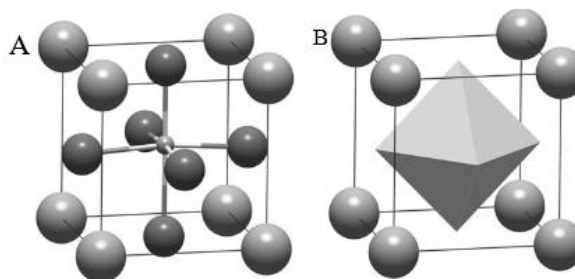
## I. PENDAHULUAN

Pada sepuluh tahun terakhir, perovskite kalium natrium niobat ( $(K,Na)NbO_3$ ) telah banyak menarik perhatian peneliti karena sangat berpotensi untuk digunakan pada aplikasi industri. Material KNN juga dapat digunakan sebagai bahan dielektrik gelombang mikro meliputi osilator gelombang mikro dan teknologi nirkabel. Hal ini dikarenakan KNN memiliki konstanta dielektrik, *dielectric loss* dan kestabilan suhu yang baik. Material KNN memiliki konstanta dielektrik sebesar 462 dan *dielectric loss* sebesar 0,039. Namun material KNN memiliki suhu kalsinasi dan sinter yang cukup tinggi, yaitu  $850^\circ\text{C}$  dan  $1115^\circ\text{C}$ . Untuk digunakan dalam skala industri tentunya hal ini cukup sulit untuk diimplementasikan [1].

Pada penelitian ini akan disintesis material perovskite ( $(K,Na)VO_3$ ) dimana niobat (Nb) pada KNN akan digantikan dengan vanadium (V). Seperti yang kita ketahui, vanadium memiliki elektron valensi 5 dan berada satu grup dengan niobium dalam tabel periodik. Vanadium oksida ( $V_2O_5$ ) memiliki titik leleh sebesar  $690^\circ\text{C}$ , sedangkan niobium oksida ( $Nb_2O_5$ ) memiliki titik leleh sebesar  $1512^\circ\text{C}$ . Berdasarkan data tersebut diharapkan dapat mensintesis material keramik dielektrik dengan suhu kalsinasi dan sinter yang lebih rendah. Selain itu diharapkan material ini dapat menjadi *co-firing agent* sehingga dapat diaplikasikan sebagai material komposit berbasis keramik maupun sebagai material campuran yang dapat menurunkan suhu sinter dan kalsinasi bahan dielektrik [2].

Material perovskite memiliki rumusan umum  $ABO_3$ , sebuah kation dan anion membentuk susunan fcc dengan *octahedron* yang besar pada pusat unit sel, namun tidak terdapat tetrahedral (dikarenakan muatannya). Struktur perovskite ideal adalah kubik sederhana (Gambar 1). Salah satu mineral perovskite adalah  $CaTiO_3$  dan

berstruktur orthorombik pada suhu ruang, lalu menjadi kubik pada suhu di atas  $900^\circ\text{C}$ . Keramik lain dengan struktur perovskite adalah  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ , dan  $KNbO_3$ , dimana seluruhnya dalam bentuk umum  $ABO_3$  [2].



**Gambar 1.** Struktur kristal perovskite (A) model atom (B) polyhedron[2].

Sinter adalah proses pemanasan di bawah suhu leleh dan dalam bentuk padat (*Solid State*) untuk membentuk fase tertentu dan mengompakkan komposisi fase yang diinginkan. Sinter menyediakan energi panas untuk proses penyatuan antar partikel. Proses sinter akan berpengaruh cukup besar pada pembentukan fase kristal bahan. Fraksi fase yang terbentuk umumnya bergantung pada lama atau tidaknya proses sinter. Semakin besar suhu sinter dimungkinkan semakin cepat proses pembentukan kristal tersebut. Besar kecilnya suhu juga berpengaruh pada bentuk serta ukuran celah dan juga berpengaruh pada struktur pertumbuhan kristal. Pada proses sinter, terjadi proses pembentukan fase baru melalui proses pemanasan dimana pada saat terjadi reaksi komponen pembentuk masih dalam bentuk padat dari campuran serbuk. Hal ini bertujuan agar butiran-butiran (*grain*) dalam partikel-partikel yang berdekatan dapat bereaksi dan berikatan [3].

Proses sinter terbagi menjadi tiga tahapan, yaitu fase awal, fase pertengahan dan fase akhir. Pada fase awal kontak antar partikel meningkat seiring dengan pertumbuhan "*neck*". Sedangkan pada fase pertengahan ditandai dengan difusi partikel dan vakansi. Fase akhir dari proses sinter adalah adanya pori-pori yang terjepit dan ditandai dengan katiadaan pori-pori yang saling berhubungan. Ketika atom berdifusi melalui pori-pori dan vakansi, dimana atom dipindahkan dari pori-pori menuju batas butir, dislokasi, atau permukaan luar dari kristal, maka pori-pori dalam material akan menghilang. Salah satu faktor yang mempengaruhi sinter adalah suhu. Difusi merupakan hal yang paling utama dalam proses sinter. Proses *necking* terjadi karena adanya difusi dari atom-atom melalui batas butir dan bergabung dengan atom dari partikel lain di dekatnya. Difusi erat kaitannya dengan suhu karena atom dapat berdifusi ketika

mendapatkan energi panas dari luar. Selain itu difusivitas (D) bergantung pada suhu. Energi aktivasi dari difusi bulk lebih besar daripada energi aktivasi dari difusi permukaan dan difusi batas butir. Akibatnya ketika suhu dinaikkan maka difusi bulk akan semakin besar [4].

Teknologi pembuatan material dielektrik biasanya menggunakan teknik pencampuran serbuk biasa. Nilai tertinggi dari beberapa koefisien (konstanta dielektrik,  $\tan \delta$ , dan sebagainya) didapat ketika komposisinya telah sesuai dengan stoikiometri, pengotor yang minimal, dan densitasnya semaksimal mungkin. Kontaminasi dengan bahan lain dapat diminimalkan dengan menggunakan media *milling* berbasis zirconia [3].

**Tabel 1.** Sifat fisis dan dielektrik material bebas timbal

Komposisi	Suhu Sinter (°C)
$((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)NbO_3$ ( $x = 0,07$ ) [5]	1070
BaTiO <sub>3</sub> [6]	1380
$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ [1]	1115
$0.995(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.005CaTiO_3$ [1]	1115
BaTiO <sub>3</sub> -Ni [7]	1200

II. METODE PENELITIAN

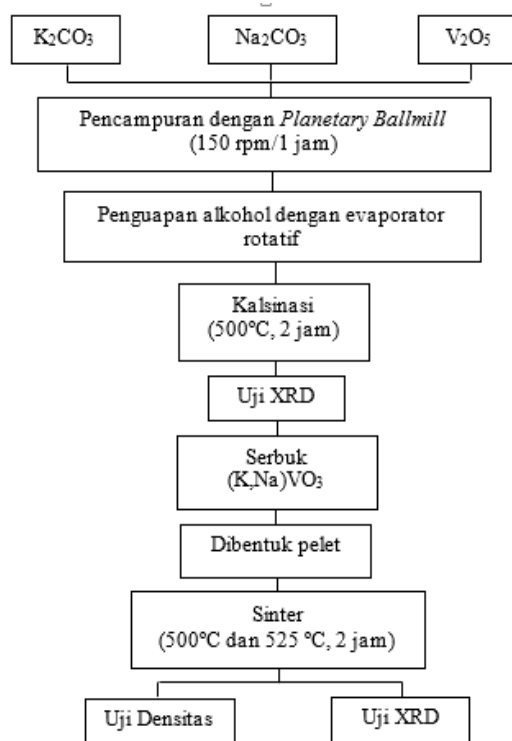
A. Sintesis Material  $K_{0.5}Na_{0.5}Li_{0.1}NbO_3$

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah Timbangan digital *O’haus* PA214, *Laboratory planetary mill* “Pulverisette 5” (Fritsch GmbH), *Evaporator rotatif* “VV Micro” (Heidolph), *Furnace* “Thermolyne” tipe F1400 (Barnstead), *Crucible*, Cetakan pellet diameter 13 mm dan bola zirconia. Untuk bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari serbuk  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , dan  $V_2O_5$  (*merck*), alkohol 96% dan aquades.

Material  $(K,Na)VO_3$  disintesis dengan menggunakan metode reaksi padat. Serbuk  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , dan  $V_2O_5$  ditimbang sesuai dengan perbandingan stoikiometri yang telah dihitung. Kemudian serbuk-serbuk tersebut dicampurkan dan dimasukkan ke dalam jar serta ditambah dengan alkohol sebagai medium milling. Campuran serbuk ini di milling dengan menggunakan planetary milling dengan kecepatan 150 rpm selama 1 jam. Untuk menghilangkan kandungan alkohol, maka dilakukan pemanasan dengan menggunakan evaporator. Material  $(K,Na)VO_3$  yang telah kering selanjutnya dihaluskan dengan mortar hingga berbentuk serbuk. Serbuk  $(K,Na)VO_3$  dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam. Kemudian serbuk  $(K,Na)VO_3$  yang telah dikalsinasi dibentuk pellet disc dan disinter pada suhu 500°C dan 525°C dengan waktu penahanan selama 2 jam.

B. Karakterisasi material KNV

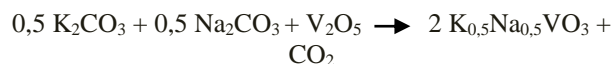
Pengujian dengan menggunakan *X Ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengetahui fasa apa saja yang terdapat pada material. Hasil dari pengujian XRD berupa grafik antara intensitas dan sudut difraksi. Untuk dapat mengetahui fasa material, dilakukan analisa hasil XRD dengan menggunakan software Match!. Dari data XRD juga dapat diperoleh parameter kisi bahan yang dianalisa melalui penghalusan pola terhitung dan terukur menggunakan program *Rietica* yang berbasis metode Rietveld. Pengujian densitas dilakukan dengan mengukur dimensi dan volume dari pellet KNV. Berikut ini merupakan diagram alir dari penelitian.



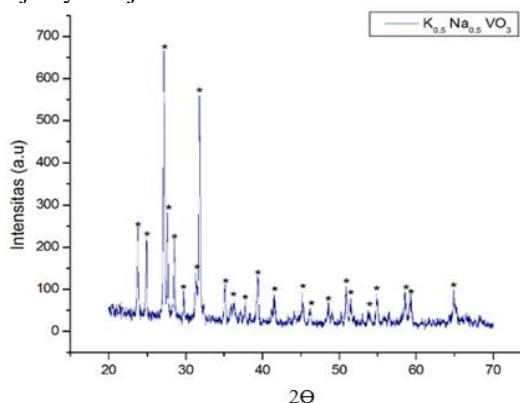
**Gambar 2.** Diagram alir penelitian  $K_{0.5}Na_{0.5}VO_3$ .

III. HASIL DAN DISKUSI

Proses sintesis material  $K_{0.5}Na_{0.5}VO_3$  (KNV) dilakukan dengan menggunakan metode reaksi padat dengan mencampurkan serbuk  $K_2CO_3$ ,  $V_2O_5$  dan  $Na_2CO_3$  sesuai dengan kesetimbangan mol. Pencampuran serbuk-serbuk tersebut menggunakan *Planetary Milling* selama 1 jam. Untuk menghilangkan alkohol, maka material KNV dipanaskan dengan menggunakan *Evaporator* hingga menjadi kering. Serbuk KNV yang telah dihaluskan dengan menggunakan mortar dikalsinasi untuk menghilangkan fasa-fasa yang tidak diinginkan, dalam hal ini adalah fasa  $CO_2$  yang dihasilkan melalui reaksi kimia pada saat proses pencampuran material serbuk  $K_2CO_3$ ,  $V_2O_5$  dan  $Na_2CO_3$ . Berikut ini merupakan reaksi kimia pembentukan material KNV.

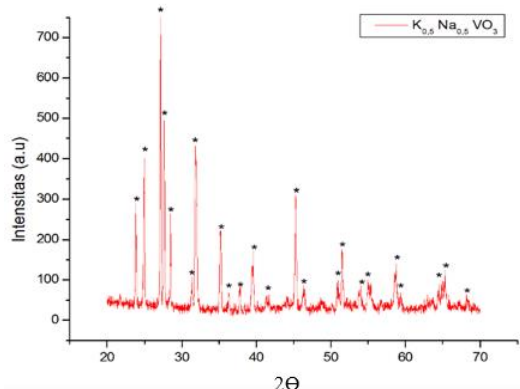


Metode reaksi padat yang digunakan pada penelitian ini dikarenakan proses sintesisnya yang sederhana dan lebih akurat dalam pembentukan komposisi mol yang diinginkan. Setelah dilakukan proses kalsinasi selanjutnya diuji XRD.



**Gambar 3.** Hasil pola difraksi KNV setelah dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam

Berdasarkan hasil analisis XRD dengan menggunakan software *Match!* (Gambar 3) maka dapat dikatakan bahwa serbuk KNV yang telah dikalsinasi memiliki fasa tunggal dengan struktur kristal monoklinik. Kemudian serbuk KNV dibuat pelet dan disinter pada suhu 525°C selama 2 jam. Untuk mengetahui fasa apa saja yang terbentuk setelah proses sinter, maka dilakukan uji XRD.



**Gambar 4.** Hasil pola difraksi KNV setelah disinter pada suhu 525°C selama 2 jam

Hasil analisis pola XRD pada Gambar 4 menunjukkan bahwa pelet KNV yang telah disinter pada suhu 525°C memiliki fasa tunggal dengan struktur kristal monoklinik. Menurut *Calculated from ICSD using POWD-12++ 25, 285 (1997)* KNV memiliki struktur kristal monoklinik dan grup ruang C2/c yang tertera pada *data sheet software Match!*. Untuk mengetahui parameter kisi dari pelet KNV yang telah disinter, maka dilakukan proses *refinement* dengan menggunakan *software Rietica*. Analisis ini menggunakan metode *Le Bail*, dimana akan menghasilkan data kuantitatif berupa parameter kisi. Prinsip utama dari metode tersebut adalah mencocokkan data hasil pengujian XRD dengan *data sheet* sehingga didapatkan data hasil pencocokan berupa parameter kisi sampel yang telah diuji XRD.

**Tabel 2.** Hasil *refinement* pelet KNV yang disinter pada suhu 525°C

R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	R-Bragg	GoF(%)
12,40	10,61	0,26	0,068
Parameter kisi			
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume Sel (Å <sup>3</sup> )
10,544	9,977	5,817	593,113
α (°)	β (°)	γ (°)	
90	104,25	90	

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa pelet KNV memiliki sudut β sebesar 104,25°, sedangkan sudut α dan γ sebesar 90°. Selain itu pelet KNV memiliki panjang a, b, dan c yang berbeda. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pelet KNV memiliki struktur monoklinik dengan grup ruang C2/c.

Pengujian densitas pelet KNV dilakukan dengan mengukur dimensi serta massanya. Didapatkan hasil yang tertera pada Tabel 2 berikut.

**Tabel 3.** Hasil uji densitas pelet KNV

Material	Densitas (gr/cc)
KNV 500	3,25
KNV 525	3,03

Berdasarkan hasil pada Tabel 3 dapat dilihat bahwa pelet KNV 500 memiliki densitas yang lebih tinggi daripada pelet KNV 525. KNV memiliki titik leleh sekitar 550°C sehingga bahan ini memiliki rentang suhu sinter dan kalsinasi serta titik leleh yang sangat pendek jika dibandingkan dengan bahan lain yang memiliki suhu sinter atau kalsinasi yang tinggi. Sehingga antara suhu kalsinasi dengan suhu sinter serta titik lelehnya memiliki rentang yang panjang.

Peningkatan suhu sinter akan berdampak pada pemadatan suatu bahan seiring dengan berkurangnya porositas [7]. Namun pada KNV, dimana rentang suhunya sangat pendek, hal tersebut tidak berlaku. Hal tersebut dikarenakan pendeknya rentang suhu antara suhu sinter dengan titik leleh mempengaruhi pemadatan. Vanadium sebagai bahan yang paling mudah meleleh dibandingkan dengan Kalium dan Natrium sangat sensitif terhadap perubahan suhu. Ketika KNV dilakukan pemanasan pada suhu 525°C, maka sebagian kecil dari vanadium yang lebih dekat dengan permukaan batu tahan api akan lebih dahulu meleleh. Hal tersebut mengakibatkan terbentuknya porositas pada pelet KNV, sehingga KNV 500 memiliki densitas yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan KNV 525.

Beberapa penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa bahan dielektrik cenderung memiliki suhu sinter dan kalsinasi yang tinggi. Misalnya BaTiO<sub>3</sub> memiliki suhu sinter 1380°C [5]. Sedangkan material MgZnTiO<sub>3</sub> memiliki suhu sinter 1400°C [8]. Untuk mewujudkan bahan dielektrik dengan suhu sinter maupun kalsinasi yang rendah serta sifat dielektrik yang baik, maka perlu dilakukan pengembangan lebih lanjut. Salah satunya dengan memadukan bahan satu dengan lainnya. KNV memiliki suhu sinter 525°C dan suhu kalsinasi 500°C. Sehingga material KNV 525 dapat digunakan sebagai *co-firing agent* bahan dielektrik yang nantinya dapat menurunkan suhu sinter maupun kalsinasi bahan dielektrik.

#### IV. KESIMPULAN

Bahan keramik K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>VO<sub>3</sub> yang telah disintesis melalui metode reaksi padat memiliki fasa tunggal dengan struktur kristal monoklinik dengan parameter kisi a=10,544 Å, b=9,977 Å dan c=5,817 Å; memiliki suhu sinter 500°C dan 525°C; serta memiliki densitas 3,25 g/cc untuk KNV 500 dan 3,03 g/cc untuk KNV 525 serta berpotensi sebagai *co-firing agent*.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Allah SWT Rabb Semesta Alam, kedua orang tua, Bapak Prof. Dr. Suasmoro, DEA selaku dosen pembimbing sekaligus penyandang dana riset, seluruh elemen pengajar dan staf jurusan Fisika, serta teman-teman Penulis yang telah memberikan dukungan, semangat dan motivasi kepada Penulis dalam melakukan penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Y. Chang, Z. Yang, X. Chao, R. Zhang, and X. Li, "Dielectric and piezoelectric properties of alkaline-earth titanate doped (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 3, pp. 785–789, Feb. 2007.

- [2] C. C. Barry and N. M. Grant, "Ceramic materials: science and engineering," *N. Y. Springer*, pp. 635–651, 2007.
- [3] K. Wang and J.-F. Li, "(K, Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement," *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 1, pp. 24–37, Jun. 2012.
- [4] M. Barsoum and M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. CRC press, 2002.
- [5] S. Wongsanmai, S. Ananta, and R. Yimnirun, "Effect of Li addition on phase formation behavior and electrical properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> lead free ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 147–152, 2012.
- [6] M.-J. Wang, H. Yang, Q.-L. Zhang, Z.-S. Lin, Z.-S. Zhang, D. Yu, and L. Hu, "Microstructure and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramic doped with yttrium, magnesium, gallium and silicon for AC capacitor application," *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, pp. 485–491, 2014.
- [7] M. Saleem, I. S. Kim, J. S. Song, S. J. Jeong, M. S. Kim, and S. Yoon, "Synthesis, sintering and dielectric properties of a BaTiO<sub>3</sub>-Ni composite," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7329–7335, 2014.
- [8] F. U. Ermawati, S. Pratapa, S. Suasmoro, T. Hübner, and U. Banach, "Preparation and structural study of Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics and their dielectric properties from 1 Hz to 7.7 GHz," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 1–9.