

# Sintesis dan karakterisasi Aurivillius Lapis Dua $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ dan Aurivillius Lapis Dua $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ dengan Metode *Solid State*

Arifianto, M. F. T. dan Rosyidah, A.

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

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: afifahr@chem.its.ac.id

**Abstrak**— Aurivillius lapis dua  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode kimia padat sedangkan Aurivillius lapis dua  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ , belum terbentuk sempurna. Pembakaran dilakukan bertahap pada Suhu  $400\text{ }^\circ\text{C}$  selama 8 jam,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2 jam, dan  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Fasa  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ , yang terbentuk berupa  $\text{BaNbTaO}_6$ , Senyawa  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , memiliki struktur kristal ortorombik dengan grup ruang  $Fm2m$  sedangkan  $\text{BaNbTaO}_6$  berstruktur monoklinik dengan grup ruang  $P2_1/c$ . Perubahan substituen pada kation A (Ca, Ba) memberikan pengaruh berarti dalam pembentukan struktur Aurivillius sedangkan pada kation B ( $\text{Ta}_2$ ,  $\text{NbTa}$ ) mempengaruhi intensitas dan suhu sintesis. Intensitas puncak yang dihasilkan menunjukkan kristalinitas Aurivillius  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  lebih tinggi daripada  $\text{BaNbTaO}_6$ .

**Kata Kunci**— Aurivillius, substituen, struktur, kristalinitas.

## I. PENDAHULUAN

PERKEMBANGAN dunia elektronik dari waktu ke waktu semakin pesat. Kemajuan terpopuler bidang tersebut yang pernah ada adalah mengenai penemuan logam merkuri sebagai superkonduktor. Penggunaan material baru dipelajari untuk mendapatkan hasil terbaru dan penggunaan yang lebih optimal. Oksida logam menjadi material yang diandalkan untuk menjawab tuntutan tersebut. Oksida logam  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  memiliki  $T_c$  di atas merkuri yang membuat sifat superkonduktor YBCO lebih baik. YBCO bersifat superkonduktor pada suhu 0-90 K. Keragaman aplikasi oksida logam seperti FRAM, transistor, dan perangkat elektronik lain didasarkan pada keragaman struktur, komposisi, serta sifat dari oksida tersebut [1].

Aurivillius merupakan jenis senyawa oksida logam yang sangat berpotensi untuk dikembangkan. Aurivillius memiliki Rumus umum  $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$  yaitu gabungan lapisan bismuth dengan lapisan perovskit. Kation A merupakan ion-ion bermuatan +1, +2, atau +3 yang memiliki koordinasi dodekahedral. Kation A berupa berupa logam alkali, alkali tanah, unsur tanah jarang, atau campurannya dengan ukuran yang lebih besar dibandingkan kation B. Kation B berupa unsur transisi yang memiliki koordinasi oktahedral dengan n berupa bilangan bulat ( $1 \leq n \leq 8$ ) yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskit (Borg et al., 2002). Salah satu contoh senyawa Aurivillius adalah  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT), senyawa Aurivillius pertama yang telah ditemukan oleh B. Aurivillius (Aurivillius, 1949). Struktur kristal tersebut terdiri dari lapisan  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  yang dibentuk oleh dua lapisan perovskit dengan  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  sebagai lapisan bismuth [2].

Struktur Aurivillius berbentuk seperti lapisan beda muatan yang menimbulkan anisotrop listrik dengan komponen terbesar dari polarisasi spontannya paralel dengan lapisan bismuth. Suhu curie yang tinggi ( $T_c = 670\text{ }^\circ\text{C}$ ) memberikan ketetapan yang luas dalam unsur-unsur elektronik, seperti transduser, perangkat piezoelektrik, dan memori [3]. Penggunaan aktivitas magnetik ion-ion tanah jarang pada Aurivillius atau penggantian substituen kation A dan kation B memberikan pengaruh pada derajat kebebasan, struktur kristal, komposisi, kristalinitas, dan fungsi [4]. Hal itu dilakukan untuk memanipulasi karakteristik bahan dengan aplikasi lain yang menguntungkan.

Banyak cara sintesis telah diusulkan untuk mendapatkan kristal Aurivillius dengan karakteristik yang diinginkan [5]. Metode kimia padat menjadi usulan yang terbaik karena prosesnya yang mudah, cepat, dan bahan yang dibutuhkan lebih sedikit dibandingkan metode lain [6].

Penelitian terdahulu menyebutkan bahwa Aurivillius lapis dua  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  telah berhasil disintesis oleh Li dkk menggunakan metode reaksi kimia padat dan menghasilkan Aurivillius berstruktur oktahedral yang terdistorsi bersimetris ortorombik dengan grup ruang  $A2_1am$ . Perubahan substituen pada kation A (Ba, Sr, dan Ca) pada  $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  akan menyebabkan distorsi yang semakin besar dengan peningkatan ukuran kation [7]. Perubahan substituen kation B pada  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  menjadi  $\text{SrBi}_2\text{NbTaO}_9$  menimbulkan penurunan suhu pembakaran [8] dan meningkatkan sifat feroelektrik [9].

Ruang lingkup dan fungsi yang luas dari Aurivillius membuat peneliti tertarik untuk mempelajari lebih lanjut terutama mengenai substituen dari kation A dan B. Pada Penelitian ini Aurivillius lapis dua  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  yang memiliki perbedaan kation A dan kation B akan disintesis dan dikarakterisasi untuk mempelajari pengaruh keberadaan substituen masing-masing. Aurivillius tersebut disintesis melalui metode reaksi kimia padat dengan karakterisasi menggunakan XRD, XRF, dan SEM/EDX.

## II. URAIAN PENELITIAN

### 2.1 Bahan dan Alat

Bahan – bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah  $\text{CaCO}_3$  (Merck > 98%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich, 99,999%),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Sigma Aldrich, 99,999%),  $\text{BaCO}_3$  (Sigma Aldrich, 99,999%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma Aldrich, 99,999%), dan aseton (SAP Chemicals, > 99%). Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan-peralatan gelas, kaca arloji, spatula, mortar dan pastel agat, krus alumina, neraca

analitis, dan furnace, XRD Philipps X'Pert PN-1830, XRF PANalytical Minipal 4, dan SEM/EDX FEI Inspect S50.

## 2.2 Prosedur

### 2.2.1 Sintesis Aurivillius $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ dan $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$

Sintesis diawali dengan menyiapkan semua bahan dalam jumlah stoikiometri yg tepat dan sesuai dengan target yg diinginkan. Data komposisi bahan Aurivillius lapis dua  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  dengan target 4 gram hasil campuran ditunjukkan pada Tabel 1 (rincian perhitungan pada lampiran). Oksida penyusun Aurivillius tersebut dan aseton secukupnya dimasukkan mortar lalu dihomogenkan. Penghomogenan dilakukan dengan penggerusan disertai penambahan aseton kemudian dijadikan pelet. Dua komposisi campuran berupa  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , dan aseton dengan senyawa target  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , sedangkan  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dan aseton dengan target  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ . Pelet yang sudah jadi dimasukkan dalam krus alumina dan dipanaskan dalam tiga tahap pertama selama 8 jam pada suhu  $400^\circ\text{C}$ , selama 2 jam pada suhu  $900^\circ\text{C}$ , dan 12 jam pada suhu  $1100^\circ$ . Penggerusan dilakukan Setiap tahap pemanasan.

Tabel 1.  
Komposisi Reaktan Sesuai Senyawa Target

Nama senyawa	Reaktan				
	$\text{CaCO}_3$	$\text{BaCO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$
$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	0,415	-	1,933	-	1,833
$\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$	-	0,811	1,915	0,908	0,546

### 2.2.2 Karakterisasi

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) Philipps X'Pert PN-1830. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dan tingkat kristalinitas senyawa yang didapat.  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  masing-masing diambil 1 gram diletakkan pada XRD dengan sinar  $\text{CuK}_\alpha$  yang digunakan sebesar  $1,54065 \text{ \AA}$  serta difraksi diambil pada rentang antara  $5^\circ$  sampai  $90^\circ$  dengan ukuran laju  $0,02^\circ/\text{detik}$ . Hasil akhir didapatkan difraktogram XRD yang berupa grafik hubungan antara sudut difraksi dengan intensitas. Pola difraktogram dianalisa berdasarkan data standar. Data standar didapatkan dari PCPDFWIN (PDF, *Powder Diffraction File*) yang dikeluarkan oleh JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standart*).

Karakterisasi dengan *X-Ray Fluorescence* (XRF) dilakukan untuk mengetahui komposisi kimia unsur-unsur yang terdapat pada Aurivillius secara kuantitatif. Aurivillius  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  masing-masing sebesar 2 gram dimasukkan ke XRF untuk dianalisa namun tanpa menggunakan standar.

Aurivillius  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  selanjutnya dikarakterisasi akhir menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)/EDX untuk mengetahui morfologi permukaan dan menentukan komposisi unsur yang ada dalam cuplikan oksida. Analisa dilakukan dengan menempatkan cuplikan Aurivillius sebanyak 0,5 gram pada sample holder yang selanjutnya dilapisi (coating) dengan dengan karbon. Cuplikan yang telah dilapisi selanjutnya dianalisis dengan SEM-EDX.

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1 Sintesis Aurivillius $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ dan $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$

Proses sintesis diawali dengan proses penimbangan reaktan-reaktan secara stoikiometri berdasarkan target yang diinginkan. Perhitungan tersebut ditunjukkan pada lampiran B. Reaktan yang ada dicampur, digerus, dan ditambahi aseton. Penggerusan dilakukan untuk menghomogenkan reaktan sedangkan penambahan aseton difungsikan untuk membantu pencampuran reaktan. Aseton merupakan senyawa organik yang mudah menguap sehingga tidak akan ikut bereaksi dan tidak mengganggu proses sintesis senyawa ini. Campuran yang sudah homogen kemudian dipres dan dibuat pelet agar kontak antar partikel meningkat serta meminimumkan kontak dengan krusibel.

Proses selanjutnya dilakukan pembakaran bertahap pada suhu tinggi menggunakan wadah berupa krusibel alumina yang bersifat inert dan tahan sampai suhu  $1950^\circ\text{C}$ . Pembakaran suhu tinggi dilakukan karena reaktan-reaktan yang digunakan memiliki titik leleh tinggi dimana laju difusi akan berjalan intensif minimum  $2/3$  titik leleh reaktan-reaktannya. Pemanasan diurutkan berdasarkan titik leleh terendah reaktan [1]. Pemanasan dilakukan pada suhu  $400^\circ\text{C}$  konstan selama 8 jam,  $900^\circ\text{C}$  selama 2 jam, dan  $1100^\circ\text{C}$  selama 12 jam dengan kenaikan suhu  $50^\circ\text{C}$ . Suhu awal  $400^\circ\text{C}$  ditetapkan karena adanya komponen senyawa karbonat yang akan terdekomposisi jika melewati suhu tersebut dan belum sempat bereaksi sempurna [10]. Pengaturan suhu difungsikan agar senyawa karbonat tidak terdekomposisi terlebih dahulu sebelum reaksi yang cukup dengan reaktan lain jika tidak maka akan terjadi penguapan senyawa karbonat lebih cepat sehingga terjadi perubahan perbandingan stoikiometris dan mengakibatkan terbentuk produk yang tidak sesuai harapan.

### 3.2 Karakterisasi

Aurivillius hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*), XRF (*X Ray Fluorescence*) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) yang dilengkapi dengan EDX (*Energy Dispersion X Ray*) untuk mengetahui bahwa senyawa yang telah disintesis berupa Aurivillius lapis dua  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ .

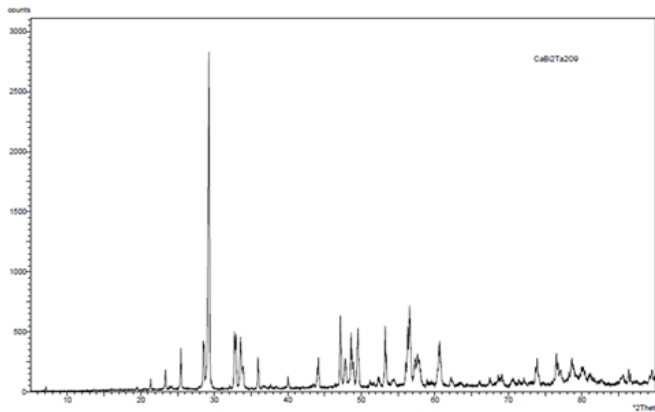
#### 3.2.1 Analisa Difraksi Sinar X (XRD)

Pada Analisa ini preparasi sampel dilakukan terlebih dahulu dengan menjadikan sampel hasil sintesis dalam bentuk serbuk. Preparasi tersebut membuat sampel berukuran lebih kecil dan berpermukaan lebih rata. Hal itu menjadi syarat pembacaan XRD lebih bagus selain kestabilan yang tidak berubah saat pengambilan data.

Analisa XRD berkerja berdasarkan keberadaan kristal dalam sampel. Kristal yang dibentuk dengan struktur atom tertentu akan menghasilkan pola difraksi tertentu pula. Pola difraksi itu khas untuk bentuk struktur yang sama sehingga struktur suatu zat dapat diperkirakan dengan metode ini [11]. Hasil analisa berupa grafik difraktogram  $2\theta$  sebagai sumbu x yang menunjukkan pola difraksi sedangkan intensitas sebagai sumbu y yang menunjukkan kristalinitas.

Pola difraksi kristal Aurivillius yang terbentuk ditunjukkan oleh puncak-puncak yang tinggi. Minimal Tiga puncak utama diambil untuk menentukan struktur kristal sedangkan tinggi intensitas puncak menentukan kristalinitas senyawa [12]. Pola difraksi hasil sintesis  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ditunjukkan pada Gambar 1.

Gambar tersebut memiliki kesesuaian dengan pola difraksi standarnya. Kesesuaian puncak  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dengan standar  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  mempunyai persen kesalahan dibawah 9 % (toleransi kesalahan maksimal 15%). Standar tersebut memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang  $Fm2m$  serta parameter sel satuan  $a = 5,435 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,468 \text{ \AA}$ , dan  $c = 24,970 \text{ \AA}$ .



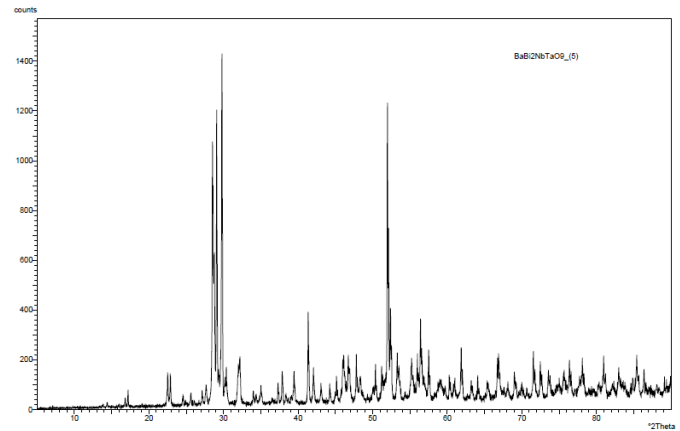
Gambar 1. Difraktogram hasil sintesis  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ .

Kesesuaian pola difraksi yang menunjukkan bahwa struktur  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  mempunyai struktur yang sama dengan standar yaitu berstruktur ortorombik dengan grup ruang  $Fm2m$ . Puncak lain yang tidak sesuai dengan standar dianggap berupa pengotor. Pengotor tersebut berupa fasa reaktan yang belum bereaksi sepenuhnya akibat penetapan suhu dan waktu yang kurang optimal sehingga terdeteksi pada difraktogram sebagai fasa pengganggu.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  merupakan reaktan dengan titik leleh tertinggi yang menurut taman seharusnya memiliki titik minimum reaksi pada  $1248 \text{ }^\circ\text{C}$  namun pada penelitian ini titik pembakaran tertinggi hanya sebesar  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Penelitian lain menjelaskan bahwa tipe Aurivillius  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})_2\text{O}_9$  dapat terbentuk walaupun dengan pemanasan tertinggi sebesar  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  [13]. Faktor lain yang menjadi sebab ketidaksempurnaan reaksi adalah keberadaan senyawa karbonat berupa  $\text{CaCO}_3$  yang bereaksi di awal sintesis namun terjebak pada kisi kristal sehingga menghambat reaksi selanjutnya termasuk difusi  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  yang belum terdifusi seluruhnya terbawa sampai akhir sintesis.

Pola difraksi hasil sintesis  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  ditunjukkan pada Gambar 2. Gambar tersebut memiliki kesesuaian dengan pola difraksi  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ .  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  daripada standar lain seperti  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Hal tersebut menunjukkan bahwa Aurivillius  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  yang diinginkan belum terbentuk dengan sempurna. Standar tersebut memiliki struktur monoklinik dengan grup ruang  $P2_1/c$  serta parameter sel satuan  $a = 3,952 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,049 \text{ \AA}$ , dan  $c = 10,434 \text{ \AA}$ .

Gambar 2 memiliki beberapa kesesuaian dan perbedaan dengan standar. Kesesuaian puncak menunjukkan kemiripan struktur sedangkan perbedaan puncak menunjukkan hasil substituen kation B. Substituen ( $\text{Nb}_2$ ,  $\text{NbTa}$ ) yang berbeda berpengaruh pada puncak yang dihasilkan karena Nb cenderung lebih dapat berdifusi dengan baik dibandingkan Ta sehingga ketika dilakukan pergantian substituen dengan Ta maka Ta diperkirakan belum berdifusi seluruhnya dan muncul sebagai pengotor ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Faktor pengotor yang muncul pada fasa  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  juga terjadi pada  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ , namun

kesesuaian yang ada cukup menunjukkan bahwa  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  mirip seperti  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  yaitu berstruktur struktur monoklinik dengan grup ruang  $P2_1/c$ . Kesesuaian puncak  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  dengan  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  mempunyai persen kesalahan dibawah 15 % (perhitungan pada lampiran B).



Gambar 2. Difraktogram hasil sintesis  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ .

Perbedaan kation A dan B antara  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  ( $A = \text{Ca, Ba}$  dan  $B = \text{Ta}_2, \text{NbTa}$ ) menunjukkan perbedaan hasil karakterisasi yang cukup berarti. Jari-jari Ca  $1,34 \text{ \AA}$  dan Ba  $1,61 \text{ \AA}$  sedangkan Nb  $0,64 \text{ \AA}$  mirip dengan Ta  $0,64 \text{ \AA}$ . Nilai jari-jari kation A (Ca, Ba) berperan besar dalam penentuan struktur kristal karena perbedaan jari-jari yang cukup besar menyebabkan perubahan struktur kristal sedangkan substituen pada kation B ( $\text{Ta}_2$ ,  $\text{NbTa}$ ) tidak terlalu mempengaruhi struktur.

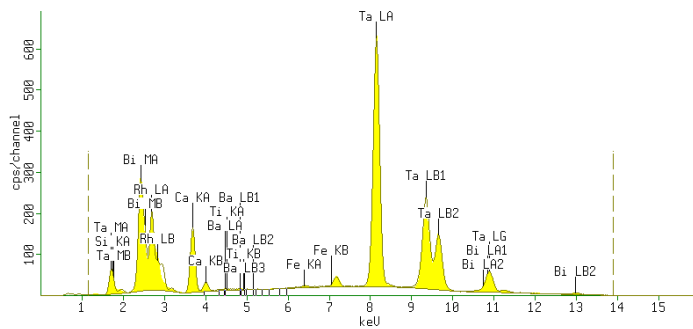
Faktor toleransi  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sebesar 0,947 dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  sebesar 1,04 (rincian perhitungan pada lampiran B). Faktor toleransi  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  mengindikasikan bahwa struktur kristal ini tidak mengalami distorsi sedangkan pada  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  yang memiliki nilai lebih dari 1 mengindikasikan terjadinya distorsi dimana ion Nb dan Ta menempati posisi yang lebih besar dari yang disukai serta terjadi peningkatan rengangan dalam struktur perovskit karena ion menjadi terlalu besar atau terlalu kecil untuk ditempati pada posisinya [1]. Keberadaan ion Nb “(Nb,Ta)-O” menyebabkan ikatan pada kation B menjadi semakin kovalen sehingga mengakibatkan distorsi struktural pada  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ .

### 3.2.2 Analisa X-Ray Fluorescence (XRF)

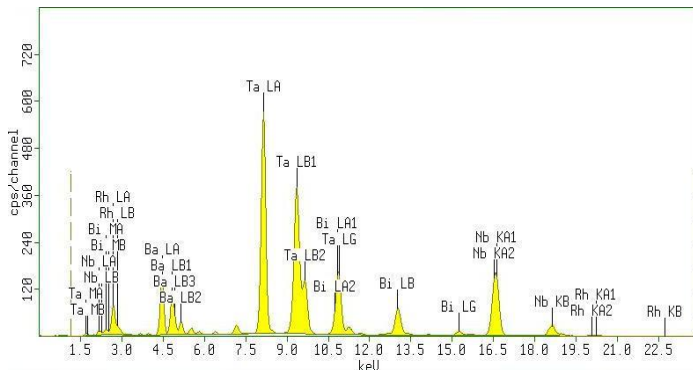
Analisa ini bertujuan untuk menentukan komposisi unsur yang terkandung pada hasil sintesis. Pola XRF hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4. Spektrum dalam Gambar tersebut menunjukkan bahwa setiap unsur seperti Ca, Ba, Bi, Nb, dan Ta terpisah karena perbedaan energi yang cukup jauh sehingga pembelahan puncak mudah diamati. Hal tersebut menjelaskan kadar unsur dari XRF tidak terlalu dipengaruhi oleh nilai energi suatu unsur tetapi lebih dipengaruhi oleh sampel yang dipakai ketika analisa.

Puncak yang ada menunjukkan unsur penyusun sampel. Gambar 3 menunjukkan adanya pengotor pada  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dengan puncak-puncak kecil yaitu ; Ba 0.13%, Fe 0.027%, Si 0.2%, dan Ti 0.01% sedangkan Gambar 4.8 tidak memperlihatkan pengotor pada  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ . Pengotor tersebut dimungkinkan terjadi akibat kurang bersihnya dalam preparasi sampel baik ketika akan sintesis maupun karakterisasi. Hal itu juga sesuai perkiraan sebelumnya yaitu

faktor utama penyebab perbedaan rasio mol teoritis dengan data XRF merupakan rendahnya tingkat homogenitas material ketika preparasi sampel untuk proses karakterisasi.



Gambar 3. XRF CaBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> hasil sintesis.



Gambar 4. XRF BaBi<sub>2</sub>NbTaO<sub>9</sub> hasil sintesis.

Sumbu X dalam spektrum menunjukkan besarnya energi suatu unsur yang terdeteksi (keV). Energi tersebut merupakan energi sinar-X yang dipancarkan oleh atom akibat perbedaan energi dari dua kulit akibat eksitasi elektron. Sinar-X kalsium K<sub>α</sub> artinya sinar X yang dihasilkan oleh transisi elektron dari kulit L ke K, sedangkan K<sub>β</sub> adalah sinar-X yang dihasilkan oleh transisi elektron dari kulit M ke kulit K. Hal tersebut berlaku pada unsur lain dan bernilai khas untuk setiap energi yang dihasilkannya. Posisi munculnya puncak suatu unsur tergantung energi unsur tersebut. Unsur akan terdeteksi pada titik energi khasnya dengan nilai intensitas terhadap sumbu Y. Sumbu Y (cps/channel) menunjukkan nilai kuantitas unsur dalam keseluruhan sampel yang nantinya dikonversi dalam wt % sehingga jumlah unsur dalam sampel dapat diketahui dengan akumulasi luas dari puncak yang terdeteksi.

Data olahan hasil XRF menunjukkan bahwa komposisi kimia XRF hasil sintesis berbeda dengan perhitungan teoritis (rincian perhitungan pada lampiran B). Perbedaan mengindikasikan bahwa reaksi sintesis belum berjalan secara sempurna yang terjadi akibat reaktan belum seluruhnya berdifusi. Pada suhu pembakaran awal sebesar 400 °C sebagian senyawa karbonat (CaCO<sub>3</sub> dan BaCO<sub>3</sub>) dan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> telah berdifusi karena memiliki titik leleh terdekat. Ion Bi<sup>3+</sup> membentuk lapisan bismut sedangkan Ba<sup>2+</sup> akan membentuk lapisan perovskit. Lapisan bismut yang terbentuk lebih awal membuat sebagian ion Ba<sup>2+</sup> terjebak dalam kisi kristal bismuth sebelum sempat terdekomposisi. Peningkatan suhu pada pembakaran selanjutnya membuat ion Ba<sup>2+</sup> yang terdapat pada kisi kristal bismuth berdifusi membentuk perovskit dengan sebagian Bi<sup>3+</sup> ikut terbawa dan teruapkan. Perbedaan mol pada

ion Nb dan Ta terjadi akibat reaktan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dan Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> memiliki titik leleh tertinggi sebesar 1512 °C dan 1872 °C sehingga pada penelitian ini yang menggunakan pembakaran tertinggi 1100 °C menyebabkan difusi tidak sempurna terjadi.

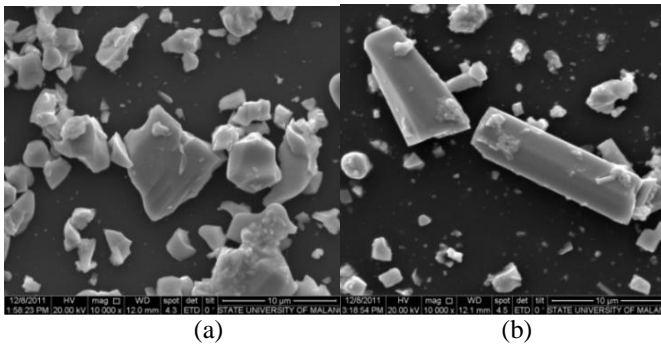
Perbandingan dalam mol Ca : Bi : Ta secara teoritis menunjukkan besaran 1 : 2 : 2 sehingga Aurivillius yang terbentuk berupa Ca<sub>1</sub>Bi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Struktur tersebut dijabarkan menjadi [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. [CaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2+</sup> dan dibandingkan dengan rumus umum Aurivillius yaitu [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. [A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>]. Besar nilai n menunjukkan jumlah lapisan Aurivillius. Aurivillius lapis dua diperoleh dengan cara tersebut. Hal yang sama dilakukan untuk BaBi<sub>2</sub>NbTaO<sub>9</sub>. Perbandingan mol teoritis Ba : Bi : Nb : Ta sebesar 1 : 2 : 1 : 1 sehingga Aurivillius yang terbentuk berupa Ba<sub>1</sub>Bi<sub>2</sub>Nb<sub>1</sub>Ta<sub>1</sub>O<sub>9</sub>. Struktur tersebut dijabarkan menjadi [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. [BaNbTaO<sub>7</sub>]<sup>2+</sup> dan dibandingkan dengan rumus umum Aurivillius yaitu [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. [A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>]. Nilai n didapatkan sebesar 2 untuk kedua senyawa tersebut (B= Ta<sub>2</sub>, NbTa).

Perbandingan mol Ca : Bi : Ta dengan analisa XRF menunjukkan besaran 1 : 7 : 4. Komposisi mol Bi dan Ta terlalu besar dari dua pada titik sampel yang di analisa XRF. Hal yang sama terjadi pada analisa XRF BaBi<sub>2</sub>NbTaO<sub>9</sub>. Perbandingan mol XRF Ba : Bi : Nb : Ta sebesar 1 : 0,2 : 1,03 : 1,47. Komposisi mol Bi < 2 sedangkan mol Ta > 1 pada titik sampel yang dianalisa XRF sedangkan Ba dan Nb sudah sesuai. Hal itu menunjukkan bahwa homogenitas yang diinginkan dalam keseluruhan sampel belum sepenuhnya terpenuhi.

Hasil XRF hanya mewakili sebagian kecil dari seluruh material Aurivillius yang dianalisa. Hal tersebut menunjukkan bahwa homogenitas material yang rendah berpengaruh pada hasil analisa. Homogenitas reaktan selama sintesis maupun homogenitas saat preparasi karakterisasi XRF. Homogenitas selama sintesis berpengaruh dalam proses difusi ion untuk pembentukan kisi kristal yang diinginkan. Homogenitas yang rendah akan menurunkan laju difusi ion sehingga kisi kristal tidak sempurna. Pada sintesis ini penggerusan ulang dilakukan setiap kenaikan suhu pembakaran yang bertujuan untuk meningkatkan homogenitas material dan pembentukan bidang kristal baru. Data XRD menjelaskan homogenitas selama sintesis cukup untuk membentuk Aurivillius yang diinginkan sehingga homogenitas pada karakterisasi XRF yang berpengaruh besar pada ketidaksesuaian rasio mol teoritis dengan hasil XRF.

3.2.3. Analisa Scanning Electron Microscopy (SEM) yang dilengkapi dengan Energy Dispersion X Ray (EDX)

Analisa ini dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan Aurivillius CaBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> dan BaBi<sub>2</sub>NbTaO<sub>9</sub>. Analisa dilakukan pada perbesaran 10.000x. Kenampakan morfologi CaBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> dan BaBi<sub>2</sub>NbTaO<sub>9</sub> ditunjukkan pada Gambar 5. Aurivillius CaBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> mempunyai bentuk yang tidak beraturan tetapi mirip seperti kubus sedangkan BaBi<sub>2</sub>NbTaO<sub>9</sub> berbentuk batang. Morfologi permukaan belum bisa digunakan untuk menentukan struktur dari Aurivillius karena hanya menunjukkan kenampakan permukaan saja namun hal itu cukup bisa digunakan untuk mendukung data sebelumnya yaitu data XRD yang menyebutkan bahwa CaBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> dan BaBi<sub>2</sub>NbTaO<sub>9</sub> berbentuk dengan grup ruang yang berbeda.



Gambar 5. Morfologi Permukaan Aurivillius (a).  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan (b).  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ .

SEM/EDX juga menghasilkan data tambahan berupa grafik energi pancaran sinar X seperti halnya XRF. EDX dilakukan untuk melakukan pengecekan pada hasil XRF yang telah dilakukan. Posisi puncak suatu unsur dalam EDX tergantung energi unsur tersebut. Unsur akan terdeteksi pada titik energi khasnya dengan nilai intensitas terhadap sumbu Y. Sumbu Y (Kcnt) menunjukkan nilai kuantitas unsur dalam keseluruhan sampel yang nantinya dikonversi dalam wt % sehingga jumlah unsur dalam sampel dapat diketahui dengan akumulasi luas puncak yang terdeteksi.

EDX seperti halnya XRF yang memberikan data berupa komposisi unsur yang terdapat pada sebagian kecil sampel yang mewakili Aurivillius  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ . Data tersebut menjelaskan bahwa masing-masing Aurivillius disusun oleh unsur-unsur penyusunnya.  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  tersusun oleh Ca, Bi, dan Ta sedangkan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  tersusun oleh Ba, Nb, dan Ta. Unsur Bi tidak terbaca pada EDX. Hal itu terjadi akibat preparasi dan pemilihan sampel untuk analisa bertepatan pada titik dimana Bi tidak terdapat pada titik itu. Bi muncul pada XRF meski komposisinya lebih kecil dari keadaan seharusnya.

Perbandingan mol Ca : Bi : Ta pada  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dengan analisa EDX menunjukkan besaran 1 : 1,28 : 1,38. Hal tersebut seharusnya tidak terjadi. Komposisi mol Bi dan Ta lebih kecil namun lebih mendekati nilai 2 daripada hasil XRF. Daerah analisa XRF dan EDX merupakan titik kecil dari sampel yang hasilnya tidak bisa mewakili seluruh sampel. Hal sama terjadi pada  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ . Perbandingan mol Ba : Bi : Nb : Ta sebesar 1 : 0,2 : 1,29 : 1,51. Komposisi mol Bi terlalu rendah sedangkan Ta dan Nb mendekati mol yang diinginkan. Hal itu menunjukkan bahwa homogenitas yang diinginkan dalam keseluruhan sampel belum sepenuhnya terpenuhi.

Penentuan titik analisa dan homogenitas memberikan peran penting terhadap data yang diperoleh. Metode yang digunakan dalam penelitian ini memerlukan pengkajian lebih lanjut. Metode kimia padat memiliki kelemahan dalam kontrol laju difusi ion yang berkaitan dengan waktu dan suhu sintesis.

XRF dan EDX menunjukkan Bi tidak banyak muncul pada hasil karakterisasi senyawa dengan target  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$ . Hal tersebut memperkuat data XRD bahwa senyawa Aurivillius yang terbentuk berupa  $\text{BaNbTaO}_6$ .

Penelitian ini memberikan hasil bahwa beda kation A mempengaruhi struktur kristal dan beda kation B mempengaruhi kristalinitas serta suhu sintesis. Beda jari-jari kation A ( $\text{Ca} = 1,34 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ba} = 1,61 \text{ \AA}$ ) memberikan struktur kristal dengan grup ruang berbeda sedangkan B ( $\text{Nb} = \text{Ta} =$

$0,64 \text{ \AA}$ ) tidak memberikan pengaruh pada struktur kristal. Beda kation B mempengaruhi kristalinitas kristal yang dihasilkan. Substitusi  $\text{Ta}_2$  menjadi  $\text{NbTa}$  meningkatkan jumlah puncak dengan intensitas yang tinggi sehingga kristalinitas  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  jika terbentuk sempurna akan mempunyai jumlah puncak dengan intensitas yang lebih banyak dibanding  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ( $\text{BaNbTaO}_6$  lebih kristalin dibandingkan  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ).  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  diatur dalam keadaan sintesis dan karakterisasi yang sama pada penelitian ini. Hal tersebut membuat  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  tidak terbentuk sempurna akibat suhu dan waktu sintesis yang kurang optimal.  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  memiliki dua macam unsur pada kation B yang reaktan pembentuknya ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dan  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) bertitik leleh tinggi dan berbeda sedangkan  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  hanya satu unsur kation B ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Kation A (Ca, Ba) mempunyai reaktan yang titik lelehnya berdekatan jadi tidak terlalu berpengaruh pada suhu yang digunakan (data tersedia pada lampiran A).

#### IV. KESIMPULAN

Aurivillius lapis dua  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode kimia padat sedangkan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  belum terbentuk sempurna akibat pengaruh beda kation A dan B. Fasa  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  yang terbentuk berupa  $\text{BaNbTaO}_6$ . Senyawa  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  memiliki struktur kristal ortorombik dengan grup ruang  $Fm2m$  sedangkan  $\text{BaNbTaO}_6$  berstruktur monoklinik dengan grup ruang  $P2_1/c$ . Perubahan substituen pada kation A (Ca, Ba) memberikan pengaruh berarti dalam pembentukan struktur Aurivillius sedangkan pada kation B ( $\text{Ta}_2$ ,  $\text{NbTa}$ ) tidak terlalu mempengaruhi struktur tapi mempengaruhi intensitas dan suhu sintesis. Intensitas puncak yang dihasilkan menunjukkan kristalinitas Aurivillius  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  lebih tinggi daripada  $\text{BaNbTaO}_6$ .

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan hidayah-Nya sehingga artikel ilmiah yang berjudul "*Sintesis dan karakterisasi Aurivillius Lapis Dua  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dan  $\text{BaBi}_2\text{NbTaO}_9$  dengan metode reaksi kimia padat*" ini dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan dan dukungan dari banyak pihak, untuk ini penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan artikel ilmiah ini.
2. Ayah, Ibu, dan Adik tercinta yang selalu memberi dukungan dan doa.
3. Teman-teman mahasiswa Kimia serta teman-teman lab yang memberikan dukungannya.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ismunandar. Padatan Oksida Logam : Struktur, Sintesis dan Sifat-Sifatnya. (2004) Departemen Kimia FMIPA ITB. Bandung.
- [2] Jovalekic C., dan Stevic S., A study of ferroelectric properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ceramics prepared from chemically derived powders. (1992) Ferroelectr. 132, 185.

- [3] Pintilie L., Alexe M., Pignolet A., Hesse D,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ferroelectric Thin Film Ultraviolet Detectors. (1998) *Appl. Phys. Lett*, 73, 342.
- [4] Shimakawa, Y., Kubo, Y., Nakagawa, Y., Goto, S., Kamiyama, T., dan Asano, H, Crystal structure and ferroelectric properties of  $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (A=Ca, Sr dan Ba)., (2000) *Physical Review B*, 61, 6559-6564.
- [5] Takahashi J. Takahashi, S. Kawano, S. Shimada, K. Kageyama., Fabrication And Electrical Properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics By Spark Plasma Sintering. (1999) *J. Appl. Phys. Japan*, 38, 5493.
- [6] West, A. R. *Solid State Chemistry and It's Application*, (1984) hlm. 361-390. Departement Chemistry of Abenden. New York.
- [7] Macquart, R., Kennedy, B.J. dan Shimakawa, Y., Cation disorder in the ferroelectric oxide  $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , A=Ca, Sr, Ba., (2001) *Journal of Solid State Chemistry*, 160, 174-177.
- [8] Junior, N.L.A., Simoes, A.Z., Pianno, R.F.C., Zanetti, S.M., Longo, E. dan Varela, J.A., Structural and electrical properties of  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$  thin films., (2008) *Journal of Alloys and Compounds*, 458, 500-50.
- [9] Bhattacharyya, S., Bharadwaja, S.S.N. dan Krupanidhi, S.B., Growth and study of  $\text{SrBi}_2(\text{TaNb})_2\text{O}_9$  thin films by pulsed excimer laser ablation. (2000) *Solid State Communication*, 114, 585-588.
- [10] Royer, S., H. Alamdari, D. Duprez & S. Kaliaguine, Oxygen Storage Capacity of  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$  Perovskites (with  $\text{A}' = \text{Sr, Ce; B} = \text{Co, Mn}$ ) - Relation with Catalytic Activity in the  $\text{CH}_4$  Oxidation Reaction, (2005) *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.58, pp. 273-288.
- [11] Sibilina, P., *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*, 2th Edition, (1996) John Wiley-VCH, New York
- [12] Pratapa, S. *Bahan Kuliah Difraksi Sinar-X*. (2004) Jurusan Fisika FMIPA ITS. Surabaya.
- [13] Prasad, N.S. dan Varma, K.B.R., Structural and dielectric properties of ferroelectric  $\text{Sr}_{1-x}\text{BaxBi}_2(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_9$  and  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2(\text{Nb}_{1-y}\text{Tax})_2\text{O}_9$  ceramics., (2003) *Material Research Bulletin*, 38, 195-206.