

Sintesis $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$ dengan Variasi Rasio Mol Serbuk (Zn+Mg):Ti menggunakan Metode Pencampuran Larutan pada Suhu $600^\circ C$

Ana Farisa dan Suminar Pratapa

Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: suminar_pratapa@physics.its.ac.id

Abstrak—Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis serbuk larutan padat $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$ dengan metode pencampuran larutan dalam jumlah yang relatif tinggi (>90 % berat). Bahan dasar yang digunakan dalam sintesis adalah serbuk-serbuk Mg dan Ti, sedangkan Zn digunakan sebagai bahan aditif dengan variasi rasio mol serbuk yang digunakan antara $1,03:1 \leq (Zn+Mg):Ti \leq 1,18:1$. Prekursor dibuat dengan melarutkan masing-masing serbuk Mg, Zn, dan Ti ke dalam HCl 37%, mencampurkan ketiga larutan dan mengeringkan campuran di udara pada suhu $110^\circ C$ serta terakhir mengkalsinasi serbuk hasil pengeringan pada suhu $600^\circ C$ selama $\frac{1}{2}$ jam. Uji komposisi serbuk hasil sintesis tersebut dilakukan dengan difraksi sinar-x. Identifikasi fasa pada serbuk hasil sintesis menunjukkan bahwa seluruh variasi rasio mol menghasilkan fasa $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$ dan rutil. Ukuran kristal fasa $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$ dengan rasio mol 1,03:1 dan 1,05:1 berturut-turut adalah 20 dan 29 nm. Variasi mol yang menghasilkan fraksi berat $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$ terbesar adalah 1,12:1, yaitu sebesar 91%.

Kata Kunci—larutan padat, $MgTiO_3$, metode pencampuran larutan, variasi rasio mol.

I. PENDAHULUAN

KERAMIK adalah senyawa yang tersusun atas logam dan non logam. Aplikasi material ini semakin luas karena sifat-sifatnya yang khas. Salah satu cara untuk mendapatkan sifat-sifat keramik yang khas tersebut adalah dengan pemanasan pada suhu relatif tinggi. Salah satu contoh bahan keramik adalah magnesium titanat. $MgTiO_3$ (MT) adalah kelompok magnesium titanat yang memiliki struktur elminet dan memiliki aplikasi yang luas karena sifat dielektiknya yang tinggi [1]. Beberapa metode telah dikembangkan untuk menghasilkan MT misal metode *solid state reaction* [1]-[2], *sol gel* [3], *optimixing mixing* [4], dan *molten salt synthesis* [5]. Para peneliti tersebut berhasil meneliti sintesis $MgTiO_3$ pada suhu yang relatif tinggi, yaitu rata-rata di atas $1000^\circ C$. Di samping itu kemurnian MT yang dihasilkan relatif rendah, terbanyak yang dicapai adalah 84,2% dengan metode *solid state reaction* [2].

Salah satu pengembangan sintesis MT adalah dengan dopan Zn sehingga membentuk larutan padat $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$ seperti yang pernah dilakukan sebelumnya [6] dengan cara mencampurkan larutan-larutan $MgCl_2+TiCl_4+ZnCl_2$ yang diikuti dengan suhu pemanasan $510^\circ C$ dengan rasio mol logam

(Mg+Zn):Ti=1,18:1. Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa sintesis itu hanya menghasilkan kandungan $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$ sekitar 65% berat, dengan residunya adalah rutil (TiO_2). Penelitian ini dimaksudkan untuk mendapatkan kemurnian fasa $MgTiO_3$ yang relatif tinggi dengan memvariasi rasio mol (Zn+Mg):Ti pada suhu kalsinasi $600^\circ C$. Pemilihan suhu kalsinasi yang tidak terlalu tinggi juga dimaksudkan agar diperoleh material nanokristal.

II. METODE

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini antara lain serbuk-serbuk logam Mg (*Merck*), Ti (*Merck*) dan Zn (*Merck*) untuk membuat larutan padat dan larutan HCl 37%. Sintesis dimulai dengan menentukan perhitungan stoikiometri untuk menentukan masing-masing bahan dasar dengan perbandingan rasio mol (Zn+Mg):Ti = 1,03:1; 1,05:1 dan 1,12:1. Metode pelarutan masing-masing logam mengikuti cara sebelumnya [6]. Selanjutnya ketiga larutan tersebut dicampur sehingga warna larutan hasil campuran tersebut terbentuk warna ungu kehitaman. Larutan yang dicampur tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* tanpa pemanasan selama 5 jam, sehingga didapatkan larutan yang homogen. Selanjutnya, larutan tersebut dikeringkan pada suhu $110^\circ C$ sampai mengering di dasar gelas dengan warna putih keunguan. Kemudian, kerak tersebut digerus untuk mendapatkan prekursor material. Selanjutnya prekursor dikalsinasi pada temperatur $600^\circ C$ untuk mendapatkan sampel yang diharapkan adalah larutan padat $Zn_{0.5}Mg_{0.5}TiO_3$.

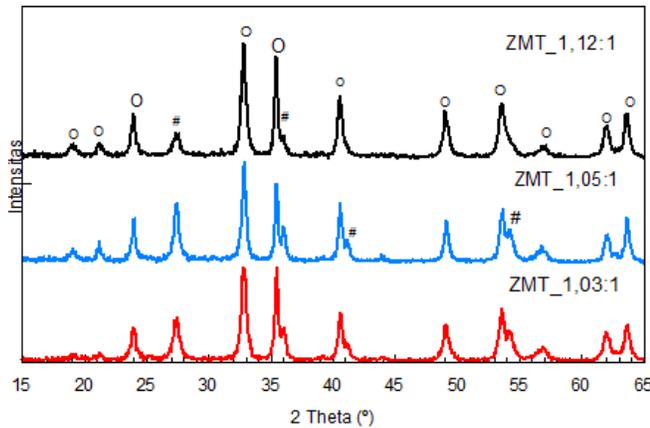
Karakterisasi kefasaan dari material terkalsinasi dilakukan menggunakan difraksi sinar-x dengan radiasi $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, dan tegangan-arus terpasang sebesar 40 kV dan 30 mA. Analisis data difraksi meliputi identifikasi fasa menggunakan perangkat lunak *Match!*, perhitungan komposisi fasa menggunakan *Rietica* [7], dan penentuan ukuran dan distribusi ukuran kristal menggunakan *MAUD* [8].

III. HASIL DAN DISKUSI

Dari tahapan langkah sintesis yang telah diuraikan di atas maka dapat dilihat wujud fisik material hasil sintesis seperti yang terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Contoh serbuk sampel ZMT yang telah dikalsinasi pada temperatur 600°C selama ½ jam.



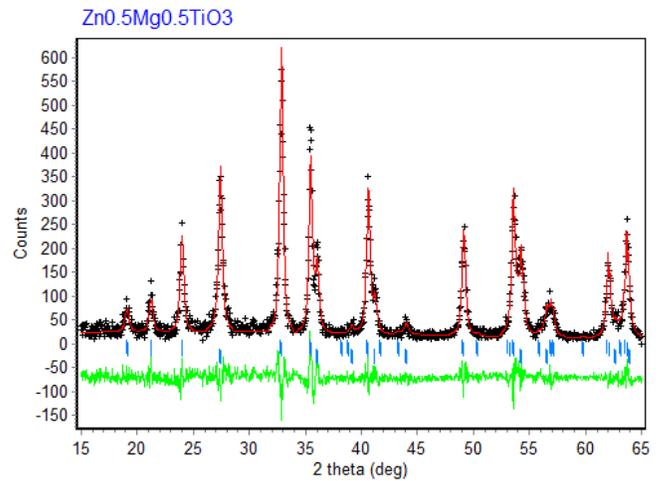
Keterangan:
o = MT
=Rutil

Gambar 2 Pola difraksi sinar-x ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) pada sampel ZMT dengan rasio (Zn+Mg):Ti=1,03:1, 1,05:1 dan (Zn+Mg):Ti=1,12:1 yang dikalsinasi pada temperatur 600°C selama ½ jam.

Dari Gambar 1 terlihat bahwa sampel hasil kalsinasi berwarna putih. Ini menunjukkan bahwa pada temperatur 600°C sintesis sampel telah menghasilkan material kristalin. Untuk memastikan fasa yang terbentuk dalam sampel maka perlu dilakukan analisis lebih lanjut, yaitu identifikasi fasa.

Gambar 2 menunjukkan pola-pola difraksi sampel-sampel hasil sintesis dengan rasio mol (Zn+Mg):Ti=1,03:1; 1,05:1; dan 1,12:1 pada temperatur 600°C. Dari analisis pencocokan pola difraksi dengan *search match* pada sampel telah diketahui bahwa tidak ada fasa yang mengandung unsur Zn secara independen. Pola difraksi menunjukkan bahwa pada semua sampel uji teridentifikasi fasa $MgTiO_3$ dengan nomor PDF 06-0494 dan rutil (PDF 21-1276). Ini menunjukkan bahwa ion Zn^{2+} dapat mensubstitusi Mg^{2+} karena jari-jari Zn hampir serupa dengan Mg sehingga terjadi larutan padat, ini menandakan bahwa larutan padat $Zn_{0,5}Mg_{0,5}TiO_3$ (ZMT) terbentuk. Masih adanya rutil menandakan bahwa ion-ion yang mengandung Ti^{4+} belum sempurna bereaksi membentuk fasa MT.

Setelah identifikasi fasa, analisis lebih lanjut dengan menggunakan *Rietica* [7] untuk perhitungan komposisi fasa. Sampel ZMT pola difraksi terhitung dibuat dengan menggunakan ICSD sesuai dengan kandungan fasa dalam sampel ZMT. Selanjutnya adalah penghalusan (*refinement*) terhadap parameter-parameter pada pola terhitung untuk dicocokkan pada data difraksi sampel ZMT.



Gambar 3. Contoh pola hasil akhir penghalusan yang diperoleh dari software *Rietica* untuk sampel dengan perbandingan mol Mg:Ti = 1.05:1 pada kalsinasi 600°C. Puncak warna merah adalah pola difraksi terhitung, puncak (+++) warna hitam adalah pola difraksi terukur, kurva paling bawah adalah *difference plot*. Nilai GoF untuk pencocokan ini adalah 2,1

Contoh plot hasil penghalusan dengan *Rietica* diilustrasikan pada Gambar 3 yang menunjukkan bahwa plot selisih antara pola terhitung dan pola terukur memiliki fluktuatif yang relatif kecil. Sedangkan tingkat kesesuaian pencocokan disajikan pada Tabel 1. Kriteria yang perlu dipenuhi untuk menyatakan sebuah penghalusan dapat diterima adalah, misalnya, $GoF < 4\%$ [7]. Tabel 1 menunjukkan bahwa semua penghalusan dapat diterima sehingga luarannya dapat digunakan untuk analisis lanjut. Tabel 2 menyajikan luaran penghalusan berupa fraksi berat relatif yang dihitung dengan “metode ZMV” [9], yang dinyatakan dengan

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{k=1}^n S_k(ZMV)_k} \quad (1)$$

Selanjutnya, penentuan ukuran kristal dilakukan dengan *MAUD* memanfaatkan fungsi bentuk puncak *Pseudo-Voigt* dengan pendekatan TCH [10]. Pemanfaatan *MAUD* untuk analisis ukuran kristal diyakini memiliki akurasi yang cukup baik terhadap ukuran mikroskopi elektron [11]. Proses penghalusan dengan *MAUD* meliputi *adjustment* parameter-parameter latar, faktor skala, parameter kisi, faktor termal, parameter-parameter pelebaran puncak, ukuran kristal, *microstrain*, distribusi ukuran kristal (D_v), dan distribusi *microstrain* secara berurutan. Luaran hasil analisis dapat dilihat secara langsung melalui pilihan perangkat lunak (*analysis, result*). Plot hasil penghalusan terhadap data terukur fasa ZMT dengan perangkat lunak *MAUD* ditunjukkan Gambar 4.

Penghalusan dengan menggunakan *MAUD* mendapatkan hasil yang cukup baik. Pada Gambar 4 terlihat bahwa antara pola difraksi data terhitung dan terukur menunjukkan kecocokan yang cukup baik yang ditunjukkan tidak terlalu signifikannya selisih antara keduanya. Berdasarkan Tabel 2 dapat dikatakan bahwa penghalusan dapat diterima, karena nilai *Sig* (atau *GoF*) $< 2\%$. Dengan demikian, luaran

penghalusan dengan MAUD dapat diekstrak. Pada Tabel 2 juga ditunjukkan nilai ukuran kristal ZMT pada rasio 1,03:1 dan 1,05:1 yang sedikit berbeda, yaitu sekitar 20 dan 29 nm.

Tabel 1

Tingkat kesesuaian (figure-of-merit) pencocokan Rietveld dengan Rietica (atas) dan luaran hasil perhitungan komposisi fasa (bawah).

Perbandingan variasi mol	FoM			
	R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	GoF
1,03:1	14,6	20,8	13,6	2,3
1,05:1	14,4	19,1	13	2,1
1,12:1	14,9	20,4	13,1	2,4

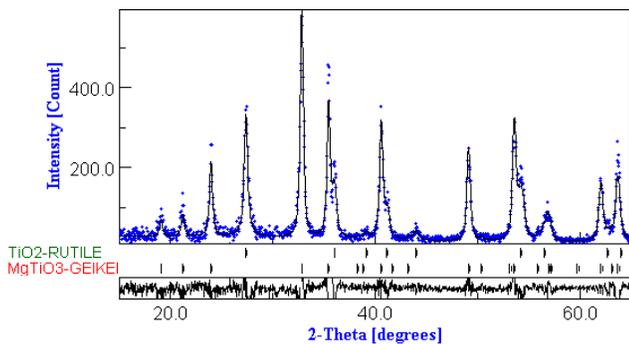
Perbandingan variasi mol	Kandungan fasa yang terbentuk (% berat)	
	MgTiO ₃	Rutil
1,03:1	77,7(3)	22,2(1)
1,05:1	80,1(4)	19,8(1)
1,12:1	91,0(5)	8,9(1)

Tabel 2

Tingkat kesesuaian (figure-of-merit) pencocokan Rietveld dengan MAUD untuk sampel-sampel dengan rasio 1,03:1 dan 1,05:1 (atas) dan luaran hasil perkiraan ukuran kristalnya (bawah).

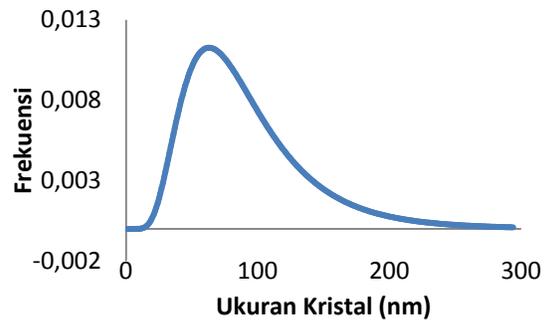
Perbandingan variasi mol	FoM	
	R _{wp} (%)	Sig
1,03:1	21	1,5
1,05:1	19	1,5

Perbandingan variasi mol	D _v (nm)
	ZMT
1,03:1	20(1)
1,05:1	29(2)



Gambar 4. Plot hasil penghalusan menggunakan MAUD ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) untuk periklas yang dikalsinasi pada suhu 600°C. Pola difraksi terukur digambarkan dengan tanda (+++) warna biru dan pola difraksi terhitung digambarkan dengan garis lurus warna hitam. Kurva paling bawah adalah plot selisih antara pola difraksi terukur dengan pola difraksi terhitung. Garis-garis tegak menyatakan posisi-posisi puncak Bragg.

Gambar 5 memperlihatkan distribusi ukuran kristal luaran MAUD untuk sampel dengan rasio 1,03:1. Lebarnya kurva distribusi menunjukkan bahwa ZMT yang terbentuk memiliki ukuran relatif kecil (20 nm) namun kurang homogen.



Gambar 5 Distribusi ukuran kristal ZMT dengan rasio 1,05:1

IV. KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa sintesis Zn_{0,5}Mg_{0,5}TiO₃ menghasilkan fasa ZMT dan rutil pada semua rasio mol. Variasi mol yang menghasilkan ZMT terbanyak adalah 1,12:1 dengan fraksi berat sebesar 91%. ZMT yang terbentuk memiliki ukuran kristal antara 20 dan 29 nm, dengan distribusi yang relatif heterogen.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Malik A. Baqiya atas inisiasi penelitian tentang MT dan ZMT melalui Hibah Penelitian PHKI-B tahun anggaran 2010 dengan kontrak kegiatan No. 06922/II38/B/PL/2010.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. Tang, S. Zhang, X. Zhou and S. Yu, "Preparation of pure MgTiO₃ powders and the effect of the ZnNb₂O₆ doped onto property of MgTiO₃ based ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.492 (2009, March.) 461-465.
- [2] P. Astutik, "Karakterisasi Struktur Larutan Padat Me-MgTiO₃ (Me = Zn, Mn) Hasil Pencampuran Serbuk," Tesis, Jurusan Fisika, FMIPA ITS, Surabaya (2011).
- [3] Y. Mei Miao, Q. Long Zhang, H. Yang, and H. Ping Wang, "Low Temperature synthesis of nano crystalline magnesium titanate materials by the sol gel method," *Material science and engineering*, Vol 128 (2006, Nov.) 103-106.
- [4] J. Bernard, F. Belnou, D. Houivet, and J. Mane Hausonne, "Synthesis of pure MgTiO₃ by optimizing mixing/grinding condition of MgO + TiO₂ powders," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.199 (2008, Jul.) 150-155.
- [5] S. Ke, H. Fan, W. Wang, G. Jiao, H. Huang, and H.L.W. Chan, "MgTiO₃ doping effect on dielectric properties of Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ ceramics via a molten salt process," *Journal of Alloys and Compounds*. Vol.450 (2008, August.) 359-363.
- [6] Istianah, "Studi Struktur Mikro Serbuk Larutan Padat M_xMg_{1-x}TiO₃ (M=Zn, Ni) Hasil Pencampuran Basah," Tesis, Jurusan Fisika, FMIPA ITS, Surabaya (2011).
- [7] B. A. Hunter, "Commission on Powder Diffraction". In *newsletter of International Union of Crystallography*, Sydney (1998) 20.
- [8] L. Lutteroti. (2009, March). *MAUD-Material Analysis using Diffraction*. Available : <http://www.ing.unitn.it/~maud>
- [9] R. J. Hill and C. J. Howard, "Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method" *J.Appl. Cryst* , Vol. 20 (1987) 467-474.
- [10] P. Thompson, D.E. Cox, and J.B. Hastings, "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron x-ray data from Al₂O₃" *J.Appl. Cryst* , Vol. 20 (1987) 79-83.
- [11] S. Pratapa, L.Susanti, Y. A. S. Insany, Z. Alfianti, B. Hartono, Mashuri, Ahmad Taufiq, Abdullah Fuad, Triwikantoro, M.A Baqiya, S. Purwaningsih, E. Yahya, and Darminto, "XRD line-broadening characteristics of M-oxides (M = Mg, Mg-Al, Y, Fe) nanoparticles produced by coprecipitation method," In *proc. 4th Annu. Nanoscience and Nanotechnology*, Surabaya (2010).