

Sintesis MgTiO_3 - CaTiO_3 (MT-CT) dengan Memanfaatkan Kapur Alam dan Metode Pencampuran Larutan

Lisma Dian Kartika Sari dan Suminar Pratapa

Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA)

Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Jl. Arief Rahman Hakim Surabaya 60111, Indonesia

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

Abstrak— Telah dilakukan sintesis serbuk campuran MgTiO_3 (MT) dan CaTiO_3 (CT) dengan memanfaatkan kapur alam melalui metode pencampuran larutan dalam konsentrasi yang relatif tinggi (>90 % berat). Bahan dasar yang digunakan adalah serbuk Mg dan Ti, serta unsur Ca dari kapur alam digunakan sebagai bahan aditif. Tiga rasio mol serbuk (Mg+Ca):Ti disiapkan, yaitu 1,02:1; 1,04:1 dan 1,06:1. Larutan prekursor dibuat dengan melarutkan serbuk Mg dan Ti dalam pelarut asam HCl 37% dan serbuk Ca dari kapur alam yang telah dikarbonasi menjadi CaCO_3 dilarutkan dengan pelarut asam HCl 10 M, ketiga larutan dicampur dan diaduk serta dikeringkan pada temperatur 110°C dan diikuti kalsinasi serbuk hasil pengeringan pada temperatur 800°C selama 1 jam. Komposisi serbuk hasil sintesis diuji dengan difraksi sinar-X dan dianalisis menggunakan metode *Rietveld* pada perangkat lunak *Rietica*. Identifikasi serbuk menunjukkan bahwa seluruh variasi rasio mol menghasilkan fasa MT, CT, periklas dan rutil, kecuali serbuk sampel pada rasio mol 1,06:1 tidak ditemukan fasa rutil. Variasi mol yang menghasilkan fraksi berat MT terbesar adalah 1,02:1 dan fraksi berat CT terbesar adalah 1,06:1. Munculnya fasa yang mengandung unsur Ca secara independen menunjukkan bahwa tidak terbentuk larutan padat $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ melainkan senyawa MT-CT dengan impuritas periklas dan rutil.

Kata Kunci—Kalsium titanat (CT), magnesium titanat (MT), metode *Rietveld* dan *Rietica*, pencampuran larutan.

I. PENDAHULUAN

MATERIAL yang banyak dan terus dikembangkan hingga saat ini adalah material keramik. Keramik merupakan material dengan stuktural yang menarik dilihat dari karakteristiknya seperti kapasitas panas yang baik dan konduktivitas panas yang rendah. Sejalan dengan perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi bahan, aplikasi keramik mencakup hampir di seluruh bagian kehidupan masyarakat, terutama dibidang elektronik seperti substrat isolator, pembungkus IC, transduser piezoelektrik, sensor gas, elektrolit padat dan lain-lain [1]. Dalam perkembangannya material ini diarahkan kepada diversifikasi, yaitu langkah pencarian material baru sebagai alternatif yang telah ada. Berbagai bahan digunakan sebagai bahan dielektrik komponen listrik atau elektronik seperti keramik steatite, MgTiO_3 [2], dan keramik CaTiO_3 [3]. MgTiO_3 (atau disingkat MT) adalah salah satu material keramik yang digunakan dalam miniaturisasi sirkuit *microwave* karena memiliki konstanta dielektrik yang tinggi, nilai koefisien

temperatur (τ_f) yang rendah dan nilai faktor quality (Q_f) yang tinggi [4]. MT berstruktur elminet dengan grup ruang *R-3H* [5] yang dimanfaatkan sebagai chip kapasitor kompensasi temperature [2], resonator, filter, antena komunikasi, radar, pengatur satelit *broadcasting* [6]. Kalsium titanat (CaTiO_3) berstruktur *perovskite* yang merupakan bahan yang menjanjikan untuk operasi peralatan komunikasi pada frekuensi gelombang mikro, karena memiliki konstanta dielektrik (ϵ_r) yang tinggi, kerugian dielektrik ($Q \times f$) yang tinggi dan koefisien suhu (τ_f) yang besar. Selain itu CaTiO_3 digunakan sebagai fotokatalis pada dekomposisi air dibawah iradiasi sinar UV [3]. Dalam *perovskite*, ion O^{2-} dan O^{2+} membentuk struktur kubus susunan rapat dan yang kecil, ion Ti^{4+} yang bermuatan tinggi menempati tempat interstisi oktahedral [7].

Batu kapur merupakan salah satu potensi batuan yang banyak terdapat di Indonesia. Ketersediaan batu kapur melimpah, dapat dikatakan 3,5-4% elemen di bumi adalah kalsium, dan 2% terdiri dari magnesium [8]. Dengan meningkatnya teknologi yang ada maka dibuatlah bahan dielektrik dengan karakteristik baru yang memanfaatkan potensi bahan alam di sekitar, salah satunya adalah batu kapur. Pada penelitian ini dilakukan sintesis MT dengan penambahan Ca yang diekstrak dari batu kapur alam dari Desa Tuwiri Wetan, Kabupaten Tuban. Pembuatan magnesium kalsium titanat (*magnesium calcium titanate*) ini telah dilakukan sebelumnya dengan berbagai metode di antaranya *Solid State Route* [9], *sol-gel*, *conventional mixed oxide process* [10] dan *HEBM (High energy ball milling)* [11]. Dari penelitian-penelitian tersebut diketahui bahwa pembuatan keramik MT-CT dengan komposisi 0.95MgTiO_3 - 0.05CaTiO_3 dilakukan dengan mencampur serbuk MgTiO_3 dan CaTiO_3 yang telah dibuat terlebih dulu pada temperatur sinter yang tinggi. Karena keramik MCT dari penelitian sebelumnya merupakan komposit, maka penamaan diganti MT-CT menurut penulis. Pada penelitian ini dilakukan sintesis keramik MT-CT dengan metode pencampuran larutan (*liquid mixing*) pada temperatur sinter rendah agar diperoleh fasa MT-CT yang diharapkan.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Sintesis dimulai dengan penentuan fraksi berat Ca yang ditambahkan pada pembuatan keramik MT-CT yaitu sebesar 0,08; 0,12 dan 0,18 dengan perbandingan rasio mol (Mg+Ca):Ti = 1,02:1; 1,04:1 dan 1,06:1. Bahan-bahan yang

digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk-serbuk logam Mg (Merck), Ti (Merck) serta Ca dari kapur alam dan larutan HCl 37%. Serbuk Mg dan Ti dilarutkan dalam pelarut asam HCl 37% dan serbuk CaCO_3 hasil karbonasi dilarutkan dalam pelarut asam HCl 10 M (melalui proses pengenceran). Metode pelarutan masing-masing logam mengikuti cara sebelumnya [12]. Selanjutnya ketiga larutan tersebut dicampur, diaduk dengan *magnetic stirrer* tanpa pemanasan selama 5 jam hingga larutan homogen dan dikeringkan pada temperatur kamar 110°C yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur 1000°C selama 1 jam.

Untuk mengetahui karakteristik kefasaan dari material terkalsinasi digunakan uji difraksi sinar-X (XRD) dengan radiasi $\text{CuK}\alpha = 1,54056\text{\AA}$ pada tegangan arus terpasang sebesar 40 kV dan 30 mA. Dilanjutkan analisis identifikasi fasa menggunakan perangkat lunak *Match!* dan perhitungan komposisi fasa menggunakan metode *Rietveld* pada perangkat lunak *Rietica* [13].

III. HASIL DAN DISKUSI

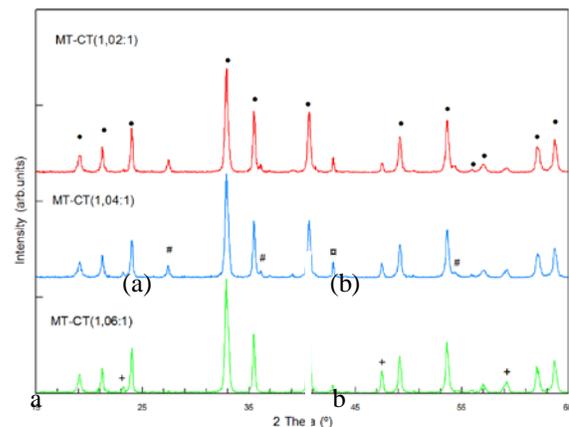
Dari tahapan langkah sintesis yang telah diuraikan di atas, Gambar 1 menunjukkan wujud fisik material hasil sintesis sampel MT-CT. Pada Gambar 1 terlihat bahwa serbuk sampel MT-CT berwarna putih kemerahan dan warna tidak merata. Ini menunjukkan terjadinya dekomposisi fasa pada saat proses sintesis berlangsung yang dapat menyebabkan terbentuknya fasa baru pada sampel. Untuk memastikan fasa yang terbentuk dalam sampel, perlu dilakukan analisis lebih lanjut, yaitu identifikasi fasa.



Gambar. 1(a) Serbuk MT-CT sebelum dikalsinasi, (b) serbuk MT-CT sesudah dikalsinasi pada temperatur 800°C selama 1 jam.

Gambar 2 menunjukkan pola difraksi sinar-X sampel hasil sintesis dengan rasio mol $(\text{Mg}+\text{Ca}):\text{Ti} = 1,02:1$; $1,04:1$ dan $1,06:1$ pada temperatur kalsinasi 800°C selama 1 jam. Hasil analisis *search match* pada sampel dengan variasi mol $1,02:1$ dan $1,04:1$ adalah fasa MgTiO_3 (PDF 06-0494), rutil (21-1276), periklas (43-1022) dan CaTiO_3 (42-423). Pada sampel dengan rasio mol $1,06:1$ tidak ditemukan fasa rutil. Dari pola difraksi terlihat bahwa terjadi penurunan puncak pola difraksi pada fasa MT dengan semakin meningkatnya

fraksi berat Ca yang ditambahkan. Tidak demikian halnya pada fasa CaTiO_3 , dimana fasa ini cenderung meningkat atau mengalami kenaikan seiring dengan pertambahan Ca dalam larutan. Sedang fasa rutil dan periklas cenderung menurun, yang ditunjukkan dengan hilangnya fasa rutil pada sampel dengan perbandingan rasio mol $1,06:1$. Masih adanya fasa rutil dan juga periklas menunjukkan adanya residu Ti dan Mg yang tidak bereaksi sempurna membentuk keramik MT-CT. Pada penelitian sebelumnya pembuatan keramik MT-CT dengan metode *conventional solid state route* [4],[11] fasa minor MgTi_2O_5 ditemukan pada sampel $0,95\text{MgTiO}_3-0,05\text{CaTiO}_3$. Hal ini menunjukkan bahwa metode pencampuran larutan dapat dijadikan solusi untuk menghasilkan keramik paduan MT-CT dengan konsentrasi yang tinggi, dengan fasa impuritas yang kecil serta suhu sinter yang relatif rendah. Hal ini juga ditunjukkan pada Gambar 2 dimana pada sampel dengan perbandingan rasio mol $1,06:1$ yang tidak ditemukan impuritas fasa rutil dan fasa impuritas periklas menurun. Masih adanya fasa impuritas rutil dan periklas mengindikasikan bahwa ion Ca^{2+} , Mg^{2+} dan Ti^{4+} belum bereaksi sempurna membentuk keramik paduan MT-CT. Dari pola difraksi sinar-X terlihat terjadi penurunan intensitas puncak pola difraksi pada fasa MT, rutil dan periklas. Yang mengindikasikan bahwa terjadi penurunan konsentrasi fasa MT, rutil dan periklas pada sampel tersebut.

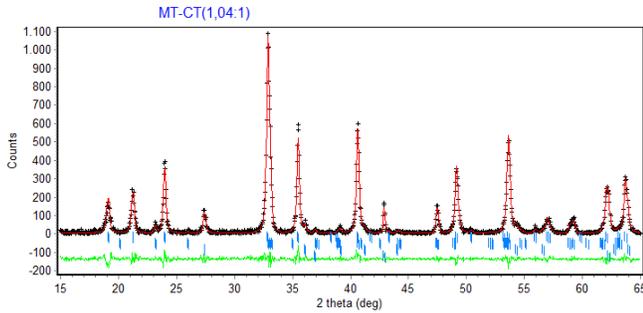


Gambar 2. Pola difraksi sinar-X ($\text{CuK}\alpha = 1,54056\text{\AA}$) dari sampel MT-CT dengan rasio $\text{Mg}+\text{Ca}:\text{Ti} = 1,02:1$; $1,04:1$ dan $1,06:1$ yang dikalsinasi pada temperatur 800°C selama 1 jam. Keterangan: • = MT; # = rutil; □ = periklas dan + = CT

Analisis lebih lanjut dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak *Rietica* untuk menghitung komposisi fraksi berat fasa. Pemodelan data terhitung dibuat dari ICSD sesuai dengan kandungan fasa dalam sampel MT-CT. Selanjutnya dilakukan penghalusan (*refinement*) terhadap parameter-parameter pola terhitung terhadap pola terukur hasil uji XRD. Proses penghalusan dengan *Rietica* meliputi latar belakang (*background*, B0, B1, B2, B3), *sample displace*, parameter kisi (*a*, *b*, *c*), faktor skala, parameter termal (*B*), parameter Lorentzian, asimetri dan *preferred orientation*.

Contoh plot hasil penghalusan dengan *Rietica* pada

jangkauan sudut $2\theta = 15-65^\circ$ ditampilkan pada Gambar 3 yang menunjukkan selisih plot (*difference plot*) antara pola terhitung dan pola terukur relatif kecil. Untuk tingkat kesesuaian hasil penghalusan disajikan pada Tabel 1. Syarat-syarat yang perlu dipenuhi agar hasil penghalusan dapat diterima adalah $GoF < 4\%$ [14].



Gambar 3 Contoh pola hasil akhir penghalusan yang diperoleh dari perangkat lunak Rietica pada sampel MT-CT dengan perbandingan rasio mol (Mg+Ca):Ti = 1,04:1. Ket: Puncak warna merah adalah pola difraksi terhitung, puncak (***), adalah pola difraksi terukur, garis tegak berwarna biru menunjukkan posisi masing-masing puncak fasa dan kurva berwarna hijau adalah *difference plot*. Nilai GoF untuk pencocokan ini adalah 2,1.

Tabel 1 menunjukkan bahwa semua hasil penghalusan dapat diterima sehingga hasil luarannya dapat dilakukan analisis lanjut. Tabel 2 menyajikan luaran hasil penghalusan berupa fraksi berat relatif yang dihitung dengan menggunakan metode “ZMV” [15] relatif.

Tabel 1

FoM (*Figures-of-Merit*) luaran hasil penghalusan dengan metode Rietveld pada perangkat lunak Rietica

Sampel	Figure Of Merit (FoM)			GoF
	Rp (%)	Rwp (%)	Rexp (%)	
MT-CT(1,02:1)	11.7	18.8	13.7	1.9
MT-CT(1,04:1)	12.2	20.2	14.0	2.1
MT-CT(1,06:1)	11.7	19.4	13.9	1.9

Tabel 2

Luaran hasil perhitungan komposisi fasa MT-CT

Sampel	Kandungan fasa yang terbentuk (% berat)			
	MgTiO ₃	CaTiO ₃	Rutil	Periklas
MT-CT(1,02:1)	86,3(3)	4,8(8)	4,4(6)	4,5(7)
MT-CT(1,04:1)	83,7(3)	8,4(9)	4,0(4)	3,9(6)
MT-CT(1,06:1)	84,1(3)	12,8(1)	0	3,0(8)

Merupakan satu metode yang digunakan untuk menganalisis komposisi fasa dengan persamaan :

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

dengan W_i fraksi berat relatif fasa i (%), S faktor skala Rietveld, Z adalah jumlah rumus kimia dalam sel satuan. M adalah berat fasa dan V adalah volum sel satuan. Fraksi berat fasa MT maksimum diperoleh pada sampel MT-CT dengan perbandingan rasio mol 1,02:1 dan fasa CT maksimum

diperoleh pada sampel dengan rasio 1,06:1. Ini menunjukkan bahwa semakin besar fraksi Ca yang ditambahkan, maka semakin besar pula komposisi fraksi berat relatif fasa CT yang diperoleh yang diikuti perubahan fisik sampel yang semakin berwarna kemerahan tidak merata. Fasa MT cenderung menurun, diikuti penurunan fasa rutil dan periklas. Ini menunjukkan bahwa kemurnian tinggi paduan keramik MT-CT dapat diperoleh dengan metode pencampuran larutan dengan impuritas fasa rutil dan periklas yang relatif kecil.

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Dari penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa sintesis MT-CT menggunakan metode pencampuran larutan dapat diperoleh keramik paduan MT-CT dengan kemurnian tinggi pada temperatur relatif rendah. Diperoleh fasa MT maksimum sebesar 86,3(3)% pada perbandingan rasio mol (Mg+Ca):Ti = 1,02:1 dan CT maksimum sebesar 12,8%(1) pada rasio mol 1,06:1. Semakin besar fraksi berat Ca yang ditambahkan, komposisi fraksi berat fasa CT semakin meningkat dan fasa impuritas yaitu rutil dan periklas semakin menurun.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Malik A. Baqiya atas inisiasi penelitian dalam topik ini melalui Hibah Penelitian PHKI tema B Tahun 2010 dengan kontrak kegiatan No. 06922/II38/B/PL/2010.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] W. Gopel, J. Hesse and, and J. W. Zemel. Sensor A Comprehensive Survey: Volume 1 Fundamentals and General Aspects. Weinheim (FRG): VCH verlags gesell schaft (1989).
- [2] G. Ptaff. "Peroxide route for synthesis of magnesium titanate of various-compositions". *Ceramics International* 20(1994) 111-116
- [3] Y. Deng, S. Tang and S. Wu. "Synthesis of calcium titanate from [Ca(H₂O)₃]₂[Ti₂(O₂)₂O(NC₆H₆O₆)₂].2H₂O as a cheap single-source precursor". *Solid State Sciences* 12 (2010) 339-334
- [4] C. L. Huang, and M. -H. Weng. "Improved high Q value of MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics at low sintering temperature". *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 2741-2750
- [5] E. A. V. Ferri, J.C. Scanzancoski. "Photoluminescence behavior in MgTiO₃ powders with vacancy/distorted cluster and octahedral tilting". *Materials Chemistry and Physics* 117(2009): 192-198
- [6] H. Kang, L. Wang.. "Synthesis of tetragonal flake like magnesium titanate nanocrystallites." *Journal of Alloys and Compounds* 460(2008):160-163.
- [7] Tata Surdia dan S. Saito, *Pengetahuan Bahan Teknik*, Jakarta; PT. Pradnya Paramita (1995)
- [8] N. A. H. Sahriar. "Uji Kemurnian Komposisi Kapur Tuban Dengan Analisis Rietveld Data Difraksi Sinar-X". Laporan Tesis Jurusan Fisika FMIPA, ITS. Surabaya (2010).
- [9] Y.-B. Chen. "Improved high Q value of MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric resonator using WO₃-doped at lower sintering temperature for microwave applications". *Journal of Alloy and Compounds* 478 (2009) 657-660.
- [10] H. Cheng, B. Xu, and j. Ma. "Preparation of MgTiO₃ by an improved chemical co-precipitation methode". *Journal of Materials Science Letters* 15 (1997) 1570-1572
- [11] M. A. Sanoj, C. P. Reshmi, K. P. Sreena, and Manoj Raama Varma. (2011). "Sinterability and microwave dielectric properties of nano structured 0.95MgTiO₃-0.05CaTiO₃ synthesised by top down and bottom up approaches". *Journal of Alloy and Compounds* 509 (2011) 3089-3095

- [12] Istianah. "Studi Mikrostruktur Serbuk Larutan Padat $M_xMg_{1-x}TiO_3$ (M = Zn, Ni) hasil Pencampuran Basah". Laporan Tesis Jurusan Fisika FMIPA ITS. Surabaya (2011)
- [13] B. A. Hunter. "Commision on Powder Diffraction". in *newsletter of International Union of Crystallography*. In Sydney. 20 (1998)..
- [14] E. H. Kisi. "Rietveld analysis of powder diffraction". *Materials Forum* 18: p.(1994) 135-162
- [15] R. J. Hill, and C. J. Howard. "Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction data Using The Rietveld Method". *J. Appl. Cryst.* Vol 20. Pp.(1987) 467-474.