

Sintesis dan Karakterisasi Aurivillius LaBi₂TiNbO₉ dan Bi₃TiTaO₉

Imam Syuhadi, Afifah Rosyidah

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

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

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

Abstrak—Oksida Aurivillius LaBi₂TiNbO₉ dan Bi₃TiTaO₉ telah berhasil disintesis dengan metode reaksi kimia padat, kedua senyawa berstruktur ortorombik. Pengaruh substitusi kation A menyebabkan perubahan grup ruang A21am menjadi Fmmm dan nilai faktor toleransi perovskit menurun dari ~ 0,96 menjadi ~ 0,89 pada oksida Aurivillius Bi₃TiTaO₉, sehingga perovskit pada senyawa tersebut terdistorsi. Substitusi pada kation B tidak merubah struktur dan grup ruang. Karakterisasi XRF Oksida Aurivillius LaBi₂TiNbO₉ mempunyai komposisi berbeda dengan hasil teori sedangkan komposisi Aurivillius Bi₃TiTaO₉ mendekati nilai sebenarnya.

Kata Kunci—Oksida Aurivillius LaBi₂TiNbO₉, Bi₃TiTaO₉, dan Reaksi kimia padat

I. PENDAHULUAN

Oksida Aurivillius merupakan salah satu jenis oksida logam yang menarik untuk dipelajari secara luas karena banyak potensi aplikasi yang dimiliki seperti sebagai (FRAM dan DRAM) atau sebagai material penyimpan memori, material magnetik bahan konduktor, katalis dan bahan fotoluminesense [1-7]. Pertama kali dipelajari oleh Bengt Aurivillius pada tahun 1949, Aurivillius mempunyai rumus umum [A_{n-1}B_nO_{3n+1}] (x = 1, 2, 3, 4), yang terdiri dari lapisan [Bi₂O₂]²⁺ dan lapisan perovskit dengan komposisi [A_{x-1}B_xO_{3x+1}]²⁻ [2].

Penelitian terdahulu menyebutkan bahwa substitusi kation A menyebabkan terjadinya distorsi pada perovskit yang dapat menyebabkan perubahan struktur dan sifat fisika material sedangkan adanya perbedaan substitusi kation pada posisi B perovskit tidak sampai mengubah strukturnya. Oleh karena itu substitusi kation A (La dengan Bi) dan B (TiNb dengan TiTa) yang mempunyai perbedaan jari-jari diharapkan menghasilkan Aurivillius yang mempunyai sifat-sifat yang diharapkan.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis Aurivillius

Penelitian ini mengadopsi pada penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya yang telah berhasil mereaksikan reaktan La₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, Ta₂O₅, dan Nb₂O₅ (Sigma-Aldrich, 99,999%) secara stoikiometri [2,3]. Reaktan-reaktan penyusun Aurivillius yang akan disintesis tersebut dimasukkan dalam mortar dan dilakukan penggerusan untuk menghomogenkan campuran pada proses penggerusan ditambahkan aseton, dibiarkan kering, dan dibentuk pelet. Pelet dimasukkan dalam krus alumina selanjutnya dipanaskan pada temperatur 400°C selama 8 jam, pada temperatur 900°C selama 2 jam dan pemanasan akhir dilakukan pada temperatur 1100°C selama 12 jam dengan

kenaikan suhu 50°C dan dilakukan penggerusan ulang setiap kenaikan suhu.

B. Karakterisasi Aurivillius

Karakterisasi oksida Aurivillius LaBi₂TiNbO₉ dan Bi₃TiTaO₉ menggunakan difraksi sinar X (XRD). Analisa ini dilakukan untuk menentukan struktur Kristal. Masing-masing sampel diambil 1 gram kemudian diletakkan pada sampel holder dan dilakukan analisa dengan sinar X pada panjang gelombang (λ) radiasi CuKα sebesar 1,54056 pada rentang sudut 2θ antara 5-90° ukuran step 0,2°/detik. Difraktogram yang didapat berupa grafik hubungan antara sudut difraksi dengan intensitas selanjutnya dicocokkan dengan data standar dari PCPDFWIN (PDF, Powder Diffraction File) yang dikeluarkan oleh JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standar) dan Match2.

Karakterisasi X-Ray Fluoresence (XRF) dilakukan untuk mengetahui komposisi kimia dari Aurivillius secara kuantitatif. Cuplikan di ambil sebanyak dua gram dan dimasukkan dalam sampel holder kemudian di analisis tanpa menggunakan standar material. Karakterisasi dengan menggunakan Scanning Electrom Microscopy (SEM) yang dilengkapi dengan Energy Dispersive X-Ray (EDX) digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan serta menentukan komposisi unsur yang ada dalam cuplikan oksida. Cuplikan sebanyak 0,5 gram ditempatkan pada sampel holder dan dicoating menggunakan karbon yang kemudian dianalisis dengan menggunakan SEM-EDX dengan perbesaran 20.000 kali.

III. HASIL DAN DISKUSI

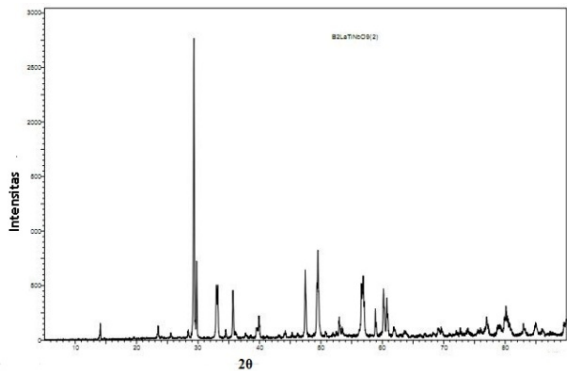
A. Sintesis Aurivillius

Metode reaksi kimia padat berhasil digunakan untuk mensintesis Aurivillius LaBi₂TiNbO₉ dan Bi₃TiTaO₉. Sintesis oksida Aurivillius ini dilakukan dari bahan bahan oksida dengan kemurnian tinggi dan dilakukan penimbangan reaktan-reaktan secara stoikiometri. Kemudian reaktan-reaktan dicampur dalam suatu krusibel dan dilakukan penggerusan untuk menghomogenkan campuran reaktan dan aseton ditambahkan untuk mempermudah proses penggerusan dan aseton tidak ikut bereaksi pada sintesis senyawa ini karena merupakan senyawa organik folatil. Reaktan yang sudah homogen dibentuk pelet, pelet dimasukkan dalam krus alumina selanjutnya dilakukan proses kalsinasi.

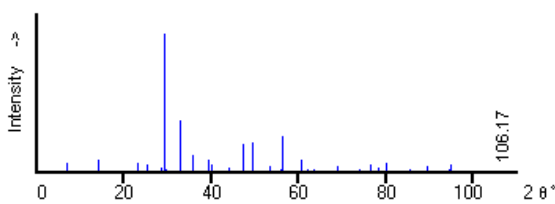
B. Karakterisasi Aurivillius

i. Analisa Difaksi Sinar-X (XRD).

Oksida Aurivillius yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan XRD. Pola difraksi Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar tersebut memiliki kesesuaian dengan pola difraksi standar Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TaNb}_2\text{O}_9$ dari PCPDF WIN 49-0606 pada panjang gelombang = 1.54056 Å Gambar 2. Puncak Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{NbTaO}_9$ hasil sintesis menunjukkan pola yang mirip dengan senyawa Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ standar. Puncak-puncak utama Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ juga memiliki posisi yang sesuai dengan standar Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$.



Gambar 1. Pola difraktogram oksida Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ hasil sintesis



Gambar 2. Difraktogram standar Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$

Perbandingan nilai 2θ dengan intensitas Aurivillius hasil sintesis dengan standar Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1.

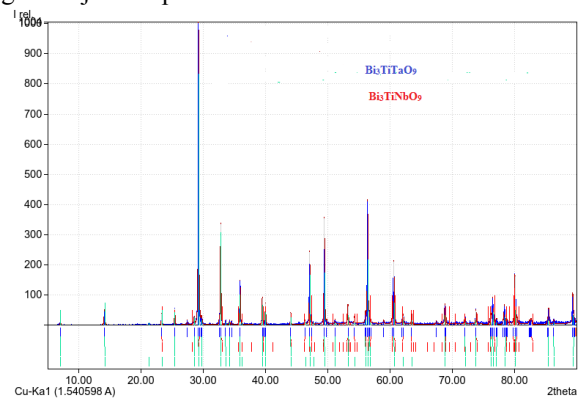
Perbandingan nilai 2θ Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ hasil sintesis terhadap standar $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$.

Standar $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ (2θ)	Hasil sintesis $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ (2θ)
29,270	29,3163
32,861	32,9512
35,946	35,6843
47,172	47,4573
49,516	49,3594
49,516	49,5109
56,490	56,6068

Kesesuaian posisi puncak Aurivillius hasil sintesis dengan standar tersebut menunjukkan bahwa telah terbentuk Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$. Aurivillius standar tersebut memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $A21am$ dengan parameter sel satuan $a = 5,446 \text{ \AA}$, $b = 5,452 \text{ \AA}$ dan $c = 24,965 \text{ \AA}$.

Senyawa Aurivillius $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ juga berhasil disintesis dengan metode yang sama, senyawa ini mempunyai kation A berupa Bi dan kation B berupa Ti dan Ta. Hal ini untuk mengetahui pengaruh perbedaan substitusi kation A dan B terhadap senyawa Aurivillius $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$.

Penelitian terdahulu melaporkan bahwa ada kesamaan fasa antara $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ dengan $\text{Bi}_3\text{TiNb}_2\text{O}_9$ [4], sehingga dari kesamaan fasa tersebut memungkinkan adanya kesamaan struktur. Difraktogram hasil karakterisasi di cocokkan dengan Match2 PDF-2 pada panjang gelombang 1,540598 Å yang di tunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kecocokan pola Difraktogram Aurivillius $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ dengan standar Aurivillius $\text{Bi}_3\text{TiNb}_2\text{O}_9$

Perbandingan nilai 2θ hasil sintesis $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ dan Aurivillius $\text{Bi}_3\text{TiNb}_2\text{O}_9$ dengan Match2 yang menunjukkan adanya kesesuaian posisi puncak yang mendekati sama ditunjukkan pada Tabel 2. Kesesuaian puncak hasil sintesis dengan standar menunjukkan bahwa Aurivillius yang disintesis sudah terbentuk. Aurivillius standar memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $Fmmm$ dan parameter sel $a = 5.398300 \text{ \AA}$, $b = 5.441700 \text{ \AA}$ dan $c = 25.129999 \text{ \AA}$.

Tabel 2.

Nilai 2θ dengan intensitas Aurivillius hasil sintesis dengan standar Aurivillius $\text{Bi}_3\text{TiNb}_2\text{O}_9$ Match2

Hasil Match2 $\text{Bi}_3\text{TiNb}_2\text{O}_9$ (2θ)	Hasil sintesis $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ (2θ)
29,23	29,29
32,81	32,88
49,46	49,52
47,10	47,11
56,41	56,64
60,63	60,69

Substitusi kation A (La dengan Bi) berpengaruh pada perubahan grup ruang $A21am$ untuk $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$, menjadi $Fmmm$ untuk $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$, substitusi kation A juga berpengaruh pada berkurangnya nilai toleransi perovskit dari ~ 0,96 untuk $\text{LaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$, menjadi ~ 0,89 untuk $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$, perbedaan ini dikarenakan jari-jari kation Bi^{3+}

(1,17Å) lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari La^{3+} (1,36 Å). Menggunakan jari-jari Shanon dan Prewit jika nilai toleransi perovskit $0,9 < t < 1,0$ strukturnya adalah perovskit, sedangkan jika nilai t diatas 1 atau dibawah 0,9 strukturnya adalah terdistorsi [5]. Jadi substitusi pada kation (A= La, Bi) menyebabkan struktur perovskit dari Aurivillius Bi_3TiTaO_9 , mengalami distorsi. Sedangkan substitusi pada salah satu kation B pada Aurivillius $LaBi_2TiNbO_9$ dan Bi_3TiTaO_9 (Nb dengan Ta) dengan okupansi sama tidak berpengaruh pada nilai distorsi maupun struktur kristal karena besarnya jari-jari dari Nb^{5+} dan Ta^{5+} adalah sama yaitu 0,64 Å.

ii. Analisa X Ray Flouresence (XRF)

Komposisi unsur oksida Aurivillius hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 3. dan perbandingan mol komposisi Aurivillius pada Tabel 4. Nilai tersebut di ambil dari hasil perhitungan dalam persen massa dengan perbandingan mol komposisi usur Aurivillius hasil sintesis

Tabel 3.

Komposisi oksida Aurivillius $LaBi_2TiNbO_9$ dan Bi_3TiTaO_9 dengan XRF

Cuplikan	% (b/b)				
	Bi	La	Ti	Ta	Nb
$LaBi_2TiNbO_9$	73,7	23,1	3,22	-	-
Bi_3TiTaO_9	72,36	-	8,78	0,29	-

Tabel 4.

Perbandingan mol komposisi oksida $LaBi_2TiNbO_9$ dan Bi_3TiTaO_9

Aurivillius	Senyawa	Teoritis	XRF
$LaBi_2TiNbO_9$	La	1	2,5
	Bi	2	5,34
	Ti	1	1
	Nb	1	-
Bi_3TiTaO_9	Bi	3	3,35
	Ti	1	1,73
	Ta	1	1

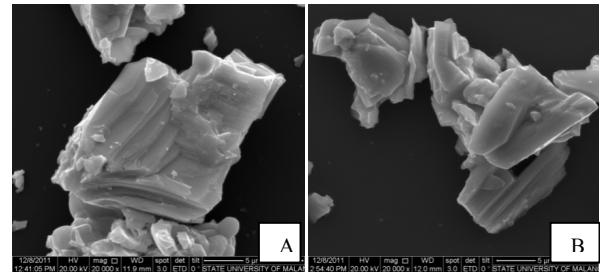
Perbandingan mol pada Tabel 4 menunjukkan bahwa pada Aurivillius $LaBi_2TiNbO_9$ mempunyai komposisi kimia berbeda dengan komposisi secara teoritis dan secara umum nilai perbandingan rasio mol XRF mempunyai nilai yang lebih besar dibandingkan dengan nilai secara teoritis, terutama terlihat pada nilai Bi dan La yang lebih besar, nilai Bi yang muncul besar karena raktan Bi_2O_3 memiliki titik leleh lebih rendah dibandingkan dengan reaktan yang lain sehingga mudah terurai dan membentuk lapisan bismuth $[Bi_2O_2]^{2+}$, perbedaan nilai hasil XRF dengan hasil teori ini dimungkinkan kurangnya homogenitas reaktan saat pencampuran atau saat dilakukannya proses karakterisasi dengan XRF. sedangkan Aurivillius Bi_3TiTaO_9 memiliki komposisi kimia mendekati nilai secara teori.

iii. Analisa Scanning Electron Microscopy (SEM)

Analisa ini, cuplikan dipreparasi terlebih dahulu dicoating dengan karbon dan kemudian dimasukkan dalam sampel holder. Hasil karakterisasi SEM untuk kedua senyawa

Aurivillius dilakukan pada perbesaran 20.000 kali ditunjukkan pada Gambar 4.

Gambar permukaan kedua senyawa tersebut mempunyai bentuk lembaran tidak beraturan, dari hasil SEM tersebut tidak dapat untuk menggambarkan bentuk struktur kristalnya, akan tetapi hanya menggambarkan morfologi permukaannya saja. Data XRD yang diperoleh menyebutkan bahwa Aurivillius $LaBi_2TiNbO_9$ dan Bi_3TiTaO_9 mempunyai bentuk Ortorombik dengan panjang sisi berbeda dengan sudut $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.



Gambar 4. Morfologi permukaan oksida Aurivillius (a) $LaBi_2TiNbO_9$, dan (b) Bi_3TiTaO_9

IV. KESIMPULAN

Oksida Aurivillius $LaBi_2TiNbO_9$ dan Bi_3TiTaO_9 telah berhasil disintesis dengan metode reaksi kimia padat. Hasil difraktogram XRD menunjukkan bahwa kedua oksida Aurivillius berstruktur ortorombik. Substitusi kation A (La dengan Bi) mengakibatkan perubahan grup ruang dari $A21am$ menjadi $Fmmm$ dan menyebabkan nilai dari faktor toleransi perosvkit (t) menurun dari $\sim 0,96$ untuk $LaBi_2TiNbO_9$ menjadi $\sim 0,89$ untuk Bi_3TiTaO_9 yang berarti struktur perovskit pada Aurivillius Bi_3TiTaO_9 terdistorsi karena jari-jari dari Bi^{3+} (1,17Å) lebih kecil dari La^{3+} (1,36 Å) sedangkan substitusi salah satu kation B (Nb dengan Ta) tidak memberikan pengaruh pada struktur karena besar nilai jari-jarinya sama. Hasil XRF Aurivillius $LaBi_2TiNbO_9$ mempunyai komposisi berbeda dengan hasil secara teori sedangkan Aurivillius Bi_3TiTaO_9 mempunyai komposisi mendekati sebenarnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

1. Tim Aurivillius yang telah bekerja sama dan membantu dalam penelitian ini
2. Laboratorium Kimia Material dan Energi atas fasilitas yang telah diberikan
3. Keluarga serta sahabat Kimia angkatan 2008.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Fang, P., Fan, H., Li, J., Liang, F., dan Chen, L., 2010. "The Microstructure and Dielectric Relaxor Behavior of $BaBi_{4-x}La_xTi_4O_{15}$ Ferroelectric Ceramics". Journal of Alloys and Compounds 497, 416–419

[2] Nalini, G., Subbana, G.N., Row, G.N., 2003, "Studies on $n=2$ Aurivillius phases: structure of the series $Bi_{3-x}La_xTiNbO_9$ ($0 \leq x \leq 1$)". Materials chem. And phys, 82, 663-671

[3] Snedden, A., Knight, K.S., Lightfoot, 2004, "Structural distortions in the layered perovskites $CsANb_2O_7$ ($A=Nd, Bi$)". Journal of Solid State Chemistry, 173, 309–313

[4] Subbarao, 1961., "A Family of ferroelectric bismuth compound", J.Phys chem pergamon., 23., 665-676

[5] Ismunandar, dkk, 2006, "Padatan Oksida Logam : Struktur, Sintesis, dan Sifat-sifatnya". ITB, Bandung

- [6] Wang, D., Tang, K., Liang, Z. dan Zheng, H., 2010., "*Synthesis, crystal structure and photocatalytic activity of the new three-layer aurivillius phases, $Bi_2ASrTi_2TaO_{12}$ ($A=Bi,La$)*"., Journal of Solid State Chemistry, 183, 361-366.
- [7] Kumar, S. dan Varma, K.B.R., 2010. "*Structural, dielectric and ferroelectric properties of four-layer Aurivillius phase $Na_{0.5}La_{0.3}Bi_4Ti_4O_{15}$* ". Material Science and Engineering B, 172, 177-182.