

PENGARUH PENAMBAHAN VANADIUM OKSIDA (V_2O_5) TERHADAP STRUKTUR KRISTAL

$Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$

Rizki N^{1*)}, Suasmoro¹

¹Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya dan Kode Pos

^{*)}Email: rizkincantik@gmail.com

Abstrak

Barium kalsium titanat merupakan salah satu kelompok yang membentuk struktur kristal perovskite dan mempunyai polimorfisme terhadap temperatur. Komposisi $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ disintesis melalui kopresipitasi oksalat. Serbuk dengan V_2O_5 dengan kadar % mol: 0; 0,5 dan 1. Hasil berupa serbuk dilakukan analisis termal DTA untuk menentukan temperatur kalsinasi. Fase tunggal BCT terbentuk pada temperatur kalsinasi 700°C selama 2 jam. Serbuk yang telah berbentuk fase tunggal dikompaksi dan dibentuk pelet. Untuk mengurangi porositas maka dilakukan sinter pada temperatur 1300°C selama 2 jam. Penambahan vanadium 0,5;1% mol bertujuan untuk mengurangi temperatur sinter. Sehingga temperatur sinter berkurang menjadi 1250°C. Pengaruh sampel dianalisis melalui difraksi sinar X. Diperoleh data bahwa sampel yang *doping* mempunyai tetragonalitas yang lebih kecil dibandingkan dengan sampel tanpa *doping*. Tetragonalitas sampel tanpa *doping* 1,0031, sampel dengan doping V^{5+} 0,5 % 1,0026 dan sampel dengan doping V^{5+} 1 % 1,0019. Karakterisasi struktur kristal menunjukkan bahwa V^{5+} bersubstitusi kedalam situs Ti^{4+} untuk membentuk fase tunggal BCT.

Kata kunci: BCT, kopresipitasi, vanadium, fase tunggal.

EFFECT OF VANADIUM OXIDE (V_2O_5) DOPED TO THE CRYSTAL STRUCTURE

$Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$

Abstract

Barium calcium titanate (BCT) is one of perovskite's crystal structure and has polymorphism to temperature. Composition of BCT was synthesized via oxalate coprecipitation precursor. The powder was V^{5+} doped by 0; 0.5 and 1 mole %. It was analyzed by thermal analysis. Single phase of BCT was formed at calcination temperature 700°C for 2 hours. The powder was compacted and pelleted. To decrease porous sample sintered at temperature 1300°C for 2 hours. Vanadium doped can decrease temperature of sinter to be 1250°C. The influences of dopant on samples were analyzed by XRD. Tetragonality of sample that undoped is 1.0031 and doped V^{5+} 0.5 % is 1.0026 and doped V^{5+} 1 % is 1.0019. Characterization on crystal structure show that V^{5+} substituted into Ti^{4+} sites to form single phase of BCT.

Keywords: BCT, coprecipitation, vanadium, single phase

1. Pendahuluan

Sejak bahan keramik $BaTiO_3$ ditemukan sebagai bahan feroelektrik yang memiliki permitivitas tinggi, riset yang intensif telah banyak dilakukan agar bahan ini mempunyai aplikasi yang luas dalam bidang elektronika diantaranya; kapasitor, dan kapasitor multi layer (MLCs) karena memiliki resistivitas dan konstanta dielektrik yang tinggi (Fue Whang et al, 1999). Barium titanat mempunyai struktur perovskite yang polimorf terhadap temperatur yaitu rhombohedral pada temperatur dibawah 90°C, orthorombik pada temperatur 0-90°C, tetragonal pada temperatur 0-130°C, dan kubik pada temperatur diatas 130°C. Barium kalsium titanat ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$) bisa menjadi bahan feroelektrik dan anti ferro elektrik yang bergantung dari variasi kalsium yang ditambahkan. Sifat utama dari titanat adalah sifat

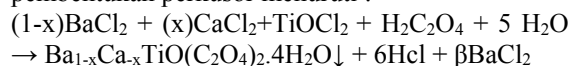
kelistrikananya yaitu berupa dipol. Sifat permitivitas tinggi yang dimiliki bahan adalah efek dari pergeseran posisi-ion Ti^{4+} yang diakibatkan dari kadar penambahan ion Ca^{2+} (Zhuang et al, 1996).

2. Metode Penelitian

$Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ disintesis dengan metode kopresipitasi oksalat. Digunakan bahan baku $TiCl_4$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot H_2O$ dan $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ disuplai dengan E. merk dengan tingkat 'reagen grade'. Persiapan bahan dasar untuk membentuk perkursor $[(1-x)Ba/xCa]TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ dengan x bervariasi Masing masing prekursor ditimbang dengan komposisi $BaCl_2 = 2.292$ gram, $CaCl_2 = 0.588$ gram, $H_2C_2O_4 = 20.2$ gram, dan $TiCl_4 = 4.39$ ml agar diperoleh fasa tunggal seperti yang telah dilakukan oleh Rizki Noviani, et al (2014). Sintesis dilakukan dengan melarutkan serbuk $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

ke dalam air sebanyak 68 ml diaduk dengan magnetik stirer selama 60 menit, dengan suhu dipertahankan antara 40 - 45°C, hingga larutan menjadi jernih dan tidak terlihat lagi partikelnya. yang selanjutnya disebut dengan Larutan I. Kemudian melarutkan Serbuk BaCl₂ ke dalam air sebanyak 64 ml diaduk dengan magnetik stirrer selama 60 menit, dengan suhu dipertahankan antara 40 - 45°C hingga larutan jernih dan tidak terlihat partikelnya, yang selanjutnya disebut sebagai Larutan II. Kemudian serbuk CaCl₂ dilarutkan ke dalam air 64 ml diaduk dengan magnetik stirrer selama 60 menit, dengan suhu dipertahankan antara 40 - 45°C hingga larutan menjadi jernih dan tidak terlihat partikel, yang selanjutnya disebut sebagai Larutan III. Kemudian membuat larutan TiCl₄ yang direaksikan dengan air sebanyak 20 ml, reaksi ini sangat radikal sehingga dilakukan dengan sangat hati-hati. Larutan yang telah terjadi kemudian didinginkan. Larutan ini disebut dengan larutan IV.

Larutan II, III, dan Larutan IV ditambahkan secara langsung ke dalam larutan I dengan temperatur tetap dipertahankan 40 - 45°C. Reaksi pembentukan perkursor menurut :

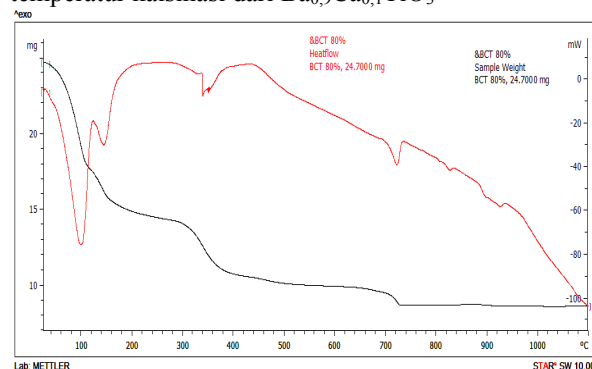


Selama proses reaksi diaduk dengan magnetik stirer selama 120 menit sedemikian hingga reaksi telah berjalan sempurna. endapan selanjutnya dipisahkan dengan saringan Buhner dengan Kertas Wathman 40/42 yang dibarengi dengan pencucian hingga test AgNO₃ pada air buangan negatif (tidak ditemukan endapan) kemudian dikeringkan dalam oven pada T = 110°C.

Untuk mempelajari fenomena termal dari perkursor yang dipanasi, dilakukan dengan analisa termogravimetrik (TGA) dan analisa diferensial termik (DTA) yang dilakukan secara simultan dengan perangkat simadzuDT30 pada laju kenaikan panas 10°C/menit. TGA adalah termobalans, mengamati perubahan masa dari sampel selama pemanasan sedangkan DTA mengamati perbedaan temperatur antara sampel dengan referensi, dalam hal ini Al₂O₃ (Suasmoro, 2012). Sampel untuk uji XRD ini dilakukan pada perkursor yang telah mengalami perlakuan panas pada suhu T = 700°C, dan T = 1100°. Pengujian dengan menggunakan difraksi sinar-x dilaksanakan untuk mengetahui fasa yang terjadi setelah perlakuan panas dan untuk mengetahui parameter kisi kristalin sebagai variabel terhadap substitusi Ca²⁺ pada posisi Ba²⁺. Teknik Identifikasi fasa kristalin yang terbentuk setelah perlakuan panas dikenal dengan 'search matched' yaitu teknik pencocokan data difraksi dengan data base dengan perangkat lunak Philips X'pert HighScore Plus, dilakukan analisis reitveld dengan perangkat lunak Rietica

3. Hasil dan Pembahasan

Analisis termal diperlukan untuk menentukan temperatur kalsinasi dari Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO₃

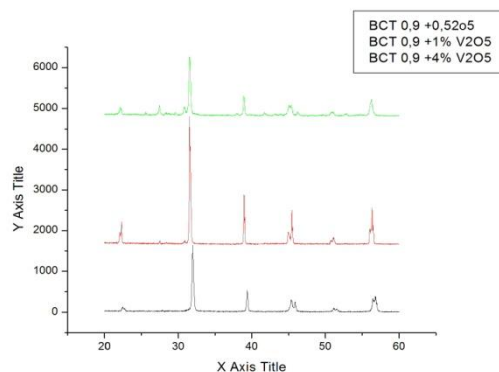


Gambar 1. Grafik DTA Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO₃

	Suhu	massa	Reaksi	Keterangan
1	250° C	38.8%	Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO(C₂O₄)₂	Terjadi pelepasan H ₂ O
2	300° - 450° C	17.2%	(Ba_{0,9}Ca_{0,1})Ti₂O₅ .CO₃+7CO₂	Pemutusan ikatan oksalat
3	600° - 750° C	6.5%	2(Ba_{0,9}Ca_{0,1})TiO₃	Pengurangan massa gas

Tabel 1 Analisis Reaksi DTA sampel Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO₃.

Karakterisasi difraksi sinar-X terhadap sampel Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO₃ dengan penambahan V₂O₅ = 0; 0,5; 1 % mol



Gambar 2. Grafik difraktogram sinar-X Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO₃ dengan doping V₂O₅.

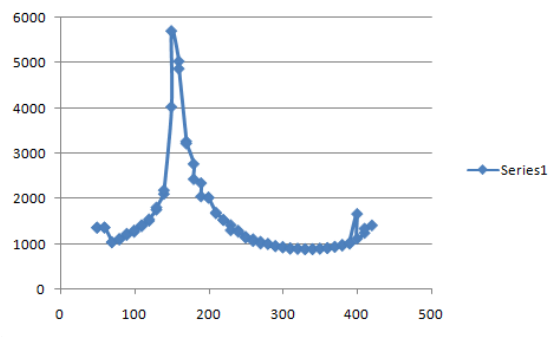
Analisis perubahan parameter kisi akibat penambahan V⁵⁺ kedalam Ti⁴⁺ pada sampel dianalisis melalui metode Rietveld, Tabel 1. Diketahui hasil dari penghalusan secara umum telah memenuhi syarat. Dari data penghalusan, didapatkan nilai derajat tetragonalitas lebih kecil dibandingkan dengan sampel yang tanpa doping.

Dalam titanat campuran Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO₃, naik turunnya temperatur Curie dapat dipengaruhi oleh

tetragonalitas dari struktur kristal (c/a). Untuk mengetahui peran kandungan V^{5+} terhadap temperatur $Curie$ (T_c), dilakukan karakteristik permitivitas sebagai fungsi temperatur. Gambar 3 menunjukkan bahwa ada perubahan temperatur $Curie$ pada sampel $Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$ dengan penambahan 0.5% V_2O_5

Parameter	(BCT)	BCT+0.5% V_2O_5	BCT+1% V_2O_5
Rp	13.16	15.76	12.11
Rwp	15.92	16.43	13.41
Rexp	17.07	15.45	11.66
GoF	1,421	4.4	4.2
R-Bragg	2.42	3.34	3.39
a=b	4.006.274	39.568	39.568
R-Bragg	2.42	3.34	3.39
a=b	4.006.274	39.568	39.568
c	4.024.744	39.618	39.601
c/a	10.031	1,0026	1,0019

Tabel 2. Parameter kisi dan *Figure of Merit (FOM)* hasil *refinement Rietveld* $Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$ dengan *doping* V_2O_5



Gambar 2. Grafik temperatur $Curie$ pada $Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$ dengan *doping* V_2O_5

4. Kesimpulan

Penambahan V_2O_5 mampu mengubah parameter kisi dari $Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$ menjadi lebih kecil. Perubahan parameter kisi akan mengubah struktur kristal dari bahan yang semula berbentuk tetragonal menjadi kubik yang ditandai dengan harga derajat tetragonalitasnya menjadi lebih menurun setelah adanya penambahan V_2O_5 yang semakin besar.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih diberikan kepada teman teman sejawat yang telah mendukung riset ini.

Daftar Acuan

- Chen Fang Kao, (1999) "Preparation of Barium Strontium Titanate Powder from Citrate Precursor, *Journal of organometal chemistry* vol 13, hal 383-39.
- Chien-Jung Huang, Pin-Hsiang Chiu, Kan-Lin Chen (2000) "Preparation and Characterization of Barium Titanate Nanobranches by Oxalate Co-precipitation Method" *Journal of electrochemical society*.
- C.Milea, C. Tanasoiu, I. Spanulescu, C.F. Miclea, A. Gheorghiu, L. Amarande, M. Cioangher (2004) " Dielectric Properties Of Fine Grains Barium Titanate Prepared By Mechanochemical Synthesis", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, hal. 1877–1881.
- Devendra P.Singha, Y.N.Mohapatraa ,D.C.Agrawal(2008)," Dielectric and Leakage Current Properties of Calcium Copper Titanate."
- Erna Hastuti, Suasmoro., (2006) " Pengaruh Pendopongan Y_2O_3 Terhadap Struktur dan Relaksasi Dipole $Ba_{0,95}Sr_{0,05} Sr_{0,05}Ti O_3$," *Journal of mateial Science Indonesia* Vol.7, no.2, hal:10-14
- J.Bera, D. Sarkar., (2003), "Formation of $BaTiO_3$ from Barium Oxalate and TiO_2 ", *Journal of Electroceramic*, vol. 2, hal 131-137
- JM Criado, F Gotor, L Perez-Maqueda, C Real, M Mundi ., (1999) "Influence of High Energy Grinding On Texture and Electrical Properties of Barium Titanate."
- Kyeong Ho Cho, Hee Young Lee, (2000) "Pore-Dependent Dielectric and Electrical Properties of Barium Titanate Ceramic."
- Mark P. McNeal, Sei-Joo Jang, Robert E. Newnham, (2002) "Particle Size Dependent High Frequency Dielectric Properties of Barium Titanate."
- Mohit Sharma, Himani Sharma, K.K.Raina., (2008) Comparison of piezoelectricity in Ta^{5+} and La^{3+} substituted lead calcium titanate ceramics". *Journal of Physics and Chemistry of Solid* 69.
- M.R.Panigrahi,(2010)"Diffuse phase transition and dielectric study in $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ ceramic," *Journal Material Science*, hal.2556-2559.

- P. Grohs, K.A. Hempel and K. Kuse, (1999) “The Effect of Magnetic Dilution on the Magnetization Reversal of Coprecipitated Barium Ferrite Powder.vol. 44, no. 5, hal. 421–423.
- S.Bandyopadhyay, S.J.Liu , Z.Z.Tang, R.K.Singh (2009) “Leakage current characteristics of vanadium and scandium doped barium strontium titanate ceramics over a wide range of DC electric fields,” *Materials Chemistry and Physics*.vol. 78 hal. 111-115.
- S.Jayanthi ,T.R.N.Kutty, (2014) “Extended phase homogeneity and electrical properties of barium calcium titanate prepared by the wet chemical methods,” *Journal of Material Science and Engineering*.
- U Kumar. S. F. W;irig. S. Var:masi. iuid J. P. Douglierty, (2000), “ Grain Effects On the Dielectric Properties Of Strontium Barium Titanate.”
- Wei Cai, Chunlin Fu, Zebin Lin, Xiaoling Deng, (2011) “Vanadium doping effects on microstructure and dielectric properties of barium titanate ceramics,” *Journal of Ceramics International*, vol 37.
- Yan-Ni , Zhen Zhanga , DongWanga, Yu Wang, Xiaobing Ren ,(2011), “The effect of point defects on ferro elastic phase transition of lanthanum-doped calcium titanate ceramics.” *Journal of Alloys and Compounds*