

METODE *SOL GEL* UNTUK SINTESIS BAHAN PIEZOELEKTRIK RAMAH LINGKUNGAN BISMUT NATRIUM TITANAT

Mardiyanto dan Syahfandi A.

*Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan*

Diterima: 8 Juni 2012

Diperbaiki: 1 Oktober 2012

Disetujui: 21 November 2012

ABSTRAK

METODE *SOL GEL* UNTUK SINTESIS BAHAN PIEZOELEKTRIK RAMAH LINGKUNGAN BISMUT NATRIUM TITANAT. Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis bahan piezoelektrik Bismut Natrium Titanat (BNT) dengan menggunakan metode *sol gel*. BNT adalah bahan piezoelektrik bebas timbal (Pb) sehingga merupakan bahan piezoelektrik yang ramah lingkungan (*environmentally friendly*). Sampai saat ini bahan piezoelektrik yang kualitasnya baik adalah bahan Timbal Zirkonat Titanat (PZT) namun merupakan bahan beracun karena mengandung unsur timbal. Penggunaan metode *sol gel* untuk sintesis bahan BNT diharapkan akan menghasilkan bahan piezoelektrik yang memiliki kualitas baik (setara dengan PZT atau lebih) dan suhu *sintering* yang lebih rendah. Keberhasilan sintesis bahan dengan melalui proses *sintering* bergantung pada pencampuran dari bahan-bahan dasar. Pada percobaan ini, suhu *sintering* divariasikan 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C selama 4 jam. Dari semua variasi suhu didapatkan hasil berupa serbuk berwarna kuning. BNT selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

Kata kunci : BNT, *Sol gel*, Sintering, Reaksi padat, Metode kimia

ABSTRACT

SOL GEL METHOD FOR THE SYNTHESIS OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PIEZOELECTRIC MATERIALS SODIUM BISMUTH TITANATE. This research has been conducted for the synthesis of Bismut Natrium Titanat (BNT) piezoelectric material using *sol gel* method. BNT piezoelectric material is lead free (Pb) so it is environmentally friendly piezoelectric materials. Until now Lead Zirconate Titanate (PZT) is the best quality piezoelectric material ingredients but it is toxic because it contains lead element. The use of *sol-gel* method for the synthesis of piezoelectric BNT materials expected to produce materials that have good quality (equivalent to PZT or more) and lower *sintering* temperatures. The success of the synthesis of materials through *sintering* process is very dependent on the mixing of the ingredients. In this study, the *sintering* temperature was varied 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C and 800 °C for 4 hours and yellow powder was produced. BNT further characterized by using *X-Ray Diffraction (XRD)* and *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

Keywords: BNT, *Sol gel*, *Sintering*, Solid state reaction, Chemical method

PENDAHULUAN

Bahan piezoelektrik yang telah banyak diaplikasikan dan memiliki sifat piezoelektrisitas yang baik adalah *Lead Zirconium Titanate*, $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (PZT) [1]. Bahan ini mengandung timbal yang merupakan salah satu bahan beracun maka dikategorikan sebagai bahan yang tidak ramah lingkungan. Gejala utama dari keracunan timbal adalah kelelahan, sakit pada otot dan sendi dan ketidaknyamanan perut. Pasien

dengan kesehatan gigi yang buruk mungkin memperlihatkan garis biru di margin gigi pada gusi karena pengendapan sulfida timbal. Selain dari itu keracunan timbal telah lama dianggap sebagai bahaya kesehatan lingkungan, yang menimbulkan efek samping pada pengembangan intelektual dan saraf [2]. Oleh karena para peneliti berusaha untuk mencari bahan yang mampu menggantikan bahan tersebut.

Hal ini sesuai dengan usaha yang dilakukan oleh Uni Eropa dengan membatasi penggunaan bahan berbahaya seperti bahan timbal dan logam berat lainnya. Namun demikian untuk bahan piezoelektrik belum ada bahan yang kualitas kepiezoelektrisitasannya sebanding dengan PZT, sehingga penggunaannya masih terus berlanjut. Kondisi ini tidak boleh terus berlangsung, oleh karena itu badan pembuat aturan tersebut memberikan apresiasi yang tinggi terhadap para peneliti untuk mengembangkan bahan piezoelektrik yang bebas dari timbal sebagai alternatif terhadap bahan piezoelektrik yang berbasis timbal [3].

Sudah ada usaha dari para peneliti untuk mengembangkan bahan tersebut namun sifatnya masih belum mendekati kualitas dari bahan piezoelektrik berbasis timbal baik dari segi suhu *Curie* ataupun konstanta d_{33} . Salah satu bahan piezoelektrik bebas timbal yang diharapkan bisa menggantikan PZT adalah bahan piezoelektrik berbasis bismuth yakni *Bismuth Zirconium Titanate*, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT). Bahan ini sebenarnya sudah ditemukan pada akhir tahun 1950, namun baru mendapatkan perhatian lebih besar sejak dua dekade yang lalu. Bahan ini memiliki suhu *Curie* sekitar $325\text{ }^\circ\text{C}$, sedangkan untuk PZT sekitar $400\text{ }^\circ\text{C}$. Harga d_{33} dari bahan ini masih relatif sangat rendah yakni masih di bawah 50 pC/N . Harga d_{33} dari PZT adalah lebih tinggi dari 200 pC/N [4].

Dengan berdasarkan pertimbangan di atas maka penelitian yang terkait dengan bahan piezoelektrik BNT terus dikembangkan. Arah penelitian ditekankan pada sintesis bahan dan pemberian bahan aditif/*doping*. Bahan piezoelektrik memiliki struktur perovskite dengan rumus ABO_3 . Kualitas bahan ini ditentukan oleh posisi atom penyusunnya yang pada akhirnya akan menentukan jenis struktur kristalnya yakni berbentuk kubik sederhana, tetragonal atau rhombohedral.

Sintesis bahan keramik piezoelektrik bisa dilakukan dengan menggunakan dua metode yakni metode kimia dan metode fisika. Metode kimia yang biasa digunakan untuk mensintesis bahan piezoelektrik yakni *sol gel*, *molten salt*, dan hidrotermal. Sedangkan untuk metode fisika adalah reaksi padatan (*solid state reaction*). Pada percobaan ini akan dilakukan proses sintesis bahan keramik piezoelektrik BNT dengan menggunakan metode kimia sol gel. Dengan metode ini diharapkan akan dihasilkan bahan piezoelektrik dengan kualitas yang baik dan suhu *sintering* yang relatif rendah dibandingkan dengan metode reaksi padatan.

Penggunaan metode *sol gel* dalam mensintesis bahan keramik piezoelektrik selain memiliki kelebihan dalam hal suhu sintesis juga mempermudah pembuatan lapisan tipis bahan ini [5]. Pembuatan lapisan tipis bisa dilakukan dengan menggunakan metode *spin coating* dari larutan sol yang dilapiskan pada suatu substrat tertentu.

BNT hasil sintesis akan dianalisis dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* untuk

mengetahui struktur kristal dan ukuran kristalannya. Selain dari itu ukuran butiran juga akan dianalisis dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah: Bismuth Oksida (Bi_2O_3) produk ABCR dengan tingkat kemurnian $99,999\%$; *Titanium Isopropoxyde* ($\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_4$) produk Aldrich dengan kemurnian 97% ; Natrium Karbonat (Na_2CO_3) produk ABCR dengan tingkat kemurnian $99,999\%$; Asam nitrat (HNO_3), Etilen Glikol dan Etanol.

Sintesis Bismut Natrium Titanat

Untuk sintesis Bismut Natrium Titanat (BNT), digunakan bahan dasar Bi_2O_3 , Na_2CO_3 dan titanium isopropoksida. Bi_2O_3 dan Na_2CO_3 dilarutkan dalam HNO_3 . Campuran tersebut kemudian direfluks selama 1 jam pada suhu $80\text{ }^\circ\text{C}$ untuk menyempurnakan homogenisasi. Selanjutnya sejumlah stoikiometris titanium isopropoksida ditambahkan ke dalam campuran sehingga terbentuk *sol* dan refluks dilanjutkan selama 1 jam pada suhu $80\text{ }^\circ\text{C}$ sampai terbentuk *gel*. *Gel* yang terbentuk selanjutnya diuapkan pada suhu $170\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam untuk menghilangkan kandungan air dan senyawa organik lainnya pada campuran tersebut dan dihasilkan serbuk berwarna coklat.

Sintesis BNT dilakukan dengan memvariasikan suhu *sintering* yakni $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ dan $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam dan perlakuan pemberian tekanan (kompaksi). Setelah BNT terbentuk berupa serbuk berwarna kuning, selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

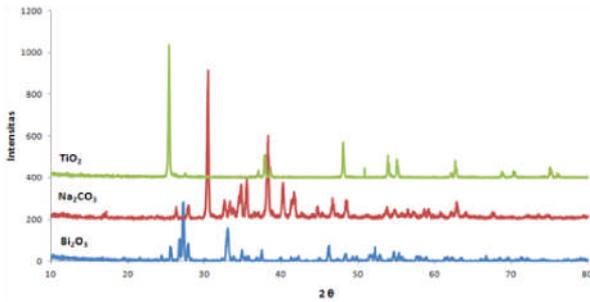
Untuk mengetahui bahwa hasil sintesis telah terjadi maka pembuatan BNT diawali dengan pengidentifikasian bahan dasar dengan menggunakan *XRD* yang bertujuan untuk mengetahui struktur pola bahan dasar serta dapat menjadi komparasi pola difraksinya terhadap pola difraksi produk sintesis.

Selanjutnya pola difraksi *XRD* bahan BNT hasil sintesis digunakan untuk menentukan struktur kristal yang terbentuk, *Full Width at Half Maximum (FWHM)* dan *SEM* digunakan untuk mengetahui distribusi dan ukuran butiran secara kualitatif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi Bahan Dasar

Bahan dasar yang digunakan dalam sintesis BNT adalah Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , titanium isopropoksida. Untuk kemurnian bahan dasar digunakan dan dilakukan identifikasi dengan *X-Ray Diffraction (XRD)*.



Gambar 1. Pola difraksi Sinar-X dari bahan dasar

Pada proses identifikasi ini dilakukan analisis struktur kristal dengan menggunakan metode *Hanawalt*. Pola difraksi Bi_2O_3 , Na_2CO_3 dan TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 1, kemudian diidentifikasi dengan metode *Hanawalt*. Adapun nomor Tabel *Hanawalt* yang cocok dengan pola difraksi Bi_2O_3 , Na_2CO_3 dan TiO_2 masing-masing adalah 41-1449, 37-0451 dan 41-0373.

Sintesis Bismuth Natrium Titanat dengan Metode Sol Gel

Hasil yang didapat adalah berupa serbuk coklat yang dapat dilihat pada Gambar 2. Perlakuan selanjutnya



Gambar 2. Hasil kalsinasi BNT pada suhu 170 °C



Gambar 3. Hasil Sintering BNT dengan suhu sinter 400 °C



Gambar 4. Perbandingan BNT yang disinter dengan suhu yang divariasikan.

adalah *sintering* dengan suhu yang bervariasi 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C.

Waktu *sintering* yang dilakukan pada percobaan ini adalah 4 jam. Waktu berpengaruh terhadap pembentukan kristal piezoelektrik yang baik karena dengan waktu yang cukup panjang akan memaksimalkan transformasi difusi dari partikel-partikel penyusun senyawa piezoelektrik tersebut.

Dari semua variasi suhu *sintering* yang dilakukan didapat serbuk kuning yang kasar sesuai dengan Gambar 3 yang merupakan BNT yang *disinter* pada suhu 400 °C dan hasilnya terdapat serbuk hitam. Pada umumnya bahan akan berwarna kuning muda, sebagaimana yang terdapat pada penelitian sintesis BNT dengan menggunakan metode *solid state reaction* [5]. Serbuk hitam ini dapat dimungkinkan dikarenakan belum beraksinya bahan-bahan dasar.

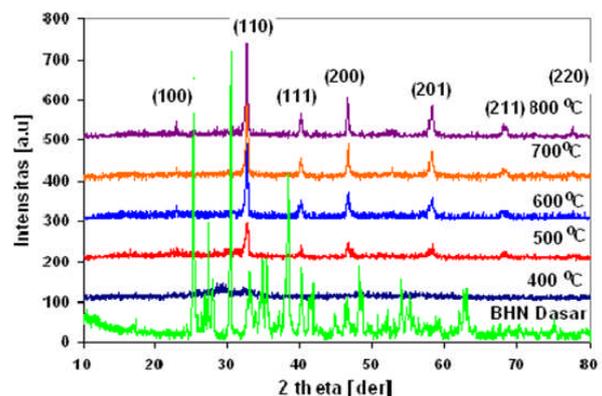
Untuk memudahkan proses karakterisasi *XRD*, serbuk BNT tersebut dihaluskan dengan penggerusan dan pemeletan. Masing-masing BNT yang telah *disinter* pada berbagai suhu dan dipelet dapat dilihat pada Gambar 4.

Analisis Hasil Sintesis BNT

Proses sintesis BNT dilakukan dengan metode *sol gel* dengan memvariasikan suhu *sintering* dihasilkan bahan BNT dengan warna yang berbeda. Secara visual dari gambar hasil pelet setelah *sintering* menampilkan warna dari gelap ke agak kuning yang menandakan adanya indikasi sifat dan strukturnya juga berbeda. Dari hasil sintesis BNT dengan metode *sol gel* tersebut didapat pola difraksi seperti pada Gambar 5.

Pola difraksi Sinar-X dari semua bahan dasar digabungkan seperti terlihat pada Gambar 5 tidak menunjukkan puncak-puncak asing, setelah dibandingkan dengan data-data dari *JCPDS* untuk Kristal Bi_2O_3 , Na_2CO_3 dan TiO_2 . Sehingga dapat dikatakan bahwa pengotor pada proses sintesis BNT dengan metode *sol gel* ini dapat diminimalisasikan.

Pada proses *sintering* dari sintesis dengan *sol gel* menunjukkan pola difraksi yang baru dan tidak

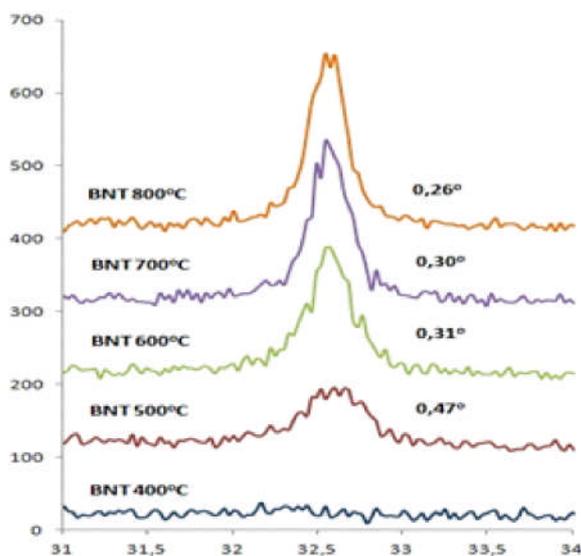


Gambar 5. Pola difraksi Sinar-X bahan BNT yang disinter dengan suhu yang berbeda

memiliki puncak-puncak dari bahan dasar. Hal ini memungkinkan bahwa bahan-bahan dasar mulai berdifusi sesamanya dan bereaksi menjadi senyawa baru. Pada suhu *sintering* 400 °C pola difraksi tidak memiliki puncak tajam dari senyawa baru dan kecenderungan bahan masih bersifat amorf, walaupun memiliki puncak sangat rendah pada sudut 28,94°. Pada sudut itu tidak identik dengan puncak bahan piezoelektrik dengan sistem *perovskite*, sehingga dapat disimpulkan bahan piezoelektrik belum terbentuk. Akan tetapi pada suhu *sintering* 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C sudah mengindikasikan puncak baru dan identik dengan bahan piezoelektrik, sebagaimana terlihat pada sudut-sudut 3 puncak pada 32,68 °, 46,76 ° dan 58,22 °. Ketiga puncak tertinggi dengan bidang-bidang refleksinya sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5 sangat identik dengan proses sintesis BNT dengan metode *solid state reaction* seperti telah dilakukan studi analisis struktur oleh peneliti sebelumnya [5].

Dari hasil analisis difraksi XRD (Gambar 5) menunjukkan bahwa sistem kristalnya adalah *perovskite rhombohedral*, hal ini identik dengan studi BNT yang disintesis dengan metode *solid state reaction* yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya [5]. Untuk struktur tetragonal akan terjadi adanya puncak ganda pada bidang (200) dan (002) dengan sudut antara 46 ° hingga 50 °. Sedangkan pola difraksi dari bahan BNT yang disintesis dengan menggunakan metode *sol gel* tersebut tidak menunjukkan adanya kedua puncak ganda. Berdasarkan pola difraksi ini selanjutnya dilakukan perhitungan parameter kisi dengan menggunakan rumus untuk rombohedral [6] seperti Persamaan (1):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)} \dots (1)$$



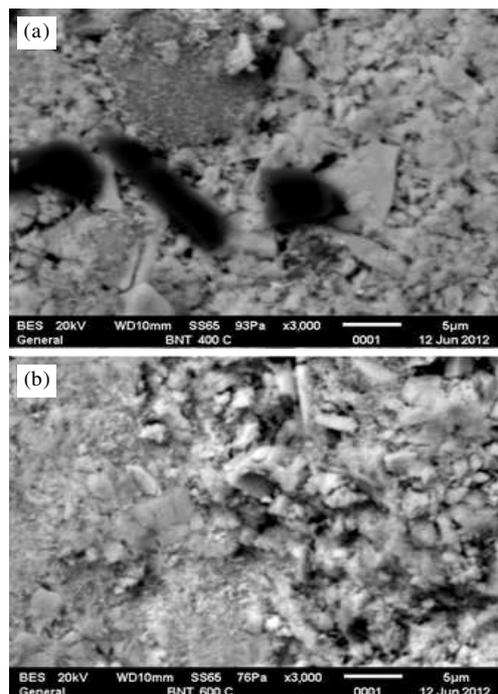
Gambar 6. Perubahan FWHM bahan BNT akibat perubahan suhu *sintering*

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa parameter kisinya adalah $a = b = c = 3,881 \text{ \AA}$ dan sudut $\alpha = \beta = \gamma = 90,002^\circ$.

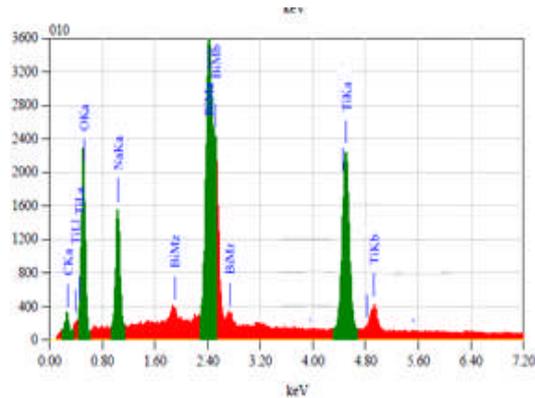
Pada suhu *sintering* dari 500 °C hingga 700 °C hasil sintesis ini tidak menunjukkan puncak asing, walaupun pada suhu 800 °C ada terindikasi adanya puncak asing pada sudut difraksi sekitar 28 ° hingga 29 ° akan tetapi tidak terlalu signifikan. Suhu *sintering* semakin dinaikkan memberikan puncak-puncak semakin ramping, atau dalam kata lain *Full Width at Half Maximum (FWHM)* dari puncak semakin mengecil, sebagaimana terlihat pada Gambar 6.

Secara teoritis FWHM semakin mengecil menandakan bahwa butiran kristal yang terbentuk semakin membesar. Harga-harga FWHM dari percobaan ini 0,47°, 0,31°, 0,30° dan 0,26° untuk suhu dari 500 °C hingga 800 °C. Harga FWHM ini masih merupakan gabungan antara FWHM sistem elektronik alat, sensor NaITl dan kolimator. Dengan asumsi bahwa kontribusi dari ketiga FWHM tersebut konstan maka perubahan FWHM total hanya merupakan fungsi dari ukuran butir bahan. Sehingga secara kualitatif perubahan FWHM terkait erat dengan perubahan ukuran butir bahan akibat perubahan suhu *sintering*. Hal ini memang terlihat dengan jelas seperti pada Gambar 6. Dari hasil pengukuran FWHM total tersebut menandakan bahwa butiran kristal pada suhu *sintering* 800 °C lebih besar jika dibandingkan dengan suhu 500 °C.

Setelah dilakukan proses analisis menggunakan metode difraksi Sinar-X, maka perlu juga dilanjutkan analisis elemental dan morfologi dengan menggunakan metode *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)*.



Gambar 7. Gambar SEM dari bahan BNT yang disinter pada suhu (a). 4.000 °C dan (b). 600 °C



Gambar 8. Hasil karakterisasi bahan BNT dengan menggunakan EDS

Sebagaimana analisis struktur dengan menggunakan XRD bahwa pada suhu *sintering* 400 °C belum teridentifikasi adanya struktur *perovskite* (kecenderungan masih amorf) sedangkan pada suhu 600 °C menunjukkan adanya produk sintesis dengan struktur *perovskite*. Hal ini dicoba membandingkan morfologi sampel dengan menggunakan SEM.

Proses pertumbuhan butir dari bahan-bahan hasil sintesis terindikasi pada suhu 600 °C dari pada suhu 400 °C (Gambar 7). Akan tetapi bentuk butirannya lebih banyak berbentuk sudut pada suhu 400 °C dan masih dimungkinkan terjadinya proses difusi yang belum maksimal pada pembentukan senyawa baru. Perbesaran 5000x pada gambar morfologi di atas, belum menampakkan perbedaan nyata dari kedua gambar, yang berarti bahwa batas butir dari hasil sintesis tidak diperoleh secara optimal. Untuk itu bentuk morfologi hampir mendekati bentuk-bentuk perubahan dari amorf ke bentuk kristalin, terutama pada suhu 600 °C.

Gambar belum nyata menunjukkan adanya perkembangan butiran, akan tetapi pada suhu *sintering* 600 °C adanya aglomerasi dari partikel-partikel yang ada, sedangkan untuk suhu 400 °C peristiwa aglomerasi belum nampak jelas.

Dari hasil karakterisasi menggunakan SEM-EDS pada suhu *sintering* 400 °C dan 600 °C menunjukkan adanya keberadaan atom-atom Bi, Na, Ti, O dan C. Keberadaan atom C sangat dimungkinkan masih adanya sisa dari senyawa bahan dasar yakni Titanium isopropoksida dan natrium karbonat walaupun dalam jumlah yang sangat kecil. Kandungan atom C berkurang jika suhu dinaikkan pada suhu 600 °C. Hal ini terindikasi dari ketinggian puncak atom C mulai berkurang. Adapun kontaminan di luar proses sintesis juga dapat dimungkinkan, baik pada proses penyiapan sampel SEM.

Data hasil karakterisasi menggunakan metode XRD dan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDS) saling

melengkapi, yakni kristal bahan BNT yang terbentuk adalah kristal *perovskite rhombohedral* dan bahan elemental dari kristal Bi, Na, Ti dan O.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa sintesis bahan piezoelektrik BNT yang merupakan bahan yang ramah lingkungan dengan menggunakan metode *sol gel* telah berhasil dilakukan dari bahan dasar bismuth oksida (Bi_2O_3), natrium karbonat (Na_2CO_3) dan titanium isopropoksida ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$). Suhu *sintering* pada proses ini cukup rendah yakni sekitar 600 °C hingga 700 °C jauh lebih rendah bila dibandingkan dengan menggunakan metode *solid state reaction* yakni 1.000 °C. Struktur kristal bahan hasil sintesis adalah *rhombohedral* dengan parameter kisi $a = b = c = 3,881 \text{ \AA}$ dan sudut $\alpha = \beta = \gamma = 90,002^\circ$. Data *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDS) bahan BNT hasil sintesis masih terkontaminasi dengan atom karbon (C) mungkin berasal dari sisa bahan dasar yang tidak bereaksi atau kontaminan dari proses penanganan sampel. Kontaminan ini jumlahnya terbukti relatif kecil karena tidak bisa terlihat dari pola difraksi Sinar-X.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada bapak Drs. Gunawan, MT. selaku Kepala PTBIN, kawan-kawan peneliti BBIN-PTBIN, Dr. Yetria Rilda dan Sdr. Silvia atas kerjasama dan bantuan pada penelitian ini. Selain itu penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi atas dukungan dana dalam penelitian ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. CHUNE PENG, JING-FENG LI, WEN GONG, *Materials Letters*, **59** (2005) 1576-1580
- [2]. GORDON JN, TAYLORA, BENNETTE PN, *British Journal of Clinical Pharmacology*, **53** (5) (2002) 451-458
- [3]. P. K. PANDA, *J. Mater Sci.*, **44** (2009) 5049-5062
- [4]. SHONA RAE MCLAUGELIN, Fabrication and Properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Based Ferroelectric Ceramics with Low Levels of B-site Additives, *PhD Thesis*, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, (2008)
- [5]. SYAHFANDI A. dan MARDIYANTO, *Jurnal Sains Materi*, (2009) 127-130
- [6]. CULLITY, B.D., *Element of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing, USA, (1956)