

## PEMBUATAN BAHAN PIEZOELEKTRIK RAMAH LINGKUNGAN $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ DENGAN METODE *MOLTEN SALT*

Evi Yulianti<sup>1</sup>, Dona Triwahyuni<sup>2</sup>, Syahfandi Ahda<sup>1</sup> dan Deswita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pusat Teknologi Bahan Industri Nulir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

<sup>2</sup>Jurusan Fisika, FMIPA - UNAND

Kampus Limau Manis, Indarung, Padang

e-mail: yulianti@batan.go.id

Diterima: 30 April 2012

Diperbaiki: 22 Agustus 2012

Disetujui: 10 September 2012

### ABSTRAK

**PEMBUATAN BAHAN PIEZOELEKTRIK RAMAH LINGKUNGAN  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  DENGAN METODE *MOLTEN SALT*.** Bahan Piezoelektrik  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) yang ramah lingkungan telah dibuat dengan metode *molten salt*. Proses pembuatan BNT terdiri dari dua tahapan, dimana pada tahap pertama dilakukan sintesis  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (BTO) sedangkan pada tahap kedua berlangsung proses pembentukan BNT. Proses sintesis BTO terjadi dalam lelehan garam NaCl-KCl dengan terlebih dahulu mencampurkan dua bahan dasar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$ . Selanjutnya BTO yang telah terbentuk ditambahkan dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  berlebih dan dipanaskan sampai terbentuk BNT. BNT yang telah disintesis selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* untuk mengidentifikasi fasa, struktur kristal dan ukuran butir kristal dan bentuk morfologi dianalisis dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)*. Dengan melakukan variasi proses diantaranya variasi suhu dan variasi komposisi berat NaCl-KCl, diperoleh suhu optimal sintesis BTO pada 950 °C dengan perbandingan berat komposisi NaCl-KCl sama dengan berat campuran  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ . Sedangkan suhu optimal untuk sintesis BNT adalah pada 600 °C. BNT yang diperoleh mempunyai struktur kristal *rhombohedral* dengan  $a = b = c = 3,884 \text{ \AA}$  dan  $\alpha = \beta = \gamma = 90,12243^\circ$ . Ukuran kristal BTO yang terbentuk adalah 16,769 nm sedangkan ukuran kristal BNT yang terbentuk adalah 17,139 nm.

**Kata kunci:** Piezoelektrik,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ , *Molten salt*

### ABSTRACT

**SYNTHESIS OF  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) ECOFRIENDLY PIEZOELECTRIC MATERIAL BY MOLTEN SALT METHOD.**  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) ecofriendly piezoelectric material has been prepared by molten salt method. There are two steps in synthesis process of BNT, the first step is synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (BTO) and the next step is formation process of BNT. Crystal BTO is produced by mixing starting materials  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  and reacting in molten salt NaCl-KCl. Then at step two crystal BTO is mixed with excessive  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and sintered until BNT is generated. BNT then characterized by X-Ray Diffractometer (XRD) for phase identification and crystal structure and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) to identify morphology and chemical composition. By varying process parameter such as temperature and NaCl-KCl composition weight ratio, optimal temperature of synthesis BTO at 950 °C is obtained with the weight ratio of NaCl-KCl is equal with the weight of mixture of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  and the optimal temperature synthesis of BNT at 600 °C. Crystal structure of ceramic BNT is rhombohedral with the lattice parameters  $a = b = c = 3.884 \text{ \AA}$  and  $\alpha = \beta = \gamma = 90.12243^\circ$ . The crystal size of BTO is 16.769 nm and the crystal size of BNT is 17.139 nm

**Keywords:** Piezoelectric,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ , Molten salt

### PENDAHULUAN

Piezoelektrisitas didefinisikan sebagai suatu kemampuan yang dimiliki sebagian kristal maupun bahan-bahan tertentu lainnya yang dapat menghasilkan suatu arus listrik jika mendapatkan perlakuan tekanan.

Efek piezoelektrik adalah efek terjadinya perubahan energi mekanik menjadi energi listrik. Oleh karena itu bahan piezoelektrik sangat dimungkinkan sekali untuk dijadikan konverter antara energi listrik dan gerakan mekanis

bahan. Bahan yang bersifat piezoelektrik banyak diaplikasikan sebagai aktuator atau lebih dikenal sebagai transduser pada berbagai peralatan elektronik. Salah satunya adalah transduser pada alat *Ultrasonografi* (*USG*) di bidang kesehatan yang berfungsi sebagai pembangkit gelombang dengan frekwensi 2 MHz hingga 19 MHz [1,2].

Pada saat ini bahan-bahan transduser yang banyak digunakan adalah *Lead Zirconium Titanat* (*PZT*). *PZT* memiliki keunggulan antara lain memiliki sifat dielektrik, feroelektrik dan piezoelektrik yang cukup kuat. Namun *PZT* bersifat tidak ramah lingkungan. Unsur Pb dalam *PZT* merupakan unsur yang bersifat racun yang apabila masuk ke dalam tubuh manusia dapat mengganggu proses metabolisme di dalam tubuh. Hasil samping produk *PZT* pada industri berupa limbah produksi dapat mencemari lingkungan. Hal inilah yang menjadi alasan bagi para peneliti untuk mencari bahan-bahan alternatif piezoelektrik yang bebas Pb. Berbagai keramik feroelektrik bebas Pb dan ramah lingkungan telah dikembangkan dan diperoleh, salah satunya bahan piezoelektrik tipe *perovskite* yang menjadi kandidat kuat untuk diaplikasikan.

Tipe keramik *perovskite* yang pertama kali diteliti dan dikembangkan pada tahun 1947 adalah  $\text{BaTiO}_3$  (*BT*) dan menunjukkan kepiezoelektrisitas yang cukup kuat tetapi memiliki suhu *Curie* yang relatif rendah sebesar  $130^\circ\text{C}$ . Tipe keramik *perovskite* yang lain seperti  $\text{KNbO}_3$  memiliki suhu *Curie* yang tinggi,  $435^\circ\text{C}$  dengan sifat piezoelektrisitas yang kuat namun  $\text{KNbO}_3$  sulit diperoleh secara metode konvensional dikarenakan penguapan potasium oksida selama proses *sintering* dalam sintesis [3]. Oleh sebab itu dikembangkan BNT yang dapat dipandang sebagai bahan masa depan. BNT dengan struktur *perovskite* rombohedral memiliki sifat feroelektrisitas kuat pada suhu kamar dan memiliki suhu *Curie*  $320^\circ\text{C}$  [4-7].

Bahan piezoelektrik BNT ini dapat dibuat dengan beberapa metode, diantaranya dengan metode kering (konvensional) dan dengan metode basah (kimia). Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan kristal BNT dengan metode *molten salt*, dimana kristal BNT disintesis dalam lelehan garam yaitu campuran  $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ . Sintesis BNT dengan metode *molten salt* memiliki banyak keunggulan dibandingkan dengan metode konvensional. Keuntungan tersebut diantaranya bentuk dan ukuran kristal dapat dikendalikan, campuran lebih homogen dan suhu sintesisnya lebih rendah [8].

## METODE PERCOBAAN

### Bahan dan Alat

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dengan kemurnian 99,999% (*ABCR*, *Puratrem*),  $\text{TiO}_2$  (*Strem Chem.*) dengan kemurnian 99,99%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (*Merck*),  $\text{NaCl}$  dan  $\text{KCl}$

(*Merck*), larutan  $\text{AgNO}_3$  untuk menguji keberadaan sisa garam  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  dan *aquadest*.

Peralatan yang digunakan adalah mortar dan lumpang untuk menggerus, pengaduk magnet, tungku pemanas *Thermolyne* 48000 untuk proses kalsinasi dan *sintering*. Peralatan pendukung lain yang digunakan dalam penelitian adalah peralatan gelas yang biasa digunakan dalam laboratorium kimia dan *crucible* (cawan porselen) sebagai wadah untuk pemanasan suhu tinggi.

### Cara Kerja

Pembuatan  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (*BNT*) dilakukan dengan metode *molten salt*. Prosedur pembuatan BNT diawali dengan pembuatan  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (*BTO*). *BTO* dibentuk dalam larutan garam dengan mencampurkan dua bahan dasar yaitu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$ . Kedua bahan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  ditimbang dan dicampur secara stokiometri. Selanjutnya digerus selama 4 jam agar kedua bahan menjadi homogen.  $\text{NaCl}$  dan  $\text{KCl}$  ditimbang dengan perbandingan mol 1 : 1. Seperti halnya  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  dan  $\text{KCl}$  juga dihomogenkan dengan cara menggerusnya. Campuran bahan dasar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  yang telah digerus dicampurkan dengan campuran garam  $\text{NaCl}$  dan  $\text{KCl}$  dengan berat bervariasi dan dipanaskan pada berbagai suhu selama 4 jam. Untuk menghilangkan garamnya, maka campuran yang telah *disinter* tersebut dibilas dengan menggunakan air panas dan di tes dengan larutan  $\text{AgNO}_3$  untuk memastikan bahwa sudah tidak ada lagi garam dalam campuran yang tersisa hanya  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . Selanjutnya *BTO* yang telah dicuci dikeringkan. Ukuran dan struktur kristal *BTO* yang sudah dihasilkan dianalisis dengan *X-Ray Diffractometer* (*XRD*), dan morfologinya diamati dengan *Scanning Electron Microscope* (*SEM*).

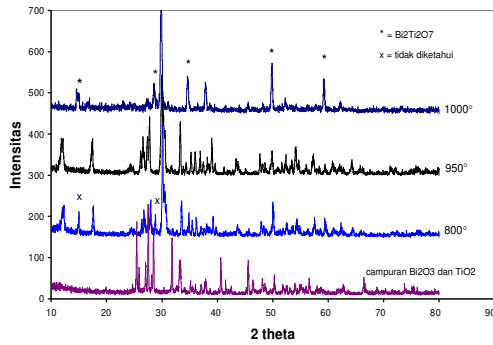
Selanjutnya kristal *BTO* dicampurkan dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  berlebih ( $> 50\%$  berat) dan digerus selama 4 jam. Setelah campuran kristal  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  homogen, campuran tersebut *disinter* (dipanaskan) dengan suhu bervariasi mulai dari  $600^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ , dan  $700^\circ\text{C}$ . Kelebihan bahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  selanjutnya dapat dihilangkan dengan membilas dengan air panas sehingga bahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yang tidak bereaksi akan terbuang dan yang tersisa adalah bahan *BNT* murni.

Sampel BNT hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *XRD* untuk melihat struktur serta ukuran kristalin, sedangkan untuk mengetahui morfologi dan analisis kimia semi kuantitatif unsur-unsur penyusun BNT dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy* (*SEM-EDS*).

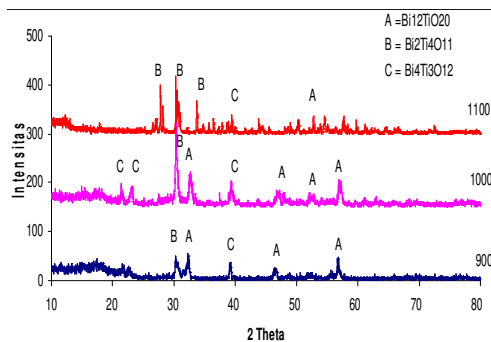
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis Pola Difraksi $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

Pola difraksi  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (*BTO*) hasil sintesis pada berbagai suhu dengan metode *molten salt* pada



Gambar 1. Pola difraksi BTO dengan metode molten salt.



Gambar 2. Pola difraksi sintesis BTO cara padat pada suhu yang bervariasi

perbandingan garam (NaCl/KCl) dan sampel 1 : 1 ditunjukkan pada Gambar 1.

Transformasi bahan dasar ke fasa BTO ditunjukkan dari perubahan pola difraksi dari variasi suhu sintering 800 °C hingga 1000 °C. Fasa struktur BTO mulai terbentuk pada suhu 800 °C. Namun masih tampak puncak-puncak asing di sekitar sudut 15,001° dan 28,818°. Fasa BTO muncul pada suhu 950 °C tanpa puncak asing, seperti diperoleh peneliti sebelumnya [8].

Sebagai pembanding juga telah dilakukan sintesis BTO dengan cara padat biasa dan pola difraksi sinar-X ditampilkan pada Gambar 2.

Jika dibandingkan dengan sintesis cara padat biasa, sintesis BTO dengan metode molten salt jauh lebih baik. Dengan cara padat, pada suhu 1.100 °C hanya sedikit BTO yang terbentuk sedangkan dengan metode molten salt pada suhu sintesis 950 °C BTO sudah total terbentuk. Jadi dapat disimpulkan bahwa molten salt tidak hanya sebagai wadah sintesis BTO tetapi juga berfungsi sebagai katalis.

Reaksi antara  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  terjadi setelah campuran NaCl-KCl meleleh. Dengan adanya lelehan garam, reaksi antara  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  lebih mudah terjadi, sehingga BTO yang terbentuk semakin banyak. Dengan molten salt suhu sintesis BTO menjadi relatif lebih rendah dan tingkat keberhasilannya pun jauh lebih tinggi.

Hasil identifikasi puncak difraksi kristal BTO yang terbentuk pada suhu 950 °C sesuai dengan tabel Hanawalt dengan Nomor 15-0325 dengan struktur

kristalnya adalah triklinik dengan tiga puncak tertinggi dari pola difraksi adalah  $2\theta$  sama dengan 29,939°, 30,16° dan 27,761°.

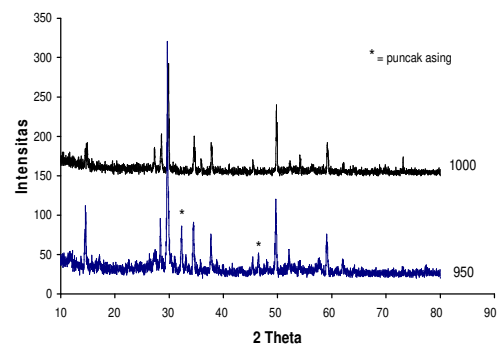
### Analisis Pola Difraksi Sintesis $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ Penambahan NaCl-KCl

Pola difraksi dari hasil reaksi  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  dalam molten salt dengan perbandingan berat campuran NaCl-KCl dua kali berat campuran  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  dapat dilihat pada Gambar 3.

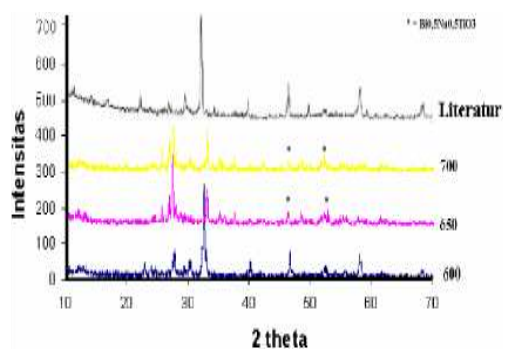
Dari bentuk pola difraksi sintesis  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  dengan perbandingan berat campuran NaCl-KCl dua kali berat campuran  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  pada suhu sintering 950 °C dan 1.000 °C terbentuk fasa baru yaitu  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Pola difraksi pada kedua suhu sintering hampir sama. Pada Suhu 950 °C diperoleh puncak asing di sekitar sudut 32,34° dan 46,52°.

Identifikasi fasa dari BTO dengan penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  berlebih dengan suhu sintering yang bervariasi ditunjukkan pada Gambar 4. Pada suhu 650 °C dan 700 °C ditemukan fasa baru dan hanya sedikit BNT yang ditemukan yaitu di sekitar sudut  $2\theta$  sama dengan 30,46°; 46,84° dan 52,74°. Tetapi pada suhu 600 °C, BNT sudah terbentuk seperti diperlihatkan pada Gambar 4.

Konversi dari BTO menjadi BNT terjadi pada suhu 600 °C, pada suhu di atas 600 °C terbentuk fasa lain. Hal ini karena pada suhu rendah proses



Gambar 3. Pola difraksi campuran  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  dengan perbandingan campuran NaCl:KCl = 1 : 2 pada suhu yang bervariasi



Gambar 4. Pola difraksi BTO dengan penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  berlebih BNT pada suhu yang bervariasi.

konversi dapat dikendalikan oleh energi difusi yang rendah dari ion Na yang ditambahkan ke BTO untuk membentuk BNT dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  berlebih tidak berpengaruh dalam reaksi. Ketika semua BTO telah terkonversi menjadi BNT, tidak ada lagi kelebihan ion Na yang bereaksi. Pada suhu yang lebih tinggi dari 600 °C, difusi dari jenis lain menjadi lebih aktif dan kelebihan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  berpengaruh pada proses meminimalkan energi dari keseluruhan sistem, sehingga menghasilkan fasa baru yang lebih stabil [8].

Pola difraksi BNT yang terbentuk mengidentifikasi struktur kristalnya rombohedral. Dari perhitungan didapatkan bahwa kristal BNT yang terbentuk mempunyai struktur kristal rombohedral dengan parameter kisi  $a = b = c = 3,884 \text{ \AA}$  dan  $\alpha = \beta = \gamma = 90,12243^\circ$ . Hasilnya diperoleh seperti penelitian sebelumnya [9].

Dari pola difraksi BTO dan BNT di atas juga dilakukan pengukuran terhadap ukuran kristalnya dengan menggunakan rumus *Debye-Scherrer* seperti pada Persamaan (1) :

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

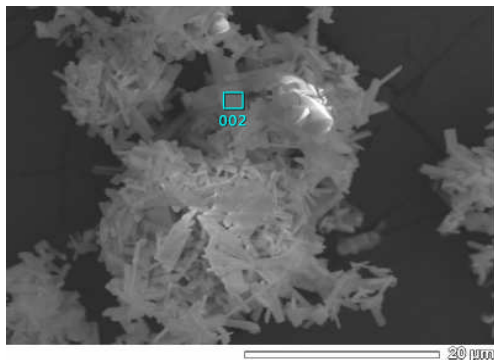
Dimana :

- t = Diameter kristalit
- B = Lebar setengah puncak maksimal dalam 2θ
- θ = Sudut *Bragg*

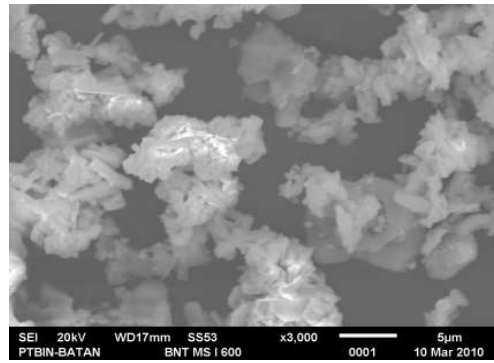
Dengan Persamaan (1) didapat ukuran kristalit rata-rata untuk kristal BTO sebesar  $D = 16,769 \text{ nm}$  dan untuk BNT didapatkan ukuran kristal sebesar  $D = 17,139 \text{ nm}$ .

**Analisis Morfologi dan Semi Kuantitatif**

BTO hasil reaksi *molten salt* antara  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  dilakukan dengan perbesaran 2500 kali dan morfologi butir yang terbentuk ditunjukkan pada Gambar 5. Butir BTO mempunyai bentuk seperti balok balok panjang dengan ukuran butir bervariasi yaitu berkisar antara  $2,8 \mu\text{m}$  hingga  $5,77 \mu\text{m}$



Gambar 5. Morfologi kristal BTO hasil reaksi *molten salt*

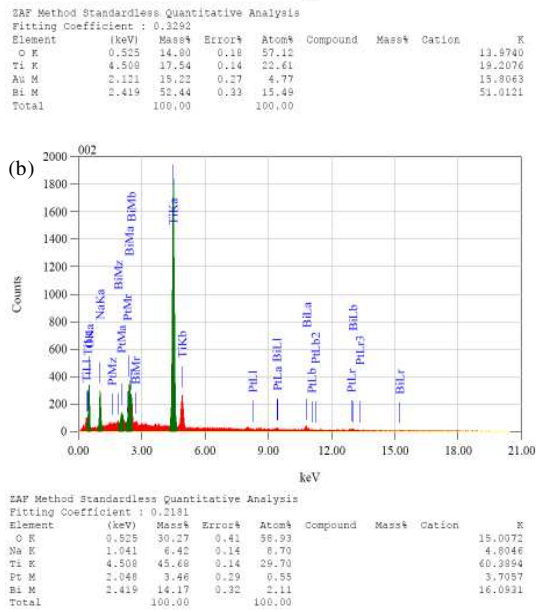
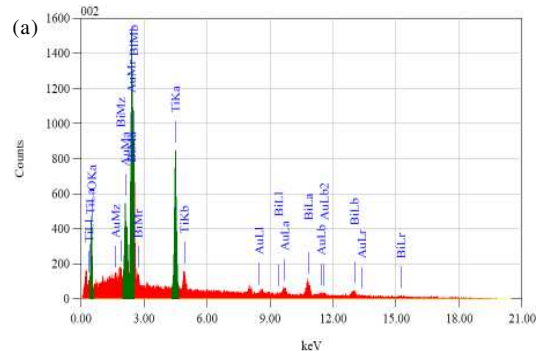


Gambar 7. Morfologi kristal BNT.

Bentuk butir BNT yang merupakan hasil reaksi antara BTO dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ditunjukkan pada Gambar 6. Pengukuran dilakukan dengan perbesaran 3000 kali.

Bentuk butir BNT berbeda dari BTO sebelum penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Bentuknya lebih tidak beraturan dimana masih ada yang berbentuk balok dan berbagai bentuk lain dengan ukuran partikel berkisar antara  $3,2 \mu\text{m}$  hingga  $7,6 \mu\text{m}$ .

Analisis semi kuantitatif dengan *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)* dilakukan untuk



Gambar 8. Hasil EDS (a). butir BTO dan (b). BNT

membuktikan bahwa reaksi antara BTO dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  untuk membentuk BNT telah berhasil dilakukan.

Dari hasil EDS yang ditunjukkan pada Gambar 8 terlihat bahwa terdapat perbedaan unsur penyusun antara kristal  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  pada Gambar 8(a) yang hanya terdiri dari tiga unsur utama yaitu Bi, Ti dan O, sedangkan pada Gambar 8(b) terdapat satu tambahan unsur lagi yaitu Na.

## KESIMPULAN

Proses pembuatan bahan piezoelektrik  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) dengan metode *molten salt* yang berlangsung dalam dua tahap telah berhasil dilakukan. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa proses *molten salt* ini mempunyai kelebihan dibanding metode lain. Ukuran kristalit yang dihasilkan berada dalam ukuran nanokristalin yaitu 17,139 nm. Proses pembentukan fasa BNT terjadi pada suhu yang lebih rendah yaitu  $600^\circ$  dan memiliki struktur kristal rombohedral.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. KEIJI KUSUMOTO, *Intelligent Materials*, **11** (2001)4
- [2]. TAKEUCHI, T and TANI, T, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110**, (2002) 232
- [3]. KOSEC, M and KOLAR, D, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975) 335
- [4]. CHANG YEOUL KIM, TOHRU SEKINO, YAMAMOTO Y., NIHARA K., *J. Sol-Gel Science and Technology*, **33** (2005) 307-314
- [5]. TAKENAKA, T, MARUYAMA, K and SAKATA, K, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **130**, (1991) 2236
- [6]. ISUPOV, V, *Ferroelectric*, **315** (1) (2005) 123-147
- [7]. H. NAGATA and T. TAKENAKA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** [9B] (1997) 6055-7
- [8]. VANEESORN N., KIJAMNAJSUK S., THANABOONSOMBUT A., *J. Science and Technology of Advanced Materials*, **6** (2005) 278-281
- [9]. XIUJIE YI, CHEN H., CAO W. ZHAO N., YANG D., MA G., YANG C., HAN J., *Journal of Crystal Growth*, **281** (2005) 364-369