

STRUKTURMIKRO BAHAN PIEZOELEKTRIK BEBAS TIMBAL BISMUTH NATRIUM TITANAT-BARIUM TITANAT-KALIUM NATRIUM *NIOBATE* HASIL SINTESIS DENGAN METODE REAKSI PADAT

Mardiyanto dan Syahfandi Ahda

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

e-mail : mardiyanto_panitra@yahoo.co.id

ABSTRAK

STRUKTURMIKRO BAHAN PIEZOELEKTRIK BEBAS TIMBAL TITANAT-BARIUM TITANAT-KALIUM NATRIUM *NIOBATE* HASIL SINTESIS DENGAN METODE REAKSI PADAT. Telah dilakukan sintesis bahan keramik piezoelektrik Timbal Titanat-Barium Titanat-Kalium Natrium Niobate (BNT-BT-KNN) ramah lingkungan yakni bahan yang tidak mengandung unsur timbal dan merupakan bahan campuran antara bahan keramik Bismuth Natrium Titanat (BNT), Barium Titanat (BT) dan Kalium Natrium *Niobate* (KNN). Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis BNT-BT-KNN dengan metode reaksi padat. Setelah proses sintesis strukturmikro bahan dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Bahan BNT-BT-KNN yang disintesis memiliki rumus kimia $(0,94-y)\text{BNT}-0,06\text{BT}-y\text{KNN}$ dengan harga y divariasikan dalam persentase mol sebesar 3 %, 6 % dan 8 %. Bahan campuran dipelet dengan tekanan sebesar 3500 *psi* dan di *sinter* pada suhu 1000 °C selama 4 jam. Bentuk pola difraksi BNT-BT-KNN yang terbentuk sama dengan bentuk pola difraksi yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Dari pola difraksi bahan BNT-BT-KNN yang terbentuk mempunyai struktur kristal tetragonal dan terjadi pergeseran puncak sehingga mengidentifikasi bahwa terjadi perubahan struktur tetragonal ke struktur rombohedral. Dari hasil *SEM* terlihat bahwa dengan kenaikan penambahan KNN terlihat bahan semakin berongga dengan ukuran yang semakin kecil dan lebih merata.

Kata kunci: Piezoelektrik bebas timbal, BNT, BT, KNN

ABSTRACT

MICROSCOPIC STRUCTURE OF LEAD-FREE PIEZOELECTRIC MATERIALS TITANAT-BARIUM TITANAT-KALIUM NATRIUM *NIOBATE* SYNTHESIZED WITH SOLID STATE REACTION. Synthesis of piezoelectric ceramic material has been carried out that is environmentally friendly material. The material contains no lead and is a mixture of Bismuth Sodium Titanate (BNT), Barium Titanate (BT) and potassium sodium niobate (KNN) ceramic materials. In this research, BNT-BT-KNN materials were synthesized by using solid-state reaction method. After the synthesis process the material was characterized using XRD and SEM. BNT-BT-KNN ceramic material has the chemical formula of $(0.94-y)\text{BNT}-0,06\text{BT}-y\text{KNN}$ and in this case the value of y varied in the mole percentage of 3 %, 6 %, and 8 %. Before being sintered the compound materials were pressed into pelets with a pressure of 3500 *psi* and then sintered at the suhu of 1000 °C for 4 hours. The X-Ray Diffraction pattern of BNT-BT-KNN has the same form with the diffraction pattern of the one that was done by previous researchers. This indicates that BNT-BT-KNN has formed tetragonal crystal structure with a little peak shift so that it indicates that there is a change in crystal structure to a rhombohedral crystal structure. From the SEM images, it is seen that by adding more KNN the material becomes more porous with the smaller size and more evenly.

Keywords: Lead free piezoelectric, BNT, BT, KNN

PENDAHULUAN

Sebagai bahan maju yang banyak digunakan dewasa ini pada aktuator dan sensor adalah bahan piezoelektrik, dikarenakan adanya fenomena pengaruh tekanan pada bahan menghasilkan muatan listrik dan

begitu juga sebaliknya, seperti yang ditunjukkan oleh bahan kuarsa, turmalin dan garam Rochelle. Sebuah terobosan besar terjadi pada saat ditemukannya bahan piezoelektrik timbal zirconium titanat (PZT) dan barium

titanat (BT) pada tahun 1950 [1-3] dan keluarga bahan ini memperlihatkan tingginya harga konstanta dielektrik dan sifat piezoelektriknya. Khususnya untuk bahan PZT memiliki sifat piezoelektrisitas tinggi dan banyak diaplikasikan [4-7], namun kandungan oksida timbal merupakan bahan yang sangat beracun dan sifat beracunnya semakin meningkat dikarenakan penguapan ke lingkungan (pencemaran) pada suhu tinggi, terutama pada proses kalsinasi dan *sintering* [8].

Menurut perkembangan akhir-akhir ini, Uni Eropa (EU) berencana membatasi penggunaan bahan-bahan berbahaya seperti bahan timbal dan logam berat lainnya [9]. Tetapi belum ada bahan yang sebanding dengan kinerja PZT, oleh karena itu penggunaannya masih terus berlanjut. Kondisi ini tidak boleh terus dipertahankan, dan badan pembuat aturan ini tentu saja memberikan apresiasi yang tinggi terhadap para peneliti untuk mengembangkan bahan piezoelektrik yang bebas dari timbal.

Para peneliti telah mencoba meneliti bahan piezoelektrik lainnya yang ramah lingkungan untuk dapat menggantikan PZT dengan unjuk kerja yang dapat menyamai ataupun melebihinya. Pada dasarnya bahan piezoelektrik berbasis bebas timbal adalah: bahan yang mempunyai struktur kristal *perovskite* seperti BNT, BaTiO₃(BT), KNbO₃ dan NaTaO₃ serta *non-perovskite* seperti bahan feroelektrik bismuth lapisan terstruktur (BLSF) dan bahan feroelektrik *tungsten-bronze*. Bahan *perovskite* terlihat sesuai untuk aktuator dan aplikasi-aplikasi berdaya tinggi, sedangkan BLSF lebih sesuai untuk *filter* keramik atau sebagai resonator.

Sebagai bahan piezoelektrik yang bebas timbal Bismuth Natrium Titanate (BNT) merupakan kandidat kuat untuk dapat menggantikan bahan beracun PZT, karena memiliki sifat piezoelektrik yang mendekati PZT, akan tetapi memiliki kelemahan pada proses *pemolangan*. Pada *pemolangan* untuk BNT memerlukan tegangan poling yang cukup tinggi sekitar 45 kV/cm, sedangkan untuk PZT masih di bawah nilai tersebut [10]. Pada penelitian ini dicoba untuk mengembangkan bahan BNT menjadi BNT-BT-KNN.

Penelitian tentang sintesis piezoelektrik bahan BNT-BT-KNN dengan metode reaksi padat (*solid-state reaction*) telah dilakukan sebelumnya oleh sekelompok peneliti yang berasal dari pada tahun 2010 dan dilakukan dengan variasi suhu pada proses sintesis. Pencampuran bahan dasar dalam suasana etanol dan suhu *sintering* 900 °C selama 3 jam. Dari percobaan yang dilakukan untuk mensintesis (0,94-x)BNT-0,06BT-xKNN, pada penambahan KNN $0,15 < x < 0,30$ dan diperoleh sifat kelistrikan yang baik di dapatkan pada $x = 0,20$ dan $x = 0,25$ [11].

Akan tetapi pada percobaan kali ini penambahan KNN pada BNT-BT-KNN dilakukan dengan variasi 3 % mol, 6 % mol dan 8 % mol. Variasi penambahan KNN ini dapat mengubah parameter kristal dari struktur

perovskite yang dapat diindikasikan pada pola difraksi sinar-x yang dihasilkan dari produk sintesis.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis KNN yang memiliki struktur *perovskite* sebagai bahan piezoelektrik dan kemudian dijadikan sebagai bahan *dopant* untuk bahan BNT-BT. Sintesis KNN dan BNT-BT-KNN telah dilakukan dengan menggunakan metode reaksi padat dengan memvariasikan prosentase KNN dengan waktu *sintering* selama 4 jam dan dengan pendinginan biasa. Analisis struktur dan morfologi dari bahan dilakukan dengan menggunakan alat *X-Ray Diffractometer (XRD)* yang dilanjutkan dengan penghitungan parameter kisinya dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Proses sintesis dilakukan pada suhu *sintering* sebesar 1000 °C dengan variasi mol KNN hanya 3 %, 6 %, dan 8 % dengan tekanan pelet 3500 *psi*.

METODE PERCOBAAN

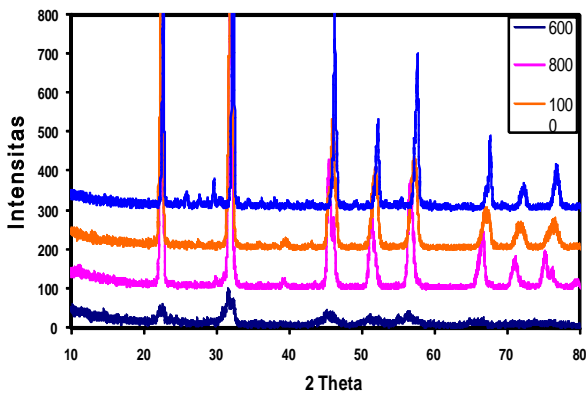
Pada penelitian ini dilakukan proses sintesis BNT-BT-KNN dengan metode kering atau lebih dikenal dengan metode reaksi pada (*solid state reaction*). Prosedur pembuatan BNT-BT-KNN diawali dengan pembuatan bahan *dopant* yaitu KNaNbO₃ (KNN), dimana sebagai bahan dasar K₂CO₃, Na₂CO₃, dan Nb₂O₅. ditimbang secara stoikiometri, kemudian digerus dengan menggunakan mortar selama 4 jam agar menjadi homogen dan butiran bahan dasar menjadi lebih halus. Setelah proses penggerusan, bahan dikompaksi sebanyak 1,1 gram dengan tekanan sebesar 3500 *psi*.

Bahan dasar KNN yang sudah homogen dan memadat ini kemudian dikalsinasi pada suhu 300 °C selama 1 jam dan dilanjutkan dengan *sintering* pada suhu bervariasi (600 °C hingga 1100 °C) selama 4 jam. Pada proses evaluasi dari hasil sintesis telah dilakukan dengan menggunakan metode difraksi sinar-X (*X-Ray Diffraction*) Hasil sintesis KNN yang optimal ini selanjutnya akan dijadikan sebagai bahan *dopant* dari BNT-BT dengan perbandingan mol sebagai berikut (0,94-y)BNT-0,06BT-yKNN. Penambahan KNN atau nilai y dengan prosentase mol sebagai berikut 3 %, 6 % dan 8 %.

Sedangkan sintesis BNT-BT-KNN dilakukan juga dengan metode *solid state reaction* dengan bahan dasar Bi₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, BaCO₃, K₂CO₃ dan Nb₂O₅ yang ditimbang secara stoikiometri. Parameter percobaan dari metode ini adalah penggerusan selama 4 jam, dikompaksi dengan tekanan 3500 *psi*, dikalsinasi dengan suhu 300 °C selama 1 jam dan disinter pada suhu 1000 °C selama 4 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

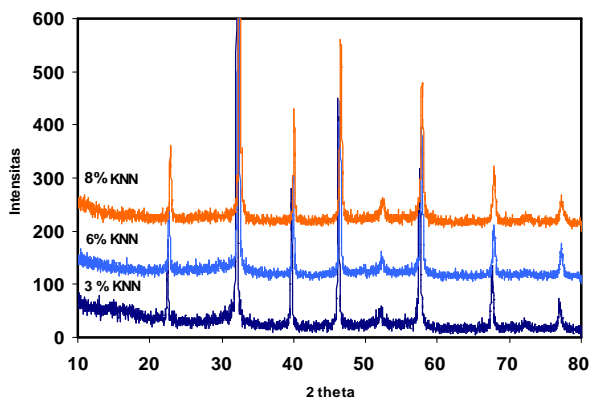
Hasil sintesis KNN dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X dan kemudian dianalisis pola difraksinya, seperti ditampilkan pada Gambar 1.



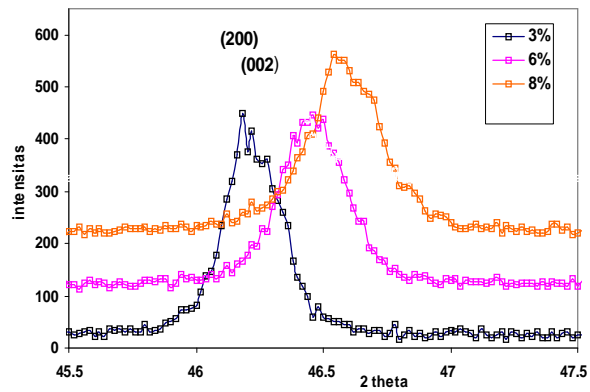
Gambar 1. Pola difraksi hasil sintesis KNN dengan variasi suhu sintering.

Pola difraksi dengan suhu sintering 600 °C memiliki intensitas puncak-puncak relatif rendah, tetapi telah memiliki puncak-puncak dominan sebagaimana yang dilakukan peneliti sebelumnya [12]. Pada suhu 800 °C, 1000 °C dan 1100 °C pola difraksi memiliki intensitas difraksi relatif tinggi, sedangkan pada suhu 1100 °C terdapat berapa puncak asing pada sudut 26,14°, 27,9° dan 29,74°. Keberadaan puncak asing dari bahan yang dipanaskan pada suhu 800 °C dan 1000 °C relatif sangat kecil, akan tetapi bentuk puncak-puncak dari pola difraksi pada suhu 800 °C relatif melebar dan nampak seakan terjadi *overlapping*, sedangkan untuk pemanasan pada suhu 1000 °C bahan memiliki pola difraksi yang secara jelas merupakan struktur *perovskite* dari KNN dengan puncak-puncak relatif tajam.

Setelah bahan KNN diperoleh, maka selanjutnya dilakukan proses sintesis BNT-BT-KNN dengan metode *solid state reaction* yang dilakukan dengan memvariasikan persentase mol sesuai dengan rumus kimianya sebagai berikut : (0,94-y)BNT-0,06BT-yKNN sedangkan tekanan yang digunakan untuk pengepressan pelet sama yaitu sebesar 3500 *psi* dan disinter pada suhu 1000 °C selama 4 jam. Pada saat penggerusan selama 3 jam, bahan BNT-BT-KNN menjadi memadat atau



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X dari produk sintesis (0,94-y)BNT-0,06BT-yKNN, dengan variasi KNN y = 3 %mol, 6 %mol, dan 8 %mol.



Gambar 3. Pergeseran puncak akibat penambahan KNN pada bahan BNT-BT.

mengeras. Hasil karakterisasi *XRD* BNT-BT-KNN diperlihatkan pada Gambar 2.

Puncak-puncak dominan dari pola difraksi BNT dan juga untuk penambahan BT dan KNN tampak tidak berubah, walaupun ada berapa puncak-puncak kecil yang muncul akan tetapi tidak signifikan, seperti terlihat pada pola difraksi dengan penambahan 10% KNN. Pola difraksi sinar-X dari BNT sesuai dengan analisis sistem kristal yang dikemukakan peneliti sebelumnya diperkirakan sebagai struktur bertipe *perovskite* dalam sistem kristal rombohedral [13-14]. Pergeseran puncak-puncak dan perubahan bentuk dari intensitas difraksi dengan penambahan KNN dapat diindikasikan pada Gambar 3.

Semua puncak dalam pola difraksi sinar-X bersesuaian dengan 95 %BNT-7 %BT dengan dominan struktur tetragonal sebagaimana telah dilakukan peneliti sebelumnya [15-16]. Pola *XRD* dengan komposisi di atas (untuk lebih detail) menunjukkan puncak ekstra yang mengindikasikan kehadiran fasa ekstra yang seakan-akan tidak teridentifikasi (Gambar 3). Hal ini lebih spesifik pada puncak sekitar 45,5° sampai dengan 47° dimiliki oleh bidang-bidang seakan-akan *tersplit* menjadi bidang (200) dan (002) bersesuaian dengan pola difraksi dari penambahan KNN 3 % (tetragonal), akan tetapi untuk penambahan 6 %KNN dan 8 %KNN memunculkan penggabungan puncak (*overlapping*).

Dari Gambar 3 pola difraksi membuktikan bahwa adanya pengaruh substitusi KNN ke dalam BNT-BT dengan pola bidang puncak yang tergeser. Sehingga dimungkinkan penambahan 3 %KNN, 6 %KNN dan 8 %KNN, memunculkan perubahan struktur kristal dari fasa tetragonal ke fasa rombohedral, sehingga puncak-puncak bergeser ke arah kanan yang identik dengan perubahan parameter kristalnya. Perubahan struktur dominan ini mengindikasikan adanya *Morphotropic Phase Boundary (MPB)* dari fasa rombohedral ke tetragonal, sebagaimana dilakukan studi yang sama oleh peneliti sebelumnya [17]

Pola difraksi BNT-BT-KNN yang terbentuk mengidentifikasi struktur kristalnya tetragonal dan rombohedral untuk penambahan 3 %KNN, 6 %KNN

Tabel 1. Parameter kristal hasil perhitungan.

No	Penambahan KNN	Tetragonal		Rombohedral	
		a [Å]	c [Å]	a[Å]	α [derajat]
1	3 %	3,937	2,752	3,924	89,63
2	6 %	3,920	2,734	3,907	89,600
3	8 %	3,889	2,768	3,895	90,170

dan 8 % KNN yakni terjadi adanya pergeseran sudut beberapa derajat dan parameter kisi, maka secara manual dapat dihitung parameter untuk struktur kristal tetragonal sesuai Persamaan (1):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots (1)$$

Sedangkan untuk menghitung parameter untuk struktur kristal rombohedral digunakan Persamaan (2):

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

Dengan jarak antar bidang d didapat dari eksperimen, h, k dan l (*indeks miller*) dicocokkan dengan literatur [18] sedangkan a dan α merupakan parameter untuk rombohedral dan a dan c untuk tetragonal, dapat dilihat dengan jelas pada Tabel 1.

Karakterisasi dengan Scanning Electron Microscope

BNT-BT-KNN yang disintesis dengan suhu *sintering* 1000 °C selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Dengan menggunakan SEM dapat melihat bentuk morfologi BNT-BT-KNN dan komposisi zat-zat yang terkandung di dalam bahan. Dari gambar SEM dengan kenaikan penambahan KNN terlihat bahwa bahan memiliki ukuran butir yang semakin kecil dan lebih merata (Gambar 4). Kemungkinan terjadinya kondisi ini adalah dengan adanya penambahan persentase *dopant* KNN yang semakin besar mengakibatkan jumlah KNN yang tidak larut dalam BNT-BT juga semakin besar dan tersegregasi di batas butir sehingga menghalangi pertumbuhan butir BNT-BT-KNN akibatnya ukuran butir BNT-BT-KNN lebih kecil. Oleh karena jumlah KNN yang tersegregasi relatif kecil maka tidak terlihat secara signifikan pada pola difraksi sinar-X.

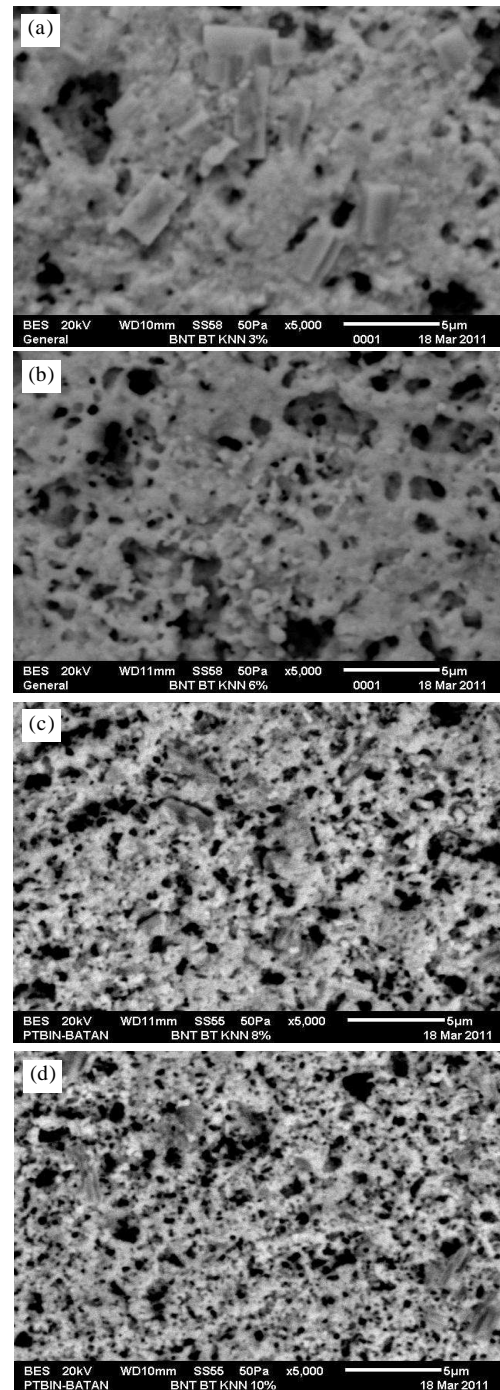
KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dengan mensintesis bahan piezoelektrik ramah lingkungan dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Telah berhasil dilakukan optimalisasi sintesis dengan metode *solid state reaction* bahan piezoelektrik ramah lingkungan $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ dari bahan dasar Bi_2O_3 , Na_2CO_3 dan Nb_2O_5 yang dicampur secara

stoikiometri dengan parameter percobaan sebagai berikut : penggerusan selama 4 jam, kompaksi 3500 psi, kalsinasi pada suhu 300 °C selama 1jam dan *sintering* 1000 °C selama 4 jam.

2. Sintesis (0,94-y)BNT-0,06BT-yKNN dengan variasi KNN (y=3 % mol, 6 % mol dan 8 % mol) telah berhasil dilakukan dengan metode reaksi padat pada suhu *sintering* 1000 °C selama 4 jam dan tekanan sebesar 3500 psi.



Gambar 4. Scanning Electron Microscope untuk (a). BNT-BT-KNN 3 % (b). BNT-BT-KNN 6 % (c). BNT-BT-KNN 8 % (d). BNT-BT-KNN 10% suhu 1000 °C.

3. Penambahan KNN 3 % mol pada BNT-BT menunjukkan adanya puncak *split* yang tegas pada daerah sudut difraksi 2 theta sebesar 45° hingga 48°, hal ini masih mengindikasikan struktur teragonal, sedangkan penambahan 6 % dan 8 % menampilkan hampir satu puncak yang mengindikasikan struktur rombohedral yang dominan. Berarti penambahan variasi KNN dapat merubah struktur kristal dari tetragonal ke rombohedral.
4. Dari gambar SEM dengan kenaikan penambahan KNN terlihat bahwa bahan semakin berongga dengan ukuran yang semakin kecil dan lebih merata.

DAFTAR ACUAN

- [1]. CURIE J., CURIE P., *Bulletin de la Societe Mineralogique de France* **3**(90) (1880)
- [2]. JAFFE B, JAFFE H., COOK W.R., *Piezoelectric Ceramics*, 1st Ed. Academic Press, London, (1971)
- [3]. HAERTLING G.H., In: BUCHANAN R.C. (ed) *Piezoelectric and Electro-Optic Ceramics in Ceramic Materials for Electronics*, 2nd Ed. Marcel Dekker, New York
- [4]. UCHINO K., *Mater. Res. Bull.*, **18**(42) (1993)
- [5]. NEWNHAM R.E., *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 5049-5062
- [6]. SAHOO B., JALEEL V.A., PANDA P.K., *Mater Sci. Eng. B*, **126** (80) (2006)
- [7]. SAHOO B., PANDA P.K., *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 4270
- [8]. YUGONG W, ZHANG H, ZHANG Y, JINYI M, DAOHUA X., *J. Mater. Sci.*, **38** (2003) 987
- [9]. TAKENAKA T., NAGATA H., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (2005) 2693
- [10]. SHONA RAE MCLAUGHLIN, 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, *A Thesis of Doctor of Philosophy*, Queen's University Kingston, Ontario, Canada, (2008)
- [11]. S. T. ZHANG, FENG YAN, BIN YANG, and WENWU CAO, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010)
- [12]. HENRY EKENE MGBEMEREA, RALF-PETER HERBER B, GEROLD A. SCHNEIDER A, *Journal of the European Ceramic Society*, **29** (2009) 3273-3278
- [13]. TOSHIHIKO TANI, *Journal of the Korean Physical Society*, **32** (1998) S1217-S1220
- [14]. WEI ZHAO, JING YA, YING XIN, ZHIFENG LIU, LEI E. and DAN ZHAO, *Recent Patents on Materials Science*, **1** (2008) 241-248
- [15]. MARDIYANTO dan SYAHFANDI, *Jurnal Sains Materi Indonesia, Edisis Khusus Material untuk Sensor*, (2011) 37
- [16]. ENKIR SUKIRMAN dan SYAHFANDI AHDA, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **13** (1) (2011)
- [17]. KONAPALA SAMBASIVA RAO, *Natural Science*, **2** (4) (2010) 357-367
- [18]. XIUJIE YI et al., *Flux Growth and Characterization of Lead-Free Piezoelectric Single Crystal $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$* , State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University China, (2005)