

ANALISIS STRUKTUR DAN KOMPOSISI FASA SERTA DISTRIBUSI UKURAN PARTIKEL SERBUK ZnTiO₃ HASIL PREPARASI DENGAN METODE PENCAMPURAN LARUTAN

¹Nur A. Imamah, ²Frida U Ermawati

^{1,2}Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya
Email: nurimamah@mhs.unesa.ac.id naizizah821@gmail.com; frida.ermawati@unesa.ac.id

Abstrak

Penelitian ini melaporkan hasil sintesis serbuk zinc titanate (ZnTiO₃) yang dipersiapkan dengan metode pencampuran larutan. Tujuannya yaitu untuk mengetahui dan mempelajari struktur, komposisi fasa serta distribusi ukuran partikel dari masing-masing fasa yang terbentuk pada sistem tersebut. Preparasi dilakukan dengan menggunakan bahan awal yang berupa serbuk logam Zn, dan Ti (*Merck*) serta HCl sebagai pelarut. Karakterisasi struktur dilakukan dengan uji *x-ray diffraction* (XRD) dengan alat XRD Bragg-Brentano Philips X'pert Diffractometer dengan radiasi CuK_α. Analisis kualitatif terhadap data XRD dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak *Match!*, sedangkan analisis kuantitatif dengan metode *Rietveld* yang diimplementasikan pada perangkat lunak *Rietica*. Distribusi ukuran partikel didapatkan dari uji PSA dengan alat Zetaizer Nano Series Software Version 7.01, Malvern Instrument. Hasil penelitian menunjukkan bahwa: (1) struktur dari sampel ZnTiO₃ dibangun oleh fasa utama TiO₂ *rutile* (PDF No. 21-1276) dengan persentase molar sebesar (90,74 ± 5,44) % dan ZnTiO₃ (PDF No. 04-0836) sebesar (9,26 ± 1,22) % sebagai fasa sekunder; (2) nilai densitas pada serbuk ZnTiO₃ sebesar 5,04 gr.cm⁻³ (3) nilai ukuran volume sel satuan dari sampel uji tersebut sebesar 311,09 ± 0,07 nm³, (4) rentang distribusi ukuran partikel dari sampel ZnTiO₃ sebesar 190,1-615,1 (nm) dan (5) ukuran partikel rata-rata sebesar 441,7 (nm) dengan deviasi 1 %.

Kata kunci: ZnTiO₂, difraksi sinar-X, komposisi fasa, metode *Rietveld*, distribusi ukuran partikel.

Abstract

The paper reports the synthesis of zinc titanate (ZnTiO₃) powder by liquid mixing method. The aim was to study the phase of composition and particle size distribution in the system. Preparation was carried out by using Zn and Ti metal powders (*Merck*) as the starting materials and HCl as a solvent. Structure characterization was carried out by *x-ray diffraction* (XRD) using an XRD Bragg-Brentano Philips X'pert Diffractometer with CuK_α radiation. Qualitative analysis on the XRD data was completed using *Match!* software, while the quantitative analysis was performed by the *Rietveld* method implemented in *Rietica* software. Particle size distribution obtained from PSA test with Zetaizer Nano Series Software Version 7.01, Malvern Instrument. The results showed that: (1) the structure of the system was composed by the main phase of TiO₂ *rutile* (PDF No. 21-1276) with molar percentage of (90,74 ± 5,44) % and ZnTiO₃ (PDF No. 04-0836) as the secondary phase (9,26 ± 1,22) %; (2) the density of the main phase ZnTiO₃ powder is 5,04 gr.cm⁻³, (3) the size unit cell volume is 311,09 ± 0,07 nm³, (4) the range of particle size distribution of ZnTiO₃ sample 190.1-615.1 (nm) and (5) average particle size of 441.7 (nm) with a deviation of 1%.

Keywords: ZnTiO₃, X-ray diffraction, phase composition, *Rietveld* method, particle size distribution.

PENDAHULUAN

Zinc Titanium Oxide (ZnTiO₃) merupakan salah satu bahan keramik dielektrik yang memiliki nama mineral *Ecandrewsite* (PDF No. 04-0836). Keramik berbasis ZnTiO₃ ini dapat diaplikasikan pada bahan magnet seperti *fractional horse power motors*, aplikasi komponen elektronika seperti kapasitor keramik, dan aplikasi komponen alat optik seperti *high-pressure sodium vapor lamp* (Ermawati. 2017). Terdapat tiga sifat utama bahan keramik dielektrik berbasis *Zinc titanate* dapat digunakan untuk aplikasi pada daerah gelombang mikro yaitu: 1) nilai faktor kualitas (Q_r) yang tinggi, 2) nilai permitivitas (ε_r) relatif tinggi, dan 3) koefisien suhu pada frekuensi resonansi mendekati nol (τ_f) (Chaouchi et al. 2007). ZnTiO₃ memiliki ketiga sifat tersebut yaitu konstanta dielektrik tinggi (ε_r = 19) (Chaouchi et al. 2007), faktor

kualitas tinggi Q = 3000 pada frekuensi 10 GHz (Vaezi et al. 2007), dan koefisien temperatur pada Frekuensi Resonansi (τ_f) = + 120 ppm/°C, selain itu sistem keramik berbasis ZnTiO₃ memiliki suhu sinter yang tetap sekitar 1100°C (Chaouchi et al. 2007). ZnTiO₃ termasuk struktur ilmenit yang merupakan turunan dari struktur *corundum*, dimana ion-ion Zn²⁺ dan Ti⁴⁺ menempati 2/3 *octahedral voids* dan meninggalkan 1/3 *octahedral voids* kosong, serta mempunyai gaya tolak *coulomb* antara ion Zn²⁺ dan Ti⁴⁺, sehingga menyebabkan masing-masing ion tersebut bergerak sedikit ke arah *octahedral voids* yang tidak berpenghuni. Ion oksigen juga bergeser sedikit dari posisi heksagonal tertutup yang ideal (Chai et al. 2008).

Berbagai metode sintesis telah dilaporkan dalam dekade terakhir, seperti metode reaksi solid-state, proses sol-gel, sintesis garam cair dan rute semi kimia yang dikombinasikan dengan penggilingan butiran plastik

halus yang kuat (Wang et al. 2009). Namun demikian, hexagonal murni ilmenit tipe ZnTiO₃ tidak mudah disintesis, karena ZnTiO₃ terurai menjadi spinel kubik (Wang et al. 2009). Beberapa peneliti menyatakan pendapat mengenai metode sintesis berbahan keramik ZnTiO₃. Pada metode sol-gel keramik ZnTiO₃ mulai terbentuk pada kalsinasi suhu 700 °C selama 2 jam (Zhao et al. 2005). Yin-lai Chai *et al.*, (2007) dan Yee-Shin-Changa *et al.*, (2004) mengatakan bahwa metode tersebut telah dianggap sebagai metode yang menguntungkan dalam sintesis serbuk nano. Proses sintesis dengan metode tersebut, dimulai dari prekursor dan bentuk molekul jaringan oksida melalui reaksi polimerisasi anorganik yang mampu menghasilkan serbuk dengan kemurnian tinggi, ultrahomogen, serta suhu sinter yang rendah. Akan tetapi proses ini memiliki kekurangan yaitu proses umumnya rumit dan reagen yang digunakan relatif mahal. Yee-Shin-Changa *et al* (2004) menggunakan metode solid state dimana fasa ZnTiO₃ mulai terbentuk pada suhu kalsinasi 700 °C selama 24 jam. Kelebihan proses yang lebih mudah dan reagen yang digunakan relatif murah dan mudah didapat. Tetapi metode solid state tersebut memiliki kekurangan yaitu proses sintesis membutuhkan waktu yang relatif lama. Dari kedua metode yang telah disebutkan, pada suhu kalsinasi 900 °C, fasa ZnTiO₃ terdekomposisi menjadi α -Zn₂TiO₄ dan TiO₂ (rutil) (Chang et al. 2004) (Kong et al. 2009) (Chai et al. 2008). Metode pencampuran larutan (*liquid mixing method*) merupakan metode yang diperkenalkan sebagai salah satu metode sintesis alternatif yang digunakan dalam sintesis serbuk prekursor (Pratapa et al. 2014) (Ermawati et al. 2015). Metode pencampuran larutan ini merupakan metode *build up* dimana bahan awal yang berupa serbuk logam diubah menjadi fasa cair (larutan) dalam bentuk ion-ion. Ion-ion tersebut kemudian akan berikatan dengan ion-ion lainnya, sehingga akan terbentuk suatu fasa yang diinginkan (Ermawati et al. 2016). Metode ini sangat menguntungkan dan jauh lebih sederhana, karena tahap-tahapnya sederhana dan biaya operasional yang dibutuhkan relatif murah. Namun metode ini memiliki kekurangan yaitu fasa yang terbentuk tidak fasa tunggal.

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis ZnTiO₃ dengan metode tersebut di atas dan sesuai dengan sarana atau fasilitas yang ada di Laboratorium Material, Jurusan Fisika, Universitas Negeri Surabaya namun tetap dapat menghasilkan fasa yang diinginkan. Selanjutnya dikarakterisasi struktur komposisi fasa dan distribusi ukuran partikel.

METODE

Serbuk logam Zn, dan Ti (*Merck*) sebagai bahan dasar serta HCl sebagai pelarut dalam penelitian ini. Sintesis

dilakukan dengan melarutkan masing-masing serbuk logam tersebut secara terpisah ke dalam *hydrochloric acid* (HCl) sesuai dengan perhitungan stoikiometri. Aduk menggunakan *hotplate stirrer* hingga homogen dan diperoleh larutan ZnCl₂, dan TiCl₄. Selanjutnya, larutan ZnCl₂ dan TiCl₄ dicampur dan diaduk hingga homogen lalu dikeringkan untuk mendapatkan serbuk ZnTiO₃ amorf. Kemudian, serbuk dikalsinasi pada suhu 800 °C dan ditahan selama 1 jam. Serbuk hasil kalsinasi dihaluskan kembali. Selanjutnya, serbuk dikarakterisasi XRD dan PSA kemudian dianalisis data komposisi fasanya.

Analisis kualitatif dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak *Match!*, yang bertujuan untuk mengidentifikasi fasa-fasa kristalin yang ada di dalam sampel uji. Berdasarkan hasil pola difraksi sinar-X dapat dilihat puncak-puncak difraksi dari fasa yang terbentuk. Proses identifikasi fasa tersebut didasarkan pada pencocokan data posisi puncak yang terukur dengan basis data (*database*) pada perangkat lunak *Match!* yang disebut *Powder Diffraction File* (PDF).

Analisis kuantitatif dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui komposisi fasa pada sebuah sampel uji yang diuji dengan difraksi sinar-X. Analisis kuantitatif dilakukan dengan metode *Rietveld* (Rietveld, 1969) yang diimplementasikan pada perangkat lunak *Rietica* (Hunter, 1998a). Analisis Rietveld merupakan metode pencocokan tak-linier kurva pola difraksi terhitung (model) dengan pola difraksi terukur yang didasarkan pada data struktur kristal dengan menggunakan metode kuadrat terkecil (*least-square*) (Hunter, 1998b). Pencocokan tersebut dilakukan dengan mengubah parameter-parameter dalam model pola difraksi terhitung yang dinyatakan dalam persamaan intensitas difraksi (Hunter, 1998b).

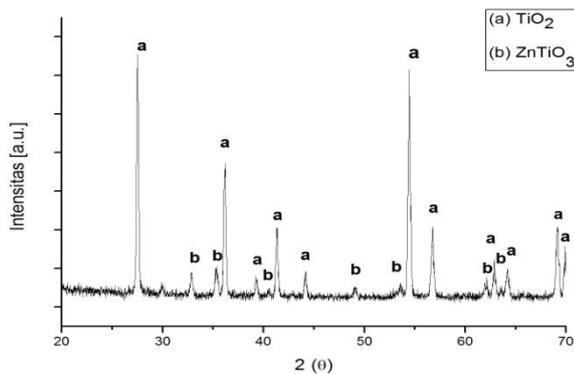
Uji PSA dilakukan untuk mengetahui distribusi ukuran partikel yang ada di dalam sampel uji. Dengan demikian tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui struktur dan mempelajari pengaruh komposisi fasa pada serbuk ZnTiO₃ serta mengetahui distribusi ukuran partikel dari sampel ZnTiO₃.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Kualitatif dengan Perangkat Lunak *Match!*

Pola XRD dari serbuk ZnTiO₃ yang telah dikalsinasi pada suhu 800 °C ditunjukkan pada Gambar 1. Puncak-puncak difraksi milik TiO₂ (PDF No. 21-1276) disimbolkan dengan huruf (a) sedangkan huruf (b) merupakan simbol milik fasa ZnTiO₃ (PDF No. 04-0836). Proses identifikasi fasa tersebut didasarkan pada pencocokan antara data posisi puncak terukur dengan puncak basis data yang disebut *Powder Diffraction*

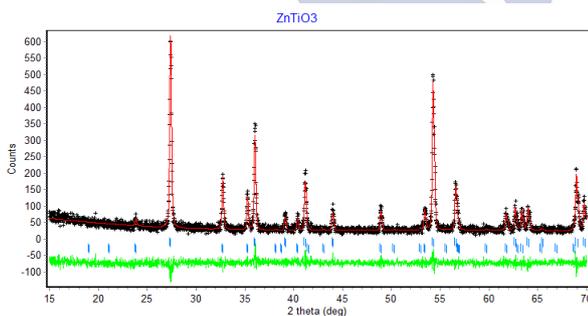
File(PDF) untuk fasa yang sesuai pada perangkat lunak Match!



Gambar 1. Pola XRD CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) untuk serbuk ZnTiO₃ suhu kalsinasi 800 °C selama 1 jam.

Analisis Kuantitatif dengan Metode Rietveld dan Perangkat Lunak Rietica

Data hasil analisis kualitatif pada Gambar 1 selanjutnya dianalisis secara kuantitatif dengan metode Rietveld yang yang terdapat pada perangkat lunak Rietica agar diperoleh data-data: volume sel satuan, fraksi berat, fraksi molar dan densitas. Hasil refinement tersebut di tunjukkan pada Gambar 2, dimana puncak berwarna hitam = pola difraksi terukur (eksperimen), puncak berwarna merah = pola difraksi terhitung (model), warna biru = puncak-puncak posisi Bragg milik fasa yang teridentifikasi dan kurva warna hijau = selisih intensitas antara pola terukur dan terhitung.



Gambar 2. Pola hasil akhir refinement yang diperoleh dari perangkat lunak Rietica untuk pola XRD pada Gambar 1. (FoM : GoF = 1.254, Rwp = 16.370, Rp = 12.420, dan Rexp = 14.620).

Hasil penghalusan dengan perangkat lunak tersebut dapat dinyatakan *acceptable* jika nilai GoF (*goodness-of-fit*) kurang dari 4% dan nilai-nilai kesesuaian parameter R_p, R_{wp} dan R_{exp} kurang dari 20% (Rietveld, 1969). Hasil *output* penghalusan metode Rietveld pada sampel ZnTiO₃ ditunjukkan pada Tabel 1.

Berdasarkan data pada keterangan Gambar 2, dapat diketahui bahwa kesesuaian antara pola difraksi terhitung dan terukur untuk sampel uji tersebut memiliki nilai GoF sebesar 1,25 % serta nilai-nilai parameter R_p, R_{exp} dan

R_{wp} < 20%. Dengan demikian hasil luaran dari penghalusan ini dapat dinyatakan *acceptable*.

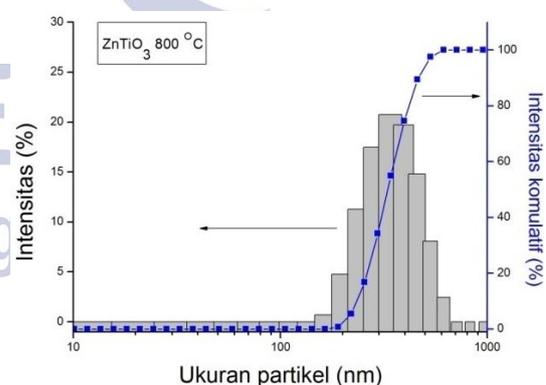
Tabel 1. Hasil *output* penghalusan metode Rietveld dengan menggunakan perangkat lunak Rietica pada sampel ZnTiO₃ 800 °C 1 jam.

Parameter	Fasa Yang Teridentifikasi Pada Sampel	
	TiO ₂	ZnTiO ₃
Volume sel satuan (nm ³)	62.475 ± 0.01	311.089 ± 0.067
Fraksi Berat (%)	82.03 ± 4.99	17.97 ± 2.37
Fraksi Molar (%)	90.740 ± 5.440	9.260 ± 1.220
Densitas (g.cm ⁻³)	3.896	5.041

Pada Tabel 1 juga ditunjukkan bahwafasa utama yang membangun sampel ZnTiO₃ yaitu fasa TiO₂ *rutile* (PDF No. 21-1276) dengan persentase fraksi molar sebesar (90,74 ± 5,44) % dan fraksi beratnya sebesar (82.03 ± 4.99) %. Sedangkan ZnTiO₃ (PDF No. 04-0836) sebagai fasa sekunder memiliki persentase fraksi molar sebesar (9,26 ± 1,22) % dengan fraksi berat sebesar (17.97 ± 2.37) %. Densitas fasa ZnTiO₃ dari sampel uji tersebut sebesar 5.041 gr.cm⁻³. Selain itu, data ukuran volume sel satuan sebesar (311.089 ± 0.067) nm³.

Hasil Uji PSA dan Distribusi Ukuran Partikel

Karakterisasi PSA bertujuan untuk mengetahui distribusi ukuran partikel rata-rata pada sampel uji. Hasil dari uji PSA yaitu berupa kurva dengan puncak tunggal seperti yang terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Distribusi ukuran partikel serbuk ZnTiO₃ kalsinasi 800 °C selama 1 jam.

Seperti terlihat pada Gambar 3, kurva dengan puncak tunggal menunjukkan bahwa ukuran partikel dari sampel uji terdistribusi secara normal. Oleh karena kurva tersebut terdistribusi secara normal, maka distribusi ukuran partikel adalah homogen. kurva tersebut mempunyai rentang ukuran partikel sebesar 190,1 –

615,1 nm, dengan ukuran rata-rata partikel sebesar 441,7 (nm) dengan deviasi 1 %.

PENUTUP

Simpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan ini dapat disimpulkan bahwa serbuk ZnTiO₃ terbentuk dari fasa utama TiO₂ *rutile* (PDF No. 21-1276) dengan persentase molar sebesar (90,74 ± 5,44) % dan ZnTiO₃ (PDF No. 04-0836) sebesar (9,26 ± 1,22) % sebagai fasa sekunder. Nilai densitas pada serbuk ZnTiO₃ sebesar 5.041 gr.cm⁻³, nilai ukuran volume sel satuan dari sampel uji tersebut sebesar (311.089 ± 0.067) nm³ serta nilai rentang distribusi ukuran partikel sebesar 190,1 – 615,1 nm, dengan ukuran rata-rata partikel sebesar 441,7 (nm) dengan deviasi 1 %.

Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dengan variasi suhu kalsinasi untuk mengetahui evolusi struktur fasa yang terbentuk, komposisi fasa serta perubahan distribusi ukuran partikelnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Chai, Yin-Lai, Yee-Shin Chang, Guo-Ju Chen, and Yu-Jen Hsiao. 2008. 'The Effects of Heat-Treatment on the Structure Evolution and Crystallinity of ZnTiO₃ Nano-Crystals Prepared by Pechini Process'. *Materials Research Bulletin* 43 (5): 1066–73. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.06.002>
- Chang, Yee-Shin, Yen-Hwei Chang, In-Gann Chen, Guo-Ju Chen, Yin-Lai Chai, Te-Hua Fang, and Sean Wu. 2004. 'Synthesis, Formation and Characterization of ZnTiO₃ Ceramics'. *Ceramics International* 30 (8): 2183–89. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.01.002>
- Chaouchi, A., S. Marinel, M. Aliouat, and S. d'Astorg. 2007. 'Low Temperature Sintering of ZnTiO₃/TiO₂ Based Dielectric with Controlled Temperature Coefficient'. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (7): 2561–66. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.015>
- Ermawati, Frida U., Suminar Pratapa, S. Suasmoro, Thomas Hübert, and Ulrich Banach. 2016. 'Preparation and Structural Study of Mg_{1-x}Zn_xTiO₃ Ceramics and Their Dielectric Properties from 1 Hz to 7.7 GHz'. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (7): 6637–45. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4610-6>
- Ermawati, Frida Ulfah. 2017. *Fisika Bahan Keramik*. Surabaya: Unipress UNESA.
- Ermawati, Frida Ulfah, Suasmoro Suasmoro, and Suminar Pratapa. 2015. 'A Simple Dissolved Metals Mixing Route to Prepare Nanostructured Mg_{0.8}Zn_{0.2}TiO₃ Solid Solution'. *Advanced Materials Research* 1112 (July): 47–52. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.47>
- Hunter, B. (1998a). "Rietica - A Visual Rietveld Program" Newsletter of International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction 21.
- Hunter, B. A., Howard, C.J. (1998b). LPHM: A computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. A. Lucas Heights Research Laboratories. Menai, NSW, Australia.
- Kong, Ji-Zhou, Ai-Dong Li, Hai-Fa Zhai, Hui Li, Qing-Yu Yan, Jan Ma, and Di Wu. 2009. 'Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of ZnTiO₃ Powders'. *Journal of Hazardous Materials* 171 (1–3): 918–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.092>
- Rietveld, H. M. 1969. 'A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures'. *Journal of Applied Crystallography*, 65–71.
- Rietveld, H. M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *Journal of Applied Crystallography* 2(2): 65-71.
- Vaezi, M.R., A. Esmailzadeh Kandjani, L Nikzad, N.A. Arefian, S Alibeigi, M. Farzalipour Tabriz, S.H. Mir Shah Ghassemi, and J Samei. 2007. 'Synthesis of Zn₂TiO₄ and ZnTiO₃ Nanocomposites by the CBD Method'. *Materials Science-Poland* 25 (4): 1109–17.
- Wang, Liqiu, Hongmin Kang, Dongfeng Xue, and Changhou Liu. 2009. 'Low-Temperature Synthesis of ZnTiO₃ Nanopowders'. *Journal of Crystal Growth* 311 (3): 611–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.09.071>
- Zhao, Lili, Fangqin Liu, Xuewen Wang, Zhiyong Zhang, and Junfeng Yan. 2005. 'Preparation and Characterizations of ZnTiO₃ Powders by Sol-Gel Process'. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33 (1): 103–6. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-6708-9>