

Sintesis dan Karakterisasi Barium Heksaferit dengan Variasi Pengurangan Massa Fe₂O₃

Ryan Rizaldy^{1,†}, Sitti Ahmiatri Saptari¹, Wisnu Ari Adi²

¹ Prodi Fisika, Fakultas Sains dan teknologi, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta, Jl. Ir. H. Juanda No. 95, Ciputat 15412.

² Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM-BATAN), Kawasan Puspittek Serpong, Tangerang, 15314.

† ryan.rizaldy17@mhs.uinjkt.ac.id

Abstrak. Barium Heksaferit berhasil disintesis dengan menggunakan metode *solid state reaction*, dalam upaya untuk menghasilkan fase yang tunggal, kami melakukan pengurangan massa dari Fe₂O₃. Dimana kami mengurangi dengan komposisi tertentu, kami menggunakan faktor pengurangan x dengan variasi x = 1, 2, 3, dan 4. Hasil dari sintesis di karakterisasi menggunakan XRD untuk melihat fase-fase apa saja yang terbentuk. Hasil data XRD kami analisis menggunakan metode penghalusan Rietveld, dan mendapatkan hasil dimana berkurangnya komposisi pengotor (dalam hal ini Fe₂O₃) pada hasil sintesis seiring dengan pengurangan massa bahan baku Fe₂O₃.

Kata Kunci: fase, pengotor, Rietveld, *solid state reaction*, XRD.

Abstract. Barium Hexaferrite was successfully synthesized using the solid state reaction method, in an effort to produce a single phase, we carried out a mass reduction of Fe₂O₃. Where we reduce with certain compositions, we use the x reduction factor with variations x = 1, 2, 3, and 4. The results of the synthesis are characterized using XRD to see what phases are formed. We analyzed the XRD data using the Rietveld refinement method, and obtained results in which the reduction of the impurity composition (in this case Fe₂O₃) in the synthesis results along with the reduced mass of Fe₂O₃ raw material.

Keywords: phase, impurity, Rietveld, *solid state reaction*, XRD.

PENDAHULUAN

Barium heksaferit merupakan keluarga dari heksagonal ferit tipe-M, dengan rumus kimia umum MFe₁₂O₁₉ (M=Ba, Sr, atau Pb) dengan struktur heksagonal. Struktur heksagonal memiliki nilai a dan b yang sama sedangkan c yang berbeda. Nilai sudut alpha dan beta 90° sedangkan nilai gamma 120°. Setiap satu kristal barium heksaferit terdapat dua molekul barium heksaferit. Jadi setiap satu kristal barium heksaferit terdapat 2 atom Ba, 24 atom Fe, dan 38 atom O [1]. Dalam upaya untuk membuat Barium Heksaferit, terdapat Beberapa metode yang dikembangkan untuk membuat barium heksaferit, seperti *solid state reaction* [2], *sol-gel* [3,4], metode *glass-ceramic* [5], metode *glass crystallization* [6], metode *liquid mix* [7], metode keramik [8], *aerosol rute* [9] dan teknik *hydrothermal* [10,11].

Metode ini adalah metode yang paling konvensional dalam *material processing*. Metode ini dipakai karena biayanya relatif lebih murah dan lebih mudah untuk dikontrol. Tahapan sintesis dengan metode ini adalah pencampuran dengan *milling*, kalsinasi pada suhu sekitar 1200°C, kompaksi dan sintering pada suhu diatas 1000°C [2].

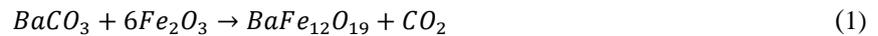
Kendala memakai metode *solid state reaction* adalah selalu muncul fase pengotor atau bisa dikatakan hasil perhitungan stoikiometri tidak selalu sesuai dengan hasil yang ada di Lab, terdapat banyak variable yang memengaruhi hal ini, mulai dari bahan baku yang banyak pengotornya hingga tidak sterilnya alat-alat yang digunakan. Untuk mengatasi permasalahan ini salah satunya dengan mengurangi fase yang sering muncul dihasil eksperimen ditimbangan awal. Untuk memvalidasi hasil yang kami dapatkan, kami menggunakan XRD dengan penghalusan metode Rietveld.

METODE PENELITIAN

Pada Subbab ini kami akan menjelaskan garis besar metode penelitian yang kami terapkan, meliputi proses sintesis dengan metode *solid state reaction* dengan *high energy milling* dilanjutkan dengan karakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fraksi berat Barium Heksaferit yang terbentuk.

Sintesis

Tahap pertama pada penelitian ini adalah penimbangan, serbuk $BaCO_3$ pro-analisis kemurnian 99.95% dan Serbuk Fe_2O_3 teknis kemurnian 98% akan dibuat $BaFe_{12}O_{19}$ sebanyak 5 gram, Sampel ditimbang secara stoikiometri dengan persamaan berikut.



Dengan dilakukan pengurangan kadar massa Fe_2O_3 , variasi pengurangan kadar massa Fe_2O_3 dirumuskan seperti berikut

$$gram(Fe_2O_3) = Mr(6Fe_2O_3) \times [mol(BaFe_{12}O_{19})]^{-1} \times \left(1 - \frac{x}{12}\right) \quad (2)$$

Dimana $x = 0, 0.1, 0.2,$ dan 0.3 (seterusnya akan di beri kode Fe-12, Fe-11.9, Fe-11.8, dan Fe-11.7).

TABEL 1. Komposisi pembuatan Barium Heksaferit beserta variasinya.

12 - x	Reaksi (gram)		Hasil (gram)	
	$BaCO_3$	Fe_2O_3	$BaFe_{12}O_{19}$	CO_2
12.0000	0.8877	4.3102	5.0000	0.1979
11.9000	0.8877	4.2743	5.0000	0.1621
11.8000	0.8877	4.2384	5.0000	0.1261
11.7000	0.8877	4.2025	5.0000	0.0902

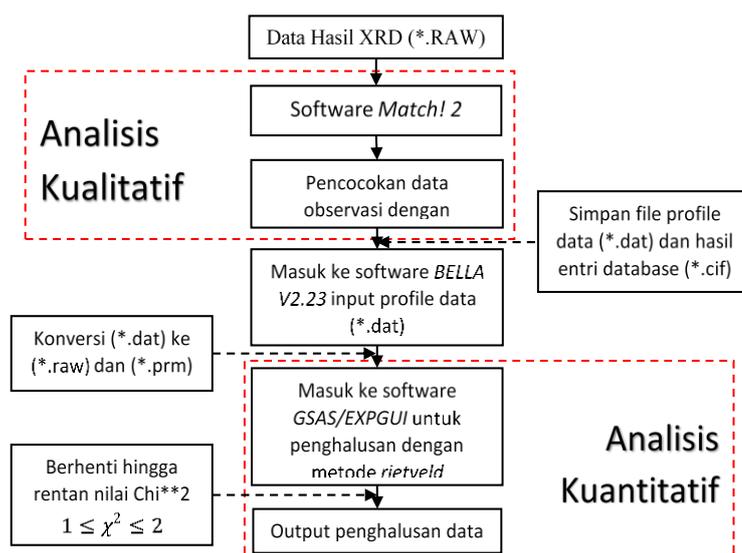
Milling dilakukan dengan menggunakan mesin HEM Toshiba, dimana mampu menampung 4 vial sekaligus memiliki kecepatan 1000 rpm, setiap komposisi dimasukkan kedalam vial ditambah dengan bola penghancur (massa bola penghancur = 14 gram), dengan rasio perbandingan massa sampel dan bola penghancur 1:6, dengan penambahan etanol 1/3 volume vial, bertujuan untuk menghindari fenomena aglomerasi/penggumpalan dan adhesi, serta agar diperoleh distribusi ukuran partikel yang lebih homogen metode ini biasa disebut dengan wet milling [2]. Proses milling berjalan tiap 1 jam sekali dan dilanjutkan dengan istirahat alat selama 30 menit lalu diulangi hingga lima kali, lama proses milling seara keseluruhan adalah 7 jam, tujuan proses milling adalah untuk menghomogenkan campuran dari senyawa Fe_2O_3 dan $BaCO_3$ yang komposisinya sudah divariasikan sebelumnya.

Setelah proses milling selesai, sampel kemudian dikeringkan, karena metode yang digunakan adalah wet milling maka perlu dilakukan pengeringan di dalam oven selama 6.5 jam dengan suhu $100^\circ C$, dengan pengeringan ini maka sampel telah berubah menjadi bubuk

Sampel dimasukkan dalam wadah keramik (*crusible*) dan dimasukkan dalam *furnace*. Pada proses pembakaran, temperatur diatur untuk naik dan tertahan dalam selang waktu tertentu. Saat temperatur mencapai $500^\circ C$ dilakukan penahanan selama 30 menit selanjutnya dinaikkan hingga $1000^\circ C$ dan dilakukan penahanan hingga 4 jam. Dengan kenaikan temperatur $18^\circ C$ /menit, diharapkan pada tahap ini dapat menghilangkan kandungan CO_2 dan terbentuknya fasa $BaFe_{12}O_{19}$.

Karakterisasi XRD

Untuk mengetahui apakah sampel sudah tercampur atau tidak dan fasa apa saja yang terbentuk dari pencampuran kedua senyawa tersebut, maka dilakukan analisis menggunakan alat *X-Ray Diffractometer* (XRD). Menggunakan instrumen SHIMADZU XRD, dengan sumber sinar Cu- K_α ($\lambda_{\alpha 1}=0.154056$ nm dan $\lambda_{\alpha 2}=0.154439$ nm). XRD dipindai dari 0° hingga 80° dimana data yang dihasilkan berupa grafik perbandingan antara intensitas dan 2θ dalam selang waktu 30 menit. Selanjutnya akan dilakukan analisis kualitatif dan kuantitatif pada data XRD.



GAMBAR 1. Diagram alir analisis kualitatif dan kuantitatif XRD

Hasil eksperimen berupa data mentah (RAW) dari instrumen XRD, yang selanjutnya akan dilakukan analisis kualitatif dan kuantitatif, analisis kualitatif adalah identifikasi suatu senyawa atau unsur suatu sampel dengan mencocokkan dengan database yang sudah ada, dari hasil identifikasi maka akan diketahui fasa apa saja yang berada pada suatu sampel dengan merujuk pada data mentah hasil XRD. Analisis kuantitatif adalah mengolah data hasil analisis kualitatif untuk mengetahui secara jelas kandungan fraksi berat suatu sampel, serta parameter kisi suatu fasa dengan menggunakan metode penghalusan Rietveld.

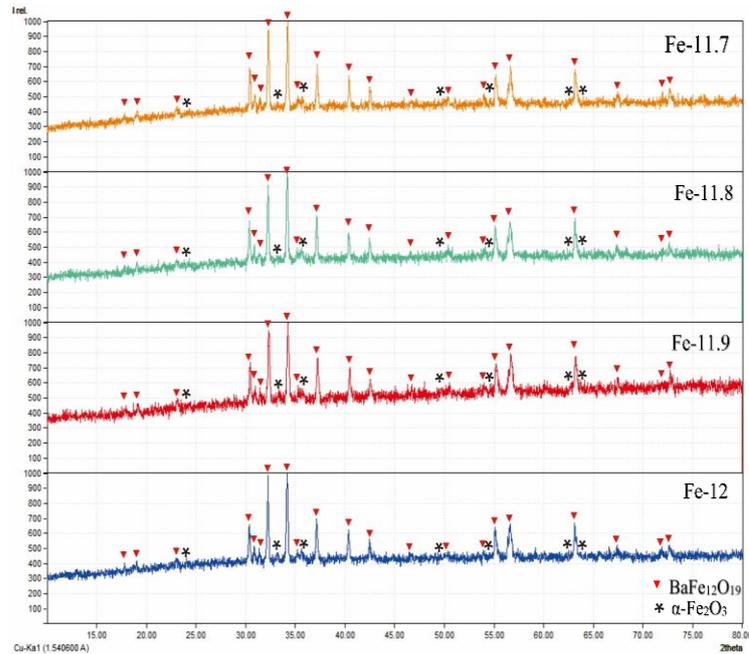
HASIL DAN DISKUSI

Hasil XRD dari tiap-tiap sampel dianalisis dengan menggunakan beberapa *software* pendukung, pertama menggunakan *software match!2* yang dibuat oleh *Crystal Impact* dengan menggunakan *database COD* [12], analisis pada *software* ini akan menampilkan fasa-fasa apa saja yang ada di suatu sampel dengan mencocokkan posisi puncak-puncak yang muncul pada data hasil XRD dengan pola puncak yang sudah ada pada *database COD*, output dari penggunaan *software* ini adalah file ekstensi *.dat dengan perbandingan intensitas dan 2θ dan hasil pencocokan fasa-fasa puncak sampel dengan senyawa yang ada pada *database* disimpan dengan ekstensi file *.cif. pada eksperimen ini kami mengambil 2 fasa *database* yang sama untuk keempat sampel berdasarkan letak puncak-puncak XRD-nya yaitu:

TABEL 2. Daftar senyawa dari *database COD* yang dipakai dalam pencocokan sampel.

Fase	Formula	Grup Ruang	Sistem Kristal	Unit Cell (Å)		
				a	b	c
A	BaFe ₁₂ O ₁₉ [13]	P63/mmc	Hexagonal	5.843	5.843	23.194
B	α -Fe ₂ O ₃ [14]	R -3 c	Trigonal	5.0079	5.0079	13.6467

Langkah selanjutnya, setelah didapatkan hasil penghalusan puncak dengan menggunakan *software GSAS/EXPGUI*, merupakan *software* yang bekerja berdasarkan persamaan-persamaan matematika yang kompleks dengan mengubah parameter-parameter secara otomatis sehingga menghasilkan pendekatan teoritis terhadap data observasi dengan data pencocokan database kristal, meliputi struktur kristal, didasari dari *space group*, dimensi sel, dan parameter-parameter lainnya. *Software* pendukung lain yang dipakai dalam proses analisis ini adalah *software* konversi file, yang dipakai disini adalah *software BELLA V2.23* buatan Dr. Muhammad Hikam sebagai konversi file-file yang dibutuhkan untuk input data pada *software GSAS/EXPGUI*, berguna untuk mengubah ekstensi file *.dat ke *.raw dan *.prm. File ekstensi *.raw dan *.prm untuk plot histogram.



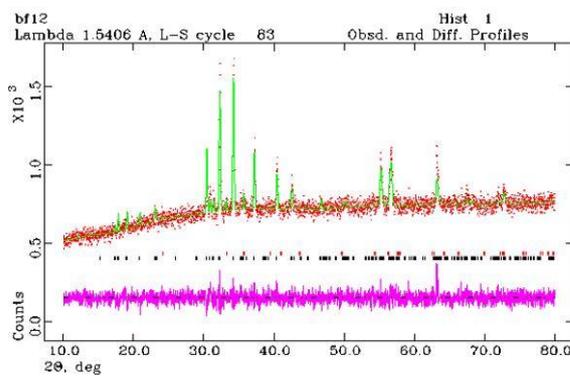
GAMBAR 2. Pencocokan COD puncak fasa-fasa pada ke-4 sampel.

Ke-4 sampel akan dihaluskan menggunakan metode *Rietveld*. Pada tahap ini, akan terlihat jelas selisih fasa-fasa pengotor yang intensitasnya menyatu pada fasa sampel barium heksaferit, hasil penghalusan akan sangat bagus jika nilai chi square, dan faktor-R bernilai rendah, menunjukkan bahwa penghalusan dapat diterima.

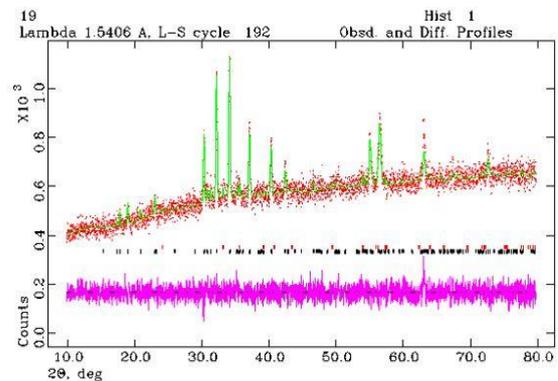
TABEL 3. Nilai faktor kecocokan penghalusan

Sampel	Faktor R		χ^2
	R_{wp}	R_p	
Fe-12	4.20	3.36	1.274
Fe-11.9	4.41	3.51	1.131
Fe-11.8	4.22	3.35	1.272
Fe-11.7	3.89	3.08	1.153

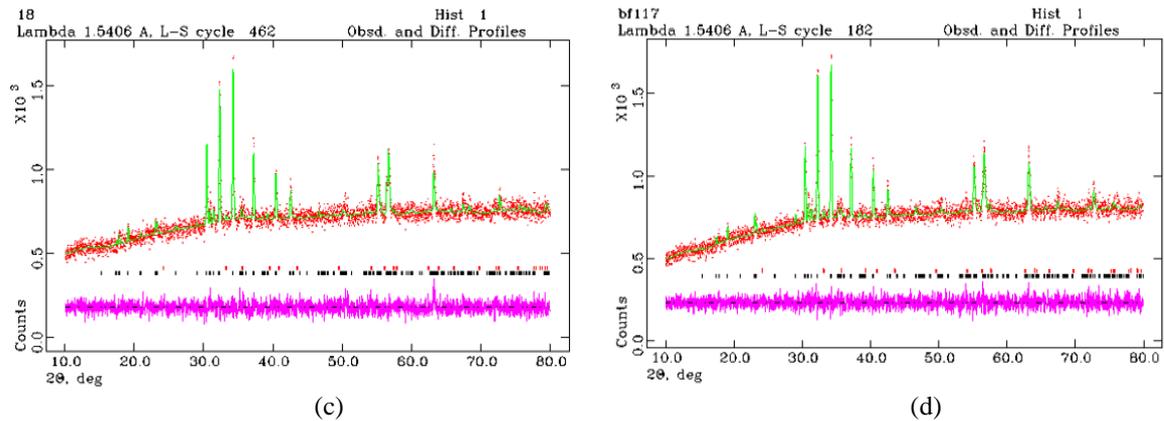
Dari hasil penghalusan *Rietveld* untuk setiap sampel, didapatkan nilai CHI^2 yang bisa diterima atau *convergent*, mengindikasikan bahwa representasi data hasil penghalusan sudah dapat mewakili informasi dari ke-4 sampel. Grafik penghalusan kami tampilkan sebagai berikut.



(a)

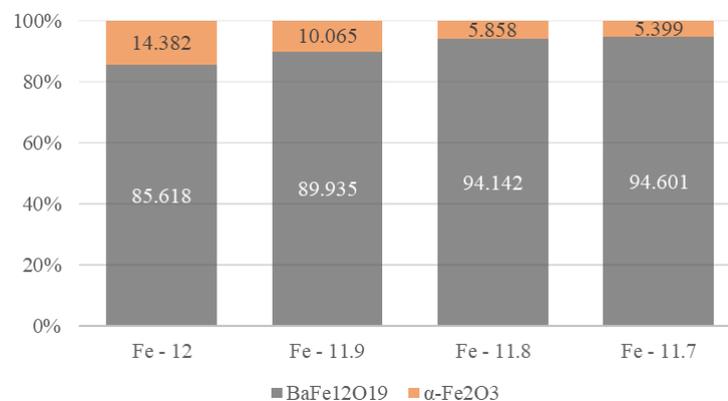


(b)



GAMBAR 3. Pola difraksi XRD setelah penghalusan Rietveld pada sampel (a) Fe-12, (b) Fe-11.9, (c) Fe-11.8, dan (d) 11.7.

Pada **Gambar 3.** kami menampilkan plot hasil penghalusan Rietveld dimana garis hijau mewakili hasil data kalkulasi, titik merah mewakili data observasi sampel XRD, dan garis ungu yang paling bawah mewakili selisih dari data observasi dan kalkulasi. Jika dilihat dibawah kurva observasi dan kalkulasi, terdapat bar hitam dan merah, bar hitam mewakili fase $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ dan merah mewakili $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dapat dilihat dari data penghalusan terjadi penurunan puncak pada bar merah (posisi yang paling dominan adalah sudut sekitar 34°) mengindikasikan pengurangan porsi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pada sampel Barium Heksaferrit. Untuk mengetahui lebih jelas, kami menampilkan data perbandingan fraksi berat dari keempat sampel.



GAMBAR 4. Grafik Persentase fraksi berat

Gambar 4. menunjukkan seiring dengan pengurangan komposisi Fe_2O_3 pada stoikiometri kimianya mengurangi fase pengotor dari produk sampel. Meskipun penghalusan *Rietveld* secara teori terbilang sederhana, tapi sebenarnya harus membutuhkan keahlian dan latarbelakang ilmu pengetahuan tentang kristalografi yang baik untuk melakukan analisis yang tepat. Banyak karakteristik dalam teknik penghalusan ini membuatnya sukar untuk memutuskan untuk memulai metode penghalusan dari mana dan mungkin bisa jadi jika kesalahan langkah awal akan berujung pada kesalahan pada langkah berikutnya. Korelasi antara parameter struktur dalam penghalusan ini mungkin terbaca karena perbedaan yang prematur, dan algoritma minimalisasi nilai *least square* seringkali menampilkan nilai minimum yang palsu. Dalam aturannya untuk mengatasi kelemahan ini, suatu prosedur harus diikuti secara sekasama, memilih parameter-parameter sel yang dihasilkan dari proses pencocokan (*matching database*) dengan tepat sebelum memulai melakukan proses penghalusan, akan menghasilkan nilai penghalusan yang baik.

KESIMPULAN

Kesimpulan dari sintesis dan karakteristik barium heksaferrit dengan variasi berat Fe_2O_3 ini adalah telah berhasil dibuat Barium Heksaferrit dengan variasi pengurangan massa Fe_2O_3 dengan metode sintesis reaksi *solid state* dengan menggunakan *ball mill* selama 7 jam. Hasil analisis XRD ke-4 sampel

menunjukkan terdapat fasa selain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ yaitu fasa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, yang terbentuk dari proses pembakaran yang kurang tinggi. Dampak pengurangan massa Fe_2O_3 mengakibatkan pengurangan kandungan fasa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dari fasa $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ditandai dengan menurunnya puncak intensitas fasa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dari penghalusan data XRD dengan metode penghalusan *Rietveld* menggunakan software GSAS-EXPGUI didapatkan hasil penghalusan yang baik sebagai berikut:

- 1) Variasi massa $x = 12$ terdapat fasa pertama $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sebanyak 85.618% dan fasa kedua $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sebanyak 14.382%. ($\chi^2 = 1.274$)
- 2) Variasi massa $x = 12$ terdapat fasa pertama $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sebanyak 89.935% dan fasa kedua $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sebanyak 10.065% ($\chi^2 = 1.131$)
- 3) Variasi massa $x = 12$ terdapat fasa pertama $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sebanyak 94.142% dan fasa kedua $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sebanyak 6.858% ($\chi^2 = 1.275$)
- 4) Variasi massa $x = 12$ terdapat fasa pertama $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sebanyak 94.601% dan fasa kedua $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sebanyak 5.399% ($\chi^2 = 1.153$)

REFERENSI

- [1] Daulay, Syukur. Pengaruh Substitusi Mn pada Sifat Magnetik Barium Heksaferit, Departemen Fisika, MIPA, Universitas Indonesia (2012).
- [2] Fiandimas, Arie Pembuatan Magnet Permanen Barium Heksaferit berbahan *Mill Scale* dengan teknik metalurgi Serbuk. Departemen Fisika, MIPA, Universitas Indonesia (1978).
- [3] Zhong, W., Ding, W., Zhang, N., Hong, J., Yan, Q. and Du, Y., *J. Magn. Magn. Mater.*, **168** 196 (1997).
- [4] Yue, Z., Zhong, M., Ma, H. and Gue, G., *J. Shanghai Univ.*, **12** 216 (2008).
- [5] Shirk, B.T. and Buessem, W.R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1970) 192.
- [6] El-Hilo, M., Pfeiffer, H., O'Grady, K., Schüppel, W., Sinn, E., Görnert, P., Rösler, M., Dickson, D.P.E. and Chantrell, R.W., *J. Magn. Magn. Mater.*, **129** 339 (1994).
- [7] Pernet, M., Obradors, X., Vallet, M., Hernandez, T. and Germi, P., *IEEE Trans. Magn.*, **24** 1898 (1988).
- [8] Albanese, G., *J. Magn. Magn. Mater.*, **147** 421 (1995).
- [9] Singhal, S., Garg, A.N. and Chandra, K., *J. Magn. Magn. Mater.*, **285** 193 (2005).
- [10] Liu X. Wang, J. Gan, L.M. and Ng, S.C., *J. Magn. Magn. Mater.*, **195** 452 (1999).
- [11] Mishra, D. Anand, S., Panda, R.K. and Das, R.P., *Mater. Lett.*, **58** 1147 (2004).
- [12] Merkys, A. Vaitkus, A., Butkus, J., Okulič-Kazarinas, M., Kairys, V. & Gražulis, S. *Journal of Applied Crystallography* **49** (2016).
- [13] Townes W. D. Fang J. H. Perrotta A. J. *Zeitschrift fur Kristallographie* **125**, 437-449 (1967).
- [14] Finger L W Hazen R M *Journal of Applied Physics* **51**, 5362-5367 (1980).