

SINTESIS OKSIDA AURIVILLIUS $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$
($x = 0.25; 0.5; 0.75; \text{ dan } 1$)

Rolan Rusli¹⁾, Ismunandar²⁾

*Kelompok Bidang Ilmu Kimia Farmasi, Fakultas Farmasi, Universitas Mulawarman,
Samarinda*

e-mail : rolanrusli@farmasi.unmul.ac.id¹⁾

Kelompok Keahlian Kimia Fisik dan Anorganik, FMIPA, Institut Teknologi Bandung²⁾

ABSTRACT

Aurivillius oxides $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ have been synthesized using the solid state reaction method. Powder X-ray diffraction data were refined using Le Bail method implemented in Rietica have space group $B2cb$, $Z = 4$, and parameter cell are $a = 5.542(8)$, $b = 5.474(9)$, $c = 48.947(1)$; $a = 5.565(5)$, $b = 5.491(9)$, $c = 49.097(1)$; $a = 5.533(7)$, $b = 5.464(7)$, $c = 48.595(2)$ and $a = 5.621(1)$, $b = 5.492(9)$, $c = 49.78(4)$; respectively for $x = 0.25, 0.5, 0.75$, and 1 . The substitution of cation Fe^{3+} in these Aurivillius oxides was showed increasing of magnetic moment are $\mu = 2.67, 3.21, 3.98$, and 4.62 for $x = 0.25, 0.5, 0.75$, and 1 respectively.

Keywords: *Aurivillius oxide, solid state reaction, Le Bail method, magnetic moment*

ABSTRAK

Oksida Aurivillius $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ telah disintesis dengan menggunakan metode reaksi kimia padat. Data difraksi sinar-x serbuk yang penghalusan strukturnya menggunakan metode rietveld dengan program rietica menunjukkan bahwa oksida ini memiliki grup ruang $B2cb$, $Z = 4$, dan parameter selnya adalah $a = 5,542(8)$, $b = 5,474(9)$, $c = 48,947(1)$; $a = 5,565(5)$, $b = 5,491(9)$, $c = 49,097(1)$; $a = 5,533(7)$, $b = 5,464(7)$, $c = 48,595(2)$ dan $a = 5,621(1)$, $b = 5,492(9)$, $c = 49,78(4)$; berturut-turut untuk $x = 0.25; 0.5; 0.75; \text{ dan } 1$. Substitusi kation Fe^{3+} pada oksida Aurivillius ini menunjukkan terjadinya peningkatan momen magnet oksida ini yaitu $\mu = 2,67; 3,21; 3,98; \text{ dan } 4,62$ berturut-turut untuk $x = 0.25; 0.5; 0.75; \text{ dan } 1$.

Kata kunci: Oksida Aurivillius, reaksi kimia padat, metode *Le Bail*, momen magnet

PENDAHULUAN

Oksida Aurivillius pertama kali disintesis oleh Aurivillius sehingga senyawa ini lebih dikenal dengan nama oksida Aurivillius. Oksida ini merupakan suatu senyawa dengan struktur berlapis yang terdiri atas lapisan perovskit dengan rumusan umum $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ dan lapisan $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Kation A pada lapisan perovskit merupakan ion-ion yang berukuran besar,

bermuatan +1, +2 atau +3 diantaranya adalah logam alkali, alkali tanah, unsur tanah jarang atau campurannya yang mempunyai koordinasi dodekahedral. Sedangkan kation B merupakan unsur transisi yang berukuran lebih kecil dari kation A dengan koordinasi oktahedral dan n adalah bilangan bulat yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskit ($1 \leq n \leq 5$) [1].

Oksida Aurivillius memiliki banyak sifat yang menarik untuk dikaji dan dikembangkan lebih lanjut antara lain adalah sebagai material feroelektrik yang dapat diaplikasikan sebagai penyimpan memori Fe-RAM (*ferroelectric non-volatile memories*), kapasitor, piezoelektrik, konduktor, katalis, dan sebagai material magnetik.

Studi yang dilakukan pada oksida Aurivillius adalah sintesis oksida ini dengan menggunakan kation d^0 pada posisi B di lapisan perovskitnya [1-9].

Upaya meningkatkan sifat oksida Aurivillius ini adalah dengan substitusi kation d^n pada kation d^0 di lapisan perovskitnya [10 - 18].

Pada penelitian ini dilakukan substitusi dengan adanya defek pada oksida Aurivillius. Beberapa peneliti mengatakan bahwa tidak dimungkinkan adanya defek pada oksida Aurivillius. Namun telah ada yang melakukan sintesis dengan adanya defek pada oksida ini, antara lain pada $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12-\delta}$ [16]

Penelitian ini dilakukan untuk mensintesis oksida Aurivillius $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ dengan

mensubstitusi kation d^n pada kation d^0 di lapisan perovskit dengan adanya defek, yaitu substitusi kation Fe pada kation Ti dengan komposisi $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75; 1$).

PROSEDUR PENELITIAN

Sintesis $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75; \text{ dan } 1$) melalui reaksi kimia padat, sesuai dengan perbandingan stokiometrinya menggunakan reaktan SrCO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , dan Fe_2O_3 dengan kemurnian tinggi pada suhu 800, 950 dan 1100°C selama masing-masing 24 jam. Produk hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X serbuk. Pola difraksi dianalisis menggunakan metode Le Bail pada program komputer Rietica [19]. Sifat magnetik diukur dengan menggunakan alat *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB).

HASIL DAN PEMBAHASAN

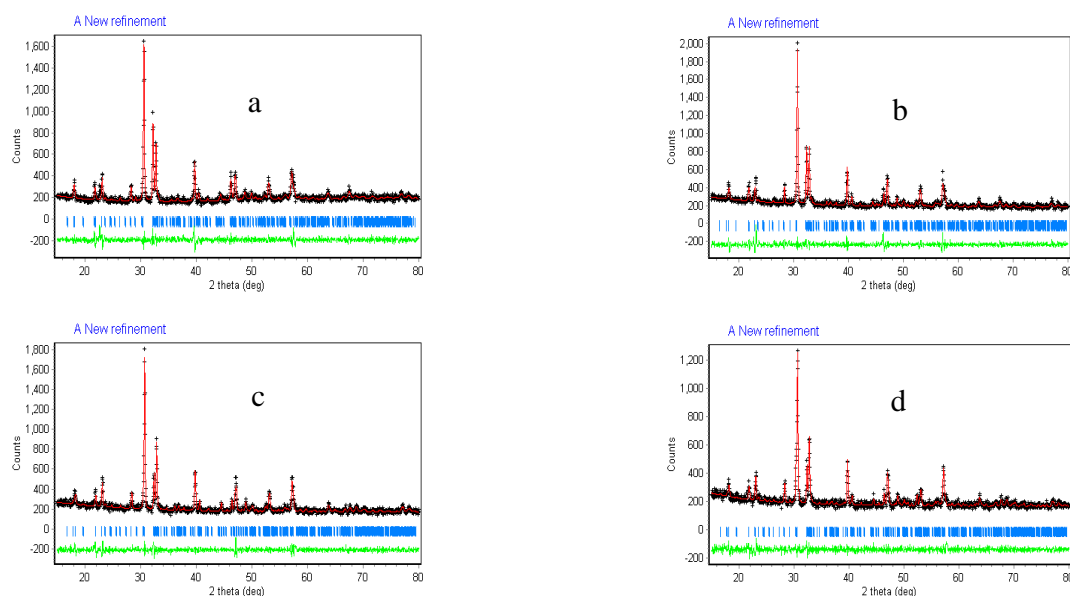
Oksida aurivillius yang disintesis dalam penelitian ini adalah $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{18}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{18}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{18}$, dan $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{Fe}_1\text{O}_{18}$.

Tabel 1. Parameter sel Oksida Aurivillius $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{18}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{18}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{18}$, dan $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$.

Pamater Sel	SBT	SBTF-1	SBTF-2	SBTF-3	SBTF-4
Sistem Kristal	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik
GrupRuang	<i>B2cb</i>	<i>B2cb</i>	<i>B2cb</i>	<i>B2cb</i>	<i>B2cb</i>
<i>a</i> (Å)	5,4647(2)	5,542(8)	5,565(5)	5,596(3)	5,623(6)
<i>b</i> (Å)	5,4625(2)	5,474(9)	5,491(9)	5,518(5)	5,534(4)
<i>c</i> (Å)	48,8515(7)	48,947(1)	49,097(1)	49,332(6)	49,510(30)
<i>V</i> (Å ³)	1458,23(7)	1485,39(50)	1501,82(20)	1523,53(46)	1537,13(83)
Rp (%)	4,67	5,48	5,86	5,71	6,06
Rwp (%)	6,06	7,18	7,69	7,63	8,72
χ^2	1,43	0,245	0,348	0,343	0,348
Z	4	4	4	4	4

Keterangan: SBT = $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [1], SBTF-1 = $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$, SBTF-2 = $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{18}$, SBTF-3 = $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{18}$, dan SBTF-4 = $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{18}$.

Sintesis Oksida Aurivillius $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75; \text{ dan } 1$)



Gambar 1. Plot Le Bail oksida $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$ dan 1)
 (a) $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{18}$, (b) $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{18}$, (c) $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{18}$, dan (d) $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$. Tanda + yang berwarna hitam merupakan data pengamatan hasil difraksi sinar-X, garis merah adalah hasil kalkulasi, garis vertikal warna biru adalah posisi Bragg yang diharapkan, garis hijau adalah perbedaan antara hasil kalkulasi dan data pengamatan difraksi sinar-X (perbedaan antara tanda + berwarna hitam dan garis merah)

Pada penentuan parameter sel oksida $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ digunakan sistem kristal ortorombik, grup ruang $B2cb$ dan $Z = 4$. Sebagai model awal atau input dalam proses penghalusan struktur (*refinement*) data difraksi oksida $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ digunakan data struktur senyawa $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [1].

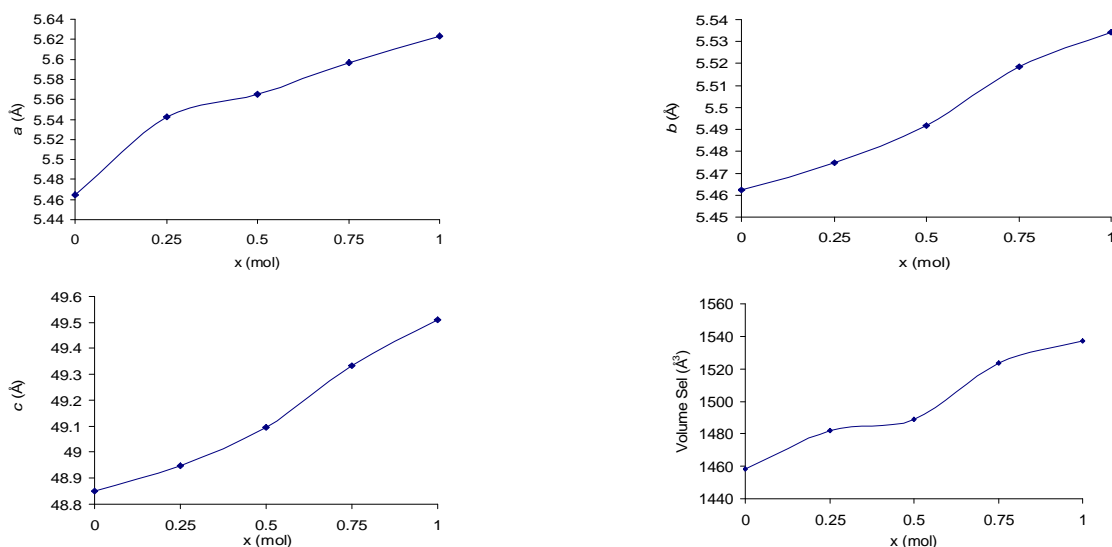
Hasil *refinement* dengan Metode Le Bail terhadap data difraksi sinar-X pada sistem kristal ortorombik grup ruang $B2cb$ ($Z = 4$), menunjukkan kecocokan antara data observasi dan kalkulasi dimana titik-titik difraksi terjangkau oleh garis kalkulasi seperti terlihat pada Gambar 1. Parameter sel senyawa hasil penelitian sesuai dengan data model acuan disajikan pada Tabel 1.

Aluran parameter sel a , b , c dan volume sel satuan sebagai fungsi x diberikan pada Gambar 2, terlihat bahwa meningkatnya jumlah kation Fe yang menggantikan

kation Ti, diikuti dengan peningkatan volume sel satuan dari oksida tersebut, dengan peningkatan yang hampir linear. Hal ini sesuai dengan yang diharapkan, karena jari-jari ionik Ti^{4+} lebih kecil daripada Fe^{3+} , dalam koordinasi oktahedral jari-jari ionik $\text{Ti}^{4+} = 0,605 \text{ \AA}$ sedangkan $\text{Fe}^{3+} = 0,645 \text{ \AA}$. Besar kemungkinan substitusi yang terjadi adalah random, seperti terlihat dari keseragaman peningkatan parameter a , b , dan c .

Rumus tepat oksida ini harus ditentukan lebih lanjut, mengingat kemungkinan adanya defek. Keberadaan defek oksigen tidak dapat ditentukan dari data difraksi sinar-X, karena pada difraksi sinar-X tidak dapat memberikan intensitas yang berarti bagi atom oksigen karena banyaknya atom berat pada oksida tersebut. Hal ini dapat dijelaskan lebih lanjut jika dengan menggunakan data difraksi neutron.

Sintesis Oksida Aurivillius $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75; \text{ dan } 1$)



Gambar 3. Hubungan antara x kation Fe dengan nilai parameter sel a , b dan c serta volume sel satuan pada oksida $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$.

SIFAT MAGNET

Sifat magnet suatu senyawa timbul sebagai akibat adanya kation dengan konfigurasi elektron d^n dimana terdapat sejumlah elektron yang tidak berpasangan.

Pembelahan orbital d menjadi orbital t_{2g} dan e_g , dapat berada dalam keadaan spin tinggi (HS) atau spin rendah (LS) tergantung pada sifat medan ligan.

Oksida yang mengandung ion logam dengan orbital d atau f terisi elektron sebagian, dapat menunjukkan perilaku sifat

magnet yang ditentukan oleh keadaan oksidasi, konfigurasi elektron, dan jumlah koordinasi ion logam pusat.

Momen magnet oksida dengan kation Fe^{3+} dapat diperhitungkan hanya dipengaruhi oleh spin elektron:

$$\mu = [n(n + 2)]^{1/2}$$

dimana n adalah jumlah elektron tunggal dalam ion logam.

Dengan memasukkan kation Fe^{3+} (d^5) akan menyebabkan terjadinya perbedaan nilai kemagnetan senyawa hasil (Tabel 2).

Tabel 2. Momen magnet (μ) oksida $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$.

No.	Senyawa Oksida Aurivillius	μ Hitung (BM)	μ Eksperimen (BM)
1.	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$	5,92	4,66
2.	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{18}$	4,44	4,04
3.	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{18}$	2,96	3,30
4.	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{18}$	1,48	2,77

Dari hasil nilai momen magnet tersebut, ternyata perhitungan nilai momen magnet untuk senyawa ini hanya memperhatikan keadaan spin saja tidak cocok dengan hasil eksperimen, ini berarti bahwa perhitungan momen magnet tidak hanya dari spin saja, karena perhitungan momen magnet berdasarkan spin saja, tanpa melihat adanya interaksi dari atom-atom tersebut. Secara teoritis diperoleh nilai Kemagnetan untuk kation Fe^{3+} adalah 5,92 BM, merupakan nilai teoritis untuk kation Fe^{3+} dalam keadaan tanpa adanya interaksi dari atom lain [20].

Hasil perhitungan momen magnet yang diperoleh terdapat perbedaan nilai antara perhitungan dan pengamatan, ini diduga terdapat interaksi antara kation dan anion pada oksida Aurivillius yang disintesis, sehingga diperoleh nilai yang berbeda antara teoritis dan hasil pengamatan. Untuk menentukan interaksi magnetik dari oksida Aurivillius ini, tidak dapat dijelaskan dengan menggunakan data dari MSB.

KESIMPULAN

Oksida Aurivillius yang disintesis adalah $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0,25-1$), yaitu $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{18}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{18}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{18}$ dan $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$.

Oksida Aurivillius ini memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $B2cb$ dan $Z = 4$. Oksida Aurivillius ini berada pada keadaan spin tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Ismunandar; Kamiyama, T.; Hoshikawa, A.; Zhou, Q.; Kennedy, B.J.; Kubota, Y.; Kato, K. **2004**, *J. Solid State Chem.* 177. 4188.
2. Moure, C.; Gil, V.; Tartaj, J.; & Durán, P. **2005**, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25. 2447.
3. Kennedy, B.J.; Kubota, Y.; Hunter, B.A.; Ismunandar; Kato, K. **2003**, *Solid State Commun.* 126. 653.
4. Tellier, J.; Boullay, Ph.; Manier, M.; & Mercurio, D. **2004**, *J. Solid State Chem.* 177. 1829.
5. Ferrer, P.; Iglesias, J.E.; & Castro, A. **2004**, *Chem. Mater.* 16. 1323.
6. Zhang, S.T.; Sun, B.; Yang, B.; Chen, Y.F.; Liu, Z.G.; & Ming, N.B. **2001**, *Matter. Lett.* 47. 334.
7. Ferrer, P.; Iglesias, J.E.; Ayala, A.P.; Guedes, I.; & Castro A. **2005**, *Solid State Commun.* 136. 621.
8. Zeng, J.; Li Y.; Wang D.; & Yin, Q. **2005**, *Solid State Commun.* 133. 553.
9. Jennet, D.B.; Marchet, P.; Maaoui, M.E.; & Mercurio, J.P. **2005**, *Matter. Lett.* 59. 376.
10. Digamber, G.P.; & Maggard, P.A. **2006**, *Matter. Res. Bull.* 41. 1513.
11. Fuentes, L.; Garcia, M.; Bueno, D.; Fuentes, M.E.; & Munoz, A. **2006**, *Ferroelectrics.* 336. 81.
12. Hervochoes, C.H.; Snedden, A.; Riggs, R.; Kicoyne, S.H.; Manuel, P.; & Lightfoot, P. **2002**, *J. Solid State Chem.* 164. 280.
13. Srinivas, A.; Suryanarayana, S.V.; Kumar, G.S.; & Kumar, M.H. **1999**, *J. Phys. Condens. Matter.* 11. 3335.
14. Srinivas, A.; Kumar, M.H.; Suryanarayana, S.V.; & Bhimasankaram, T. **1999**, *Matter. Res. Bull.* 34. 989.
15. Srinivas, A.; Kim, D.W.; Hong, K.S.; & Suryanarayana, S.V. **2004**, *Matter. Res. Bull.* 39. 55.
16. Yu, W.J.; Kim, Y.I.; Ha, D.H.; Lee, J.H.; Park, Y.K.; Seong, S.; & Hur, N.H. **1999**, *Solid State Comm.* 111. 705.
17. McCabe, E.E.; & Greaves, C. **2005**, *J. Mater. Chem.* 15. 177.
18. Aziz, A.; & Ismunandar. **2006**. *JMS*.
19. Cox, D.E. **1994**, *J. Appl. Cryst.* 27. 440.
20. Cotton, F.A.; & Wilkinson, G. **1972**, *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. 3rd Ed.* Interscience Publishers; New York.