

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Bahan Piezoelektrik

Secara umum efek piezoelektrik bisa diartikan sebagai interaksi linear antara kuantitas mekanik dan elektrik. Ketika material piezoelektrik mendapat deformasi mekanik, secara makroskopis hal ini akan menyebabkan terjadinya polarisasi elektron. Perubahan akibat adanya deformasi mekanik menjadi kuantitas elektrik biasa disebut dengan efek piezoelektrik langsung. Sedangkan perubahan dari kuantitas elektrik menjadi mekanik disebut dengan efek piezoelektrik tidak langsung. Karena perubahan piezoelektrik langsung dan tidak langsung ini memerlukan perubahan polarisasi elektron, biasanya material piezoelektrik tidak mengandung muatan elektron bebas dan bersifat sebagai insulator.

Material piezoelektrik biasanya mempunyai struktur kristal, atau setidaknya mempunyai area seperti struktur kristal. Pemilihan material piezoelektrik bergantung pada bidang atau aplikasi yang akan digunakan. Untuk aplikasi pada sensor dan aktuator biasanya membutuhkan material yang mempunyai konstanta regang piezoelektrik ( $d_{ip}$ ) dan faktor elektromekanikal *coupling* yang tinggi. Material piezoelektrik biasanya tersusun atas material dengan sistem *single crystal*, *polycrystalline ceramic materials*, dan *polymers*.

Banyak bahan piezoelektrik yang mempunyai struktur *single crystal*. Biasanya bahan ini dibagi menjadi bahan alami dan bahan buatan (sintetis). Salah satu contoh bahan alaminya adalah kuarsa, sedangkan contoh bahan buatan

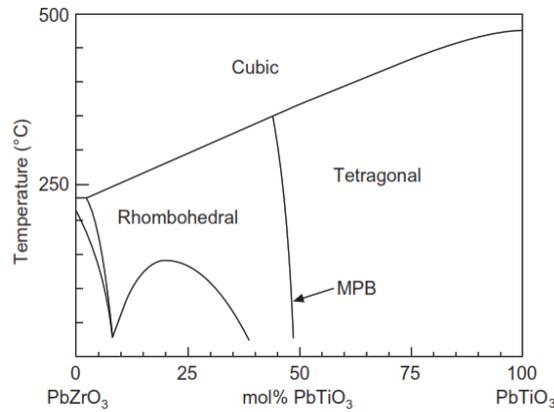
(sintetis) adalah *lithium niobate*. Selanjutnya adalah bahan piezoelektrik dengan struktur *polycrystalline*. Material ini merupakan material yang paling banyak digunakan karena mempunyai sifat piezoelektrik yang sangat baik. *Barium titanate* dan *lead zirconate titanate (PZT)* merupakan dua bahan yang diketahui mempunyai sifat piezoelektrik yang baik serta biaya yang murah. Selanjutnya juga diketahui beberapa bahan yang berasal dari *polymers* mempunyai sifat piezoelektrik yang baik setelah melalui proses aktivasi. *Polyviniliden fluoride (PVDF)* dan *cellular polypropylene* adalah dua bahan *polymer* yang diketahui mempunyai sifat piezoelektrik yang sangat baik (Ruspitsh, 2019).

## 2.2 *Lead Zirconate Titanate*

*Lead zirconate titanate* atau yang lebih dikenal dengan PZT mempunyai simbol  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$  adalah salah satu bahan piezoelektrik yang paling banyak dipelajari dan terkenal dalam satu dekade terakhir. Material ini mempunyai aplikasi yang sangat luas, seperti digunakan pada sensor, generator energi rendah atau sebagai pembangkit tenaga listrik daya rendah. Material ini mempunyai kelebihan pada sifat dielektrik, ferroelektrik, dan piezoelektrik yang sangat baik (Ahda, 2017).

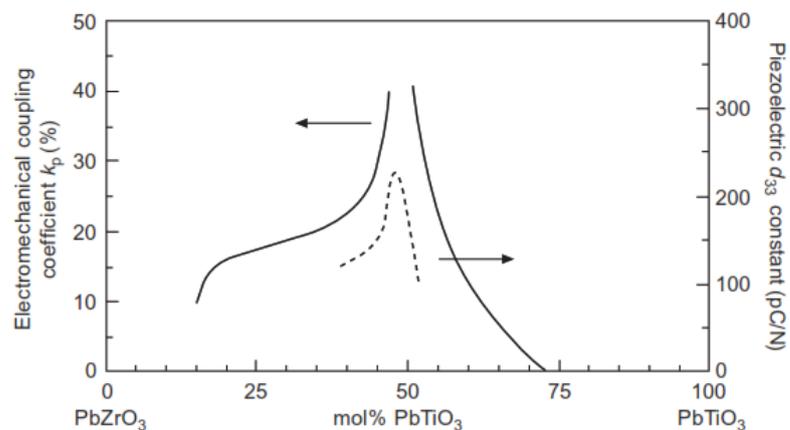
*Lead zirconate titanate* mempunyai struktur kristal perovskite. Struktur kristal perovskite mengindikasikan sifat material yang baik secara fungsi dielektrik, piezoelektrik, elektro-optik, semikonduktor, atau superkonduktor. Sifat-sifat ini mempunyai peranan penting dalam pengembangan bahan elektronik modern di masa depan. Jika dilihat pada diagram fasa  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  daerah *MPB (morphotropic phase boundary)* merupakan daerah dimana konstanta piezoelektrik

naik secara drastis. Berikut adalah diagram fasa  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  bisa dilihat pada Gambar 2.1.



**Gambar 2.1** Diagram Fasa  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$

Pada daerah fasa *MPB* konstanta piezoelektrik dan koefisien elektromekanik yang dihasilkan sangat tinggi. Salah satu struktur kristal *PZT* dengan fasa *MPB* adalah monoklinik. Keberadaan struktur kristal ini memicu percepatan perubahan fasa antara rombohedral dan tetragonal ketika aliran listrik masuk pada material *PZT* dengan fasa *MPB*. Hubungan antara koefisien elektromekanik dan konstanta piezoelektrik dijelaskan pada Gambar 2.2 berikut ini.



**Gambar 2.2** Diagram Relasi Konstanta Piezoelektrik dengan Koefisien Elektromekanik

### 2.3 Proses Sintesis *Molten Salt*

Metode *molten salt* adalah salah satu dari metode untuk proses sintesis serbuk keramik. Dimana metode ini melibatkan lelehan garam sebagai media untuk reaksi konstituen biasanya berupa oksida dan karbonat. Metode *molten salt* merupakan modifikasi dari metode metalurgi serbuk (Liu *et al*, 2013). Garam dengan titik leleh rendah, ditambahkan pada reaktan kemudian dipanaskan di atas titik leleh garam yang digunakan. *Molten salt* pada awalnya digunakan sebagai zat aditif untuk meningkatkan reaksi pada kondisi padat. Penggunaan garam sebagai zat aditif ini biasanya sedikit, hanya beberapa persen dari total berat.

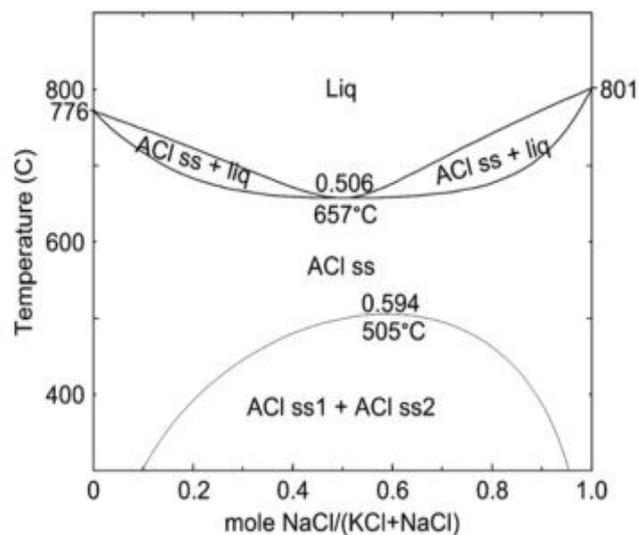
Pada sintesis *molten salt*, garam yang digunakan mempunyai jumlah yang banyak. Garam ini digunakan sebagai pelarut untuk mengontrol karakteristik bubuk bahan seperti ukuran, bentuk, susunan kristal dan lain-lain. Berikut ini adalah fungsi *molten salt* pada proses metalurgi serbuk, sebagai berikut (Kimura, 2011) :

1. Meningkatkan laju reaksi dan menurunkan temperatur reaksi.
2. Meningkatkan derajat homogenisasi pada larutan padat.
3. Mengontrol ukuran partikel.
4. Mengontrol bentuk partikel.
5. Mengontrol keadaan pada saat aglomerasi.

Syarat garam yang digunakan pada MSS diantaranya adalah stabil, mudah tersedia, murah, mudah dicuci dengan air. Mempunyai titik leleh yang rendah merupakan faktor selanjutnya bagi syarat garam MSS, selain itu garam dengan komposisi eutectic sering juga digunakan dalam MSS. Syarat selanjutnya adalah

mempunyai tekanan uap rendah pada temperatur pemanasan dan tidak menyebabkan reaksi yang tidak diinginkan (Kimura, 2011).

Sistem metode *molten salt* terbagi menjadi dua, yaitu sistem *halide* dan *oxosalts*. Pemilihan sistem ini sangat penting untuk proses sintesis dengan metode *molten salt*. Sistem *oxosalts* biasanya sistem yang banyak dipilih untuk proses sintesis baan nitrat, hidroksidam sulfat, dan karbonat (Brosto. Untuk sintesis logam oksida, membutuhkan campuran garam eutectic agar bisa menurunkan titik leleh dan membantu proses pembentukan produk. Salah satu campuran garam eutectic adalah sistem garam NaCl-KCl. Titik leleh masing-masing garam tersebut adalah 801°C dan 776°C. Pada sistem garam eutectic 0,5 NaCl-0,5 KCl titik leleh garam turun menjadi 650°C (Brostom *et al*, 2013). Hal tersebut bisa dilihat pada diagram fasa NaCl-KCl pada Gambar 2.3 berikut.



**Gambar 2.3** Diagram Fasa NaCl-KCl

Berikut ini adalah data campuran garam eutectic yang biasa digunakan pada proses sintesis *molten salt*, bisa dilihat pada Tabel 2.2 di bawah.

**Tabel 2.1** Daftar Sistem Garam

	<b>Sistem Garam</b>	<b>Komposisi (mol %)</b>	<b>Titik Lebur (°C)</b>
<i>Halides</i>	LiCl/KCl	59/41	352
	NaCl/KCl	50/50	658
	AlCl <sub>3</sub> /NaCl	50/50	154
	KCl/ZnCl <sub>2</sub>	48/52	228
	LiF/NaF/KF	46.5/11.5/42	259
	Li/KI	63/37	286
<i>Oxosalts</i>	NaOH/KOH	51/49	170
	LiNO <sub>3</sub> /KNO <sub>3</sub>	43/57	132
	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71.6/28.4	535
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50/50	503
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50/50	500
	NaNO <sub>3</sub> /KNO <sub>3</sub>	50/50	228
	LiBO <sub>2</sub> /KBO <sub>2</sub>	56/44	582
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub>	18/82	753

## 2.4 Parameter Proses Sintesis *Molten Salt*

Pada proses sintesis dengan metode *molten salt*, terdapat beberapa parameter yang mempengaruhi keberhasilan proses sintesis, diantaranya adalah sebagai berikut :

### 1. Komposisi Garam

Komposisi garam mempunyai peranan penting dalam proses sintesis *molten salt*. Komposisi garam mempengaruhi terhadap ukuran partikel yang disintesis. Ketika komposisi garam terlalu sedikit, pembentukan fasa liquid akan terganggu. Ketika komposisi garam terlalu banyak, ada dua masalah yang ditimbulkan. Pertama terpisahnya partikel reaktan dan mengendap. Selanjutnya ketika garam terlalu banyak, garam akan keluar dari reaktan dan membentuk lapisan keras ada *crucible* karena reaskinya dengan alumina/SiC (Januari *et al*, 2020).

### 2. Temperatur Operasi

Dalam penggunaan Temperatur operasi pada proses *molten salt*, bergantung pada dua faktor yaitu Temperatur dekomposisi garam, tekanan uap garam yang digunakan. Sangat dihindari penggunaan garam yang mempunyai tekanan uap tinggi ( $\text{BaCl}_2$ , CsI,  $\text{ZnCl}_2$ ) karena akan sulit dalam mereaksikan produk. Biasanya Temperatur operasi sintesis *molten salt* berada di atas titik leleh garam yang digunakan (Kan *et al*, 2017).

### 3. Rasio Molar Garam-Reaktan

Faktor ini berpengaruh terhadap morfologi dari produk yang dihasilkan. Ketika rasio garam lebih banyak, akan membentuk mikrostruktur produk

yang halus dan berukuran kecil. Sebaliknya jika rasion garam lebih sedikit morfologi mikrostruktur akan berukuran besar (Chang *et al*, 2017).

#### 4. Penghilangan dan Kelarutan Garam

Ketika proses sintesis telah selesai, produk akhir perlu dicuci untuk menghilangkan kandungan garam. Pencucian produk biasanya menggunakan aquades. Oleh sebab itu pemilihan garam yang digunakan juga harus mempunyai kelarutan yang tinggi dalam air. Dalam beberapa kasus pencucian sampel bisa dilakukan 2-3 kali untuk menghilangkan kadar garam dengan sempurna (Gupta *et al*, 2021).

### 2.5 Pengaruh Temperatur pada Sintesis *Molten Salt*

Telah diketahui bahwa temperatur memegang peranan penting dalam keberhasilan proses sintesis dengan metode *molten salt*. Penggunaan temperature pada proses sintesis molten salt harus di atas titik leleh dari garam yang digunakan agar reaksi dapat terjadi. Dalam beberapa penelitian terdapat temperatur optimum agar proses sintesis berhasil. Xinhua *et al* (2014), meneliti bagaimana temperature berperan penting dalam proses sintesis dengan metode *molten salt*. Garam yang digunakan dalam proses sintesis tersebut adalah NaCl-KCl. Dengan menggunakan variasi suhu 700°C, 750°C, 800°C, 900°C ada proses sintesis *bismuth ferrite* didapat temperature optimumnya adalah 800°C. Pada suhu tersebut terbentuk fasa BiFeO<sub>3</sub>, dimana fasa tersebut merupakan fasa yang diinginkan. Ketika temperature operasi lebih rendah dari 800°C terdapat fasa pengotor yang terbentuk sedangkan ketika lebih tinggi fasa BiFeO<sub>3</sub> berubah menjadi fasa Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

Selanjutnya temperatur juga mempengaruhi morfologi dari struktur mikro yang dihasilkan pada produk. Semakin tinggi temperatur pemanasan yang digunakan akan semakin besar struktur mikro yang dihasilkan ( Reddy *et al*, 2017). Pada penelitiannya mengenai sintesis TiO<sub>2</sub>, titanium oxysulfat digunakan sebagai sumber Ti, dengan rasio penggunaan garam adalah 1:10. Garam yang digunakan adalah jenis garam NaNO<sub>3</sub> dan KNO<sub>3</sub>. Variasi suhu operasi yang digunakan adalah 145°C, 280°C, 380°C, dan 480°C dengan lama waktu pemanasan 2 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu operasi maka ukuran butir yang dihasilkan akan semakin besar. Hal ini dibuktikan dengan hasil dari *scanning electron microscopy* pada sampel dengan pemanasan 480°C. Morfologi yang dihasilkan adalah ukuran butir lebih besar dibandingkan dengan sampel lain.

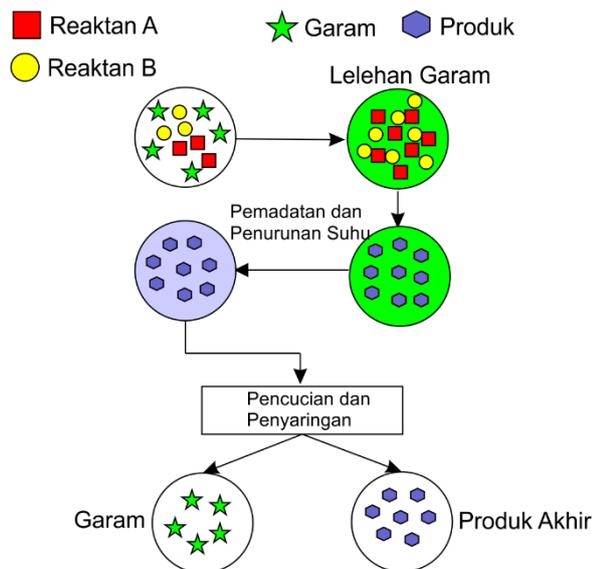
## **2.6 Pengaruh Waktu Tahan pada Sintesis *Molten Salt***

Selain temperatur operasi, waktu operasi juga berpengaruh terhadap keberhasilan proses sintesis. Fazli *et al*. (2014) mempelajari pengaruh waktu tahan saat pemanasan dengan metode *molten salt* pada sintesis nano CaZrO<sub>3</sub>. Garam yang digunakan dalam sintesis ini adalah Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan CaCl<sub>2</sub>. Kemudian menggunakan serbuk nano-ZrO<sub>2</sub> sebagai bahan baku. Perbandingan antara bahan baku dengan garam Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan CaCl<sub>2</sub> adalah 1:1:1,2 secara berurutan. Bahan baku dipanaskan pada suhu 800°C dengan variasi waktu tahan 1, 3, dan 5 jam. Kesimpulan dari penelitian tersebut adalah waktu yang optimum untuk proses pemanasan adalah selama 3 jam. Dari hasil karakterisasi XRD, proses sintesis dengan waktu tahan 3 jam menghasilkan fasa kristal tunggal CaZrO<sub>3</sub> tanpa adanya fasa pengotor yang

terbentuk ( $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{ZrO}_2$ ). Sedangkan untuk waktu pemanasan 1 jam, terbentuk fasa  $\text{CaZrO}_3$  tetapi masih terdapat fasa pengotor yang terbentuk. Sedangkan untuk waktu pemanasan 5 jam, fasa yang terbentuk sama dengan fasa yang disintesis dengan waktu tahan 3 jam dan tidak terjadi perubahan yang signifikan. Dengan alasan tersebut disimpulkan bahwa pemanasan dengan waktu tahan 3 jam merupakan waktu yang optimum karena bisa menghemat energi dan biaya lebih efektif.

## 2.7 Skema Proses Sintesis Molten Salt

Proses sintesis keramik dengan metode *molten salt* terdiri dari beberapa tahapan. Tahapan-tahapan tersebut diantaranya adalah pencampuran reaktan dengan garam, proses sintering pada suhu leleh garam, pendinginan, dan pencucian sekaligus pemisahan antara produk dengan garam. Tahapan-tahapan tersebut digambarkan dengan lebih jelas pada Gambar 2.4 di bawah ini.



**Gambar 2.4** Skema Proses Sintesis Molten Salt

Pada tahapan awal, terjadi pencampuran reaktan dengan garam. Biasanya proses ini dilakukan setelah reaktan dan garam mengalami proses penggerusan. Hal ini dilakukan agar proses pencampuran antara reaktan dan garam terjadi secara merata atau homogen. Kemudian pada proses sintering, lelehan garam yang bercampur dengan reaktan membuat proses difusi antar reaktan terjadi. Tentunya proses difusi ini dipengaruhi oleh temperatur dan waktu proses sintering. Setelah proses sintering selesai dilakukan, kemudian dilakukan proses pendinginan. Dari proses pendinginan ini, lelehan garam dan reaktan perlahan akan mulai mengalami proses pemadatan. Setelah proses pendinginan dan pemadatan, dilakukan proses pencucian dan penyaringan untuk menghilangkan dan memisahkan antara garam dan produk akhir sintesis. Proses pencucian dan penyaringan untuk penggunaan garam NaCl-KCl biasanya menggunakan air mendidih (Ahda, 2019).