

PENGARUH PEMAKAIAN GAS OKSIGEN PADA TAHAP PEMBUATAN MATERIAL Ba-Ca-Cu-O

Agung Imaduddin, Florentinus Firdiyono, Pius Sebleku,
Anton Suryantoro, Franciska Pramuji Lestari

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI

Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan-15314

E-mail : agungi@gmail.com

Masuk tanggal : 05-02-2013, revisi tanggal : 07-03-2013, diterima untuk diterbitkan tanggal : 21-03-2013

Intisari

PENGARUH PEMAKAIAN GAS OKSIGEN PADA TAHAP PEMBUATAN MATERIAL Ba-Ca-Cu-O.

Sejak ditemukannya superkonduktor oksida tembaga tahun 1986 yang mempunyai suhu kritis (T_C) tinggi, perhatian dunia semakin tertuju pada bahan ini untuk menemukan superkonduktor dengan T_C yang lebih tinggi lagi. Superkonduktor jenis ini berbasis Hg merupakan superkonduktor dengan nilai T_C tertinggi diantara jenis lainnya. Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan bahan precursor berupa pencampuran bahan serbuk $BaCO_3$, $CaCO_3$ dan CuO secara manual, dan kemudian dipanaskan di dalam tungku pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ dan $930\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam dengan variabel pemakaian gas oksigen dan aliran udara. Dari hasil analisa XRD (*x-ray diffraction*) didapatkan senyawa $BaCuO_2$, dan juga berdasarkan analisa FWHM (*full width at half maximum*) pada puncak tertinggi dan hasil analisa EDS (*energy dispersive spectroscopy*), diketahui bahwa pemanasan pada suhu $930\text{ }^\circ\text{C}$ dan pemakaian gas oksigen dapat mengoptimalkan reaksi pembentukan $BaCuO_2$ dan meningkatkan kristalisasi senyawa $BaCuO_2$ yang terjadi.

Kata kunci : Hg-Ba-Ca-Cu-O, Ba-Ca-Cu-O, Bahan superkonduktor, Gas oksigen

Abstract

EFFECT OF OXYGEN GAS USAGE AT THE PREPARATION STAGE OF Ba-Ca-Cu-O MATERIAL.

Since the discovery of Copper-oxide superconductors in 1986 which having a high critical temperature (T_C), the world's attention is increasingly focused on these materials to find superconductors with even higher T_C . Hg-based superconductors are superconductors with highest T_C value among other types. In this work, we has prepared precursor by mixing $BaCO_3$, $CaCO_3$ and CuO powder manually. And then heated in the furnace at temperatures of $900\text{ }^\circ\text{C}$ and $930\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 hours with the use of variable oxygen gas and air flow. Regarding to the analysis of XRD (*x-ray diffraction*), we obtained $BaCuO_2$ compounds, and also based on analysis of FWHAM (*full width at half maximum*) at its highest peak and the results of EDS (*energy dispersive spectroscopy*) analysis, it was known that heating at temperatures of $930\text{ }^\circ\text{C}$ and the using of oxygen gas optimizes the reaction formation of $BaCuO_2$ and improves the crystallization of $BaCuO_2$ compounds.

Keywords : Hg-Ba-Ca-Cu-O, Ba-Ca-Cu-O, Superconductor material, Oxygen gas

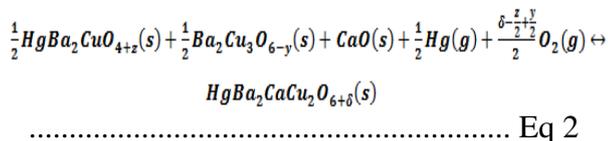
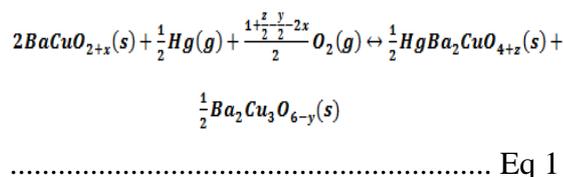
PENDAHULUAN

Sejak ditemukannya material superkonduktor suhu tinggi (HTS, *high temperature superconductor*) tahun 1986, perhatian dunia terhadap material ini semakin tinggi untuk dapat mengaplikasikan material ini dalam kehidupan. Material HTS hingga saat ini masih ditempati oleh material tipe oksida

Cu. Salah satu material HTS ini yang memiliki suhu kritis tertinggi ($T_C = 130\text{K}$) adalah tipe Hg-Ba-Ca-Cu-O (disebut HBCCO)^[1]. Material HBCCO ini selain memiliki T_C tertinggi diantara material HTS lainnya, tapi juga memiliki unsur yang bahan bakunya berpotensi dapat diperoleh dari sumber daya mineral Indonesia.

Masalah yang dihadapi pada pembuatan material HBCCO ini adalah pemakaian unsur Hg (merkuri) yang sangat beracun bagi tubuh manusia. Bahan baku merkuri berupa HgO (serbuk) akan langsung terurai menjadi Hg (gas) dan O₂ (gas) pada suhu 500 °C (suhu didih Hg adalah 377 °C). Untuk itulah penanganan bahan baku ini pada pembuatan superkonduktor HBCCO harus ditangani dengan benar^[2-3].

Senyawa superkonduktor HgBa₂CaCu₂O_{6+δ} (disebut Hg-1212) dibentuk dari *precursor* senyawa BaCuO₂, CaO, O₂(g) dan Hg(g), sesuai dengan 2 reaksi^[4].



Sehingga berdasarkan reaksi ini, untuk membentuk senyawa superkonduktor Hg-1212 diperlukan *precursor* berupa senyawa BaCuO₂^[5-6].

Dalam tulisan ini, kami akan menjelaskan tahapan pembuatan HBCCO sebelum pencampuran unsur Hg. Dimana akan dilaporkan hasil percobaan dan analisa pada pencampuran bahan Ba-Ca-Cu-O yang dikalsinasi dengan variable pemakaian aliran udara dan aliran oksigen. Percobaan ini bertujuan untuk membuat bahan material Ba-Ca-Cu-O dengan memakai serbuk BaCO₃, CaCO₃, dan CuO.

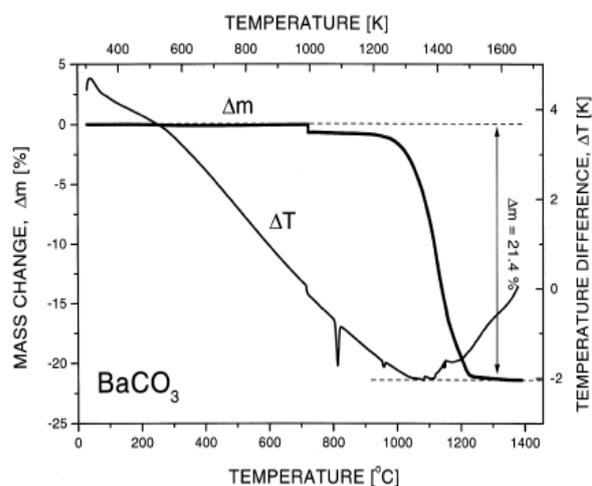
PROSEDUR PERCOBAAN

Langkah percobaan pada penelitian ini adalah analisa DTA/TGA (*differential thermo analytic/ thermo gravimetric*) pada bahan BaCO₃, CaO dan CuO. Kemudian

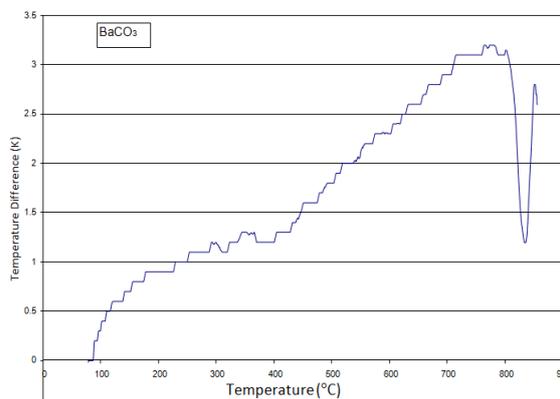
dilanjutkan dengan analisa diagram fasa biner BaO – CuO dan CaO - CuO, serta fasa BaO – CuO- CaO. Dari hasil analisa tersebut, kemudian dilakukan pembuatan sampel.

Untuk bahan BaCO₃ dan CaCO₃ perlu dilihat analisa DTA/TG untuk mengetahui suhu dimana bahan tersebut akan melepas unsur karbonatnya. Kemudian akan dilihat diagram fasa biner dari tiap bahan.

Untuk analisa DTA/TG dari bahan BaCO₃, dapat dilihat pada Gambar 1 di bawah ini^[7].



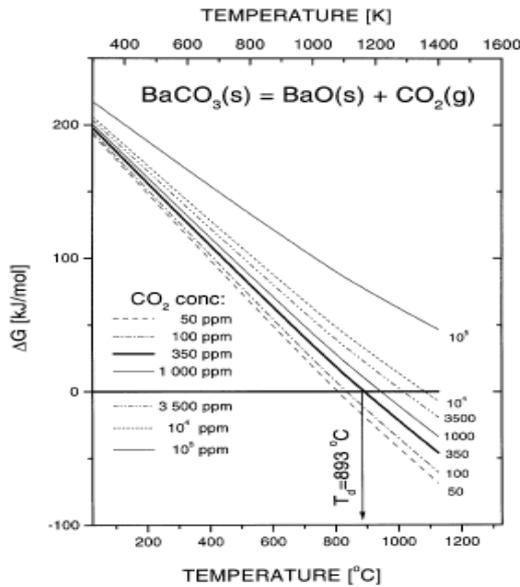
Gambar 1. Analisa DTA/ TG pada BaCO₃^[8]



Gambar 2. Analisa DTA di lingkungan udara pada serbuk BaCO₃ yang dipakai

Pada Gambar 1, diketahui bahwa BaCO₃ akan mulai terurai menjadi BaO dan CO₂ pada suhu diatas 800 °C. Pada suhu diatas 1200 °C, BaCO₃ terurai sempurna menjadi BaO pada lingkungan udara. Hal ini sesuai dengan hasil

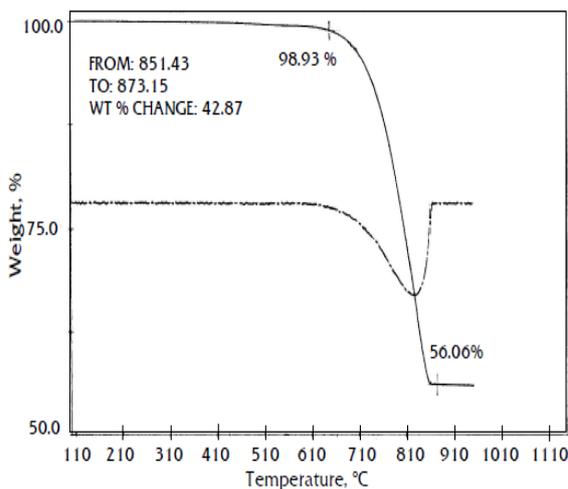
pengukuran DTA yang memperlihatkan adanya reaksi endothermal (penyerapan kalor) pada suhu sekitar 800 °C (Gambar 2).



Gambar 3. Gibbs energy pada reaksi BaCO_3 menjadi BaO ^[8]

Gambar 3 memperlihatkan energi Gibbs pada reaksi BaCO_3 menjadi BaO . Pada Gambar 13 diperlihatkan bahwa senyawa BaCO_3 menjadi BaO pada suhu diatas 800 °C yang sesuai dengan data analisa DTA/ TG pada BaCO_3 (Gambar 1 dan 2) dimana BaCO_3 akan mulai terurai menjadi BaO dan CO_2 pada suhu di atas 800 °C.

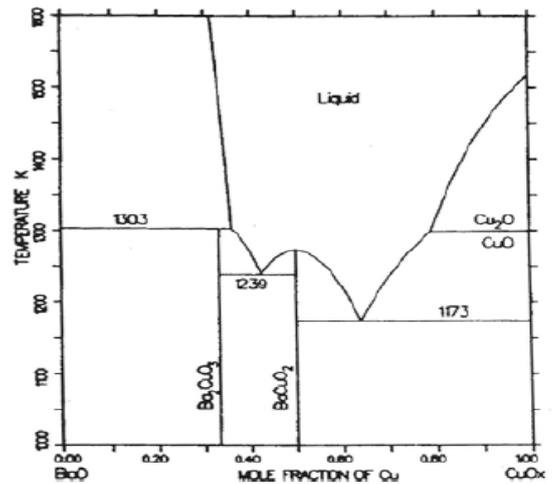
Untuk analisa DTA/TG bahan CaCO_3 , dapat dilihat pada Gambar 4 di bawah ini^[9].



Gambar 4. Analisa DTA/TG pada CaCO_3

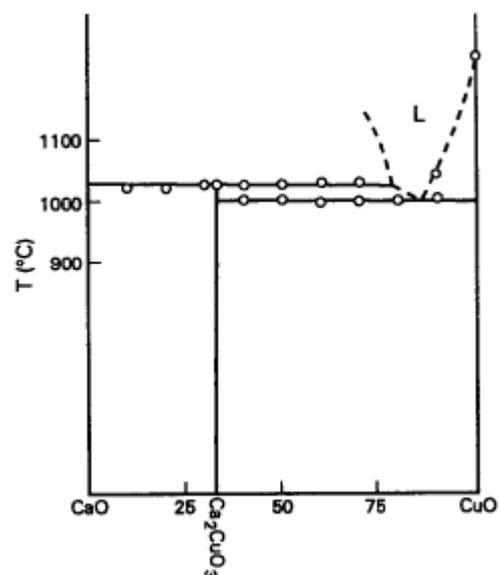
Pada data analisa DTA/ TG pada CaCO_3 terlihat bahwa CaCO_3 mulai terurai sekitar suhu 610 °C dan akan terurai sempurna menjadi CaO dan CO_2 pada suhu sekitar 900 °C.

Sedangkan diagram fasa dari reaksi bahan bakunya dapat dilihat pada Gambar 5 di bawah ini.



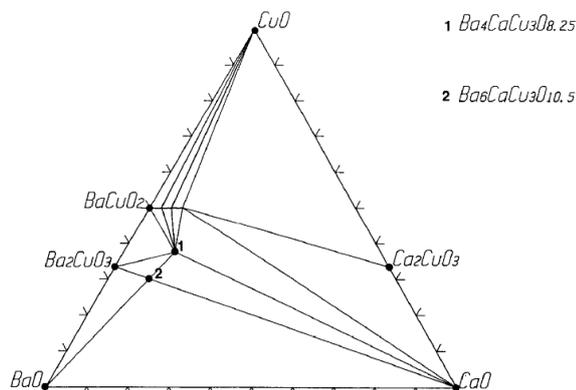
Gambar 5. Diagram fasa biner pada BaO dan CuO (Satuan temperatur pada sumbu y adalah Kelvin)^[10-11]

Dari diagram fasa ini terlihat bahwa pada pemanasan CuO dan BaO pada suhu 900 °C – 987 °C, akan terjadi BaCuO_2 , sedangkan pada suhu 966 °C – 1030 °C akan dapat diperoleh Ba_2CuO_3 (Gambar 5).



Gambar 6. Diagram fasa pada CaO dan CuO ^[12]

Gambar 6 memperlihatkan diagram fasa CaO dan CuO. Pada gambar tersebut diketahui bahwa senyawa Ca_2CuO_3 akan terbentuk setelah CaO dan CuO dipanaskan pada suhu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ke atas.



Gambar 7. Diagram fasa BaO, CaO dan CuO pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ di dalam aliran gas oksigen^[12]

Dari Gambar 7 tersebut diketahui bahwa senyawa $\text{Ba}_6\text{CaCu}_3\text{O}_{10.5}$ terbentuk pada pemanasan senyawa Ba_2CuO_3 dan CaO, sedangkan senyawa $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{8.25}$ terbentuk dari pemanasan BaCuO_2 dan CaO.

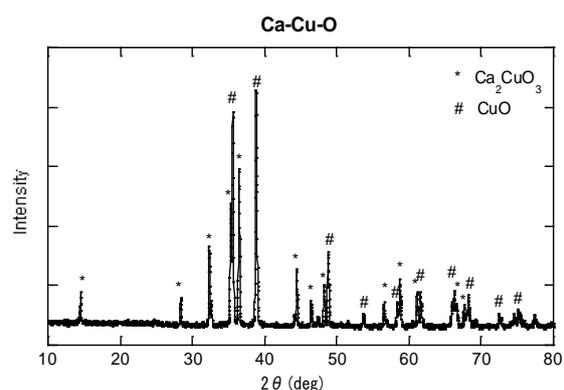
Berdasarkan analisa DTA/TG dari unsur BaCO_3 , CaCO_3 , serta analisa diagram fasa, BaO – CuO , CaO - CuO, dan BaO – CuO-CaO , maka tahapan pembuatan sampel pada penelitian ini adalah seperti di bawah ini:

1. Bahan yang dipakai pada penelitian ini adalah serbuk BaCO_3 , CaCO_3 dan CuO.
2. Serbuk CaCO_3 dan Serbuk CuO dicampur dengan memakai mortar secara manual selama 3 jam, dipanaskan pada suhu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam.
3. Setelah itu serbuk BaCO_3 ditambahkan dan diaduk dengan memakai mortar secara manual dan dipanaskan pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam.
4. Diaduk kembali, dan dipanaskan pada suhu $930\text{ }^\circ\text{C}$ selama 15 jam (memakai variabel gas oksigen dan aliran udara).
5. Setelah itu suhu diturunkan dengan kecepatan $100\text{ }^\circ\text{C}$ per jam (aliran udara dan gas oksigen tetap dialirkan sampai suhu turun menjadi $100\text{ }^\circ\text{C}$).

Setelah itu dilakukan analisa XRD untuk mengetahui struktur kristalnya dan EDS (*energy dispersive spectroscopy*) untuk mengetahui komposisi kimianya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

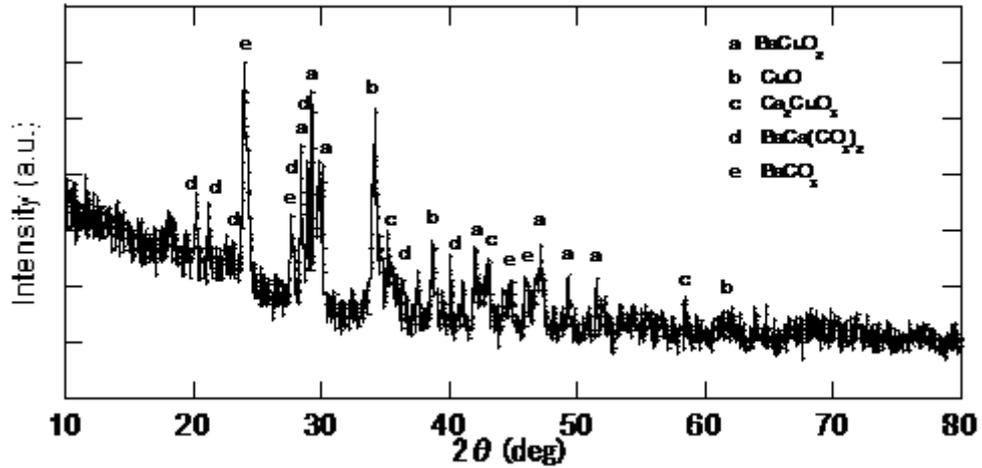
Setelah pencampuran CaCO_3 dan CuO dengan memakai mortar yang diaduk selama 3 jam, dan dipanaskan $1000\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam dalam aliran udara, hasil analisa XRD dapat dilihat pada Gambar 8 dibawah ini.



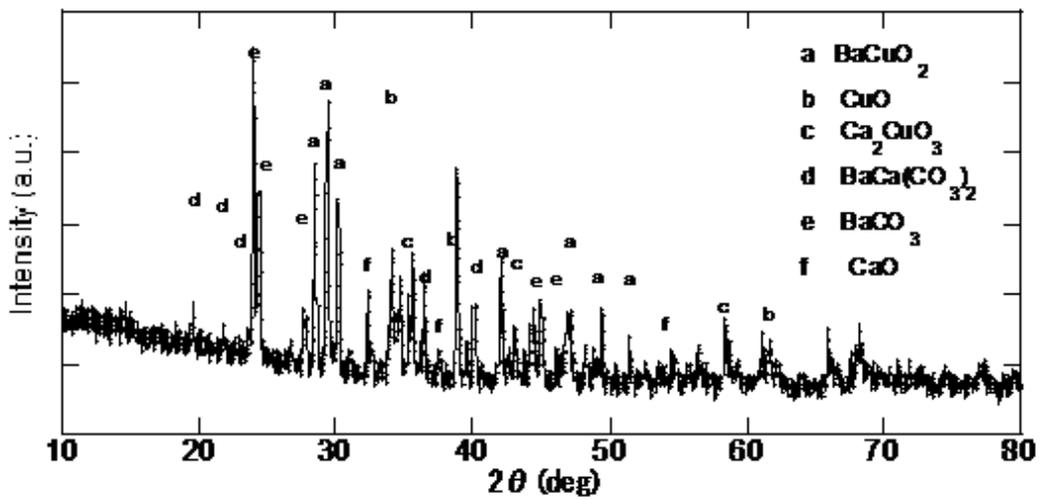
Gambar 8. Analisa XRD pada sampel Ca-Cu-O setelah dipanaskan $1000\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam (dalam aliran udara)

Dari Gambar 8 tersebut terlihat bahwa setelah pencampuran kedua bahan, CuO masih menempati sebagai senyawa dominan dan diikuti oleh senyawa Ca_2CuO_3 .

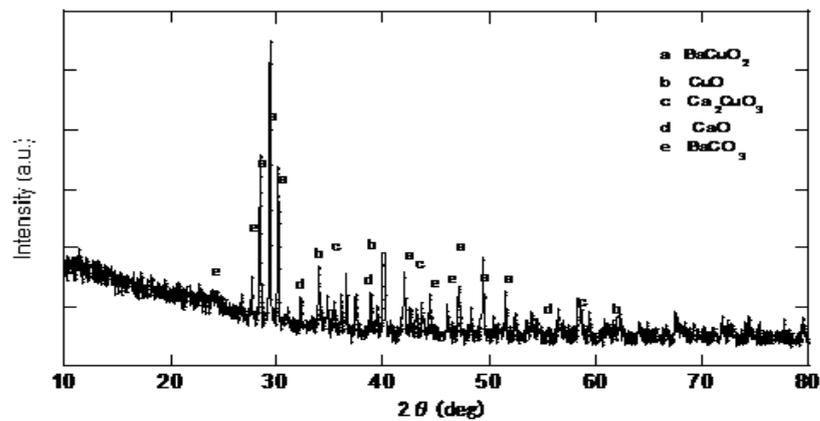
Sampel kemudian ditambahkan serbuk BaCO_3 dan kemudian diaduk memakai mortar secara manual selama 3 jam. Setelah itu sampel Ba-Ca-Cu-O (disebut BCCO) tersebut dipanaskan pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam (memakai variabel aliran udara dan oksigen). Setelah itu sampel diaduk kembali memakai mortar selama 3 jam dan dipanaskan pada suhu $930\text{ }^\circ\text{C}$ selama 15 jam (memakai variabel aliran udara dan oksigen). Gambar 9 memperlihatkan hasil analisa XRD pada sampel yang dipanaskan memakai aliran udara. Gambar 10-12 memperlihatkan hasil analisa XRD pada sampel yang dipanaskan dengan memakai gas oksigen.



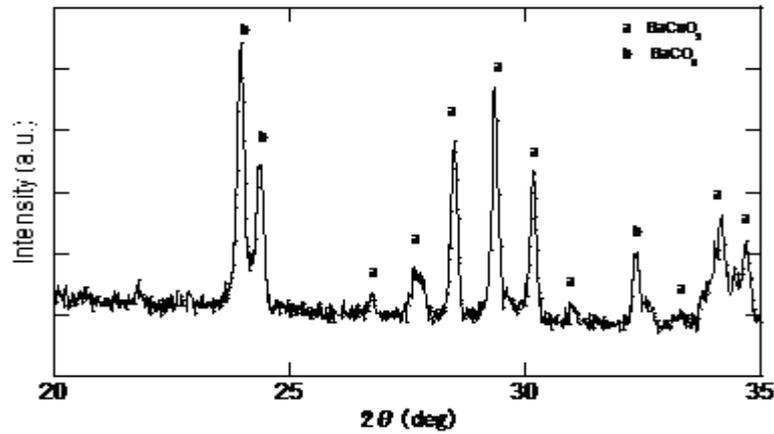
Gambar 9. Analisa XRD pada sampel BCCO setelah dipanaskan pada $T = 930 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 15 jam (dalam aliran udara)



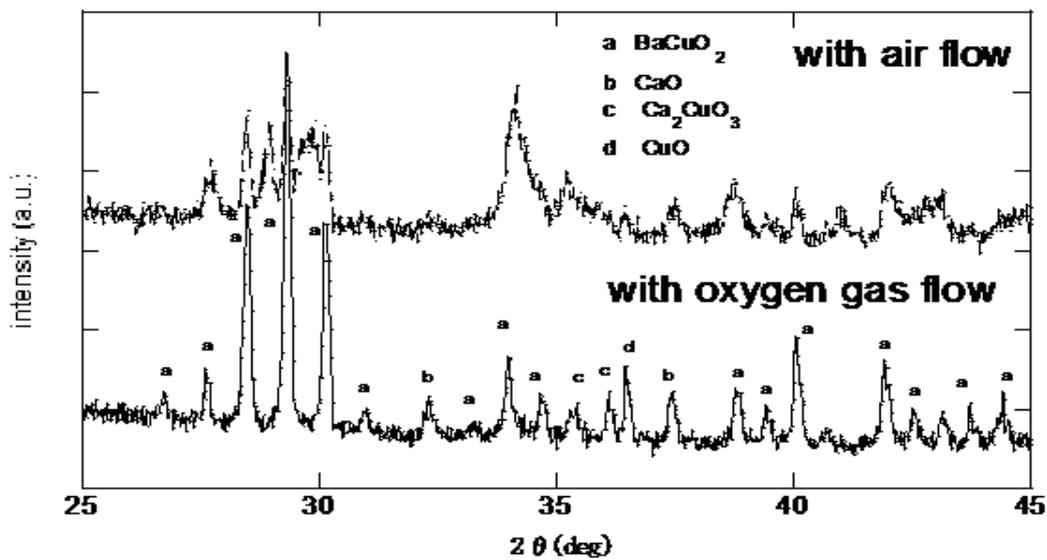
Gambar 10. Analisa XRD pada sampel BCCO setelah dipanaskan pada $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam (dalam aliran gas oksigen)



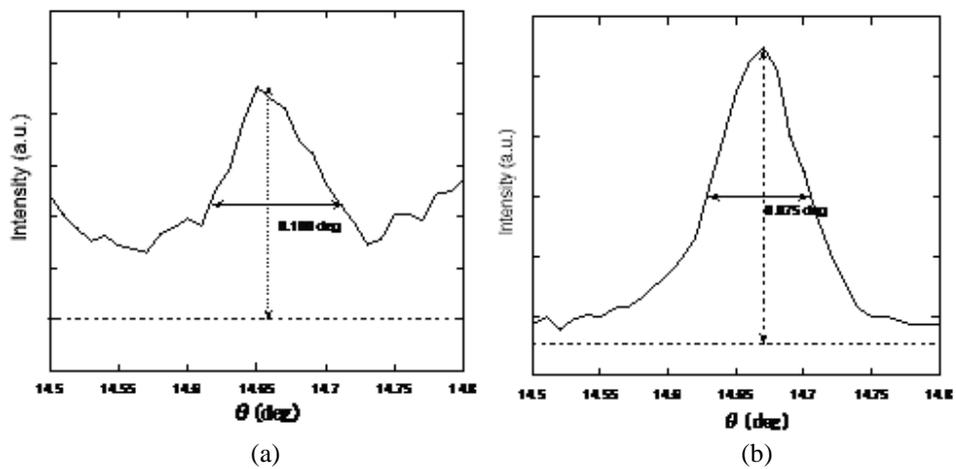
Gambar 11. Analisa XRD pada sampel BCCO setelah dipanaskan pada $T = 930 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 15 jam (dalam aliran gas oksigen)



Gambar 12. Perbesaran hasil analisa XRD pada sampel BCCO ($2\theta = 20^\circ\text{-}35^\circ$) setelah dipanaskan pada $T = 900^\circ\text{C}$ selama 12 jam (dalam aliran gas oksigen)



Gambar 13. Perbandingan hasil analisa XRD pada sampel BCCO ($2\theta = 25^\circ\text{-}45^\circ$) setelah dipanaskan pada $T = 930^\circ\text{C}$ selama 15 jam (dalam aliran udara dan oksigen)



Gambar 14. Perbandingan nilai FWHM (*full width at half maximum*) pada *rocking curve* dari puncak BaCuO_2 pada $2\theta = 29,4^\circ$ (a) Sampel yang dipanaskan dalam aliran udara (b) Sampel yang dipanaskan dalam aliran oksigen

Gambar 13 memperlihatkan perbandingan hasil analisa XRD pada sampel yang dipanaskan memakai aliran udara dan oksigen.

Gambar 10 dan Gambar 11 memperlihatkan hasil XRD pemanasan dalam gas oksigen dengan suhu 900 °C dan 930 °C. Pada pemanasan 900°C, selain senyawa BaCuO₂, juga terbentuk BaCa(CuO₃)₂. Sedangkan pada pemanasan 930 °C, memperlihatkan pembentukan senyawa BaCuO₂ yang lebih baik.

Dari perbandingan puncak pada sampel yang memakai gas oksigen pada Gambar 13, BaCuO₂ terlihat dominan diantara senyawa CaO, Ca₂CuO₃ dan CuO, dan tidak ditemukan adanya puncak yang menunjukkan senyawa Ba₂Ca₂CuO_x, Ba₄CaCu₃O_{8,25}, maupun Ba₆CaCu₃O_{10,5}.

Gambar 14 memperlihatkan perbandingan nilai FWHM pada sampel BCCO yang dipanaskan dalam aliran udara dan sampel yang dipanaskan dalam aliran oksigen.

Pada pemanasan BCCO dengan memakai oksigen memperlihatkan bahwa kristalisasi senyawa BaCuO₂ yang terjadi lebih baik dibandingkan kristalisasi senyawa BaCuO₂ pada pemanasan memakai udara. Selain itu FWHM pada sampel yang memakai oksigen adalah sebesar 0,075°, yang menunjukkan bahwa kristalisasi senyawa BaCuO₂ pada material ini sangat baik.

Untuk melihat pemakaian suhu pemanasan terbaik dalam aliran oksigen, dilakukan juga analisa EDS untuk mengetahui perbandingan komposisi tiap unsurnya.

Sedangkan hasil analisa EDS pada sampel tersebut, adalah seperti ditunjukkan pada Tabel 1 di bawah ini.

Tabel 1. Data analisa EDS pada sampel yang dipanaskan dengan aliran oksigen

Unsur	Pemanasan 930°C dengan oksigen		Pemanasan 900°C dengan oksigen	
	% berat	% atom	% berat	% atom
C	0,00	0,00	4,50	18,64
O	9,37	36,32	12,62	39,22
Ca	4,55	7,04	3,46	4,29
Cu	33,92	33,09	21,67	16,96
Ba	52,15	23,54	57,74	20,90
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Dari data EDS tersebut juga memperlihatkan bahwa pada pemanasan 930 °C, jumlah prosentase atom Cu lebih besar dari Ba. Dari perbandingan dengan data hasil analisa XRD, diketahui bahwa senyawa yang terjadi adalah BaCuO₂ sebagai senyawa yang dominan, diikuti oleh senyawa CuO, CaO dan Ca₂CuO₃. Sedangkan pada pemanasan pada suhu 900 °C, jumlah prosentase atom Cu lebih sedikit dari Ba, yang diperkirakan disebabkan masih tersisnya BaO yang kemudian bereaksi kembali menjadi BaCO₃ di udara.

Pada sampel yang dipanaskan pada 930 °C dengan memakai aliran oksigen, senyawa BaO telah bereaksi dengan CuO membentuk senyawa BaCuO₂ yang lebih stabil. Pada sampel yang hanya dipanaskan pada suhu 900 °C di dalam aliran oksigen, masih terlihat senyawa BaCO₃ yang terjadi, yang menandakan BaO masih tersisa pada sampel yang kemudian bereaksi membentuk senyawa BaCO₃ kembali.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian terhadap pembuatan senyawa Ba-Ca-Cu-O, pada analisa XRD diketahui bahwa senyawa yang terjadi adalah BaCuO₂ sebagai senyawa yang dominan, dan kemudian

terdapat juga senyawa CuO, CaO dan Ca₂CuO₃. Pada pemanasan dengan 900 °C, senyawa BaO masih tersisa. Dengan pemakaian oksigen pada pemanasannya, terjadi kristalisasi senyawa BaCuO₂ yang lebih baik dibandingkan pemakaian aliran udara. Selain itu pemakaian oksigen pada pemanasannya dapat mengoptimalkan reaksi BaO menjadi BaCuO₂.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. Schilling, M. Cantoni, J.D.Guo and H.R.Ott. 1993., Superconductivity Above 130k In The Hg-Ba-Ca-Cu-O System''. *Nature*: 363,56-58.
- [2] Tetsuo Tsuchiya, Kazuo Fueki, Tadashi Koyama. 1998., Chemical Thermodynamics Of Hg1201 And Hg1223 Phases''. *Physica*: 298,49-58.
- [3] V. A. Alyoshin, D. A. Mikhailova, E. B. Rudnyi, E. V. Antipov. 2002., Mercury Nonstoichiometry Of The Hg_{1-x}ba₂cu_{0.4+Δ} Superconductor And The P(Hg)-P(O₂)-T Phase Diagram Of The Hg-Ba-Ca-Cu-O System''. *Physica*: 383, 59-74.
- [4] K. Knizek, E. Pollert, D.Sedmidubsky, I. Bryntse. 2002., Mercury Pressing During Synthesis Of The Hgba₂cacu₂O_{6+Δ} Superkonduktor''. *Physica*: 371, 111-116.
- [5] David Sedmidubsky, Jindrich Leitner, Karel Knizek, Ales Strejc, Milos Nevriwa. 2002., Phase Relations in Hg-Ba-Ca-Cu-O System''. *Physica*: 341-348, 509-510.
- [6] David Sedmidubsky, Jindrich Leitner, Karel Knizek, Ales Strejc, Miroslav Veverka. 2000., Phase Equilibria In The Hg-Ba-Cu-O System''. *Physica*: 329, 191-197.
- [7] P. Pasierb, R. Gajerski, M. Rokita, M. Rekas. 2001., Studies On The Binary System Li₂CO₃-BaCO₃''. *Physica*: 304, 463-476.
- [8] C.W.Chu, Z.L.Du, Y.Y.Xue, Y.Cao, N.L.Wu, I.Rusakova, M.Hervieu and B.Raveau. 1998., The Novel High Temperature Superconducting Ba-Ca-Cu-O System''. *J.Phys.Chem Solids*: 59, 10-12, 2173-2179.
- [9] I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou, D.Prattis., Kinetic Study Of The Thermal Decomposition Of Calcium Carbonate By Isothermal Methods Of Analysis. *The Eropean Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*: 1, 1303-086.
- [10] Z.Zivkovic, N.Strbac, D.Zivkovic, D.Grujicic. 2005., DSC Investigations of the CuO-BaO System''. *RMZ-Materials and Geoenvironment*: 52 , 469-473.
- [11] F. Abbattista, A. Delmastro, D. Mazza and M. Vallino. 1991., The ternary system BaO-CaO-CuO-O, Materials Chemistry and Physics, 28.: 33-41.
- [12] Jingkui Liang, Zhan Chen, Fei Wu and Sishen Xie. 1990., Phase Diagram Of Sro-Cao-Cuo Ternary System''. *Solid State Communications*: 75, 3, 247-252.

RIWAYAT PENULIS

Agung Imaduddin lahir di Bandung, 29 September 1971. Menamatkan pendidikan *Bachelor* di bidang *Metallurgy* di Iwate University, Iwate-Japan pada tahun 1995. Menamatkan program Master dan Doktor di bidang *Material Science and Engineering* di Iwate University, Iwate-Japan pada tahun 1997 dan 2001. Saat ini aktif bekerja pada Pusat Penelitian Metalurgi-LIPI, Puspiptek Serpong.