

**STUDI HANTARAN LISTRIK SENYAWA $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ (N = 1 DAN 2)
FASA RUDDLESDEN-POPPER YANG DISINTESIS
DENGAN METODE LELEHAN GARAM**

Yulia Eka Putri, Hamsal Yusri, dan Zulhadjri

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

Email : yuliaekaputri@fmipa.unand.ac.id

ABSTRACT

$\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \dots, n$) Ruddlesden-Popper phase is a metal oxide compound with a layered structure consisting of SrTiO_3 perovskite layers and strontium oxide (SrO) layers, thus this material has a potential as thermoelectric compounds that could be developed as an alternative material for renewable energy. In this study, we examine one of the 3 parameters of thermoelectric properties, namely the electrical conductivity. $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$ and 2) Ruddlesden-Popper phases were synthesized using molten salt method. The synthesis was carried out at 950°C for 10 hours with a ratio of precursor and salt were 1: 0.5. Structural analysis by X-Ray Diffractometer (XRD) confirmed that all synthesized compounds formed $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$, and 2) Ruddlesden-Popper phase with the characteristic peaks at $2\theta = 31^\circ$, 32° , and 46° . The morphology analysis by Scanning Electron Microscope (SEM) showed that the particles have plate-shaped with crystallites size were 20 nm. The electrical properties were measured using LCR meter with the highest electrical conductivity of $2.25 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ which showed the semiconductors behaviour.

Keywords: *Ruddlesden-Popper phase, thermoelectric, electrical conductivity, molten salt method.*

PENDAHULUAN

Pemanfaatan energi sekunder seperti panas buangan menggunakan pembangkit listrik termoelektrik telah menjadi bahan kajian populer bagi peneliti dunia. Hal ini dikarenakan panas buangan yang berasal dari berbagai sumber seperti alat-alat elektronik, knalpot kendaraan bermotor, tempat pembakaran pabrik (*kiln*) bisa langsung dikonversi menjadi listrik. Selain itu, pembangkit listrik termoelektrik memiliki beberapa keunggulan, antara lain: bebas perawatan, tahan lama, tidak berisik, ukuran fleksibel dan berapapun kecilnya panas yang diserap akan langsung dikonversi menjadi listrik^[1,2].

Salah satu hal yang penting pada pembangkit listrik termoelektrik adalah materialnya.

Material termoelektrik berperan penting dalam mengkonversi panas menjadi listrik, hal ini dikarenakan adanya efek *Seebeck* (S) yang timbul pada saat satu bagian material dipanaskan dan bagian yang lainnya didinginkan sehingga perbedaan panas menimbulkan perbedaan tegangan (ΔV) terhadap perbedaan suhu (ΔT). Sifat termoelektrik dievaluasi dengan parameter tanpa satuan yaitu *figure of merit*, $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, dimana T , S , σ , dan κ adalah suhu, koefisien *Seebeck*, hantaran listrik dan hantaran panas, sementara bilangan $S^2 \sigma$ dikenal dengan *power factor*. Efisiensi material termoelektrik yang tinggi dimana $ZT > 1$, akan memberikan potensi yang besar dalam mengumpulkan panas buangan dan mengkonversi menjadi listrik.^[3,4]

Senyawa $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2 \dots n$) Ruddlesden-Popper memiliki keunggulan

yang lebih dibandingkan dengan material termoelektrik yang lain karena material ini tidak beracun, tidak mahal dan dapat diaplikasikan pada rentang suhu tinggi (400°C-700°C), dimana pada rentang suhu ini banyak panas buangan yang dihasilkan kendaraan bermotor. Terlebih lagi, sifat termoelektrik dari material fase Ruddlesden-Popper Sr_2TiO_4 sangat menjanjikan, dimana pada suhu kamar dengan $ZT = 0,1$ [5].

Sintesis senyawa $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2 \dots n$) fasa *Ruddlesden-Popper* dilakukan dengan metode reaksi padatan (*solid state reaction*) pada suhu tinggi yaitu 1450°C selama 7 hari. Metode ini tentu saja membutuhkan banyak energi listrik karena suhu yang digunakan tinggi dan waktu yang relatif lama sehingga biaya sintesis menjadi mahal. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan disintesis senyawa $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1$ dan 2) fase Ruddlesden-Popper melalui metode yang lebih hemat dan sederhana yaitu metode lelehan garam (*molten salt*). Metode ini mampu menurunkan suhu dan mempersingkat waktu *sintering* sintesis dengan cara penambahan garam ke dalam bahan awal (*precursor*). Penambahan garam-garam sulfat ke dalam material awal mampu menurunkan suhu *sintering* sehingga pengintian dan pertumbuhan kristal dapat berlangsung cepat. Pengukuran awal sifat termoelektrik dilakukan dengan mengukur hantaran listriknya (σ), sehingga bisa diketahui apakah metode sintesis ini merubah struktur dan morfologi material, yang dapat mempengaruhi sifat listrik $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$ dan 2) fase Ruddlesden-Popper secara khusus dan sifat termoelektrik secara umum [6,7].

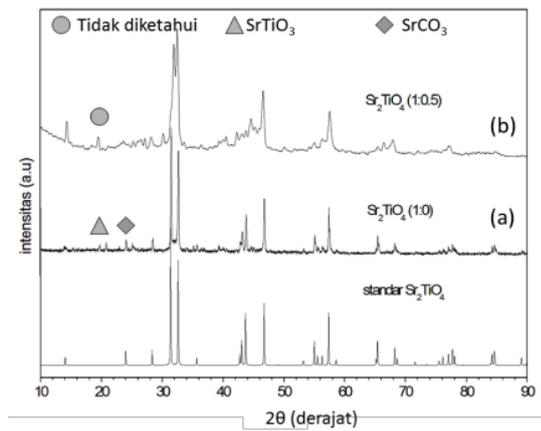
METODOLOGI PENELITIAN

Material disiapkan dengan cara menimbang bahan awal TiO_2 (Aldrich > 99%) dan SrCO_3 (Aldrich >99,9%) secara stoikiometri, kemudian dicampur dan digerus dalam *agate mortar* sampai homogen. Selanjutnya, bahan awal dan campuran garam (Na_2SO_4 dan K_2SO_4 perbandingan 1:1) diaduk dengan perbandingan molar 1:0,5. Campuran

kemudian ditempatkan dalam krus alumina dan dilakukan proses *sintering* dalam *furnace* dengan suhu 750°C selama 5 jam, kemudian suhu *sintering* dinaikkan menjadi 950°C selama 10 jam. Campuran didinginkan dengan pendinginan normal, setelah campuran dingin, produk berupa padatan digerus kembali dan dicuci beberapa kali dengan akuades panas untuk menghilangkan sisa garamnya. Produk dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 1 jam. Karakterisasi produk dilakukan dengan difraksi sinar X (XRD) untuk melihat pola difraksi sehingga bisa diketahui fasa yang terbentuk dan SEM (JEOL JSM-6360LA) untuk observasi morfologi partikel (ukuran dan bentuk). Sampel bubuk di padatkan terlebih dahulu sehingga berbentuk bulat pipih sehingga hantaran listriknya bisa diukur menggunakan LCR meter (TH2820).

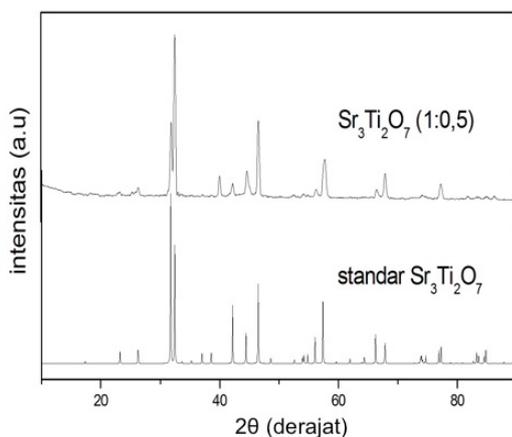
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola XRD sampel bubuk Sr_2TiO_4 yang diperoleh seperti yang terdapat pada Gambar 1. Pada gambar ini dapat dilihat beberapa puncak tajam pada sampel Sr_2TiO_4 (Gambar 1.a) pada 2θ : 31,64° dan 32,62° menunjukkan bahwa pola difraksi sesuai dengan pola XRD standar ICSD #157402. Akan tetapi, ada puncak lain dengan intensitas yang rendah terdeteksi pada 2θ : 20,80° dan 24,22° yang merujuk pada SrTiO_3 dan SrCO_3 . Hal ini disebabkan oleh rendahnya suhu dan singkatnya waktu pemanasan, sehingga produk yang dihasilkan belum murni. Selanjutnya, Gambar 1 (b) menunjukkan pola difraksi sampel yang disintesis dengan penambahan garam (molar rasio material awal dengan garam adalah 1:0,5) menunjukkan bahwa puncak utama Sr_2TiO_4 muncul pada 2θ : 31,36° dan 32,49°. Pada sampel ini juga muncul puncak lain (belum diketahui) dengan intensitas rendah pada 2θ : 19,53°. Pola difraksi sampel pada Gambar 1 menunjukkan bahwa Sr_2TiO_4 memiliki struktur perovskit dengan puncak khas pada 2θ : 23°, 32°, 33°, 41°, 47°, 53°, 58° dan 59° [8,9].



Gambar 1. Pola XRD Sr_2TiO_4 ($n=1$) fasa Ruddlesden-Popper a) Tanpa penambahan garam b) Penambahan garam

Gambar 2 merupakan pola XRD sampel $Sr_3Ti_2O_7$ fasa Ruddlesden-Popper yang disintesis dengan penambahan garam. Hasil XRD menunjukkan bahwa $Sr_3Ti_2O_7$ fasa Ruddlesden-Popper berlapis 2 sudah terbentuk karena pola difraksi sesuai dengan data standar ICSD #63704 dengan 2θ : $31,33^\circ$; $32,55^\circ$; $43,77^\circ$; $46,77^\circ$ dan $57,21^{o[10]}$. Selain itu, pada pola XRD menunjukkan salah satu puncak ganda yang terdapat pada 2θ : $32,48^\circ$ intensitas puncaknya tidak tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan lapisan perovskit belum sempurna yang kemungkinan diakibatkan oleh perbandingan molar material awal dengan garam yang belum tepat.



Gambar 2. Pola XRD $Sr_3Ti_2O_7$ ($n=2$) fasa Ruddlesden-Popper yang disintesis dengan penambahan garam (molar rasio material awal dengan garam adalah 1:0,5)

Penentuan kisaran ukuran kristal $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n=1$ dan 2) fasa Ruddlesden-Popper dihitung menggunakan persamaan Scherrer dimana konstanta kristalin sebesar 0,89 dengan asumsi bahwa kristal yang terbentuk berbentuk bulat [11]. Besar ukuran kristal dari semua sampel $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n=1$ dan 2) ditampilkan pada Tabel 1.

Pada Tabel 1 dapat dilihat adanya perbedaan ukuran kristal yang signifikan antara Sr_2TiO_4 yang disintesis tanpa penambahan garam dengan Sr_2TiO_4 dan $Sr_3Ti_2O_7$ yang disintesis dengan penambahan garam, dimana perbedaannya sekitar 4 kali lipat. Ukuran kristal yang lebih kecil pada sampel Sr_2TiO_4 dan $Sr_3Ti_2O_7$ yang disintesis dengan penambahan garam disebabkan oleh penurunan suhu sintering yang lebih awal dibandingkan dengan Sr_2TiO_4 yang disintesis tanpa penambahan garam. Di dalam lelehan garam, terjadi pembentukan inti (*nucleation*) yang diikuti dengan pertumbuhan kristal (*kristal growth*).

Penurunan suhu lebih awal menyebabkan pertumbuhan kristal lebih cepat sehingga pematangan Oswald (Oswald ripening) pada kristal tidak terjadi secara sempurna. Hal ini mengakibatkan ukuran kristal menjadi kecil. Sementara, pada sampel yang disintesis dengan penambahan garam, tidak terjadi penurunan suhu sintering yang tiba-tiba, sehingga kristal yang terbentuk lebih besar [12]. Perbedaan ukuran kristal yang signifikan bisa dilihat dari pola XRD puncak ganda pada 2θ $31,64^\circ$, dimana sampel dengan ukuran kristal yang besar memiliki puncak tajam yang sempit dan intensitas yang tinggi, sementara sampel dengan ukuran kristal yang kecil memiliki puncak yang melebar dan intensitas yang rendah.

Tabel 1 Ukuran kristal senyawa $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2,$ dan 3) fasa Ruddlesden-Popper

Struktur	FWHM ($2\theta: 31,64^\circ$)	Ukuran kristal (nm)
Sr_2TiO_4	0,1004	81,97
Sr_2TiO_4 *	0,3542	23,04
$Sr_3Ti_2O_7$ *	0,3936	20,79

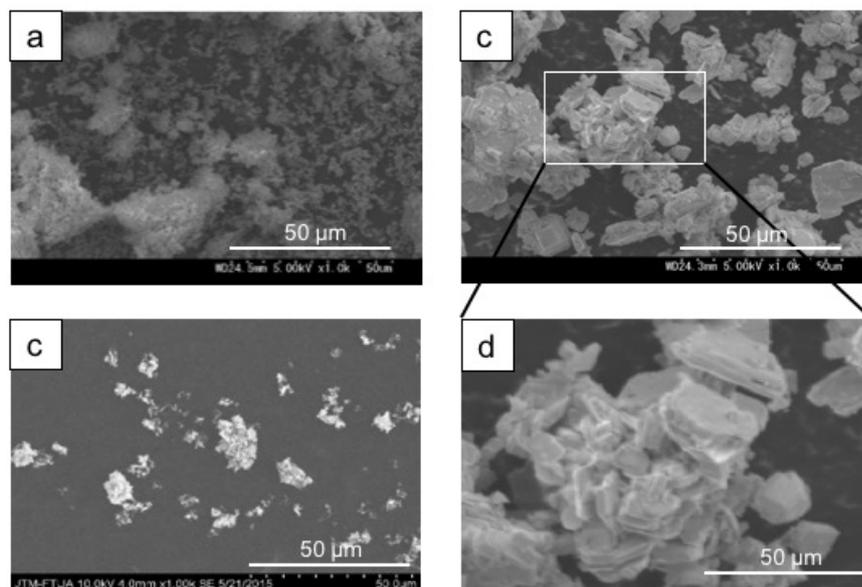
* = sampel disintesis dengan penambahan garam

Observasi morfologi dengan SEM menunjukkan bahwa penambahan garam pada sintesis mempengaruhi bentuk partikel sampel menjadi berbentuk lempengan (*plate-like*) seperti yang terlihat pada Gambar 3 (b dan c), sementara sampel yang disintesis tanpa penambahan garam berbentuk butiran (Gambar 3 (a)). Penambahan garam saat sintesis menyebabkan proses pengintian dan pertumbuhan kristal terorientasi pada satu bidang sehingga bentuk partikel yang dihasilkan tidak bulat akan tetapi pipih dan melebar^[13].

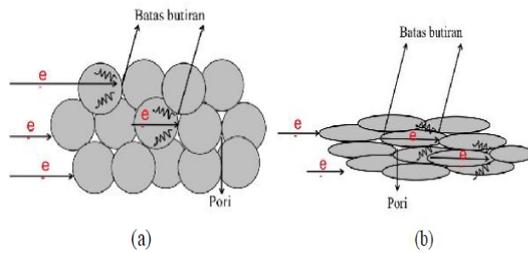
Salah satu sifat termoelektrik yang pelajari adalah hantaran listrik yang diukur dengan LCR meter. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa nilai konduktivitas semua sampel berada pada rentang $10^{-7} S/cm - 10^{-8} S/cm$ yang mengindikasikan bahwa sampel bersifat semikonduktor seperti yang tertera pada tabel 2^[14]. Berdasarkan nilai hantaran listrik ini, maka $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n = 1$ dan 2) fasa Ruddlesden-Popper yang disintesis dengan penambahan lelehan garam lebih besar dari pada tanpa penambahan garam dan nilai ini sudah memenuhi syarat sebagai material yang berpotensi sebagai material

termoelektrik. Hantaran listrik yang lebih besar pada sampel yang disintesis dengan penambahan garam disebabkan oleh morfologi partikelnya berbentuk pipih dan melebar. Partikel pipih dan lebar menyebabkan aliran elektron tidak banyak mengalami hamburan butiran (*grains scattering*) sehingga hantaran listrik meningkat^[15,16]. Ilustrasi pengaruh morfologi terhadap hantaran listrik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.

Berdasarkan Tabel 2, nilai konduktivitas listrik material $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n = 1$ dan 2) fasa Ruddlesden-Popper memiliki perbedaan, hal ini kemungkinan dipengaruhi oleh perbedaan nilai masa jenis relatif masing-masing sampel. Sampel yang memiliki masa jenis relatif yang rendah memiliki porositas yang lebih tinggi sehingga memiliki nilai konduktivitas listrik yang rendah. Porositas yang tinggi ini disebabkan oleh proses pemadatan yang tidak sama pada sampel bubuk menjadi pelet sehingga kepadatan sampel tidak homogen. Oleh karena itu, proses pemadatan sampel sangat mempengaruhi hantaran listriknya^[17,18].



Gambar 3. Morfologi partikel sampel (a) Sr_2TiO_4 tanpa penambahan garam (b) Sr_2TiO_4 dengan penambahan garam (c) $Sr_3Ti_2O_7$ dengan penambahan garam dan (d) daerah pembesaran spesifik dari Gambar 3 (c).



Gambar 4. Ilustrasi pengaruh morfologi terhadap aliran elektron dalam menghantarkan listrik, (a) Partikel bulat, (b) Partikel bulat pipih (*plate-like*).

Tabel 2. Konduktivitas listrik $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$ dan 2) fasa Ruddlesden-Popper

Sampel	σ (S/cm)
Sr_2TiO_4	7.27×10^{-8}
Sr_2TiO_4 *	2.25×10^{-7}
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ *	9.53×10^{-8}

*=sampel disintesis dengan penambahan garam

KESIMPULAN

Kami telah melakukan penelitian untuk mempelajari sifat hantaran listrik senyawa $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$ dan 2) fasa Ruddlesden-Popper yang disintesis dengan metode lelehan garam. Pola XRD sampel menunjukkan bahwa sampel yang disintesis memiliki kristalinitas yang baik sesuai dengan standar meskipun masih ada fasa lain yang teramati. Penambahan garam pada saat sintesis menyebabkan perubahan morfologi produk yang dihasilkan menjadi bulat pipih. Pengukuran konduktivitas listrik menunjukkan bahwa material ini memiliki sifat semikonduktor sehingga berpotensi dijadikan sebagai salah satu material termoelektrik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih banyak kepada ketua Jurusan Fisika FMIPA Universitas Andalas yang telah mengizinkan pemakaian LCR meter untuk pengukuran

hantaran listrik sampel yang telah kami sintesis.

DAFTAR PUSTAKA

- G.A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, (Ed. D.M. Rowe) Boca Raton, FL: CRC Press, 1995, 407–440.
- Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, G. Lidong Chen, and J. Snyder, Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics, *Nature*, 473: 66 (2011).
- C.L. Wan, Y.F. Wang, N. Wang, Y.E. Putri, W. Norimatsu, M. Kusunoki, and K. Koumoto, Modules, System and Application in Thermoelectrics, (Ed. D.M. Rowe), Boca Raton, FL: CRC Press, 2012, 4.1–4.11.
- G.J. Snyder and E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7: 105 (2008).
- T.M. Tritt, Thermoelectric phenomena, materials, and application, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41: 433 (2011).
- Ismunandar: Padatan Oksida Logam Struktur Sintesis dan Sifat-sifatnya., ITB., Bandung, (2006).
- Ella. A.S., Arief. S., Zuhadjri. Z., Sintesis Fasa Aurivillius Lapis Empat $\text{SrBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Dengan Metode Lelehan Garam. *Jurnal Kimia Unand* 2:2, (2013).
- Y.F.Wang., Lee.KH., Ohta.H., and Koumoto.K., Thermoelectric properties of electron doped SrO (SrTiO_3) n ($n = 1, 2$) ceramics, *J Applied Physics*, 105: 103701, (2009).
- Thoriyah, A., & Hamzah, F., Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CO}_{3-\Delta}$ dengan Metode Kopresipitasi Dan Karakterisasinya. Institut Teknologi Sepuluh November., 2009.
- Elcombe, M.M.; Kisi, E.H.; Hawkins, K.D.; White, T.J.; Goodman, P.; Matheson, S., Structure determinations for $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_{3.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and a Refinement of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.*, (1991).

11. R. Jenkins and R.L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffraction, John Wiley & Sons Inc., 1996, 89-91.
12. Vengrenovich, R.D.; Gudyma, Yu. V.; Yarema, S. V., Ostwald ripening of quantum-dot nanostructures". *Semiconductors*, 35 (12), 1378-1382, (2010).
13. Niu, Jian; Yan, Peng-xun; Seo, Won-Seon; Koumoto, Kunihito, Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃ Nanoplates Through Epitaxial Self-Assembly of Nanocubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 3, 2685-2690(6) (2012).
14. Irzaman, Erviansyah R, Syafutra H, Maddu A, dan Siswadi, Studi Konduktivitas Listrik Film Tipis Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ Yang Didadah Ferium Oksida (BFST) Menggunakan Metode Chemical Solution Deposition., *Jurnal Berkala Fisika*, 1410 – 96622010, 33 - 38, (2010).
15. Hiromichi Ohta, SungWng Kim, Yoriko Mune, Teruyasu Mizoguchi, Kenji Nomura, Shingo Ohta, Takashi Nomura, Yuki Nakanishi, Yuichi Ikuhara, Masahiro Hirano, Hideo Hosono and Kunihito Koumoto' Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃, *Nature Materials*, 6, 129 - 134 (2007).
16. Y.E. Putri, Chunlei Wan, Feng Dang, Takao Mori, Yuto Ozawa, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki and Kunihito Koumoto, Effects of Transition Metal Substitution on the Thermoelectric Properties of Metallic (BiS)_{1.2}(TiS₂)₂ Misfit Layer Sulfate, *Journal of Electronic Materials*, 43, 6, (2014).
17. A. J. Katz and A. H. Thompson, Fractal Sandstone Pores: Implications for Conductivity and Pore Formation, *Phys. Rev. Lett.* 54: 1325 (1985).
18. Li Li Zhang and X. S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.*, 38: 2520-2531, (2009).