

SrTiO₃ Nanokubus: Sintesis, Kontrol Morfologi dan Sifat Termoelektrik (Tinjauan)

Putri, YE^{*1}; Najela, R¹; Andriani, N¹; Wellia, DV¹

¹Jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Andalas, Kampus Unand Limau Manih, Padang, Indonesia

*alamat email korespondensi :

Abstract

Thermoelectrics (TE), enabling the conversion of heat energy into electricity directly, provide the opportunity as alternative energy for conventional power generator with high efficiency. To date, bulk SrTiO₃ nanocubes is the most promising oxide-based TE material candidate. The nanoarchitecture of 3-dimensional SrTiO₃ nanocubes (3D-STO) is the main target in realizing high performance TE materials with high ZT value comparable to commercially available telluride-based compound. The proper synthesis method is needed to form SrTiO₃ with uniform nano-sized cubic particles. Liquid synthesis technique namely hydrothermal and solvothermal, succeeded in forming 20 nm of SrTiO₃ nanocubes with high crystallinity and homogeneous morphology.

Keywords: Semiconductor; Perovskite; Liquid synthesis; Thermoelectric properties; 3D-STO

Abstrak

Termoelektrik, memungkinkan konversi energi panas menjadi listrik secara langsung sehingga berpotensi menjadi energi alternatif menggantikan pembangkit listrik konvensional. SrTiO₃ nanokubus padatan keramik adalah kandidat material termoelektrik berbasis oksida paling menjanjikan saat ini. Usaha membentuk konstruksi struktur nano SrTiO₃ 3-dimensi (3D-STO) menjadi target utama dalam mewujudkan material termoelektrik berkinerja tinggi dengan nilai ZT sebanding dengan material termoelektrik komersial berbasis telurida. Teknik sintesis yang tepat dibutuhkan untuk membentuk SrTiO₃ dengan partikel kubus berukuran nano yang seragam. Sintesis cairan dengan pelarut air atau pelarut organik polar, yaitu hidrotermal dan solvothermal berhasil membentuk SrTiO₃ nanokubus berukuran 20 nm dengan kristalinitas tinggi dan bentuk seragam.

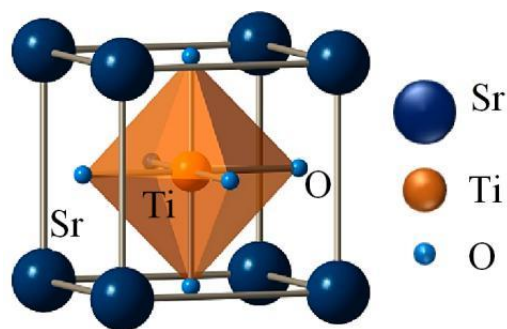
Kata Kunci: Semikonduktor; Perovskit; Sintesis cair; Sifat termoelektrik; 3D-STO

1. Pendahuluan

Stronsium titanat (SrTiO₃) adalah material oksida logam dengan celah pita tidak langsung (indirect band gap) sebesar 3,25 eV

dan celah pita langsung (direct band gap) adalah 3,75 eV [1]. SrTiO₃ memiliki struktur perovskit yang tersusun atas dua kation yaitu Sr (stronsium) dari golongan alkali tanah dan

Ti (titanium) dari golongan transisi, dan satu anion O (oksigen) dari golongan halogen. Kation Sr^{2+} memiliki ukuran ion yang lebih besar dari kation Ti^{4+} , dimana kation Sr^{2+} berada pada sudut setiap kubus yang berkoordinasi dengan 12 ion O^{2-} , sementara kation Ti^{4+} berada ditengah-tengah kubus dengan posisi sentro-simetris yang dikelilingi enam anion O^{2-} membentuk oktahedron TiO_6 [2]. Pada suhu ruang, struktur perovskit SrTiO_3 memiliki sel unit kubus dan panjang parameter kisi adalah 3,905 Å dengan grup ruang $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, namun sel unit ini akan berubah menjadi tetragonal dengan grup ruang I4/mcm jika didinginkan di bawah suhu 105 K [3], [4]. Struktur ini terikat kuat secara ionik antara ion Sr^{2+} dan ion $(\text{TiO}_6)^{2-}$, akan tetapi karakter kovalen muncul dikarenakan adanya ikatan yang kuat antara Ti dan O dalam jaringan TiO_6 , hal ini menyebabkan SrTiO_3 memiliki titik leleh yang tinggi yaitu 2080-2100 °C [5]. Struktur perovskit SrTiO_3 seperti pada Gambar 1:



Gambar 1. Struktur Perovskit SrTiO_3

Pada keadaan stoikimetri, SrTiO_3 bersifat isolator di suhu ruang. Apabila terjadi pengenalan kecacatan pada kisi kristal yang diakibatkan oleh suhu, pengotor, aktifitas oksigen dan rasio Sr/Ti maka akan terbentuk pembawa bermuatan bebas (*free charge carriers*) atau spesi ionik yang bermuatan sehingga sifat hantarnya berubah menjadi semi konduktor [6]. Kekuatan sifat hantaran ini tergantung pada jumlah pembawa bermuatan karena secara langsung akan merubah struktur pita elektroniknya. Jika pembawa bermuatan negatif (elektron) maka SrTiO_3 disebut semikonduktor tipe-n, sebaliknya jika pembawa bermuatan positif (lobang/hole) maka SrTiO_3 adalah semikonduktor tipe-p. Studi fotoemisi resonansi menunjukkan bahwa SrTiO_3 tipe-p memiliki energi Fermi lebih rendah dibandingkan tipe-n sebesar 0,7 eV, hal ini dikarenakan kerapatan keadaan (*density of states/DOS*) partial orbital 3d pada pita valensi tipe-p lebih besar dibandingkan tipe-n [7].

SrTiO_3 merupakan material oksida dengan struktur kristal yang sederhana dan unik, hal ini disebabkan oleh toleransi struktural yang kuat sehingga kestabilan struktur kristal melalui substitusi maupun kenaikan suhu masih bisa dikontrol [8]. Selain itu, kekuatan

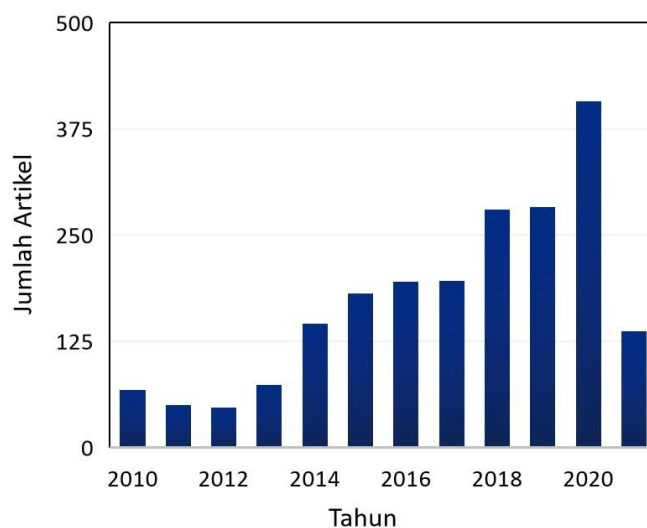
ikatan, struktur pita, kristalinitas, bentuk dan ukuran partikel sangat mempengaruhi sifat kimia dan fisika SrTiO₃. Sifat fisika pada material ini, khususnya yang berkaitan dengan aktivitas elektron seperti hantaran listrik, hantaran panas, feroelektrik, fleksoelektrik dan dielektrik dapat dengan mudah disesuaikan untuk aplikasi spesifik melalui modifikasi struktur, seperti pengenalan substitusi/doping, cacat kisi dan pengendalian stoikiometri oksigen [9]–[11]. SrTiO₃ juga memiliki sifat kimia yang khas seperti non stoikiometri anion dan atau kationnya dan merupakan senyawa ionik yang memiliki karakter kovalen [12]. Keunggulan sifat-sifat ini menjadikan SrTiO₃ sebagai model struktur perovskit dalam studi fundamental dan terapan [13]–[17].

Penelitian mengenai material SrTiO₃ mengalami peningkatan dari tahun ke tahun, baik dalam bentuk kristal tunggal (*single crystal*) [18], keramik (*ceramics*) [19], lapis tipis (*thin films*) [20] dan padatan (*bulk*) [21], dan data mengenai peningkatan penelitian ini bisa diketahui dari jumlah artikel yang terbit tiap tahun seperti pada Gambar 2. Sebagai salah satu oksida multi fungsi, maka penelitian masih terus dilakukan karena senyawa ini menyimpan banyak peluang untuk dioptimalkan. Sejumlah cara yang telah

dilaporkan untuk optimalisasi sifatnya adalah: 1) Pendopongan tanpa merubah struktur kristal. Hal ini dilaporkan oleh Sulaeman, dimana SrTiO₃ yang didoping dengan kromium pada sisi Ti tidak merubah struktur perovskit, sehingga pendopongan tersebut dapat meningkatkan sifat fotokatalisnya [22]. Pendopongan juga bisa dilakukan pada sisi Sr, seperti yang dilaporkan oleh Yang dkk, dimana pendopongan ion Mn²⁺ menunjukkan ukuran kristal yang sama sehingga tidak ada perubahan pada struktur perovskit setelah didoping. Hal ini sangat berpengaruh terhadap sifat optiknya karena doping Mn mampu mempersempit celah pita SrTiO₃ dan menggeser tepi absorpsi ke daerah panjang gelombang yang lebih panjang [23]. 2) Pembentukan struktur nano. Azough dkk melaporkan telah melakukan sintesis untuk membentuk self-nanostucturing pada SrTiO₃ dimana pembentukan ini efektif untuk menurunkan hantaran listrik, sehingga mampu meningkatkan sifat termoelektrik [24]. 3) Pembentukan komposit. Hal ini dilaporkan oleh Zang dan tim dimana pembentukan komposit TiO₂/SrTiO₃ menunjukkan sensitivitas resistif yang lebih tinggi dibandingkan TiO₂ atau SrTiO₃ saja, sehingga menjanjikan sebagai material sensor

kelembaban [25]. 4) Modifikasi morfologi spesifik seperti bola [26], lempeng [27], lembaran [28], batang [29], [30], tabung [31], bulat berongga [32], dawai [33] dan kubus [34]. Terkait hal ini, salah satu usaha modifikasi morfologi dilaporkan oleh Xian dkk. Grup ini melaporkan tentang sintesis SrTiO₃ berbentuk nanobola sebagai fotokatalis untuk mendegradasi beberapa zat warna dibawah sinar ultraviolet. Hasil degradasi menunjukkan bahwa SrTiO₃ nanobola lebih efektif mendegradasi zat warna congo merah, metil orange, metil biru dan rhodamin B. Hal ini disebabkan oleh ukuran partikel yang lebih kecil dimana

perbandingan luas permukaan terhadap volume lebih besar, sehingga sisi aktif untuk proses katalitik menjadi lebih banyak [35]. Selain itu, SrTiO₃ berbentuk nanokubus dalam bentuk lapis tipis partikulat perakitan mandiri (*self-assembly*) efektif meningkatkan sifat termoelektrik melalui peningkatan jumlah batas butiran. Pada batas butiran terjadi mekanisme penyaringan energi (*energy filtering*) yang efektif meningkatkan koefisien Seebeck (*Seebeck coefficient*), selain itu batas butiran merupakan daerah efektif untuk menghamburkan vibrasi kisi (*fonon*) sehingga hantaran panas turun secara signifikan [36].



Gambar 2. Jumlah artikel mengenai SrTiO₃ yang terbit tiap tahun (Data diperoleh dari Scopus yang diakses pada tanggal 26 Mei 2021)

Peminatan penelitian tentang SrTiO₃ tidak hanya sebatas usaha peningkatan sifat tertentu akan tetapi teknik sintesis juga memiliki peran besar dalam mencapai target optimalisasi material ini. Optimalisasi kondisi pada saat sintesis bertujuan untuk menghasilkan SrTiO₃ dengan kristalinitas yang tinggi dan morfologi partikel yang seragam, baik ukuran maupun bentuk. Jalur sintesis yang berbeda akan menghasilkan kristalinitas dan keseragaman bentuk dan ukuran yang berbeda pula. Oleh karena itu, sejumlah parameter sintesis seperti material awal, suhu, waktu dan atmosfer sangat menentukan dalam menghasilkan SrTiO₃ dengan target tertentu.

Dari beberapa morfologi SrTiO₃ yang sudah berhasil disintesis melalui metoda tertentu, maka dilaporkan bahwa bentuk kubus dengan ukuran nano menjadi daya tarik sendiri dalam pengembangan material maju. Daya tarik nanokubus ini sehubungan dengan potensinya untuk dieksploitasi dalam meningkatkan sifat spesifik material. Morfologi nanokubus mampu meningkatkan luas permukaan spesifik material, memperluas antaraksi antar muka pada permukaan, meningkatkan daerah batas butiran yang efektif untuk hamburan fonon dan mengurangi pembentukan pori pada

material padat [37]. Oleh karena itu, daya tarik nanokubus ini dimanfaatkan dalam aplikasi material energi terbarukan yaitu sebagai material termoelektrik [36]. Ide pembentukan SrTiO₃ nanokubus sebagai material termoelektrik pertama kali diusulkan oleh Koumoto dkk, dimana nanokubus disusun secara teratur membentuk padatan atau disebut juga dengan STO keramik berstruktur nanokuantum (*a quantum nanostructured bulk STO ceramic*) [38]. Morfologi nanokubus ini memberikan sejumlah kelebihan dalam upaya peningkatan parameter sifat termoelektrik antara lain hantaran listrik, efek *Seebeck* dan hantaran panas, sehingga secara perhitungan sifat termoelektrik bisa meningkat secara signifikan.

Pada tinjauan ini akan dibahas secara mendalam mengenai beberapa teknik sintesis material SrTiO₃ nanokubus untuk aplikasi termoelektrik. Tinjauan ini akan fokus membahas secara rinci mengenai; 1) Metoda-metoda sintesis yang berpotensi menghasilkan SrTiO₃ nanokubus dengan bentuk kubus yang seragam dan distribusi ukuran partikel yang sempit, 2) Pertimbangan aspek termodinamika dan kinetika pada masing-masing metoda yang mempengaruhi mekanisme kristalisasi dan kontrol morfologi

SrTiO₃ nanokubus, dan 3) Bagaimanakah pengaruh penyusunan struktur nanokubus terhadap peningkatan sifat termoelektrik. Pada bagian akhir tinjauan akan disampaikan juga beberapa pandangan mengenai potensi dan peranan material SrTiO₃ nanokubus sebagai salah satu material termoelektrik dalam menanggulangi krisis energi di masa kini dan masa datang.

2. Metoda Sintesis SrTiO₃ nanokubus

Hingga saat ini, penelitian mengenai temuan baru teknik sintesis nanopartikel SrTiO₃ maupun modifikasi metodenya mengalami perkembangan yang sangat pesat, sehingga hal ini menjadi salah satu topik yang menarik untuk diteliti. Pada awalnya, peneliti berusaha untuk menghasilkan produk sintesis SrTiO₃ berukuran nano, setelah itu partikel berukuran nano tersebut diperlakukan sedemikian rupa sehingga memiliki sebaran ukuran yang merata dan distribusi ukuran yang sempit. Target selanjutnya adalah partikel berukuran nano memiliki beberapa bentuk khusus, sehingga pada awalnya partikel nano berbentuk bola mendominasi hasil sintesis, maka pada saat ini, bentuk-bentuk lain seperti lembaran, dawai, dan kubus telah menjadi sesuatu yang lebih menarik untuk diselidiki. Oleh karena itu,

teknik sintesis partikel berukuran nano dengan bentuk yang unik dan spesifik menjadi tantangan tersendiri untuk ditelusuri karena tidak mudah mengontrol kondisi internal dan eksternal selama reaksi berlangsung.

Salah satu bentuk nanopartikel SrTiO₃ yang menunjukkan sifat spesifik adalah kubus. SrTiO₃ nanokubus telah dilaporkan memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai material pembangkit energi atau lebih dikenal dengan material termoelektrik. Oleh karena itu, perkembangan teknik sintesis dalam menghasilkan bentuk kubus nanopartikel SrTiO₃ ini mampu menarik minat yang tinggi. Metoda sintesis pembentukan partikel nanokubus secara umum dapat dilakukan melalui dua pendekatan yaitu sintesis fasa padatan (*solid phase synthesis*) dan sintesis fasa larutan (*liquid phase synthesis*) [39]. Berdasarkan dua pendekatan tersebut maka reaksi hidrotermal, solvotermal, lelehan garam dan sol-gel merupakan metoda umum yang digunakan dalam mensintesis SrTiO₃ nanokubus. Jalur sintesis yang berbeda-beda akan membentuk partikel SrTiO₃ dengan kristalinitas, keseragaman ukuran dan bentuk kubus yang berbeda-beda.

2.1 Reaksi Hidrotermal

Istilah sintesis hidrotermal memiliki makna serangkaian proses kristalisasi suatu zat melalui reaksi heterogen dalam media berair diatas suhu 100 °C dan tekanan 1 bar. Teknik sintesis ini mendorong laju reaksi heterogen dengan kuat dan meningkatkan kelarutan sejumlah senyawa anorganik di dalam air panas. Reaksi hidrotermal berlangsung pada kondisi isothermal di dalam bejana *stainless steel* (dikenal juga dengan *autoclave*) dengan volume dalam adalah 50-500 mL. *Autoclave* dilengkapi dengan Teflon atau lapisan kaca untuk mencegah korosi ruang bagian dalamnya. Reaktor tidak dilengkapi dengan batang pengaduk sehingga tidak ada pengadukan selama reaksi berlangsung, oleh karena itu, proses kristalisasi berlangsung dibawah kondisi tetap dan didominasi oleh penyebaran transport masa. Selanjutnya, pengendapan fasa padat pada bagian bawah vessel berpengaruh besar terhadap kinetika reaksi dan morfologi produk [40]. Metoda ini mampu menghasilkan produk dengan kemurnian yang tinggi dan terbukti efektif mengontrol morfologi partikel yang dihasilkan pada temperatur reaksi relatif rendah yaitu berkisar 100-400 °C, karena pada rentang suhu tersebut berpotensi hilangnya pelarut saat dipanaskan diatas titik

didihnya [41]. Metoda hidrotermal menjadi salah satu teknik yang populer untuk sintesis SrTiO₃ nanokubus pada skala laboratorium karena bisa menumbuhkan kristal/senyawa fase metastabil dari pemutusan senyawa sumber titanium seperti TiO₂ yang tidak bisa dilakukan oleh metoda lain [42], [43].

Sintesis hidrotermal dalam pembentukan morfologi kubus memiliki dua keunggulan utama yaitu: 1) memungkinkan pembentukan serbuk dengan kemurnian tinggi dan sangat halus dengan luas permukaan spesifik (*specific surface area/SSA*) yang tinggi hingga $\approx 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dan 2) ukuran partikel dan morfologi dapat dengan mudah dikontrol dan dirancang dengan mengatur jenis material awal, suhu, waktu reaksi, pH dan penambahan senyawa pengarah pertumbuhan seperti molekul organik polar [44] dan polimer hidrofilik [45]. Pada Tabel 1 ditampilkan beberapa parameter reaksi hidrotermal dalam menghasilkan SrTiO₃ nanokubus yang telah dilaporkan oleh beberapa peneliti.

Berdasarkan Tabel 1, perbedaan parameter selama sintesis hidrotermal berlangsung (seperti suhu dan waktu) memungkinkan untuk meningkatkan simetri dan memperhalus bentuk kubus partikel SrTiO₃. Selain suhu dan waktu, pemilihan material

awal seperti sumber Ti dan Sr, jenis basa kuat juga memiliki peran penting dalam pembuat suasana alkali serta agen pembentukan bentuk kubus yang sempurna. pengontrol pertumbuhan (*capping agent*)

Tabel 1 Parameter sintesis hidrotermal SrTiO₃ nanokubus yang dilaporkan oleh beberapa peneliti

Sumber Sr	Sumber Ti	Agen Pengontrol Pertumbuhan	Media Alkali	Waktu (jam)	Suhu (°C)	Ukuran Nanokubus (nm)	Tahun (referensi)
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	TALH*	Asam Oleat/Hidrazin	-	24	200	10	Fujinami dkk, 2010 [44]
Sr(OH) ₂	TALH	Asam Oleat/Hidrazin	NaOH	48	200	20	Dang dkk, 2011 [46]
Sr(OH) ₂	TALH	Asam Oleat/Hidrazin	NaOH	48	200	50	Dang dkk, 2013 [36]
Sr(OH) ₂ .6H ₂ O	TiCl ₄	TFSI*	NaOH	16	170	90	Sreedhar dkk, 2014 [47]
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	P25-TiO ₂	-	NaOH	24	130	20-100	Huang dkk, 2014 [48]
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	P25-TiO ₂	-	KOH	72	150	50	Wu dkk, 2015 [49]
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	TiCl ₄	-	NaOH	36	240	30	Tasyurek dkk, 2018 [50]
Sr(Cl) ₂ .6 H ₂ O	TiO ₂	CTAB*	NaOH	12	150	50-70	Banik dkk, 2018 [51]
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	TiO ₂	-	NaOH	72	130	50	Shahabuddin dkk, 2019 [52]
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	TiCl ₄	-	NaOH	36	240	30	Eghbali dkk, 2019 [53]

*TALH: titanium ammonium laktato hidrat

*TFSI: tri fluorometil sulfonil imida/ litium sarkosin

*CTAB: cetil trimetil ammonium bromida

Proses pembentukan partikel SrTiO₃ nanokubus melalui beberapa tahap persiapan secara sistematis. Umumnya, tahap pertama yang menjadi faktor penentu keberhasilan pembentukan produk sintesis adalah pemilihan material awal karena memiliki pengaruh terhadap kemurnian dan

keseragaman morfologi produk yang dihasilkan. Material awal adalah zat yang mengambil bagian dalam suatu reaksi dan mengalami perubahan selama reaksi langsung pada sintesis kimia. Pemilihan material awal untuk suatu reaksi harus merujuk pada sifat-sifatnya, yaitu sifat fisika

dan sifat kimia. Sifat fisika material awal yang umumnya menjadi bahan pertimbangan adalah kelarutan, masa jenis dan kepolaran, sementara sifat kimia material awal adalah kereaktifan, sifat mudah terbakar, keasaman dan toksisitas. Selain itu, hal lain yang perlu dipertimbangkan adalah faktor ekonomis seperti bahan mudah diperoleh dan harga zat yang rendah.

Air merupakan pelarut universal yang mampu melarutkan sejumlah garam logam sederhana, pereduksi dan surfaktan, selain itu air bernilai ekonomis dan ramah lingkungan. Selain itu, air merupakan pelarut anorganik dengan kepolaran tertinggi dibandingkan pelarut organik maupun anorganik lainnya, sehingga menjadi pilihan utama sebagai pelarut dalam sintesis partikel nano [54], seperti halnya juga dengan sintesis SrTiO₃ nanokubus. Material awal yang memiliki kepolaran yang hampir sama dengan air akan lebih mudah dalam proses pelarutannya, yang disebut juga dengan prinsip "*like dissolve like*". Kecepatan pelarutan akan mempercepat pembentukan ion-ion dalam larutan sehingga konsentrasi menjadi tinggi, akibatnya difusi ion-ion menjadi lebih cepat dan proses pengintian bisa dimulai lebih awal [55].

Selanjutnya, beberapa material awal yang digunakan sebagai pembentuk senyawa SrTiO₃ nanokubus adalah zat berbasis titanium dan stronsium. Pemilihan beberapa senyawa berbasis titanium sebagai sumber Ti, seperti yang tercantum pada Tabel 1 dilakukan karena pada saat reaksi hidrolisis, senyawa-senyawa ini dengan mudah akan terbentuk kerangka titanium berbasis monomer oktahedron di dalam air [56]. Selanjutnya pemilihan senyawa berbasis stronsium yang juga tercantum pada Tabel 1, dilakukan berdasarkan derajat ionisasi senyawa-senyawa ini di dalam air, karena hal ini berkaitan dengan jumlah ion Sr²⁺ yang terbentuk di dalam pelarut air. Semakin tinggi derajat ionisasi maka semakin banyak konsentrasi ion Sr²⁺ sehingga semakin besar peluang terjadinya reaksi pembentukan produk. Selain itu, senyawa tersebut memiliki kemampuan untuk mencapai suasana alkali larutan sehingga proses pengintian dan pertumbuhan berlangsung dengan cepat [54]. Pada sintesis SrTiO₃ nanokubus secara hidrotermal, pemilihan senyawa sumber Sr menjadi perhatian. Meskipun senyawa berbasis Ti yang digunakan sama, akan tetapi bisa saja senyawa sumber Sr yang digunakan berbeda, begitupun sebaliknya.

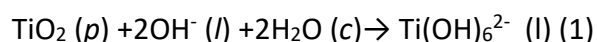
Selain senyawa sumber titanium dan stronsium, maka agen penjaga bentuk (*capping agent*) yang merupakan senyawa dengan fungsi mengontrol arah pertumbuhan juga harus ditentukan. Umumnya, senyawa ini berasal dari golongan surfaktan (*surfactant/surface active agent*) mampu mengurangi energi permukaan partikel sehingga proses aglomerasi partikel tidak terjadi [57]. Pada pembentukan SrTiO₃ nanokubus, *capping agent* merupakan senyawa yang dapat membantu mempertahankan bentuk partikel. Hal ini dikarenakan partikel berukuran nano memiliki energi permukaan yang tinggi yang mengakibatkan pertumbuhan kristal (*crystal growth*) menjadi cepat sehingga ukuran partikel yang dihasilkan menjadi besar. Secara spesifik, *capping agent* akan berada pada bidang kristal tertentu untuk menurunkan energi permukaan setelah terjadi pengintian, sehingga nanopartikel yang terbentuk menjadi stabil dan pertumbuhan kristalnya menjadi lebih terarah [58]. Kemudian, pada pembentukan oksida logam SrTiO₃, pH merupakan parameter yang tidak bisa dikesampingkan. pH memiliki efek kinetika yang kuat selama reaksi berlangsung karena kelarutan material awal sangat ditentukan oleh pH pada rentang

tertentu. Terbentuknya senyawa SrTiO₃ membutuhkan kondisi basa dengan konsentrasi ion hidroksida yang tinggi atau pada nilai pH adalah 14. Pada pH<3 akan terbentuk spesi titanium terlarut Ti(OH)₃⁺, pada rentang pH 3-9 akan terbentuk spesi Ti(OH)₄, sedangkan pada pH>10 akan terbentuk spesi Ti(OH)₅⁻ dan Ti(OH)₆²⁻ dengan kelarutan yang sangat tinggi. Kelarutan yang sangat tinggi pada kondisi alkali akan meningkatkan daya gerak (*driving force*) sehingga terjadi supersaturasi yang meningkatkan laju kristalisasi produk reaksi [59]. Nilai pH > 10 bisa dicapai dengan penambahan basa kuat alkali seperti KOH dan NaOH. Dua senyawa ini akan mudah terion dalam pelarut polar sehingga dengan mudah akan menyumbangkan ion hidroksidanya, oleh karena itu basa alkali ini disebut juga dengan mineralizer.

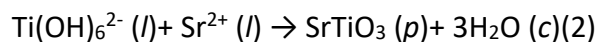
Mekanisme yang mendekati dalam pembentukan SrTiO₃ nanokubus secara hidrotermal adalah proses pemutusan-pengendapan (*dissolution-precipitation*) dimana terjadi pemutusan senyawa induk setelah itu terjadi pembentukan fasa baru melalui pengintian dan pertumbuhan yang dimediasi oleh ion atau molekul [59]. Proses rinci mengenai tahap pemutusan-pengendapan pernah dilaporkan oleh Walton

dengan meneliti senyawa oksida perovskite BaTiO₃ [60], sehingga penemuan ini menjadi acuan utama dalam mempelajari mekanisme pembentukan SrTiO₃ nanokubus, karena adanya kesamaan sifat material dan struktur kristal antara BaTiO₃ dengan SrTiO₃ [61]–[63]. Pada awalnya, reaksi berlangsung pada permukaan partikel senyawa sumber Ti, seperti titania (TiO₂) kemudian dilanjutkan dengan difusi ion stronsium dan ion hidroksida. Pembentukan spesi titanium berair (Ti(OH)₆²⁻) mudah larut yang berasal dari pemutusan prekursor Ti dibawah kondisi alkali tinggi dibawa melalui fasa cair. Ikatan Ti-O pada TiO₂ harus diputus melalui serangan hidrolitik untuk membentuk (Ti(OH)₆²⁻) [64], [65]. Ion Ti(OH)₆²⁻ adalah spesi sangat aktif yang akan bergabung dengan ion Sr²⁺ membentuk inti pada saat proses pengintian (pengintian homogen jika terjadi didalam fasa cairan atau pengintian heterogen terjadi pada permukaan substrat padat) dan pertumbuhan yang dimediasi. Kation alkali tanah Sr²⁺ memiliki peranan kecil dikarenakan hidroksidanya memiliki kelarutan yang lebih tinggi. Secara keseluruhan, reaksi yang terjadi pada proses hidrotermal digambarkan dengan mengambil sumber Ti adalah TiO₂ sebagai berikut [55]:

Pemutusan prekursor Ti



Pengendapan perovskite SrTiO₃

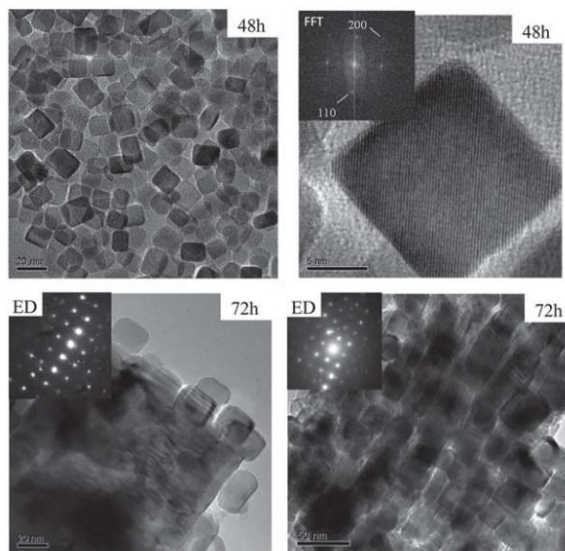


Pada proses pemutusan dan pengendapan, permukaan partikel akan tumbuh dengan kecepatan pertumbuhan yang sama ke segala arah. Pada saat proses ini berlangsung, *capping agent* mampu mengambil peran sebagai pengarah bentuk dengan cara mengurung produk yang telah terbentuk pada saat pengintian menuju tahap pertumbuhan. *Capping agent* mengarahkan bentuk selain bentuk bulat dengan cara menjalin interaksi spesifik dengan permukaan partikel yang sedang tumbuh [66]. Adanya interaksi ini bisa dibuktikan melalui spektrum fourier transform infra red (FTIR) dengan mengamati adanya serapan spesifik pada angka gelombang tertentu yang menandakan adanya interaksi antara spesi bermuatan antara *capping agent* dengan permukaan kristal partikel yang diamati.

Pembentukan partikel nanokubus SrTiO₃ dengan bantuan *capping agent* telah terbukti mampu membentuk partikel dengan ukuran yang lebih kecil dan bentuk kubus yang lebih simetri, permukaan halus, rusuk tajam dan

sudut siku seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3 [43], [44]. Oleh karena itu, selain pemakaian capping agent, pemilihan jenisnya

juga sangat menentukan seperti surfaktan (anionik/kationik) seperti CTAB, asam lemak seperti asam oleat dan juga hidrazin.



Gambar 3. Partikel SrTiO₃ nanokubus (Gambar diambil dari referensi [42] dan telah mendapat izin)

2.2 Reaksi Solvotermal

Sintesis solvotermal bisa dianggap sebagai perluasan dari metoda hidrotermal ketika pelarut air diganti dengan pelarut organik atau campuran air dengan pelarut organik dengan perbandingan tertentu. Pada teknik ini, bila cairan organik yang digunakan memiliki titik didih tinggi, maka penerapan tekanan tidak selalu diperlukan. Reaksi dan mekanisme pembentukan partikel dan kristalisasi pada metoda solvotermal sering kali menyamai dengan yang terjadi pada metoda hidrotermal. Oleh karena itu tidak perlu dipermasalahkan mengenai prinsip

dasar kedua metoda ini ataupun membuat istilahnya memiliki arti yang sempit [37].

Berbagai pelarut selain air bisa digunakan pada proses solvotermal karena secara prinsip sama dengan proses hidrotermal diantaranya adalah alkohol, asam karboksilat, keton dan toluen bisa dijadikan media reaksi [67]. Reaksi pada proses solvotermal merupakan rute serba guna dalam menghasilkan berbagai nanopartikel dengan homogenitas yang tinggi, terlebih lagi jika menggunakan pelarut dengan titik didih yang tinggi. Kristalinitas partikel yang tinggi juga dihasilkan jika menggunakan pelarut dengan konstanta dielektrik yang rendah karena

mampu menurunkan kelarutan sampel dan membatasi proses dehidrasi sehingga terbentuk partikel yang lebih kecil dengan kristalinitas yang tinggi [68]. Beberapa hasil

penelitian terkait proses solvotermal untuk membentuk SrTiO₃ nanokubus tercantum pada Tabel 2.

Tabel 2 Parameter sintesis solvotermal SrTiO₃ nanokubus yang dilaporkan oleh beberapa peneliti

Sumber Sr	Sumber Ti	Agen Pengontrol pertumbuhan	Media Alkali	Pelarut	Waktu (jam)	Suhu (°C)	Ukuran Nanokubus (nm)	Referensi (tahun)
Sr(OH) ₂	TTIP* dan TiO ₂	-	-	2 Metoksi etanol- Etanol	18	260	20	Nakashima dkk, 2012 [69]
SrCl ₂ .6H ₂ O	TiOBu	CTAB	NaOH	Air -DMF- IPA	10	150	70	Kuang dkk, 2013 [70]
Sr(OH) ₂	TTIP dan TiO ₂	-	-	2 Metoksi etanol- Etanol	18	260	12	Wada dkk, 2013 [71]
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	TiCl ₄	-	NaOH	Air-Etanol	24	200	60	Park dkk, 2013 [72]
Sr(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	TTIP	-	KOH	Air- 2- Propanol	3	200	250	Xu dkk, 2014 [73]
Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	TTIP	-	-	Air- Dietilen glikol	72	140	24	Kimijima dkk, 2014 [74]
Sr(NO ₃) ₂	TTIP	CTAB	NaOH	Air-Etanol	24	160	100	Putri dkk, 2016 [75]
Sr(NO ₃) ₂	TTIP	-	NaOH	Etanol	24	160	30	Wan dkk, 2019 [76]
Sr(NO ₃) ₂	TTIP	-	KOH	2-Propanol	4	200	60	Bantawal dkk, 2020 [67]

*TTIP : Titanium tetra isopropoksida

*DMF : N,N dimetilformamida /IPA: isopropil alkohol

*TiOBu : Titanium butoksida

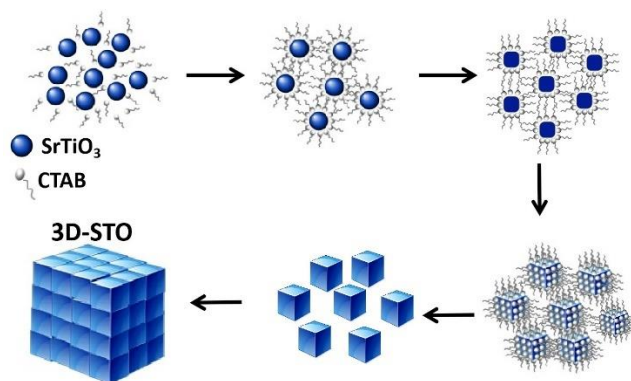
Penggunaan sumber titanium dari senyawa alkoksida seperti TTIP pada reaksi solvotermal adalah umum digunakan. Pelarutan TTIP dalam pelarut organik akan menghindari proses hidrolisis karena hidrolisis memicu terbentuknya ion titanium hidroksida, Ti(OH)₆²⁻ yang tidak stabil di

dalam air, sehingga terbentuk jembatan Ti-O-Ti yang saling sambung menyambung. Sambungan jembatan ini dengan cepat membentuk rangkaian Ti-O-Ti dan diiringi dengan pelepasan gugus karbon sehingga menghasilkan TiO₂. Oleh karena itu, pelarutan TTIP di dalam pelarut organik

bertujuan untuk menstabilkan ion $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ yang akan bereaksi dengan kation stronsium Sr^{2+} [77]. Kimijima dkk melaporkan bahwasanya pengurangan pelarut air dalam sistem solvothermal menurunkan kelarutan partikel prekursor sehingga pengintian akan terus berlanjut pada tahap pertumbuhan [77].

Seperti halnya dengan reaksi hidrotermal, maka pada solvothermal juga digunakan agen pengarah pertumbuhan. Secara umum, CTAB digunakan pada kedua teknik ini. CTAB merupakan surfaktan kationik, dimana bagian kepala bersifat hidrofilik sementara

bagian ekor terdiri dari rantai panjang hidrokarbon bersifat hidrofobik. CTAB mengambil peran setelah hidrolisis terjadi pada senyawa titanium alkoksida sehingga membentuk inti yang tidak stabil dengan energi permukaan yang tinggi. Bagian kepala CTAB yang bermuatan positif akan berinteraksi secara kimia (*chemical force*) dengan permukaan kristal yang kaya akan oksigen sehingga pertumbuhan kristal menjadi lebih terarah. Mekanisme pembentukan partikel nanokubus SrTiO_3 menggunakan CTAB diilustrasikan seperti pada Gambar 4.



Gambar 4. Ilustrasi pembentukan partikel nanokubus SrTiO_3 menggunakan CTAB sebagai capping agent serta pembentukan 3D-STO yang diusulkan oleh Koumoto dkk

2.3 Lelehan Garam

Metoda lelehan garam yaitu teknik sintesis senyawa oksida kompleks yang melibatkan lelehan garam sebagai media reaksi material awal yang terdiri dari oksida dan karbonat. Metoda ini merupakan modifikasi metoda

metalurgi bubuk dalam pembentukan material keramik berskala besar [78]. Garam dengan titik leleh rendah ditambahkan kedalam reaktan dan dipanaskan secara bertingkat diatas titik leleh garam tersebut, sehingga pada keadaan ini lelehan garam

bersifat sebagai pelarut [79]. Lelehan garam yang umum digunakan pada metoda ini adalah garam klorida (KCl dan NaCl) dan garam sulfat (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 dan K_2SO_4), akan tetapi di dalam prakteknya digunakan campuran dari garam-garam tersebut, karena titik eutektik campuran garam pada komposisi tertentu memiliki titik leleh lebih rendah dibandingkan titik leleh masing-masing garam penyusunnya. Seperti contoh, KCl dan NaCl memiliki titik didih $770\text{ }^\circ\text{C}$ dan $801\text{ }^\circ\text{C}$, sementara titik leleh pada titik eutektik dengan perbandingan komposisi KCl:NaCl=0,5:0,5 adalah $650\text{ }^\circ\text{C}$. Contoh lain adalah 0,635 Li_2SO_4 :0,365 Na_2SO_4 memiliki titik leleh 594, dan 0,5 Na_2SO_4 :0,5 K_2SO_4 adalah $823\text{ }^\circ\text{C}$ [78]. Garam yang akan digunakan sebagai pelarut dalam reaksi adalah: 1) Stabil pada suhu tinggi, 2) mudah dicuci dengan air sehingga mudah dipisahkan dengan produk sintesis, 3) titik leleh rendah pada suhu eutektik, 4) komposisi eutektik yang sederhana, 5) Tekanan uap rendah pada saat pemanasan dan 5) Tidak menimbulkan reaksi lain baik dengan reaktan maupun produk. Berdasarkan penjelasan diatas maka garam LiCl tidak bisa digunakan sebagai pelarut dalam metoda lelehan garam karena tidak stabil pada suhu tinggi sehingga mudah

bereaksi dengan reaktan dan produk, seperti yang dilaporkan oleh Wickham [80].

Senyawa oksida kompleks yang disiapkan dengan metoda lelehan garam melewati beberapa tahap sebagai berikut: 1) Reaktan dan garam dicampurkan dan diaduk sampai homogen. Pencampuran material awal dengan garam bisa dilakukan secara manual dengan *agate mortar* atau dengan *ball milling*, hal ini merupakan langkah awal dalam menyatukan masa reaktan dan garam agar tercampur merata. 2) Campuran reaktan dan garam dipanaskan diatas titik leleh garam. Pemanasan campuran ini dilakukan didalam krus alumina atau platina yang tertutup. Kondisi pemanasan seperti suhu dan waktu ditentukan oleh karakteristik produk bubuk yang diinginkan. 3) Garam meleleh secara merata. Lelehan garam dalam tahap ini berfungsi untuk meningkatkan laju reaksi dan menurunkan suhu reaksi, meningkatkan distribusi unsur penyusun dalam larutan padat, mengontrol ukuran dan bentuk partikel serta mengontrol tahap aglomerasi. Pada saat garam meleleh, reaktan larut dengan sempurna didalam lelehan garam untuk mencapai cairan yang seragam. 4) Pendinginan produk. Pengaturan laju pendinginan harus dikendalikan karena akan mempengaruhi jumlah inti dan ukuran

produk yang terbentuk. Pada saat pendinginan terjadi proses pengintian secara heterogen pada permukaan partikel reaktan dalam fasa cair secara homogen. Oleh karena itu, pada reaksi lelehan garam tidak semua reaktan harus memiliki kelarutan yang tinggi selama terjadi reaksi. Reaktan dengan kelarutan yang rendah akan menjadi situs pengintian atau tempat terjadinya proses pengintian secara heterogen. 5) Pencucian dan pengeringan produk. Produk akhir harus dicuci dengan pelarut yang tepat untuk menghilangkan garam, sehingga senyawa target bisa terpisah dari garam. Pada dasarnya, air sering digunakan untuk mencuci garam karena pada reaksi ini digunakan garam yang larut dalam air. Setelah pencucian maka dilanjutkan dengan pengeringan. Pengeringan dilakukan pada suhu diatas suhu titik didih pelarut. Jika mencuci dengan air, maka pengeringan dilakukan pada sedikit diatas suhu 100 °C.

Mao melaporkan pembentukan SrTiO₃ nanokubus melalui proses lelehan garam. Pembentukan morfologi diatur melalui rasio material awal dan penambahan surfaktan non ionik (nonilfenileter/NP-9), dimana Sr:Ti:NaCl:NP-9 yaitu 1:1:20:3. Partikel SrTiO₃ nanokubus yang terbentuk berukuran 80 ± 10 nm dan masih ditemukan beberapa bagian

gumpalan partikel [81]. Selanjutnya, pembentukan SrTiO₃ nanokubus dilakukan dengan langkah yang sama dengan yang dilakukan Mao dkk akan tetapi rasio material awal dirubah tanpa menggunakan surfaktan, yaitu Sr:Ti:NaCl adalah 3:2:20 [82]. Langkah kerja ini mampu membentuk kristal tunggal SrTiO₃ nanokubus dengan ukuran berkisar ~120 nm. Berdasarkan dua laporan ini, maka bisa dilihat bahwasanya penambahan surfaktan non ionik ke dalam reaksi mampu memperkecil ukuran partikel nanokubus. Pembentukan produk dengan teknik lelehan garam melalui dua tahap yaitu tahap reaksi dan tahap pertumbuhan partikel. Pada tahap reaksi, derajat saturasi tinggi sementara pada tahap pertumbuhan partikel derajat saturasi menjadi rendah. Produk dengan morfologi tertentu, seperti ukuran nano dan bentuk kubus bisa diperoleh dengan cara mengendalikan kondisi reaksi pada kedua tahap ini. Sebagai contoh, adanya penambahan surfaktan non ionik pada pembentukan SrTiO₃ nanokubus akan mempengaruhi tahap pertumbuhan partikel. Tahap pertumbuhan ini ditentukan oleh laju pertumbuhan partikel, sementara laju pertumbuhan partikel ditentukan oleh kelarutan dan koefisien difusi SrTiO₃. Pada tahap pertumbuhan, surfaktan non ionik

akan membantu menurunkan energi permukaan inti SrTiO₃ yang sudah terbentuk pada tahap reaksi. Penurunan energi permukaan inti menyebabkan derajat supersaturasi yang rendah sehingga menghasilkan morfologi kubus pada saat kesetimbangan tercapai.

Selain mengubah parameter reaksi lelehan garam, modifikasi metoda ini juga bisa dilakukan dalam menghasilkan SrTiO₃ nanokubus, seperti yang dilaporkan oleh Liu [83]. Metoda ini dinamakan metoda lelehan garam dimodifikasi dengan jalur Pechini. Garam yang digunakan adalah KNO₃ yang terbentuk melalui reaksi material awal kalium titanium oksalat (K₂TiO(C₂O₄)₂·2H₂O) dan stronsium nitrat dalam larutan asam nitrat. Setelah itu, garam KNO₃ yang terbentuk menjadi media reaksi dan agen oksidator prekursor awal molekul polimer yang terbentuk. Kemudian prekursor dalam bentuk gel dikalsinasi pada rentang suhu antara 440-800°C selama 2 jam. Produk memiliki kristalinitas yang tinggi dan partikel kubus yang terbentuk berukuran 10-40 nm, namun masih ditemukan partikel kubus berukuran besar akibat proses penggumpalan kubus berukuran kecil. Walaupun partikel SrTiO₃ nanokubus yang disintesis belum menunjukkan keseragaman

bentuk yang tinggi, akan tetapi metoda sintesis yang digunakan menunjukkan teknik sintesis yang sederhana dan ekonomis sehingga berpotensi untuk dikembangkan.

2.4 Sol-Gel

Metoda sol gel menjadi salah satu teknik sintesis yang digunakan dalam pembentukan SrTiO₃ nanokubus karena memiliki proses sintesis yang sederhana baik dari segi waktu maupun suhu sintesis. Pada dasarnya, proses sol-gel adalah sintesis jaringan anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah. Prinsip utama proses sol-gel dalam pembentukan senyawa anorganik adalah reaksi hidrolisis dan kondensasi dari prekursor yang diikuti dengan pemanasan pada suhu tinggi untuk mendorong polimerisasi [84], [85]. Secara rinci, tahapan proses sol-gel adalah pemilihan prekursor, hidrolisis, kondensasi, pengeringan, pemadatan dan pemanasan.

Umumnya prekursor yang digunakan pada metoda ini adalah logam alkoksida (M(OR)_n; M: ion logam, OR: grup alkil) karena umumnya larut baik dalam pelarut umum seperti air dan alkohol. Selain logam alkoksida, prekursor lain yang bisa digunakan adalah prekursor yang mampu membentuk monomer atau oligomer anorganik yang reaktif, hal ini bertujuan untuk menghasilkan

muatan permukaan yang cukup agar tidak terjadi penggumpalan dan pengendapan.

Pada saat reaksi hidrolisis berlangsung, dihasilkan monomer-monomer atau oligomer-oligomer reaktif didalam larutan yang akan menentukan sifat sol dan gel. Oleh karena itu, laju hidrolisis harus dikendalikan dengan mengatur beberapa parameter termodinamika seperti pelarut, pH, suhu dan ligan kompleks.

Proses kondensasi merupakan langkah lanjutan setelah hidrolisis dimana monomer atau oligomer reaktif hasil reaksi hidrolisis akan membentuk jaringan oksida polimer anorganik melalui proses polimerisasi sehingga polimer ini membentuk koloid yang terdistribusi secara merata didalam larutan, atau lebih dikenal dengan "sol". Proses polimerisasi ini berlangsung secara terus-menerus hingga terbentuk gel, dimana gel ini dibentuk oleh partikel polimer anorganik yang berukuran pada rentang 1 nm hingga 1 μm yang dienkapsulasi oleh pelarut.

Penghilangan pelarut melalui proses pengeringan biasanya diikuti dengan penyusutan. Pada tahap ini, sering dijumpai retakan yang diakibatkan oleh interaksi kimia/fisika antara cairan dengan dinding pori sehingga muncul daya kapilaritas dan pembentukan tegangan selama

cairan/pelarut dihilangkan dari pori. Interaksi kimia/fisika disebabkan oleh adanya grup OH pada dinding pori yang membentuk ikatan hidrogen dengan air atau pelarut. Oleh karena itu proses pengeringan harus dilakukan secara bertahap dan perlahan untuk menghindari tegangan dan daya kapilaritas sehingga diperoleh gel padat dengan densitas yang tinggi. Setelah itu, proses pemanasan gel merupakan proses akhir dari teknik sol-gel dimana pada tahap ini akan terjadi penguapan monomer yang tidak bereaksi secara sempurna membentuk polimer [86].

Secara teknis, pembentukan senyawa oksida nanopartikel melalui teknik sol-gel mampu mengontrol morfologi, ukuran dan bentuk partikel produk akhir, namun, dalam pengerjaannya membutuhkan prekursor logam alkoksida yang relatif mahal, program kalsinasi yang membutuhkan post-treatment sampel dan pendinginan yang harus dikontrol agar tidak terjadi cacat, sehingga dalam mensintesis senyawa oksida semua parameter sintesis dipersiapkan secara terukur, tepat dan teliti [87].

SrTiO_3 berbentuk kubus disiapkan melalui teknik sol-gel yang dilanjutkan dengan hidrotermal telah dilaporkan oleh Xu dkk [88]. Tahap awal pembentukan sol dilakukan

dengan melarutkan stronsium asetat kedalam asam asetat kemudian dicampurkan dengan larutan titanium butoksida yang telah dilarutkan dengan etanol. Penguapan asam asetat dan etanol secara perlahan membentuk gel yang merupakan prekursor pada proses hidrotermal. Gel prekursor dituangkan ke dalam autoclave dan ditambahkan NaOH sampai terisi 80% bagian bejana Teflon. Setelah itu larutan dipanaskan, didinginkan, dicuci dan keringkan sehingga diperoleh bubuk halus. Evolusi morfologi partikel SrTiO₃ nanokubus bisa diamati dengan jelas melalui foto SEM dan TEM dimana partikel berbentuk kubus diperoleh pada tahap akhir proses hidrotermal. Berdasarkan penelitian ini bisa diketahui bahwasanya penggunaan teknik sol-gel dilakukan untuk memperoleh tingkat dispersi koloid yang tinggi dan merata di dalam larutan, sementara teknik hidrotermal mampu mengatur laju pertumbuhan partikel dan mengendalikan morfologi kubus partikel SrTiO₃ menjadi lebih seragam.

Teknik sol-gel yang dibantu dengan teknik padatan juga mampu menghasilkan SrTiO₃ nanokubus yang lebih simetri dengan permukaan sisi yang halus [89]. Pembentukan sol dilakukan dengan pencampuran larutan asam klorida dalam

etanol dengan tetrabutiltitanat dan stronsium karbonat yang dilarutkan dalam etanol. Proses pendinginan sol secara perlahan membentuk gel stronsium karbonat/titanium oksida yang berfungsi sebagai prekursor, selanjutnya, prekursor gel ini dikeringkan dan disinter pada suhu tinggi. Proses sol-gel dalam pembentukan SrTiO₃ nanokubus ini menghasilkan produk dengan kristalinitas yang tinggi dikarenakan prekursor gel titanium dioksida menyelimuti stronsium karbonat secara merata. Hal ini meningkatkan kontak area antar reaktan, memfasilitasi difusi antar unsur penyusun dan mendorong proses kinetika reaksi. Titanium dioksida pada permukaan bereaksi secara langsung dengan stronsium karbonat yang berada pada bagian dalam, kemudian membentuk inti dan tumbuh pada antar muka kedua fasa ini.

2.5 Sintesis Lainnya

Selain dari beberapa metoda sintesis yang sudah dijelaskan sebelumnya, ada juga beberapa teknik sintesis lain yang pernah dilaporkan dalam mensintesis polikristalin SrTiO₃ nanokubus. Metoda sol-pengendapan cepat (*rapid sol-precipitation*) menggunakan trietilen glikol (TEG) digunakan untuk mengontrol laju hidrolisis tetra butil titanat dalam membentuk sol hiper stabil. Sol hiper

stabil ini terdiri dari partikel SrTiO_3 yang tersebar merata di dalam larutan dikarenakan TEG melapisi permukaannya. Pengendapan sol hiper stabil dilakukan dengan penambahan sejumlah air sehingga molekul TEG pada permukaan partikel lepas. Proses pembentukan partikel SrTiO_3 nanokubus dikarenakan adanya serapan lapisan TEG pada permukaan partikel yang dilanjutkan dengan pematangan Oswald (*Oswald ripening*). Pada reaksi ini, TEG menempel pada bidang kristal dengan konsentrasi ion Ti yang tinggi sehingga menurunkan energi permukaan secara drastis. Proses ini menyebabkan laju pertumbuhan butiran menjadi lambat, sehingga mampu menekan pembentukan morfologi yang tidak merata [90][91].

Metoda wadah terbuka (*open-bench*) juga berhasil membentuk SrTiO_3 nanokubus dengan ukuran 60 nm seperti yang dilaporkan oleh Su dkk. Teknik ini tidak membutuhkan kondisi khusus seperti lingkungan gas lembam (*inert gas*), tekanan dan suhu tinggi. Metoda ini mampu memperkecil ukuran partikel melalui pendekatan misel terbalik (*reverse micelle approach*) dengan cara merubah rasio surfaktan-air sehingga material awal anorganik terkandung didalam misel dan bereaksi didalam fasa berair [92].

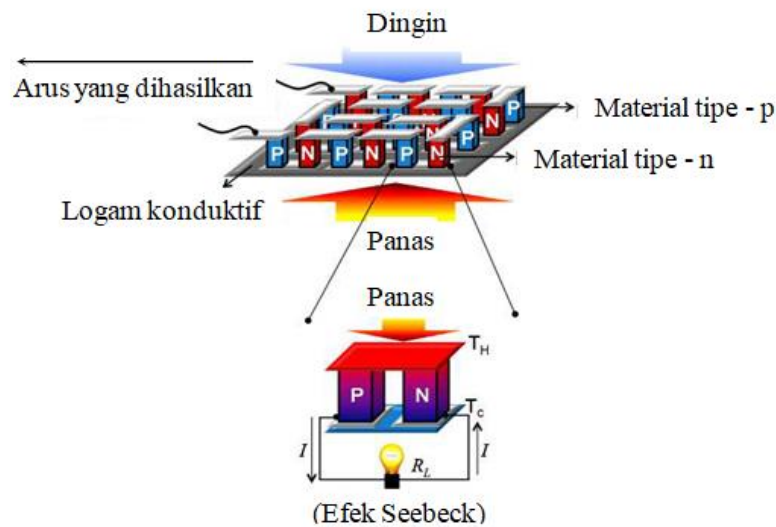
Selanjutnya, metoda sintesis sonokimia sederhana (*facile sonochemical synthesis*) dengan cara *ultrasonic-irradiation* selama 2 jam pada suhu kamar dalam atmosfer udara. SrTiO_3 nanokubus bercampur membentuk komposit dengan oksida grafen dengan ukuran 100 nm. Berdasarkan foto TEM diketahui bahwa bentuk kubus partikel ini belum simetri sehingga dibutuhkan pengaturan kondisi sintesis lebih lanjut [93]. Metoda lain yang pernah dilaporkan dalam pembentukan SrTiO_3 nanokubus adalah spray freezing freeze drying approach [94], [95]. Sintesis ini bisa membentuk partikel nanokubus yang halus dan memperkecil ukurannya dalam rentang 10-30 nm. Pengendalian bentuk dan ukuran dilakukan pada suhu kamar melalui pembentukan jaringan kation yang teratur antara Ti(IV) laktat dengan peptida berbasis gelatin. Selain mampu mengatur bentuk dan ukuran, jaringan ini juga mampu menekan pembentukan stronsium karbonat yang menjadi kontaminan utama dalam sintesis SrTiO_3 .

Berdasarkan hasil penelitian-penelitian yang telah dipaparkan diatas, terlihat bahwa teknik pembentukan SrTiO_3 nanokubus terus berkembang dengan pesat dan bisa dilakukan dengan berbagai metoda ataupun modifikasi

metoda induk. Perkembangan penelitian tersebut memperlihatkan bahwa metoda yang digunakan dalam pembentukan SrTiO₃ nanokubus adalah beragam. Akan tetapi dari sejumlah metoda tersebut, maka metoda hidrotermal dan solvotermal secara teknis mampu menghasilkan SrTiO₃ nanokubus dengan bentuk yang lebih simetri dimensi kubusnya, sehingga dapat diperoleh partikel nano kubus dengan distribusi ukuran partikel yang sempit dan bentuk yang seragam dengan permukaan sisi yang halus, rusuk tajam dan sudut siku.

3 Termoelektrik

Termoelektrik merupakan konversi langsung energi panas menjadi energi listrik dengan memanfaatkan efek *Seebeck* yang pertama kali ditemukan oleh Thomas Johann *Seebeck* tahun 1821 [96]. Prinsip kerja efek *Seebeck* pada pembangkit termoelektrik adalah jika ada dua buah material atau lempeng logam yang tersambung pada lingkungan dengan suhu yang berbeda maka di dalam material atau lempeng logam tersebut akan mengalir arus listrik. Adapun struktur generator dari termoelektrik dapat dilihat pada Gambar 5



Gambar 5. Rangkaian pembangkit termoelektrik

Gambar 5 menunjukkan rangkaian generator termoelektrik yang terdiri dari suatu susunan seri elemen semikonduktor tipe-p, yaitu material yang kekurangan elektron, dan susunan seri elemen semikonduktor tipe-n,

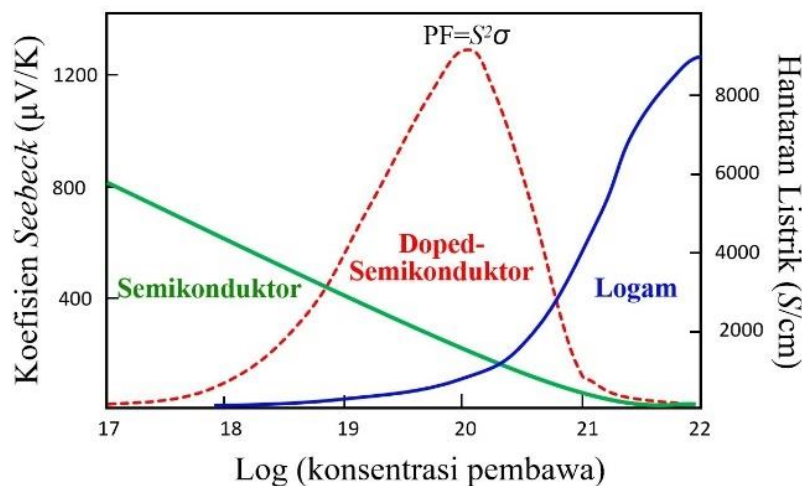
adalah material yang kelebihan elektron. Panas masuk pada salah satu sisi sementara pada sisi lainnya didinginkan. Transfer panas tersebut menghasilkan suatu tegangan yang melewati material termoelektrik dan

menghasilkan tegangan listrik pada setiap gradien suhu [97]. Pada saat panas diberikan pada satu sisi dan didinginkan pada sisi lainnya, maka elektron pada sisi panas akan bergerak dengan kecepatan aliran yang lebih tinggi dibandingkan dibagian sisi dingin. Kecepatan elektron yang lebih tinggi ini menyebabkan elektron dari sisi panas akan mengalami difusi ke sisi dingin dan menimbulkan medan listrik pada material yang dilaluinya. Material termoelektrik yang terdiri dari semikonduktor tipe-p dan tipe-n yang disusun seri dalam sebuah rangkaian tertutup akan mengalami perpindahan elektron dari sisi panas menuju sisi dingin dengan adanya perbedaan suhu [98].

Potensi material untuk aplikasi termoelektrik dievaluasi dengan parameter tanpa satuan angka jasa (*dimensionless figure of merit/ZT*),

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (3)$$

dimana S adalah koefisien *Seebeck* ($\mu\text{V/K}$), σ adalah hantaran listrik (S/cm), dan κ adalah hantaran panas (W/mK) yang terdiri dari kontribusi hantaran panas pembawa muatan (elektron) (κ_e) dan kontribusi hantaran panas kisi/fonon (κ_l) dan T (K) adalah suhu absolut [99], sementara bilangan σS^2 dikenal dengan faktor daya (*power factor*). Ketiga parameter termoelektrik ini harus bernilai optimum untuk mendapatkan nilai ZT yang tinggi dengan cara mencapai nilai interkorelasi maksimumnya, seperti yang terlihat pada Gambar 6.



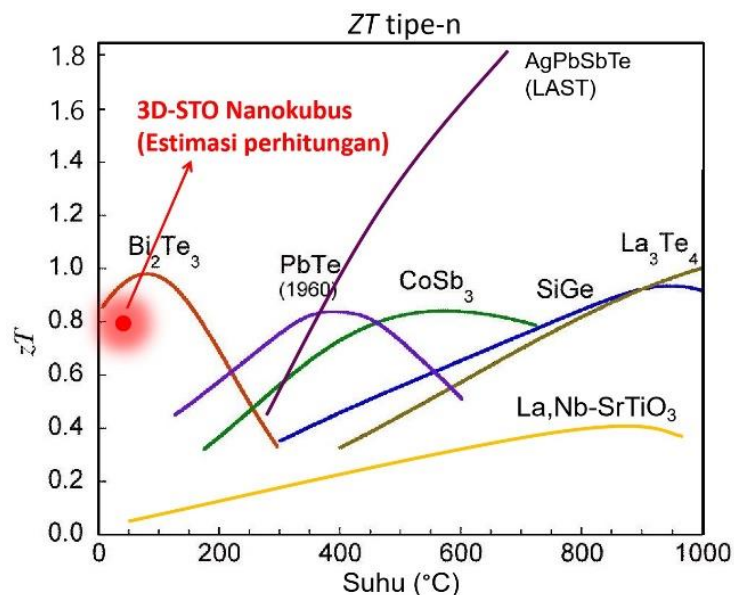
Gambar 6. Interkorelasi parameter termoelektrik

Material dengan potensi termoelektrik yang tinggi memiliki koefisien *Seebeck* dan hantaran listrik yang tinggi, sedangkan hantaran termalnya rendah, sehingga nilai ZT menjadi tinggi. Oleh karena itu, ketiga parameter (σ , S , dan κ) harus dikontrol sehingga nilai ZT yang tinggi akan memberikan efisiensi konversi energi (η) juga tinggi [100], [101].

$$\eta = \frac{\Delta T \sqrt{1+ZT} - 1}{T_h \sqrt{1+ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (4)$$

dimana $\Delta T/T_h$ adalah efisiensi *Carnot*, T_c adalah suhu sisi yang dingin dan T_h adalah sisi suhu yang panas. Berdasarkan rumus diatas bisa diketahui bahwa nilai ZT memiliki peran utama dalam meningkatkan efisiensi konversi energi material termoelektrik.

Hingga saat ini, material termoelektrik dengan kinerja terbaik masih dimiliki oleh material berbasis kalkogenida seperti PbTe dan BiTe [102]. Namun bahan ini memiliki keterbatasan jika diaplikasikan secara komersial terkait dengan toksisitas. Berbeda dengan material termoelektrik berbasis oksida, silika dan skatterudit yang memiliki keamanan biologis, kompetibel terhadap lingkungan dan bisa dioptimalkan untuk memiliki nilai ZT tinggi dan kinerja yang optimal. Beberapa material yang berpotensi sebagai material termoelektrik beserta nilai ZT nya bisa dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Nilai ZT beberapa material termoelektrik tipe-n

3.1 Termoelektrik

Material termoelektrik berbasis oksida semikonduktor seperti SrTiO₃ memiliki potensi besar dalam meningkatkan nilai *ZT* dengan mengatur interkorelasi 3 parameter termoelektriknya yaitu hantaran listrik, koefisien *Seebeck* dan hantaran panas. Hantaran listrik (σ) material semikonduktor sangat dipengaruhi oleh konsentrasi pembawa (*carrier concentration*) yaitu elektron atau lubang (*hole*) dan mobilitasnya, sesuai dengan rumus berikut:

$$\sigma = e \cdot \mu_{e/p} \cdot n_{e/p} \quad (5)$$

dimana μ_e adalah mobilitas elektron, μ_p adalah mobilitas *hole*, *n* adalah jumlah elektron (*number of electrons*) dan *p* adalah jumlah lubang (*number of holes*). Berdasarkan rumus ini bisa diketahui bahwasanya untuk meningkatkan hantaran listrik suatu material maka jumlah pembawa dan mobilitasnya harus tinggi.

Peningkatan konsentrasi pembawa pada material semikonduktor tipe-n bisa dilakukan melalui pendopongan elektron atau disebut juga dengan donor dopan. Selain itu, pengotor dan suhu juga mempengaruhi hantaran listrik material ini. Parameter lain seperti ukuran butir, regangan, dan konstanta kisi juga telah ditemukan mempengaruhi hantaran listrik [103]. Shang

melaporkan bahwa SrTiO₃ yang didoping dengan ion La³⁺ dengan metoda reaksi *solid state* konvensional dapat meningkatkan hantaran listriknya pada suhu ruang [104]. Selanjutnya Li melaporkan telah melakukan pendopongan ion Y³⁺ terhadap perovskit SrTiO₃ sebagai anoda untuk SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) dengan metoda reaksi *solid state*. Hasilnya menunjukkan bahwa pendopongan dengan ion Y³⁺ terbukti dapat meningkatkan hantaran listriknya [105]. Penelitian lain yang menunjukkan bahwa pendopongan dapat meningkatkan hantaran listrik adalah Shang yang melaporkan pendopongan ion La dengan SrTiO₃ melalui metoda sol-gel dan SPS (*Spark Plasma Sintering*). Hantaran listriknya meningkat seiring dengan meningkatnya suhu SPS disebabkan oleh peningkatan kepadatan relatif, ukuran butir, dan kekosongan oksigen karena berkurangnya atmosfer SPS [106].

Pada dasarnya nilai koefisien *Seebeck* sangat bergantung pada celah pita dan konsentrasi pembawa. Selain itu, koefisien *Seebeck* juga bergantung pada suhu absolut, komposisi, konsentrasi pembawa muatan, dan struktur kristal semikonduktor. Kriteria untuk mengukur koefisien *Seebeck* dari material termoelektrik adalah sebagai berikut: (1) suhu dan tegangan harus diukur secara

bersamaan ketika sistem dalam keadaan stabil, (2) respon tegangan terhadap gradien suhu harus linier, dan (3) suhu dan tegangan harus diukur pada titik yang sama. Strategi untuk meningkatkan koefisien *Seebeck* adalah, 1) meningkatkan ketergantungan energi $\mu(E)$ dengan mekanisme hamburan, dan hal ini erat kaitannya dengan pembawa muatan dan, 2) meningkatkan ketergantungan energi $n(E)$ dengan peningkatan DOS (*density of states*) lokal/parsial [103]. Strategi lain untuk meningkatkan koefisien *Seebeck* adalah menerapkan fenomena gas elektron 2 dimensi (*two-dimensional electron gas/2-DEG*) pada material padatan (*bulk*). Perhitungan teoritis menghasilkan nilai koefisien *Seebeck* pada 2-DEG yang terkurung diantara lapisan sel unit SrTiO_3 meningkat secara signifikan sementara nilai hantaran listrik tetap terjaga [107].

Hantaran panas digambarkan dalam teori kuantum sebagai hamburan energi getaran melalui ikatan kimia yang beresolasi seragam diantara molekul atau molekul tetangganya, istilahnya sering disebut dengan fonon (*phonon*). Penerapan teori mengenai fonon ini diekspresikan sebagai hantaran panas kisi (κ_l) sebagai berikut:

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_v l v \quad (6)$$

Dimana C_v adalah kapasitas panas, l adalah jarak ruang rata-rata fonon (*phonon mean free path*) dan v adalah kecepatan fonon (*phonon velocity*). Persamaan ini menerangkan bahwa hantaran panas kisi merupakan fungsi jarak ruang rata-rata fonon dan kecepatan fonon. Jarak ruang rata-rata fonon merupakan jarak rata-rata yang ditempuh fonon diantara dua tumbukan dan jarak ini dipengaruhi oleh sejumlah hamburan. Dalam sistem homogen, jarak ruang rata-rata fonon tidak bisa lebih pendek dari jarak antar atom, akan tetapi, pada sistem yang tidak homogen hal ini memungkinkan [108]. Oleh karena itu, pendekatan struktur nano dengan morfologi spesifik sangat memungkinkan dalam menurunkan hantaran panas SrTiO_3 secara signifikan.

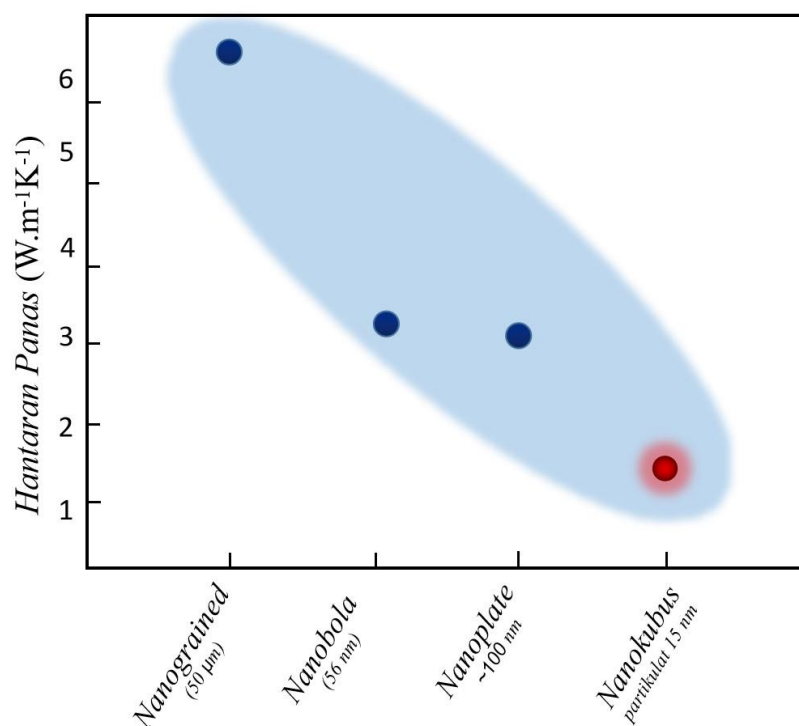
3.2 Strategi Penurunan Hantaran Termal Melalui Struktur Nano

Penerapan arsitektur nano pada material termoelektrik telah terbukti mampu meningkatkan performanya sebagai salah satu material pembangkit energi yang menjanjikan. Beberapa konsep maupun strategi telah diaplikasikan pada arsitektur nano material termoelektrik antara lain, 1)

Aplikasi struktur nano. Konsep dasar strategi ini pada material termoelektrik padatan adalah penurunan hantaran panas baik hantaran panas elektronik maupun hantaran panas kisi. Usaha ini bisa dicapai melalui penurunan ukuran butiran ke skala nano sehingga mampu meningkatkan hamburan fonon, sementara hantaran listrik tidak berubah. Dalam hal hantaran panas kisi, peningkatan hamburan fonon akan memperpendek jarak ruang rata-rata fonon sehingga sangat efektif dalam menurunkan hantaran kisi [109]. 2) *Quantum well superlattices*. Konsep ini dikemukakan oleh Hicks, Herman dan Dresselhaus dimana dua struktur pita material dijadikan menjadi satu sistem penghantar sehingga sangat efektif dalam meningkatkan nilai ZT . Strategi ini diterapkan dengan membentuk struktur yang berlapis lapis, sehingga muncul efek kurungan kuantum disepanjang antar lapisan struktur. Efek kurungan kuantum ini sangat efektif dalam meningkatkan *density of states* (DOS) di dekat energi Fermi sehingga koefisien *Seebeck* menjadi naik [110]. Selain itu, pengaruh *superlattice* juga sangat berpengaruh terhadap hantaran panas karena antar muka lapisan-lapisan ini sangat efektif dalam menghamburkan fonon sehingga hantaran panas kisi menjadi turun.

3) Pendekatan kaca fonon kristal elektron (*phonon-glass electron crystal/PGEC*). Strategi yang digunakan untuk mengoptimalkan parameter termoelektrik untuk mendapatkan nilai ZT yang tinggi yang diusulkan oleh Slack. Tujuan dari PGEC ini untuk meningkatkan nilai ZT dengan cara merekayasa struktur kristal sehingga menghasilkan hantaran panas yang rendah seperti struktur kaca dan hantaran listrik yang tinggi seperti kristal tunggal. Kelebihan konsep PGEC ini adalah optimalisasi sifat listrik dan sifat termal dapat dilakukan pada waktu yang bersamaan [111]. Penerapan 3 konsep dalam penurunan hantaran panas pada material SrTiO_3 sudah dilaporkan oleh beberapa peneliti seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.

Gambar 8 menunjukkan data hantaran panas material SrTiO_3 dengan beberapa morfologi dan ukuran partikel yang diukur pada suhu kamar. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa pendekatan nano arsitektur mampu menurunkan hantaran listrik SrTiO_3 secara signifikan, terlebih lagi, pembentukan partikel dengan morfologi nanokubus paling efektif dalam menurunkan hantaran panas [112]–[116].

Gambar 8. Nilai hantaran panas material SrTiO₃

3.3 Potensi SrTiO₃ Nanokubus Sebagai Material Termoelektrik

Penelitian mengenai potensi SrTiO₃ sebagai salah satu material oksida semikonduktor termoelektrik yang menjanjikan masih terus mendapatkan perhatian tinggi hingga saat ini. Hal ini dikarenakan SrTiO₃ memiliki toksisitas yang rendah, kestabilan kimia yang tinggi dan yang paling menguntungkan adalah rentang aplikasi suhu yang lebar mulai dari 300 °C sampai 1100 °C. Secara terapan, rentang suhu ini banyak digunakan oleh manusia untuk kehidupannya sehari-hari, terutama pada mesin kendaraan bermotor atau *automobile*. Hasil penelitian secara

eksperimental telah menunjukkan bahwa SrTiO₃ memiliki nilai hantaran listrik dan koefisien *Seebeck* yang tinggi, namun peningkatan nilai *ZT* belum bisa dioptimalkan karena hantaran panasnya juga tinggi. Berbagai modifikasi sudah dilakukan untuk meningkatkan nilai ketiga parameter termoelektrik sehingga bisa dicapai nilai *ZT* SrTiO₃ yang sebanding dengan material berbasis telurida [117]. Sampai saat ini dilaporkan bahwa nilai *ZT* tertinggi yang dimiliki oleh material padat SrTiO₃ adalah SrTiO₃ didoping dengan 10% mol lantanum dan 10% mol niobium dengan nilai *ZT* > 0,6 pada suhu 1000-1100 K [118].

Pada material semikonduktor, sifat hantaran listrik berbanding lurus dengan hantaran panasnya, dimana jika suatu material hantaran listriknya tinggi maka hantaran panasnya juga tinggi. Mekanisme hantaran listrik dan hantaran panas memiliki kesamaan, dimana elektron atau lubang berfungsi sebagai pembawa (*carrier*). Jika jumlah pembawa di dalam material meningkat maka hantaran listrik dan hantaran panasnya juga meningkat. Oleh karena itu, usaha penurunan hantaran panas melalui pengendalian jumlah pembawa memberi pengaruh langsung terhadap hantaran listrik. Berdasarkan fenomena ini, maka pengendalian hantaran panas melalui rekayasa struktur lebih memungkinkan, karena hal ini tidak mempengaruhi nilai hantaran listrik pada material semikonduktor.

Penelitian yang dilakukan oleh Ohta dkk, membuka peluang untuk melakukan rekayasa struktur pada material SrTiO_3 dalam hal penurunan hantaran panasnya. Prinsip rekayasa struktur ini adalah pembentukan *superlattice* (sejumlah lapisan kisi kristal) dengan menyusun lapisan SrTiO_3 dengan lapisan SrTiO_3 yang didoping dengan 20%Nb ($0,2\text{Nb-SrTiO}_3$) secara teratur membentuk lapis tipis *superlattice* $\text{SrTiO}_3/0,2\text{Nb-SrTiO}_3$

($\text{STO}/0,2\text{Nb-STO}$). Pada saat *superlattice* ini disusun dengan ketebalan STO 4 sel unit lapisan $0,2\text{Nb-STO}$ 9 sel unit, maka nilai koefisien Seebeck naik menjadi 4,4 kali lipat dibandingkan Nb-STO keramik padatan tanpa merubah nilai hantaran listriknya, sehingga diperoleh nilai ZT sebesar 2,4 pada suhu kamar. Pengukuran menunjukkan bahwa nilai koefisien Seebeck semakin tinggi jika ketebalan lapis tipis semakin mengecil [107]. Hal ini menunjukkan bahwa efek kurungan kuantum (*quantum confinement*) berlaku untuk lapis tipis $\text{STO}/0,2\text{Nb-STO}$ dimana STO berperan sebagai pembatas (*barrier*) sementara $0,2\text{Nb-STO}$ sebagai sumur (*well*) tempat fenomena gas elektron 2 dimensi (*2-dimensional electron gas/2DEG*) terjadi. Sebagai tambahan, Mune dkk juga melaporkan bahwa jika ketebalan STO sebagai pembatas berkisar 16 sel unit (6,25 nm) maka lapis tipis ini tetap stabil sampai suhu 900 K [119].

Penemuan ini memunculkan ide baru dalam merancang keramik padat SrTiO_3 struktur nano yang dibatasi oleh 2DEG sebagai material termoelektrik yang menjanjikan [38]. Keramik padat ini terdiri dari susunan nanokubus yang disusun bertumpuk membentuk kubus besar atau disebut juga dengan SrTiO_3 3-dimensi (3D STO). Batas

antar nanokubus adalah batas butiran yang terdiri dari 0,2Nb-STO sementara interior nanokubus terdiri dari 10% La-STO (0,1La-STO). Batas butiran yang memisahkan nanokubus berperan sebagai 2DEG sekaligus sebagai tempat fonon dihamburkan. Material ini diharapkan mampu menggabungkan efek kurungan kuantum dengan hamburan fonon pada batas butiran untuk menurunkan hantaran panas kisi sehingga mencapai nilai ZT seperti pada lapis tipis STO/0,2Nb-STO. Hasil perhitungan nilai ZT model keramik padat ini diperkirakan mencapai 0,8 pada 300 K, dimana nilai ini sebanding dengan nilai ZT material bismut telurida (Bi_2Te_3).

Penelitian secara teoritis ini dilanjutkan dengan eksperimental oleh beberapa peneliti di laboratorium untuk mensintesis material padat 3D-SrTiO₃. Namun, untuk mencapai target ini, ada beberapa langkah yang terlebih dahulu dilakukan yaitu: 1) mensintesis senyawa induk SrTiO₃ nanokubus yang didoping dengan 10% La (0,1La-STO) dengan sebaran ukuran yang sempit dan bentuk kubus yang seragam dan simetris. 2) melapisi senyawa induk SrTiO₃ nanokubus dengan 0,2Nb-STO dengan ketebalan yang sama membentuk 0,1La-STO/0,2Nb-STO dan 3) menyusun nanokubus 0,1La-STO/0,2Nb-STO membentuk 3D-0,1LaSTO/0,2Nb-STO.

Sintesis SrTiO₃ nanokubus dengan sebaran ukuran yang sempit dan bentuk kubus yang seragam dan simetris memiliki tantangan tersendiri, karena dibutuhkan teknik khusus untuk pengendalian pembentukan morfologi partikelnya. Beberapa teknik sintesis SrTiO₃ nanokubus sudah dilaporkan dan pengukuran sifat termoelektriknya juga sudah dilakukan. Dang dkk membentuk lapis tipis dengan menyusun partikulat SrTiO₃ nanokubus yang didoping dengan lanthanum [36]. Susunan nanokubus meningkatkan hamburan fonon dipermukaan nanokubus sehingga hantaran panas turun secara berarti. Nilai ZT lapis tipis La-SrTiO₃ mencapai 0,2 pada suhu kamar, sehingga bisa dikatakan bahwa penyusunan struktur nanokubus memberikan kelebihan dalam meningkatkan sifat termoelektrik.

Efek struktur nano dan pendopingan beberapa unsur tanah jarang mampu meningkatkan nilai ketiga parameter termoelektrik [120]. Pembentukan batas butiran diantara partikel nanokubus berukuran ~20 nm telah menimbulkan beberapa efek yang menguntungkan dalam peningkatan sifat termoelektrik. Pendopingan dengan ukuran ion terkecil pada unsur tanah jarang yaitu yitrium membentuk Y_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ nanokubus telah meningkatkan nilai koefisien *Seebeck* secara

efektif. Hal ini dikarenakan adanya fenomena penyaringan energi pada batas butiran yang disebabkan oleh pembentukan halangan potensial (*potential barriers*) sehingga elektron dengan energi rendah tidak mampu melewati batas butiran. Selain itu, batas butiran pada butiran nano sangat efektif sebagai media penghambur fonon sehingga diperoleh penurunan nilai hantaran panas lebih dua kali lipat pada suhu 500 °C dibandingkan yang dilaporkan oleh Muta dkk [121].

Peningkatan nilai parameter termoelektrik juga dilaporkan oleh Devi dkk dengan menyiapkan padatan SrTiO₃ nanokubus yang disintesis dengan metoda hidrotermal [122]. Nilai faktor daya mengalami peningkatan dikarenakan peningkatan koefisien *Seebeck* akibat perubahan morfologi partikel menjadi nanokubus. Meskipun tidak dilakukan pengukuran hantaran panas sampel, akan tetapi bisa diperkirakan bahwa struktur nanokubus efektif dalam mengurangi hantaran panas kisi melalui mekanisme hamburan fonon.

4. Kesimpulan

Gambaran mengenai potensi material semikonduktor SrTiO₃ nanokubus sebagai material termoelektrik telah dibahas pada

tinjauan ini dalam konteks peningkatan sifat termoelektrik melalui penurunan hantaran panas. Desain morfologi kubus berstruktur nano membentuk material keramik padat 3D-STO yang diusulkan oleh Koumoto dkk telah membuka peluang dalam meningkatkan sifat termoelektrik SrTiO₃ secara menyeluruh. Pembentukan daerah 2DEG diantara nanokubus efektif meningkatkan koefisien *Seebeck* secara nyata melalui mekanisme penyaringan energi. Sementara itu, bidang antar muka nanokubus menjadi tempat yang efektif untuk menghamburkan fonon, sehingga mampu menurunkan hantaran panas kisi. Hal yang paling menonjol dari desain 3D-STO ini adalah hantaran listrik tidak mengalami perubahan sehingga nilai *ZT* bisa meningkat secara tajam sebesar 0,8 pada suhu ruang sehingga nilai ini sebanding dengan material komersial bismuth telurida (Bi₂Te₃). Usaha dalam mewujudkan ide ini tentunya dibutuhkan usaha yang kuat sebab beberapa langkah penelitian harus dilakukan secara tepat dan teliti. Berawal dari mempersiapkan sampel SrTiO₃ nanokubus dengan kristalinitas tinggi dan morfologi nanokubus yang seragam, maka beberapa teknik sintesis telah dilakukan, seperti, hidrotermal, solvotermal, lelehan garam, sol-gel dan teknik lainnya. Foto morfologi partikel

dengan HR-TEM menunjukkan bahwa, sintesis SrTiO₃ nanokubus dengan teknik hidrotermal dan solvotermal mampu menghasilkan partikel SrTiO₃ nanokubus dengan kristalinitas yang tinggi, distribusi ukuran partikel sempit dan kubus dengan bentuk simetris, permukaan sisi yang rata, rusuk yang tajam dan sudut siku. Namun, hingga saat ini, pembentukan 3D-STO nanokubus yang tersusun dari nanokubus belum ada dilaporkan, sehingga membuka peluang besar untuk diteliti.

Ucapan Terimakasih

Penelitian ini didukung oleh Hibah Tesis Magister dari Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia melalui Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat, Universitas Andalas (No. 051/SP2H/LT/DRPM/2019)

Daftar Pustaka

- [1] K. Van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, "Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 12, pp. 6156–6164, Dec. 2001, doi: 10.1063/1.1415766.
- [2] A. G. H. Smith, *Structural and Defect Properties of Strontium Titanate*. London, 2011.
- [3] A. Stanulis, A. Selskis, R. Ramanauskas, A. Beganskiene, and A. Kareiva, "Low temperature synthesis and characterization of strontium stannate-titanate ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 3, pp. 1246–1250, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.09.005.
- [4] K. Tsuda and M. Tanaka, "Refinement of crystal structure parameters using convergent-beam electron diffraction: the low-temperature phase of SrTiO₃," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 51, no. 1, pp. 7–19, Jan. 1995, doi: 10.1107/S010876739400560X.
- [5] J. G. Bednorz and H. J. Scheel, "Flame-fusion growth of SrTiO₃," *J. Cryst. Growth*, vol. 41, no. 1, pp. 5–12, Nov. 1977, doi: 10.1016/0022-0248(77)90088-4.
- [6] N. -H. Chan, R. K. Sharma, and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in SrTiO₃," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 8, pp. 1762–1769, Aug. 1981, doi: 10.1149/1.2127727.
- [7] T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, and M. Ishigame, "Electronic structure of δ -type by photoemission spectroscopy," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 12, pp. 6978–6983, Mar. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.6978.

- [8] S. Hui and A. Petric, "Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 9–10, pp. 1673–1681, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00485-X.
- [9] O. N. Tufte and P. W. Chapman, "Electron mobility in semiconducting strontium titanate," *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 796–802, Mar. 1967, doi: 10.1103/PhysRev.155.796.
- [10] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, and Y. Tokura, "Large thermoelectric response of metallic perovskites: Sr_{1-x}La_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.1)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 11, p. 113104, Mar. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.113104.
- [11] T. Xu, J. Wang, T. Shimada, and T. Kitamura, "Direct approach for flexoelectricity from first-principles calculations: Cases for SrTiO₃ and BaTiO₃," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 41, p. 415901, Oct. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/41/415901.
- [12] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, and I. D. Brown, "The chemical bond and atomic displacements in SrTiO₃ from X-ray diffraction analysis," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 51, no. 6, pp. 942–951, Dec. 1995, doi: 10.1107/S0108768195003752.
- [13] Q. Fu, T. He, J. L. Li, and G. W. Yang, "Band-engineered SrTiO₃ nanowires for visible light photocatalysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 10, p. 104322, Nov. 2012, doi: 10.1063/1.4767229.
- [14] S. Patial, V. Hasija, P. Raizada, P. Singh, A. A. P. Khan Singh, and A. M. Asiri, "Tunable photocatalytic activity of SrTiO₃ for water splitting: Strategies and future scenario," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 3, p. 103791, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103791.
- [15] Y. Hu, O. K. Tan, J. S. Pan, H. Huang, and W. Cao, "The effects of annealing temperature on the sensing properties of low temperature nano-sized SrTiO₃ oxygen gas sensor," in *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Jul. 2005, vol. 108, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 244–249, doi: 10.1016/j.snb.2004.10.053.
- [16] T. Hasegawa, M. Shirai, and K. Tanaka, "Localizing nature of photo-excited states in SrTiO₃," *J. Lumin.*, vol. 87, pp. 1217–1219, May 2000, doi: 10.1016/S0022-2313(99)00520-7.
- [17] Y. Hu, O. K. Tan, J. S. Pan, and X. Yao, "A new form of nanosized SrTiO₃ material for near-human-body temperature

- oxygen sensing applications,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 30, pp. 11214–11218, Jul. 2004, doi: 10.1021/jp048973z.
- [18] P. I. Nabokin, D. Souptel, and A. M. Balbashov, “Floating zone growth of high-quality SrTiO₃ single crystals,” in *Journal of Crystal Growth*, Apr. 2003, vol. 250, no. 3–4, pp. 397–404, doi: 10.1016/S0022-0248(02)02391-6.
- [19] P. Balaya et al., “Synthesis and Characterization of Nanocrystalline SrTiO₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 0, no. 0, pp. 060612075903003-???, Jun. 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01133.x.
- [20] H. Yamaguchi, P. Y. Lesaichere, T. Sakuma, Y. Miyasaka, A. Ishitani, and M. Yoshida, “Structural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films prepared by metal organic chemical vapor deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, pp. 4069–4073, Sep. 1993, doi: 10.1143/JJAP.32.4069.
- [21] A. J. Ahmed et al., “Enhancement of thermoelectric properties of La-doped SrTiO₃ bulk by introducing nanoscale porosity,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, no. 10, Oct. 2019, doi: 10.1098/rsos.190870.
- [22] U. Sulaeman, S. Yin, and T. Sato, “Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of chromium-doped SrTiO₃ nanoparticles,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 206–210, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.04.017.
- [23] H. Yang, K. Kan, J. Ouyang, and Y. Li, “Solvothermal synthesis and optical properties of Mn²⁺-doped SrTiO₃ powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 485, no. 1–2, pp. 351–355, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.05.109.
- [24] F. Azough et al., “Self-Nanostructuring in SrTiO₃: A Novel Strategy for Enhancement of Thermoelectric Response in Oxides,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 36, pp. 32833–32843, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b06483.
- [25] M. Zhang, S. Wei, W. Ren, and R. Wu, “Development of High Sensitivity Humidity Sensor Based on Gray TiO₂/SrTiO₃ Composite,” *Sensors*, vol. 17, no. 6, p. 1310, Jun. 2017, doi: 10.3390/s17061310.
- [26] M. L. Moreira et al., “Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO₃ nanospheres,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 46, pp. 24792–24808, Nov. 2012, doi: 10.1021/jp306638r.
- [27] J. Niu, P. X. Yan, W. S. Seo, and K. Koumoto, “Hydrothermal synthesis of

- SrTiO₃ nanoplates through epitaxial self-assembly of nanocubes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 3, pp. 2685–2690, 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.5676.
- [28] G. Xu et al., “Self-assembly and formation mechanism of single-crystal SrTiO₃ nanosheets via solvothermal route with ethylene glycol as reaction medium,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 36, pp. 7206–7211, Sep. 2013, doi: 10.1039/c3ce40571k.
- [29] J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, and H. Park, “Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 7, pp. 1186–1187, Feb. 2002, doi: 10.1021/ja017694b.
- [30] M. Miyauchi, “Thin films of single-crystalline SrTiO₃ nanorod arrays and their surface wettability conversion,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 33, pp. 12440–12445, Aug. 2007, doi: 10.1021/jp073604z.
- [31] J. Jitputti, P. Charoensirithavorn, and S. Yoshikawa, “Hydrothermal Production of SrTiO₃ Nanotube Arrays,” *Chem. Lett.*, vol. 36, no. 12, pp. 1508–1509, Dec. 2007, doi: 10.1246/cl.2007.1508.
- [32] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, and Y. Dai, “Facile synthesis of SrTiO₃ hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 358, no. 1, pp. 68–72, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.02.032.
- [33] J. Kang, J. Ryu, E. Ko, and Y. Tak, “Electrochemical fabrication of SrTiO₃ nanowires with nanoporous alumina template,” in *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Nov. 2007, vol. 7, no. 11, pp. 4194–4197, doi: 10.1166/jnn.2007.111.
- [34] F. A. Rabuffetti et al., “Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO₃ nanocubes at room temperature,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 17, pp. 5628–5635, Sep. 2008, doi: 10.1021/cm801192t.
- [35] T. Xian, H. Yang, J. F. Dai, Z. Q. Wei, J. Y. Ma, and W. J. Feng, “Photocatalytic properties of SrTiO₃ nanoparticles prepared by a polyacrylamide gel route,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 21–22, pp. 3254–3257, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.07.019.
- [36] F. Dang, C. Wan, N. H. Park, K. Tsuruta, W. S. Seo, and K. Koumoto, “Thermoelectric performance of SrTiO₃ enhanced by nanostructuring - Self-

- assembled particulate film of nanocubes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 10933–10937, Nov. 2013, doi: 10.1021/am403112n.
- [37] B. L. Phoon, C. W. Lai, J. C. Juan, P. L. Show, and W. H. Chen, “A review of synthesis and morphology of SrTiO₃ for energy and other applications,” *International Journal of Energy Research*, vol. 43, no. 10. John Wiley and Sons Ltd, pp. 5151–5174, Aug. 01, 2019, doi: 10.1002/er.4505.
- [38] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, and R. Funahashi, “Oxide Thermoelectric Materials: A Nanostructuring Approach,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 363–394, Jun. 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104521.
- [39] A. Stein, S. W. Keller, and T. E. Mallouk, “Turning down the heat: Design and mechanism in solid-state synthesis,” *Science (80-.)*, vol. 259, no. 5101, pp. 1558–1564, 1993, doi: 10.1126/science.259.5101.1558.
- [40] K. Byrappa, N. Keerthiraj, and S. M. Byrappa, *Hydrothermal Growth of Crystals-Design and Processing*, Second Edi., vol. 2. Elsevier B.V., 2015.
- [41] M. Aliofkhaezai, “Handbook of nanoparticles,” *Handb. Nanoparticles*, no. February 2018, pp. 1–1426, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-15338-4.
- [42] J. F. Banfield, “Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂,” *Am. Mineral.*, vol. 83, no. 9–10, pp. 1077–1082, 1998, doi: 10.2138/am-1998-9-1016.
- [43] F. Dang et al., “Growth of monodispersed SrTiO₃ nanocubes by thermohydrolysis method,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 11, pp. 3878–3883, Jun. 2011, doi: 10.1039/c1ce05296a.
- [44] K. Fujinami, K. Katagiri, J. Kamiya, T. Hamanaka, and K. Koumoto, “Sub-10 nm strontium titanate nanocubes highly dispersed in non-polar organic solvents,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 10, pp. 2080–2083, Oct. 2010, doi: 10.1039/c0nr00543f.
- [45] F. Pellegrino et al., “Polyethylene Glycol as Shape and Size Controller for the Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃ Cubes and Polyhedra,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, p. 1892, Sep. 2020, doi: 10.3390/nano10091892.
- [46] F. Dang et al., “Growth of monodispersed SrTiO₃ nanocubes by

- thermohydrolysis method,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 11, pp. 3878–3883, 2011, doi: 10.1039/c1ce05296a.
- [47] G. Sreedhar et al., “A role of lithiated sarcosine TFSI on the formation of single crystalline SrTiO₃ nanocubes via hydrothermal method,” *Mater. Lett.*, vol. 133, pp. 127–131, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.06.170.
- [48] S. T. Huang, W. W. Lee, J. L. Chang, W. S. Huang, S. Y. Chou, and C. C. Chen, “Hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanocubes: Characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 1927–1936, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.003.
- [49] G. Wu et al., “Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 39–47, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.008.
- [50] L. B. Taşyürek, M. Sevim, Z. Caldiran, S. Aydogan, and O. Metin, “The synthesis of SrTiO₃ nanocubes and the analysis of nearly ideal diode application of Ni/SrTiO₃ nanocubes/n-Si heterojunctions,” *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaa745.
- [51] A. Banik, M. S. Ansari, S. Alam, and M. Qureshi, “Thermodynamic Barrier and Light Scattering Effects of Nanocube Assembled SrTiO₃ in Enhancing the Photovoltaic Properties of Zinc Oxide Based Dye Sensitized Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 29, pp. 16550–16560, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03623.
- [52] S. Shahabuddin et al., “Polyaniline-SrTiO₃ nanocube based binary nanocomposite as highly stable electrode material for high performance supercapattery,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 9, pp. 11428–11437, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.03.009.
- [53] P. Eghbali, A. Hassani, B. Sündü, and Ö. Metin, “Strontium titanate nanocubes assembled on mesoporous graphitic carbon nitride (SrTiO₃/mpg-C₃N₄): Preparation, characterization and catalytic performance,” *J. Mol. Liq.*, vol. 290, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111208.
- [54] G. Canu and V. Buscaglia, “Hydrothermal synthesis of strontium titanate: Thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation

- mechanisms," *CrystEngComm*, vol. 19, no. 28. Royal Society of Chemistry, pp. 3867–3891, Jul. 17, 2017, doi: 10.1039/c7ce00834a.
- [55] V. Kalyani et al., "Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃: Role of Interfaces," *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 12, pp. 5712–5725, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.cgd.5b00770.
- [56] X. Lin, "Synthesis and Characterization of Self-assembled Perovskite Oxide Nanocubes for Resistive Random Access Memory Applications," no. May, 2013.
- [57] Z. M. Sui et al., "Capping effect of CTAB on positively charged Ag nanoparticles," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 33, no. 2, pp. 308–314, 2006, doi: 10.1016/j.physe.2006.03.151.
- [58] T. Wang et al., "The adsorption of HEC and PVA as surfactants on SrTiO₃ surface: A theoretical, experimental and applied investigation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 606, p. 125521, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125521.
- [59] K. G. Knauss, M. J. Dibley, W. L. Bourcier, and H. F. Shaw, "Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300°C," *Appl. Geochemistry*, vol. 16, no. 9–10, pp. 1115–1128, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0883-2927(00)00081-0.
- [60] R. I. Walton, F. Millange, R. I. Smith, T. C. Hansen, and D. O'Hare, "Real time observation of the hydrothermal crystallization of barium titanate using in situ neutron powder diffraction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 50, pp. 12547–12555, Dec. 2001, doi: 10.1021/ja011805p.
- [61] Q. Ma, K. ichi Mimura, and K. Kato, "Size and morphology controlling of barium titanate nanocubes by using hydrothermal method," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 66, no. 9, pp. 1364–1366, May 2015, doi: 10.3938/jkps.66.1364.
- [62] Q. Ma, K. I. Mimura, and K. Kato, "Tuning shape of barium titanate nanocubes by combination of oleic acid/tert-butylamine through hydrothermal process," *J. Alloys Compd.*, vol. 655, pp. 71–78, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.156.
- [63] Q. Ma, K. I. Mimura, and K. Kato, "Diversity in size of barium titanate nanocubes synthesized by a hydrothermal method using an aqueous Ti compound," *CrystEngComm*, vol. 16,

- no. 36, pp. 8398–8405, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4ce01195c.
- [64] H. A. Ávila, L. A. Ramajo, M. M. Reboredo, M. S. Castro, and R. Parra, “Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ from different Ti-precursors and microstructural and electrical properties of sintered samples with submicrometric grain size,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 7, pp. 2383–2390, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.03.032.
- [65] K. Y. Chen and Y. W. Chen, “Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion,” *Powder Technol.*, vol. 141, no. 1–2, pp. 69–74, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.powtec.2004.03.002.
- [66] Z. Pu, M. Cao, J. Yang, K. Huang, and C. Hu, “Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhomboheda, nanorods and nanocubes,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 3, pp. 799–804, Feb. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/3/031.
- [67] H. Bantawal, U. S. Shenoy, and D. K. Bhat, “Vanadium-Doped SrTiO₃ Nanocubes: Insight into role of vanadium in improving the photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 513, p. 145858, May 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145858.
- [68] R. A. Lucky, R. Sui, J. M. H. Lo, and P. A. Charpentier, “Effect of solvent on the crystal growth of one-dimensional ZrO₂.TiO₂ nanostructures,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 4, pp. 1598–1604, Apr. 2010, doi: 10.1021/cg901145d.
- [69] K. Nakashima, M. Kera, I. Fujii, and S. Wada, “A new approach for the preparation of SrTiO₃ nanocubes,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 3231–3234, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.009.
- [70] Q. Kuang and S. Yang, “Template synthesis of single-crystal-like porous SrTiO₃ nanocube assemblies and their enhanced photocatalytic hydrogen evolution,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 9, pp. 3683–3690, May 2013, doi: 10.1021/am400254n.
- [71] S. Wada, M. Kera, T. Goto, S. Iwatsuki, I. Fujii, and K. Nakashima, “Preparation of strontium titanate nanocube particles using complex titanium raw materials and their accumulations,” in *Key Engineering Materials*, 2013, vol. 566, pp. 298–301, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.566.298.

- [72] N. H. Park, F. Dang, C. Wan, W. S. Seo, and K. Koumoto, "Self-originating two-step synthesis of core-shell structured La-doped SrTiO₃ nanocubes," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 1, no. 1, pp. 35–40, 2013, doi: 10.1016/j.jascer.2013.02.004.
- [73] J. Xu et al., "Solvothermal synthesis nitrogen doped SrTiO₃ with high visible light photocatalytic activity," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 PART B, pp. 10583–10591, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.037.
- [74] T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, and A. Muramatsu, "Solvothermal synthesis of SrTiO₃ nanoparticles precisely controlled in surface crystal planes and their photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 462–467, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.051.
- [75] Y. Eka Putri, R. Rahma Yanti, and D. Vanda Wellia, "Morphology-Controlled Synthesis of SrTiO₃ Nanocube...(Yulia Eka Putri et al.) 25 Morphology-Controlled Synthesis Of SrTiO₃ Nanocube By Capping Agent-Assisted Solvothermal Method Sintesis Nanokubus SrTiO₃ dengan Penambahan Capping Agent Sebagai Pengontrol Morfologi Pada Metoda Solvothermal," May 2016. Accessed: Apr. 30, 2021. [Online]. Available: <https://ojs.jmolekul.com/ojs/index.php/jm/article/view/191>.
- [76] S. Wan, M. Chen, M. Ou, and Q. Zhong, "Plasmonic Ag nanoparticles decorated SrTiO₃ nanocubes for enhanced photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution under visible light irradiation," *J. CO₂ Util.*, vol. 33, no. June, pp. 357–364, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.06.024.
- [77] T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, and A. Muramatsu, "Solvothermal synthesis of shape-controlled perovskite MTiO₃ (M = Ba, Sr, and Ca) Particles in H₂O/polyols mixed solutions," *Mater. Trans.*, vol. 55, no. 1, pp. 147–153, 2014, doi: 10.2320/matertrans.M2013350.
- [78] R. H. Arendt, J. H. Rosolowski, and J. W. Szymaszek, "Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders," *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, no. 5, pp. 703–709, May 1979, doi: 10.1016/0025-5408(79)90055-2.
- [79] "Advances in Ceramics: Synthesis and Characterization, Processing and ... - Google Buku." <https://books.google.co.id/books?hl=id&lr=&id=HmMQDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA75&dq=rahaman+2003+ceramic+processing&ots=WPBM0wXsFn&sig=KjPGKupF>

- phuXktB_rU8118zSZF0&redir_esc=y#v=onepage&q=rahaman 2003 ceramic processing&f=false (accessed Apr. 18, 2021).
- [80] “Wickham D. The preparation of ferrites with the aid... - Google Cendekia.” https://scholar.google.co.id/scholar?hl=id&as_sdt=0%2C5&q=Wickham+D.+The+preparation+of+ferrites+with+the+aid+of+fused+salts.+Proc.+Int.+Conf.+Ferrites+1971%3A105-7.&btnG= (accessed Apr. 19, 2021).
- [81] Y. Mao, S. Banerjee, and S. S. Wong, “Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Perovskite Nanostructures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 51, pp. 15718–15719, Dec. 2003, doi: 10.1021/ja038192w.
- [82] F. A. Rabuffetti et al., “Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO₃ nanocubes at room temperature,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 17, pp. 5628–5635, Sep. 2008, doi: 10.1021/cm801192t.
- [83] Y. Liu, Q. Qian, J. Li, X. Zhu, M. Zhang, and T. Zhang, “Photocatalytic properties of SrTiO₃ nanocubes synthesized through molten salt modified Pechini route,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 12, pp. 12321–12325, Dec. 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.12979.
- [84] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp, “The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis,” *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016, doi: 10.1039/c5mh00260e.
- [85] M. Kakihana, “‘Sol-Gel’ preparation of high temperature superconducting oxides,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 7–55, 1996, doi: 10.1007/BF00402588.
- [86] H. Schmidt, “Chemistry of material preparation by the sol-gel process,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 51–64, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90006-3.
- [87] S. Dann, *Reaction and Characterization of Solids*, vol. 53, no. 9. 2000.
- [88] H. Xu, S. Q. Wei, H. Wang, M. K. Zhu, R. Yu, and H. Yan, “Preparation of shape controlled SrTiO₃ crystallites by sol-gel-hydrothermal method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 292, no. 1, pp. 159–164, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2006.04.089.
- [89] Y. Ma et al., “Synthesis of nanocrystalline strontium titanate by a sol-gel assisted solid phase method and its formation mechanism and

- photocatalytic activity,” *CrystEngComm*, vol. 21, no. 26, pp. 3982–3992, 2019, doi: 10.1039/c9ce00495e.
- [90] Y. Hao, X. Wang, and L. Li, “Highly dispersed SrTiO₃ nanocubes from a rapid sol-precipitation method,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 14, pp. 7940–7946, Jul. 2014, doi: 10.1039/c4nr00171k.
- [91] Y. Hao, J. Zhang, M. Bi, Z. Feng, and K. Bi, “Hollow-sphere SrTiO₃ nanocube assemblies with enhanced room-temperature photoluminescence,” *Mater. Des.*, vol. 155, pp. 257–263, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.06.006.
- [92] K. Su, N. Nuraje, and N. L. Yang, “Open-bench method for the preparation of BaTiO₃, SrTiO₃, and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ nanocrystals at 80 °C,” *Langmuir*, vol. 23, no. 23, pp. 11369–11372, Nov. 2007, doi: 10.1021/la701877d.
- [93] M. Govindasamy, S. F. Wang, W. C. Pan, B. Subramanian, R. J. Ramalingam, and H. Al-lohedan, “Facile sonochemical synthesis of perovskite-type SrTiO₃ nanocubes with reduced graphene oxide nanocatalyst for an enhanced electrochemical detection of α -amino acid (tryptophan),” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 56, pp. 193–199, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.04.004.
- [94] M. Klusáčková, R. Nebel, K. M. Macounová, M. Klementová, and P. Krtil, “Size control of the photo-electrochemical water splitting activity of SrTiO₃ nano-cubes,” *Electrochim. Acta*, vol. 297, pp. 215–222, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.185.
- [95] K. M. Macounová, R. Nebel, M. Klusáčková, M. Klementová, and P. Krtil, “Selectivity Control of the Photo-Catalytic Water Oxidation on SrTiO₃ Nanocubes via Surface Dimensionality,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 18, pp. 16506–16516, May 2019, doi: 10.1021/acsami.9b00342.
- [96] S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, and B. Li, “A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 65, Elsevier Ltd, pp. 698–726, Nov. 01, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.07.034.
- [97] Y. E. Putri, “Study on (Bi_{1-y}ByS)_n (Ti_{1-x}A_xS₂)₂ Misfit Layer Sulfide as a Novel Thermoelectric Material,” 2013.
- [98] Ryanuargo, S. Anwar, and S. P. Sari, “Generator Mini dengan Prinsip

- Termoelektrik dari Uap Panas Kondensor pada Sistem Pendingin,” *J. Rekayasa Elektr.*, vol. 10, no. 4, pp. 180–185, 2014, doi: 10.17529/jre.v10i4.1108.
- [99] J. He, Y. Liu, and R. Funahashi, “Oxide Thermoelectrics: The Challenges, Progress, and Outlook,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 15, pp. 1762–1772, 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.108.
- [100] A. A. Yaremchenko et al., “Boosting Thermoelectric Performance by Controlled Defect Chemistry Engineering in Ta-Substituted Strontium Titanate,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 14, pp. 4995–5006, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01389.
- [101] M. G. Kanatzidis, “Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm?,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 648–659, 2010, doi: 10.1021/cm902195j.
- [102] A. D. Lalonde, Y. Pei, H. Wang, and G. Jeffrey Snyder, “Lead telluride alloy thermoelectrics,” *Materials Today*, vol. 14, no. 11. Elsevier B.V., pp. 526–532, 2011, doi: 10.1016/S1369-7021(11)70278-4.
- [103] C. Gayner and K. K. Kar, “Recent advances in thermoelectric materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 330–382, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.07.002.
- [104] P. P. Shang, B. P. Zhang, Y. Liu, J. F. Li, and H. M. Zhu, “Preparation and thermoelectric properties of La-doped SrTiO₃ ceramics,” *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 5, pp. 926–931, 2011, doi: 10.1007/s11664-010-1452-5.
- [105] X. Li et al., “Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs,” *J. Power Sources*, vol. 166, no. 1, pp. 47–52, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.008.
- [106] P. P. Shang, B. P. Zhang, J. F. Li, and N. Ma, “Effect of sintering temperature on thermoelectric properties of La-doped SrTiO₃ ceramics prepared by sol-gel process and spark plasma sintering,” *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 8, pp. 1341–1346, 2010, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.005.
- [107] H. Ohta et al., “Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 129–134, Jan. 2007, doi: 10.1038/nmat1821.
- [108] R. C. Zeller and R. O. Pohl, “Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 4,

- no. 6, pp. 2029–2041, Sep. 1971, doi: 10.1103/PhysRevB.4.2029.
- [109] A. S. Henry and G. Chen, “Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics,” *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 5, no. 2, pp. 141–152, 2008, doi: 10.1166/jctn.2008.2454.
- [110] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials,” in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Nov. 1994, vol. 326, no. 1, pp. 413–418, doi: 10.1557/proc-326-413.
- [111] L. M. Daniels et al., “Phonon-glass electron-crystal behaviour by A site disorder in n-type thermoelectric oxides,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 1917–1922, 2017, doi: 10.1039/c7ee01510k.
- [112] A. M. Dehkordi et al., “Optimizing thermal conduction in bulk polycrystalline $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ceramics via oxygen non-stoichiometry,” *MRS Commun.*, vol. 8, no. 4, pp. 1470–1476, Dec. 2018, doi: 10.1557/mrc.2018.220.
- [113] M. T. Buscaglia et al., “Effect of nanostructure on the thermal conductivity of La-doped SrTiO_3 ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 307–316, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.009.
- [114] Y. Suemune, “Thermal Conductivity of BaTiO_3 and SrTiO_3 from 4.5° to 300°K,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 20, no. 1, pp. 174–175, Jan. 1965, doi: 10.1143/JPSJ.20.174.
- [115] . Wang et al., “Interfacial thermal resistance and thermal conductivity in nanograined SrTiO_3 ,” *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 3, p. 031101, Mar. 2010, doi: 10.1143/APEX.3.031101.
- [116] A. J. Ahmed et al., “Significant Improvement in Electrical Conductivity and Figure of Merit of Nanoarchitected Porous SrTiO_3 by La Doping Optimization,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 25, pp. 28057–28064, Jun. 2020, doi: 10.1021/acscami.0c01869.
- [117] B. Zhang et al., “High thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO_3 bulk materials with different doping levels,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 43, pp. 11406–11411, Sep. 2015, doi: 10.1039/c5tc02016f.
- [118] J. Wang et al., “Record high thermoelectric performance in bulk SrTiO_3 via nano-scale modulation doping,” *Nano Energy*, vol. 35, pp. 387–

- 395, May 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.003.
- [119] Y. Mune, H. Ohta, K. Koumoto, T. Mizoguchi, and Y. Ikuhara, "Enhanced Seebeck coefficient of quantum-confined electrons in $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 19, p. 192105, Nov. 2007, doi: 10.1063/1.2809364.
- [120] Y. Kinemuchi, K. I. Mimura, A. Towata, and K. Kato, "Thermoelectric properties of rare earth-doped SrTiO_3 nanocubes," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 2011–2016, Jun. 2014, doi: 10.1007/s11664-013-2937-9.
- [121] H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of rare earth doped SrTiO_3 ," *J. Alloys Compd.*, vol. 350, no. 1–2, pp. 292–295, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0925-8388(02)00972-6.
- [122] N. Yalini Devi et al., "Enhancement of thermoelectric power factor of hydrothermally synthesised SrTiO_3 nanostructures," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6c96.