# KAJIAN PEROVSKITE LA<sub>0.73</sub>CA<sub>0.27</sub>MN<sub>1-X</sub>CU<sub>X</sub>O<sub>3</sub> DENGAN 0 <X< 0,19 SEBAGAI KATODA BAHAN BAKAR OKSIDA PADAT

Y. E. Gunanto<sup>1\*</sup>, K. Sinaga<sup>1</sup>, A. Purwanto<sup>2</sup>, B. Kurniawan<sup>3</sup>, S. Poertadji<sup>3</sup>, E. Steven<sup>4</sup>, J. S. Brooks<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Faculty of Education, Universitas Pelita Harapan, Karawaci, Tangerang, 15811, Indonesia <sup>2</sup> Centre of Technology for Nuclear Industrial Material, National Nuclear Energy Agency (BATAN), Serpong,

Tangerang, 15341, Indonesia

<sup>3</sup> Material science study program, Department of Physics, University of Indonesia, Depok, 16424 <sup>4</sup>Department of Physics, National High Magnetic Field Lab., Tallahassee, Florida, USA

\*) Email: yohanes.gunanto@uph.edu

#### Abstract

We have performed the synthesis and characterization of materials  $La_{0.73}Ca_{0.27}Mn_{1-x}Cu_xO_3$  for  $0 \le x \le 0.19$  using neutron scattering diffraction (HRPD) and SQUID.All the samples are already in phase with the crystal structure orthorombic and space group P nma. Parameters of the Mn-O bond length obtained from the charactyerization HRPD. From the parameters of Mn-O bond length can be determined the value of Jahn-Teller distortion. The greater x will result in an average radius of position B ( $\langle r_{\rm B} \rangle$ ) increasing and the tolerance factor t decreasing. From the characterization of the SQUID was found that the maximum value of conductivity for Cu-doped samples will be lower when compare to the sample without doping, except for Cu=0.10. If the value of the conductivity is getting smaller, the activation energy will be higher.

Keywords: Jahn-Teller distortion, factor tolerance, conductivity, activation energy

### 1. Pendahuluan

Penelitian terhadap material perovskite sebagai bahan katoda pada sel bahan bakar oksida padat sangat intensif dilakukan [1-6]. Hal ini dilakukan karena material perovskite tersebut memiliki sifatsifat dan karakterisasi yang menarik untuk dikembangkan sehingga dapat diklasifikasikan misalkan konduktivitas, aktivitas katalis, kompatibilitas dan stabilitasnya. Konduktivitasnya bisa karena ionik atau listrik atau campuran keduanya, ionik dan listrik [1-4]. Stabilitasnya dipengaruhi oleh strukturnya yang bergantung pada komposisi dan sifat bahannya. Hal yang mempengaruhi strukturnya adalah toleransi faktor yang menggambarkan stabilitas perovskite, jari-jari kritis dan volume kisi [6],. Pengklasifikasian bahan Perovskite ABO<sub>3</sub> seperti perilaku konduksi listriknya sebagai pendekatan struktur untuk mencari bahan katoda baru berdasarkan perovkites yang lebih komplek dengan mensubtitusi atom A dan atau atom B [2,5,6].

Beberapa hasil penelitian mendapatkan bahwa bahan dengan struktur perovskite dengan simetri orthorombik menunjukkan perilaku katoda yang sangat baik [7-9], contohnya  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ,  $La_1$  $_{x}Sr_{x}FeO_{3-\delta}$  atau La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> dan campuran Fe dan Co, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>. Untuk La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> <sub>δ</sub> mempunyai konduktivitas elektronik yang sangat baik, sekitar 200-300 S/cm pada suhu  $900^{\circ}$ C [10]. Sedangkan  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  konduktivitas maksimu mnya sekitar 350 S/cm terjadi pada x = 0,5 pada suhu 550°C dan dengan naiknya temperatur, maka konduktivitasnya akan menurun [11].

Dalam penelitian ini, akan ditentukan pengaruh subtitusi Cu (x) pada atom Mn terhadap : besarnya distorsi yang terjadi pada kisi (Jahn-Teller distortion), faktor toleransi dengan menggunakan difraksi hamburan neutron dan besarnya konduktivitas elektronik sebagai fungsi temperatur dengan SQUID untuk sampel La<sub>0.73</sub>Ca<sub>0.27</sub>Mn<sub>1-</sub>  $_{x}Cu_{x}O_{3}$  dengan 0 < x < 0,19.

#### 2. Metode Penelitian

Sampel disiapkan dengan reaksi padatan (solid state reaction) dari bahan-bahan  $La_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , MnO<sub>2</sub>dan CuO dengan kemurnian di atas 99%. Campuran dari bahan-bahan tersebut mula-mula dimilling selama 5 jam, lalu dipanaskan dengan suhu 1350°C selama 6 jam. Kemudian dimilling lagi 10 jam dan dipanaskan kembali dengan suhu 1100°C selama 24 jam.

Untuk mengetahui apakah sampel yang terbentuk sudah sefase atau belum digunakan XRD. Dari hasil XRD didapatkan bahwa semua sampel sudah sefase. Langkah berikutnya dilakukan

eksperimen menggunakan HRPD ( $\lambda$ =1,8223 A) di Laboratorium Neutron Scattering BATAN, Serpong, Tangerang. Sampel dimasukkan ke dalam silinder vanadium yang diletakkan dalam Cryostat helium. Pengambilan data dilakukan pada sudut hamburan  $2,\overline{5}^{\circ} - 157^{\circ}$  dengan interval  $0,05^{\circ}$ .

Pengukuran resistivitas sebagai fungsi temperatur menggunakan SQUID. Dari nilai resistivitas ini akan didapatkan nilai konduktivitas elektroniknya sebagai fungsi temperatur. Nilai

konduktivitas ini akan menentukan besarnya energi aktivasinya.

#### 3. Hasil dan Pembahasan

Hasil karakterisasi terhadap pola difraksi XRD kamar, pada temperatur semua sampel menunjukkan sefase dengan struktur kristal orthorombik dan space group Pnma. Untuk memastikan hasil sampel pengukuran ini, dikarakterisasi lagi dengan menggunakan difraksi hamburan neutron beresolusi tinggi/High Resolution Powder Diffraction (HRPD). Ternyata hasil HRPD yang diolah dengan program fullprof sesuai dengan hasil XRD<sup>12</sup>.

Panjang ikatan Mn-O, rata-rata panjang ikatan Mn-O ( $\langle d \rangle$ ) dan parameter distorsi  $S_d(Jahn-Teller$ Distortion) dari sampel La<sub>0.73</sub>Ca<sub>0.27</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> dengan 0  $\leq x \leq$  0,19 dapat dilihat pada Tabel 1,  $\langle d \rangle = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{6} d_i$ dimana dan  $S_d = \left[\frac{1}{6}\sum \left(\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle}\right)^2\right]^{1/2}. \text{ Untuk } x = 0,06 \text{ dan } 0,19$ nilai Jahn-Teller distorsinya lebih besar jika dibandingkan dengan x = 0, sedangkan untuk x =0,10 dan 0,13 didapatkan nilai yang lebih kecil. Dalam senvawa ini data difraksi neutron menunjukkan bahwa beberapa ion Cu memiliki keadaan Cu<sup>3+</sup>. Subtitusi Mn oleh Cu mempengaruhi panjang ikatan Mn-O yang dihasilkan dari minimalisasi distorsi octahedron  $MnO_6^{-13}$ . Cu dalam keadaan Cu<sup>2+</sup> (6 koordinasi) berjari-jari 0,73 Å, jauh lebih besar dari jari-jari  $Mn^{3+}$  (0,645 Å) dan  $Mn^{4+}$  (0,53 Å)<sup>14</sup>. Subtitusi Mn oleh Cu<sup>2+</sup> akan memperbesar unit sel, sehingga akan memperbesar volume selnya juga. Data yang diperoleh menunjukkan tidak semua sampel volumenya bertambah besar<sup>12</sup>. Oleh karena itu penurunan volume sel sampel yang disubtitusi dengan Cu pada suhu kamar menunjukkan bahwa beberapa ion Cu berada dalam keadaan Cu3+ (0,54 Å) yang lebih kecil Mn<sup>3+</sup> namun lebih besar dari Mn<sup>4+</sup> (0,53 Å). Hasil yang sama diperoleh M. S. Kim et al<sup>15</sup>, yang menjelaskan bahwa ada campuran antara Cu<sup>2+</sup> dan  $Cu^{3+}$  dimana  $Cu^{2+}$  lebih dominan.

Stabilitas perovskite relatif terhadap struktur yang lain (dalam hal ini terhadap struktur kubik), sering didefinisikan sebagai faktor toleransi *Goldschmidtt* yang dituliskan dengan persamaan :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{1}$$

dimana  $r_A$ ,  $r_B$  dan  $r_O$  adalah jari-jari kation-A, jarijari kation-B dan jari-jari ion oksigen <sup>4</sup>. Tabel 2 menunjukkan besarnya faktor toleransi *t* untuk beberapa nilai *x*. Tampak bahwa semakin bertambah nilai *x*, maka akan memperbesar jari-jari rata-rata  $r_B$  sehingga nilai faktor toleransi *t* akan semakin mengecil/berkurang. Dalam sampel ini Cu<sup>2+</sup> mensubtitusi Mn<sup>3+</sup>. Hasil yang sama didapatkan oleh Jorg Richter *et al*<sup>6</sup>, dimana pensubtitusian Mg<sup>2+</sup> pada Ga<sup>3+</sup> untuk sampel La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> akan mengurangi faktor toleransi.

Tabel 2. Toleransi Faktor t untuk La<sub>0,73</sub>Ca<sub>0,27</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> dengan  $0 \le x \le 0,19$ 

|    |                  | <                | 1    |
|----|------------------|------------------|------|
|    | r <sub>A</sub> > | r <sub>B</sub> > |      |
|    | A                | A                |      |
|    |                  | (                | (    |
|    | ,33              | ,614             | ,958 |
|    | 0                | 0                | 5    |
|    |                  | (                | (    |
| ,0 | ,33              | ,629             | ,951 |
| 6  | 0                | 4                | 2    |
|    |                  | (                | (    |
| ,1 | ,33              | ,639             | ,946 |
| 0  | 0                | 6                | 5    |
|    |                  | (                | (    |
| ,1 | ,33              | ,647             | ,942 |
| 3  | 0                | 3                | 9    |
|    |                  | (                | (    |
| ,1 | ,33              | ,662             | ,935 |
| 9  | 0                | 6                | 9    |

Faktor toleransinya untuk struktur perovskite yang stabil antara 0,77  $\leq t \leq 1$ , t = 1 akan mempunyai simetri yang lebih tinggi dan volume unit sel yang lebih kecil dengan struktur kisinya kubik <sup>16</sup>. Hasil ini sesuai yang diperoleh Inoue IH <sup>17</sup>, bahwa untuk t < 1 struktur kisi akan berubah dari kubik menjadi orthorombik.

Konduktivitas sebagai fungsi temperatur didapatkan dari hasil pengukuran resistivitas sebagai fungsi temperatur. Gambar 1 menunjukkan konduktivitas  $\sigma$  sebagai fungsi temperatur *T*. Tampak bahwa dengan mensubtitusikan Cu (*x*) pada Mn, maka konduktivitasnya akan semakin menurun.

Hal ini disebabkan semakin bertambahnya faktor toleransi *t*. Sama seperti yang dikemukakan oleh Jorg Richter dkk<sup>6</sup>, bahwa konduktivitas akan menurun dengan semakin bertambahnya simpangan terhadap simetri kubik yang ideal.

Tabel 1. Panjang ikatan Mn-O (Å), sudut Mn-O (<sup>0</sup>), Panjang ikatan rata-rata Mn-O  $\langle d \rangle$ (Å) dan *Jahn-Teller* distorsi *S*<sub>d</sub> untuk La<sub>0,73</sub>Ca<sub>0,27</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> dengan 0  $\leq x \leq 0,19$ .

| No |                           | Panjang Ikatan (Å) |            |            |            |            |  |
|----|---------------------------|--------------------|------------|------------|------------|------------|--|
|    |                           | $\mathbf{x} = 0$   | x = 0,06   | x = 0,10   | x = 0,13   | x = 0,19   |  |
| 1  | Mn - O (2)                | 1.9744             | 1.9567     | 1.9729     | 1.9687     | 1.9414     |  |
| 2  | Mn - O (1)                | 1.9582             | 1.9730     | 1.9814     | 1.9710     | 1.9830     |  |
| 3  | Mn - O (2)                | 1.9744             | 1.9811     | 1.9729     | 1.9759     | 2.0023     |  |
|    | Sudut Mn – O              |                    |            |            |            |            |  |
| 4  | $\binom{0}{2}$            | 90                 | 90         | 90         | 90         | 90         |  |
| 5  | <d>(Å)</d>                | 1.9690             | 1.9703     | 1.9757     | 1.9719     | 1.9756     |  |
| 6  | $\mathbf{S}_{\mathbf{d}}$ | 7.5214E-06         | 1.3262E-05 | 2.0565E-06 | 1.1593E-06 | 8.2729E-05 |  |





Gambar 1. Konduktivitas  $\sigma$  sebagai fungsi temperatur *T* : (a) untuk nilai x = 0 dan (b) x = 0,10.

Untuk menganalisis besarnya energi aktivasi digunakan persamaan (2) di bawah ini <sup>6</sup>.

$$\sigma = (C/T^s)exp(-E_a/kT)$$
<sup>(2)</sup>

dimana  $\sigma$  merupakan konduktivitas listrik, C = faktor pre-eksponensial yang berisi antara lain konsentrasi muatan-carrier, T = suhu mutlak, k=konstanta Boltzmann,  $E_a =$  energi aktivasi, sedangkan eksponen *s*masing-masing sama dengan 1 atau 3/2 untuk proses adiabatik atau non-

adiabatik. Dalam kasus ini, diambil s=3/2 (nonadiabatik). Dari persamaan (2), dapat diplot grafik  $Ln(\sigma T)$  terhadap 1/T. Dengan mencari gradiennya, didapatkan besarnya energi aktivasi  $E_a$ . Gambar 2 di bawah untuk sampel dengan nilai x = 0,19. Perilaku linear berarti bahwa konduktivitas elektronik dikarenakan mekanisme lompatan kecil dari polaron yang terjadi di perovskit sepanjang rantai logam transisi-oksigen-logamtransisi (misalnya  $Mn^{3+}$ -O- $Mn^{4+})^{18}$ . Konduktivitas maksimum dapat dilihat pada Tabel 3.



Gambar 2.  $Ln(\sigma T)$  terhadap 1/T untuk sampel dengan nilai x = 0,00

Sedangkan besarnya energi aktivasi dapat dilihat pada Tabel 4 di bawah ini.

Tabel 3. Konduktivitas elektronik maksimum untuk  $La_{0.72}Ca_{0.27}Mn_{1.5}Cu_{2.0}$  dengan 0 < x < 0.19.

| $La_{0,73} Ca_{0,2}/m_{1-x} Ca_{x} C_{3}$ | $\underline{\operatorname{ucn}}$ $\operatorname{$ |
|---|--|
| x   | $\sigma_{\max(\Omega^{-1})}$   |
| 0   | 1,710  |
| 0,06                                      | 1,464  |
| 0,10                                      | 1,952  |
| 0,13                                      | 0,238  |
| 0,19                                      | 1,124  |

Tabel 4. Energi aktivasi untuk  $La_{0,73}Ca_{0,27}Mn_{1-x}Cu_xO_3$  dengan  $0 \le x \le 0,19$ .

| x    | $E_a(\mathbf{x} \ 10^{-20}$ |
|------|-----------------------------|
|      | J)                          |
| 0    | 2,03                        |
| 0,06 | 2,63                        |
| 0,10 | 2,76                        |
| 0,13 | 3,11                        |
| 0,19 | 3,09                        |

#### 4. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa semakin bertambahnya nilai *x* akan :

- 1. Semakin bertambahnya *Jahn-Teller distortion* S<sub>d</sub>.
- 2. Faktor toleransi *t* akan semakin berkurang.
- 3. Konduktivitas  $\sigma$  akan semakin berkurang, kecuali untuk x = 0,10.
- 4. Energi aktivasi  $E_a$  semakin bertambah.

## 5. Daftar Pustaka

 D. Radhika and A. S. Nesaraj, Int. Journal of Renewable Energy Development 2 (2), 87-95, 2013.

- Rainer Kungas, John M. Vohs, and Raymond J. Gorte, Journal of The Electrochemical Society, 158(6), B743-B748, 2011.
- 3. S. Ghosh and S. Dasgupta, Materials Science Poland, Vol. 28, No. 2, 2010.
- L. M. Ushkalov, O. D. Vasylyev, Ye. G. Pryschepa, A. V. Samelyuk and V. G. Melakh, ECS Transaction, 25(2) 2421-2426, 2009.
- Jung Hyun Kim, mark Cassidy, John T. S. Irvine, and Joongmyeon Bae, Journal of The Electrochemical Society, 156(6), B682-B689, 2009.
- Jörg Richter, Peter Holtapples, Thomas Graule, Tetsuro Nakamura, and Ludwig J. Gauckler, Monatsh Chem, 140, 985-999, 2009.
- C. Frontera, J. L. Garcia-Munoz, A. Llobet, L. manosa, and M. A. G. Aranda, J. Solid State Chem., 171, 349-352, 2003.
- 8. A. Chang, S. J. Skinner, and J. A. Kilner, Solid State Ionics, 177, 2009, 2006.
- G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, *J. Mater. Chem.*, 17, 2500-2505, 2007.
- 10. Jiang SP, , Solid State Ionics 146, 1-22, 2002.
- Bongio EV, Black H, Raszewski FC, Edwards D, McConville CJ, Amarakoon VRW*Journal of Electroceramics*, 14, 193 – 198, 2005.
- 12. Y. E. Gunanto, A. Purwanto, B. Kurniawan, S. Poertadji, A. Fajar, H. Mugirahardjo, and A. A. Adi, AIP Conf. Proc. The 4<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Symposium, 1415, 148-151, 2011.
- M.S.Kim, J.B.Yang, P.E. Parris, Q.Cai, X.D.Zhou, W.J.James, W.B.Yelon, D.Buddhikot, and S.K.Mali, J.Appl.Phys. 97, 10H714, 2004.
- R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. 32, 751 (1976).
- M.S.Kim, J.B.Yang, J.Medvedeva, W.B.Yelon, and P.E.Paris, J.Phys.:Condens.Matter 20, 255228 (2008).
- Vyshatko, N.P.; Kharton, V.; Shaula, A.L.; Naumovich, E.N.; Marques, F.M.B., *Mater. Res. Bull.*, 38, 185-193, 2003.
- 17. Inoue IH, Semicond Sci Technol 20:S112– S120, 2005.