



Konduktivitas Apatit Lantanum Silikat $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ Hasil Sintesis Hidrotermal dengan Mineraliser NaOH dan KOH

Atiek Rostika Noviyanti^a, Dani Gustaman Syarif^b, Riansyah Amynurdin^a, Iwan Hastiawan^a, Iman Rahayu^a, Yati B. Yuliyati^a

^aDepartemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jalan Raya Bandung-Sumedang KM 21 Jatinangor, telepon/faximil (022)7794391

^bPTNBR – BATAN, Jl. Taman Sari 71 Bandung 40132 Indonesia

* Corresponding author

E-mail: atiek.noviyanti@unpad.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.14.1.8468.1-15

Received 12 April 2017, Accepted 25 August 2017, Published 1 March 2018

ABSTRAK

Apatit lantanum silikat banyak digunakan sebagai elektrolit pada sel bahan bakar padatan (SOFC). Beberapa oksida apatit lantanum silikat $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ telah disintesis dengan metode hidrotermal guna mengamati pentingnya peranan mineraliser terhadap karakternya. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh jenis dan konsentrasi mineraliser terhadap kristalinitas, ukuran partikel dan hubungannya dengan sifat konduktivitas oksida apatit lantanum silikat. Struktur, ukuran partikel dan konduktivitas oksida apatit masing-masing dikarakterisasi dengan XRD, PSA dan spektroskopi impedansi. Oksida apatit lantanum silikat diperoleh dengan melarutkan La_2O_3 dan Na_2SiO_3 dengan mol ratio 1,555 menggunakan mineraliser NaOH (3-5 M) dan KOH (0,3-0,7 M). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinerja elektrolit sangat ditentukan oleh kristalinitas dan morfologi apatit lantanum silikat yang dipengaruhi oleh jenis dan konsentrasi mineralizer. Ukuran apatit lantanum silikat terkecil diperoleh dari hasil sintesis dengan menggunakan mineraliser NaOH 3 M yaitu 1,7889 μm , dengan nilai konduktivitas tertinggi yaitu $1,99 \times 10^{-6}$ S/cm pada suhu operasi 600 °C. Berdasarkan hasil tersebut NaOH 3 M merupakan mineraliser yang paling baik untuk menghasilkan apatit lantanum silikat $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

Kata kunci: Apatit lantanum silikat, mineraliser, kristalinitas, ukuran partikel, konduktivitas

ABSTRACT

Conductivity of Lanthanum Silicate Apatite Phase of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ Prepared by Hydrothermal Synthesis using NaOH and KOH as Mineralizer. Lanthanum silicates are used as electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFC). Some oxide-based apatite has been synthesized by hydrothermal method to observe mineralizer effect on the process of crystallization. The effect of type and amount of mineralizers for preparing apatite-type lanthanum silicate of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ was investigated on its crystallinity, particle size, as well as on the conductivity properties relationship were investigated. The structure, particle size and conductivity of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ was characterized using X-ray diffraction, particle size analyzer and impedance spectroscopy respectively. The results show that the electrolyte performance is strongly dependent on the crystallinity and the morphology textural of lanthanum silicate apatite affected by the type and amount of mineralizer. The lanthanum silicate apatite prepared by La_2O_3 and Na_2SiO_3 (molar ratio of La_2O_3 and $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1.555$), and NaOH (3; 4; 5 M) and KOH (0,3-0,7 M) as mineralizer. As a result, apatite-type lanthanum silicate was prepared using NaOH 3 M shows smallest particle (1.7889 μm) and highest conductivity (1.99×10^{-6} S / cm at 600 °C). With respect to both particle size and conductivity, the NaOH 3

M can be selected as a suitable type and amount mineralizer for the preparation of excellent lanthanum silicate apatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

Keywords: Apatite lanthanum silicate, mineraliser, crystallinity, particle size, conductivity.

Latar Belakang

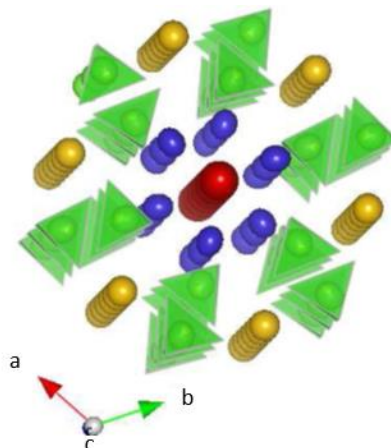
Sel Bahan Bakar Padatan (*Solid Oxide Fuel Cell*) atau sering disingkat SOFC dibuat dari bahan-bahan oksida yang relatif stabil dan ramah lingkungan. Selain itu, sel bahan bakar padatan dapat beroperasi dengan berbagai jenis bahan bakar seperti H_2 dan hidrokarbon. Permasalahan utama sel bahan bakar padatan pada saat ini adalah masih tingginya suhu operasi ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$). Upaya menurunkan suhu operasi merupakan salah satu fokus pengembangan sel bahan bakar, karena akan menurunkan biaya konstruksi dan pemeliharaannya (Ferdov *et al.*, 2010).

Salah satu cara mengatasi tingginya suhu operasi pada sel bahan bakar padatan adalah pemilihan elektrolit dengan konduktivitas tinggi. Material elektrolit konvensional yang sudah umum adalah zirkonia terstabilkan dengan *yttria stabilized zirconia* (YSZ). Namun, elektrolit oksida ini membutuhkan suhu operasi yang tinggi (sekitar $1000\text{ }^\circ\text{C}$) untuk dapat mencapai konduktivitas ionik yang baik. Beberapa material telah dikembangkan sebagai elektrolit pada suhu operasi menengah, salah satunya adalah oksida berstruktur apatit (Ferdov *et al.*, 2010).

Salah satu apatit unsur tanah jarang memiliki rumus umum $\text{La}_{9,33}\text{X}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, dengan X adalah kekosongan kation, dan La (unsur lantanida). Kekosongan kation dapat diisi oleh oksigen berlebih yang masuk dalam kisi kristal. Struktur apatit terdiri atas tetrahedral SiO_4 yang terisolasi, dan kation lantanum (La^{3+}) yang menempati dua posisi berbeda yaitu pada posisi *6h* dan *4f*. Sementara ion oksida terletak pada saluran yang tegak lurus terhadap sumbu *a* dan *b*, yang merupakan saluran oksigen interstisi (Sansom *et al.*, 2001). Struktur apatit lantanum silikat $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ditunjukkan pada Gambar 1.

Selain struktur elektrolit, preparasi material ini juga sangat mempengaruhi karakternya sehingga berpengaruh terhadap sifat fisiknya, seperti konduktivitasnya. Salah satu metode sintesis oksida apatit lantanum silikat adalah metode hidrotermal (Ferdov *et al.*, 2006; Ferdov *et al.*, 2010; Noviyanti *et al.*, 2012b; Sansom *et al.*, 2001). Pada awalnya, metode hidrotermal digunakan dengan tujuan untuk mendapatkan hasil sintesis dengan ukuran kristal yang besar, tetapi dengan adanya perkembangan pada bidang nanoteknologi, nano kristal yang berukuran lebih kecil lebih disukai dan dibuat menggunakan metode

hidrotermal tersebut dengan mineraliser sebagai pengatur ukuran kristal. Variasi mineraliser menghasilkan ukuran dan bentuk kristal yang berbeda-beda (Chen *et al.*, 2009; Dell’Agli *et al.*, 1999; Zhao *et al.*, 2016).



Gambar 1. Struktur apatit lantanum silikat dilihat dari arah sumbu-c dengan rumus umum $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (tetrahedral = SiO_4 ; bola biru = La 6h, bola coklat = La 4f, bola merah = O 2a. (Noviyanti *et al.*, 2012b)

Mineraliser berfungsi untuk mempermudah pelarutan reaktan-reaktan yang sukar larut, selain itu juga mineraliser dapat menentukan hasil oksida yang diperoleh seperti menghasilkan ukuran dan bentuk kristal (Dell’Agli *et al.*, 1999). Penggunaan mineraliser LiOH, NaOH, KOH dan $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ dengan konsentrasi tertentu (dari 0,01 sampai 3,0 M) pada kristalisasi gel zirkonia melalui metode hidrotermal juga mempengaruhi perbedaan fase kristal, luas permukaan dan ukuran kristal. Pengaruh perbedaan jenis dan konsentrasi mineraliser (NaOH 3M dan KOH 0,5 M) juga diamati pada sintesis $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Yang *et al.*, 2002).

Seperti diuraikan di paragraf sebelumnya penggunaan NaOH dan KOH sebagai mineraliser telah umum digunakan oleh para peneliti pada sintesis beberapa oksida dengan metode hidrotermal. Namun sejauh ini sepanjang penelusuran literatur belum pernah ada referensi yang melaporkan penggunaan KOH sebagai mineraliser untuk sintesis apatit lantanum silikat menggunakan metode hidrotermal. Berdasarkan alasan tersebut dan beberapa referensi penggunaan KOH sebagai mineraliser pada sintesis oksida lain menggunakan metode hidrotermal, maka penelitian ini difokuskan pada kajian pengaruh mineraliser NaOH dan KOH dengan variasi konsentrasi NaOH 3 M, 4 M dan 5 M dan KOH 0,3 M; 0,5 M dan 0,7 M terhadap kristalinitas, ukuran partikel dan konduktivitas apatit lantanum silikat seperti pada penelitian sebelumnya (Yang *et al.*, 2002).

METODE PENELITIAN

Penelitian ini terdiri atas tahapan sintesis apatit lanthanum silikat dengan metode hidrotermal dan karakterisasi struktur, morfologi dan korelasinya dengan sifat konduktivitasnya.

Sintesis Apatit

Sintesis apatit lanthanum silikat dilakukan sebanyak 6 kali dengan 6 variasi mineraliser NaOH (3, 4 dan 5 M) dan KOH (0,3 0,5 dan 0,7 M). Reaktan yang digunakan adalah La_2O_3 99,999% (Sigma-Aldrich) dan Na_2SiO_3 97% (Sigma). Sebelumnya digunakan La_2O_3 dikalsinasi pada suhu 900 °C selama 10 jam untuk proses dekarbonasi. Sejumlah Na_2SiO_3 dan serbuk La_2O_3 (dengan perbandingan seperti di Tabel 1) dilarutkan dalam 50 mL larutan mineraliser dan dimasukkan ke dalam autoklaf CIT-HTC230-V100 Co1-Int 125 mL untuk selanjutnya dipanaskan dalam oven pada suhu 230 °C selama 3 hari. Padatan oksida yang terbentuk dicuci dengan air bebas ion, disaring dan endapannya dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam untuk menghilangkan air.

Tabel 1. Massa bahan pereaksi untuk satu gram senyawa target

Senyawa Target	Massa Zat Pereaksi		
	Variasi konsentrasi NaOH		
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	La_2O_3 (g)	Na_2SiO_3 (g)	NaOH (M)
	0,8104	0,6788	3
	0,8093	0,6798	4
	0,8101	0,6786	5
	Variasi Konsentrasi KOH		
	La_2O_3 (g)	Na_2SiO_3 (g)	KOH (M)
	0,8112	0,6797	0,3
	0,8099	0,6800	0,5
	0,8104	0,6805	0,7

Karakterisasi

Struktur, ukuran partikel dan morfologi oksida hasil sintesis dikarakterisasi masing-masing dengan menggunakan *X-Ray Diffractometre* ((PANalytical type X'Pert PRO PW 3040/x0), *Particle Size Analyzer* (PSA Beckman coulter) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM JSM-6360) sedangkan untuk menentukan konduktivitas apatit digunakan Spektroskopi Impedansi (LCR meter GW Instek 61056).

Difraksi dilakukan dengan sumber radiasi Cu- $K\alpha$. Sebanyak kira-kira 0,5 g sampel yang diletakan pada sampel holder lalu dilewatkan sinar Cu- $K\alpha$. Data difraksi diambil pada sudut 2θ dalam rentang 5-80 °. Pola difraksi yang diperoleh kemudian dibandingkan

dengan pola difraksi standar yang diperoleh dari data *Inorganic Crystal Structure Data* (ICSD).

Karakterisasi PSA pada padatan apatit lantanum silikat hasil sintesis didispersikan dengan menggunakan larutan campuran alkohol:aqua dm dengan perbandingan 1 : 1, sehingga diperoleh data ukuran partikel. Karakterisasi SEM dilakukan pada padatan apatit hasil sintesis dibuat menjadi berbentuk pelet yang ditekan dengan gaya 4 ton/cm^2 selama 30 detik. Pelet yang sudah dicetak kemudian disinter pada suhu $1360 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam untuk mendapatkan pelet dengan kerapatan tinggi, untuk selanjutnya dikarakterisasi morfologinya.

Karakterisasi spektroskopi impedansi dilakukan pada pelet apatit lantanum silikat hasil sintering yang dilapisi pasta perak. Pelapisan ini bertujuan sebagai kontak ohmik ketika pengukuran impedansi. Pelet dipanaskan pada suhu $600 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 menit agar pasta perak mengering dan menempel pada permukaan pelet. Pelet yang telah dilapisi pasta perak kemudian dihubungkan dengan kawat platina sebagai pengumpul arus listrik. Kawat konduktor dihubungkan dengan elektroda pembanding dan elektroda pembantu pada sisi permukaan dan permukaan lainnya. rangkaian ini disambungkan ke alat spektroskopi impedansi. Frekuensi terendah yang digunakan adalah 20 Hz dan frekuensi tertinggi adalah 5 MHz, tegangan 1 V pada suhu pemanasan $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Berdasarkan hasil pengukuran spektroskopi impedansi dapat diketahui Z_{real} dan $Z_{imaginer}$ (setelah dikalikan dengan frekuensi yang digunakan). Untuk mengetahui impedansi totalnya, data Z_{real} , $Z_{imaginer}$ dan frekuensi kemudian dianalisis dengan perangkat lunak *Zview*. Dengan perangkat *Zview* diperoleh nilai R-butir (R_1) dan R-antarbutir (R_2), R-total diperoleh dengan menjumlahkan R_1 dan R_2 .

PEMBAHASAN

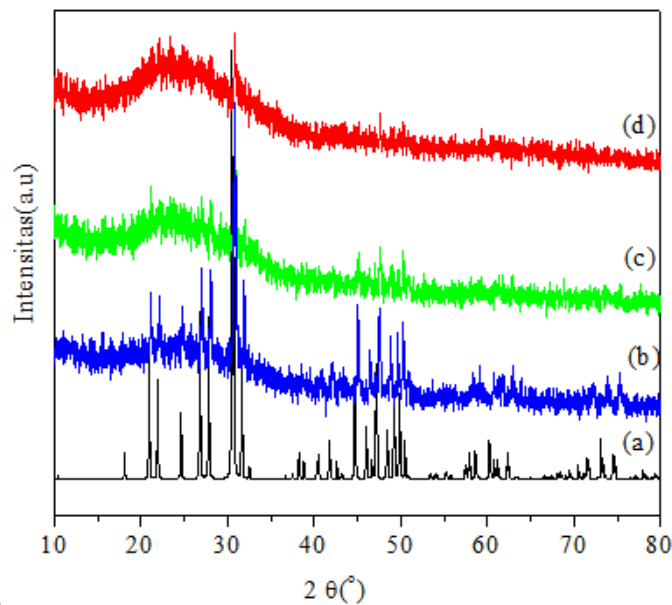
Karakterisasi Struktur Apatit dengan XRD

Pembentukan $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ dimulai dari pembentukan oligomer La-O-Si yang selanjutnya membentuk oksida La-Si. Pembentukan ikatan La-O-Si dibuktikan dengan spektra infra merah pada penelitian sebelumnya (Noviyanti *et al.*, 2012a).

Secara rinci pembentukan oksida logam dengan metode hidrotermal diduga terjadi dalam tiga tahap. Tahap pertama adalah reaksi hidrolisis larutan garam yang terjadi dengan cepat dan menghasilkan hidroksida logam membentuk $\text{La}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y^{(3-x)+}$ yang kemudian

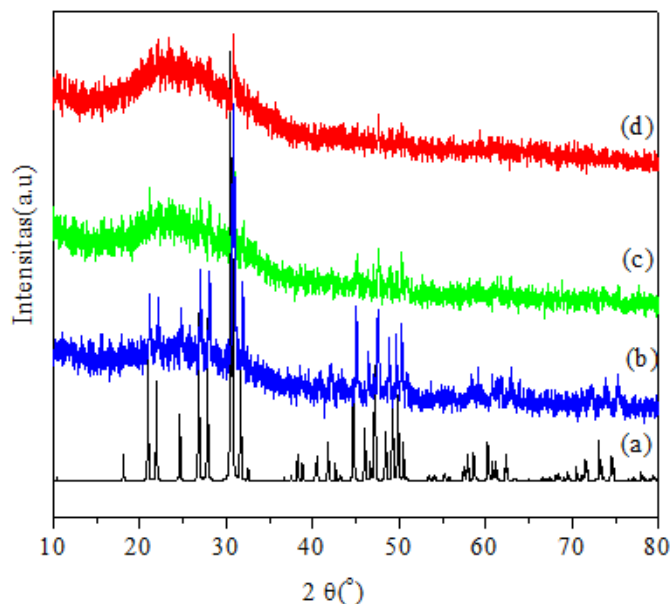
dilanjutkan pada tahap kedua yaitu penyerangan nukleofilik oleh $\text{La}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y^{(3-x)+}$ pada ikatan Si-O membentuk oligomer La-O-Si. Pada tahap ketiga terjadi polikondensasi pada oligomer La-O-Si (Célérier *et al.*, 2006). Penggunaan mineraliser NaOH dan KOH membantu mempercepat proses hidrolisis pada tahap pertama.

Pengaruh jenis dan konsentrasi mineraliser terhadap struktur dan kristalinitas lantanum apatit silikat dengan mineraliser NaOH dan KOH pada proses sintesisnya, dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X. Kristalinitas dapat ditentukan dengan lebar setengah puncak XRD (*half-width peak*) dibagi dengan *backgroundnya* (data diperoleh dari pengukuran XRD). Secara umum semakin tajam/sempit puncak difraksi XRD semakin kristalin produk oksida yang dihasilkan. Pola difraksi sinar-X apatit lantanun silikat hasil sintesis hidrotermal dengan variasi konsentrasi mineraliser NaOH yaitu 3, 4 dan 5 M



ditunjukkan pada

Gambar 2.



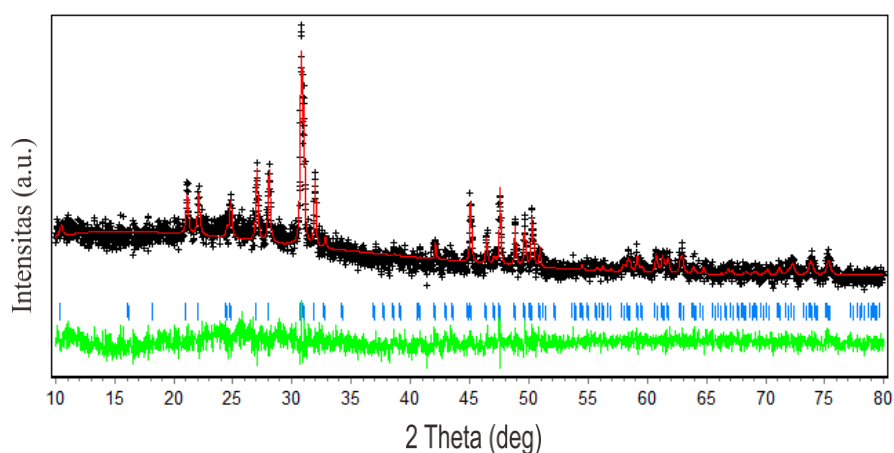
Gambar 2. Pola difraksi apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ hasil sintesis hidrotermal dengan variasi konsentrasi NaOH: (a) standar $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (b) 3 M (c) 4 M (d) 5 M.

Pada difraktogram apatit dengan variasi konsentrasi NaOH 3 M muncul puncak-puncak difraksi yang sama pada daerah 2θ ; 22° ; $24,8^\circ$; 27° ; 28° ; $30,7^\circ$; $30,9^\circ$; $38,5^\circ$; 39° ; $40,7^\circ$; 42° ; $42,9^\circ$; 45° ; $46,3^\circ$; $47,4^\circ$; $48,8^\circ$; dan $49,6^\circ$ yang mengindikasikan adanya puncak khas dari oksida apatit lantanum silikat. Pola difraksi ini sesuai dengan pola difraksi oksida apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (ICSD No.158963) dan beberapa literature (Beudet Savignat *et al.*, 2007; Nakayama *et al.*, 1995; Nakayama *et al.*, 1999). Kenaikan konsentrasi NaOH dari 3 M ke 5 M sangat mempengaruhi kristalinitasnya, yang ditunjukkan dengan ketajaman puncak-puncak pada 2θ khas apatit. Hal ini diduga karena adanya kenaikan jumlah gugus OH^- yang meningkat sehingga proses hidrolisis dan proses dehidrasinya berjalan sangat cepat. Berdasarkan pola difraksinya, penggunaan NaOH 3 M dan menghasilkan pola difraksi yang mirip dengan apatit lantanum silikat standar (a) walaupun kalau dihitung kristalinitasnya berdekatan yaitu 0,609 (NaOH 3 M) dan 0,732 (NaOH 4M) sedangkan yang menggunakan NaOH 5 M menghasilkan kristalinitas yang paling rendah yaitu 0,454. Namun berdasarkan kemiripan pola difraksi dan nilai kristalinitasnya dapat disimpulkan menggunakan NaOH 3 M dihasilkan apatit lantahum silikat yang paling kristalin dengan struktur yang sesuai.

Penambahan konsentrasi alkali melebihi batas optimumnya terbukti menurunkan kristalinitasnya karena terbentuknya fasa lain atau pengotor, hal yang sama juga pernah

dilaporkan pada sintesis bismut titanat dengan mineraliser KOH pada variasi konsentrasi (0,01- 4,5 M) melalui metode hidrotermal (Chen *and* Xiuling, 2000).

Grup ruang dan parameter kisi apatit lantanum silikat ditentukan dengan menggunakan perangkat lunak *Le Bail* dari program *Rietica* pada difraktogram apatit dengan mineraliser 3 M. Pada dasarnya metode *Le Bail* membandingkan parameter kisi oksida standar (diperoleh dari ICSD) dengan parameter kisi oksida hasil sintesis. Kemiripan nilai parameter kisi yang dihasilkan dari metode *Le Bail* dengan parameter kisi standar merupakan indikator bahwa struktur $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ hasil sintesis memiliki struktur mirip dengan $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ standar. Plot *Le Bail* hasil *fitting* data difraksi $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ dengan menggunakan mineraliser NaOH 3M disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Plot *Le Bail* hasil fitting data difraksi $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ menggunakan mineraliser NaOH 3 M dengan program *Rietica*. Hasil data percobaan ditunjukkan dengan (+), simulasi (garis merah), selisih (garis hijau), dan puncak difraksi $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ pada persamaan Bragg.

Fitting *Le Bail* mendapatkan bahwa apatit hasil sintesis memiliki struktur heksagonal dengan grup ruang $P6_{3/m}$ dan parameter kisi $a = b = 9,71370 \text{ \AA}$ dan $c = 7,16330 \text{ \AA}$. Parameter kisi ini sangat dekat dengan nilai parameter kisi apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang dihasilkan dengan metode sol-gel yaitu $a = b = 9,7263 \text{ \AA}$ dan $c = 7,1845 \text{ \AA}$ (Celerier *et al.*, 2006) dan reaksi kimia padat yaitu $a = b = 9,7213 \text{ \AA}$ dan $c = 7,1873 \text{ \AA}$ (Sansom *et al.*, 2006).

Sementara itu, hasil fitting pada apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ menggunakan mineraliser NaOH konsentrasi 4 M dan 5 M menghasilkan parameter kisi yang dihasilkan dicantumkan dalam Tabel 1

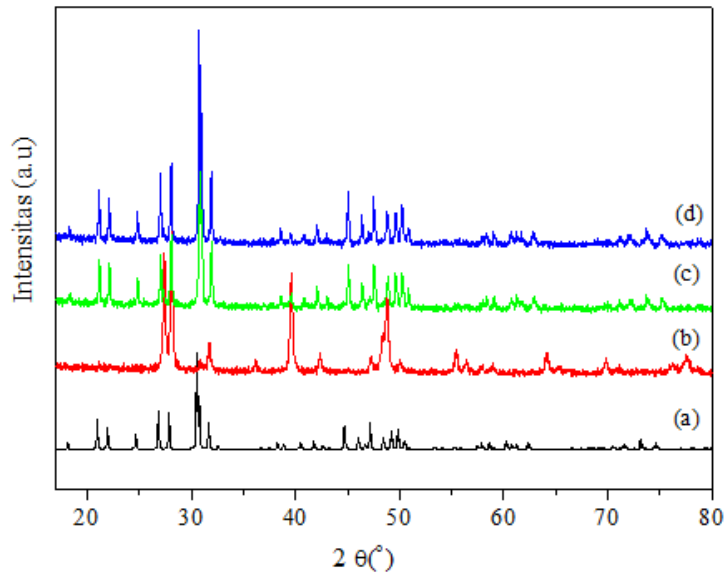
Tabel 1. Parameter Kisi Apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang disintesis dengan variasi konsentrasi mineraliser NaOH.

Konsentrasi Mineraliser	$a = b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
-------------------------	-----------------------	-------------------

NaOH (M)		
3	9,7137(1)	7,1633(1)
4	9,6971(1)	7,1417(1)
5	9,6841(1)	7,1319(1)

Dapat dilihat dalam Tabel 1 Parameter kisi apatit lantanum silikat yang diperoleh dengan menggunakan mineraliser NaOH konsentrasi 4 M dan 5 M mengalami penurunan nilai parameter kisi, ini menandakan bahwa kemiripan struktur apatit yang dihasilkan bila dibandingkan dengan standar berkurang akibat berkurangnya kristalinitas apatit yang ditandai munculnya puncak-puncak dengan intensitas rendah. Penurunan nilai parameter kisi karena pengaruh peningkatan konsentrasi KOH juga dihasilkan pada sintesis $Mg(OH)_2$ dengan metode hidrotermal (Chen *and* Xiuling, 2000).

Selain menggunakan mineraliser NaOH pada penelitian ini juga digunakan KOH sebagai mineraliser. Pada pola difraksi sinar-X apatit lantanum silikat hasil sintesis hidrotermal yang dilakukan dengan variasi konsentrasi KOH ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan pola difraksi sinar-x pada Gambar 4 terlihat bahwa pola difraksi untuk konsentrasi KOH 0,5 M dan 0,7 M menunjukkan puncak-puncak difraksi yang sesuai dengan pola difraksi oksida apatit $La_{9,33}Si_6O_{26}$ (ICSD No.158963) yang mengindikasikan adanya puncak dari oksida apatit lantanum silikat. Ketajaman puncak menyatakan bahwa apatit yang terbentuk memiliki kristalinitas yang baik, konsentrasi mineraliser 0,5 M dan 0,7 M menunjukkan kristalinitas yang mirip yaitu masing-masing 0,535 dan 0,519. Konsentrasi mineraliser yang digunakan biasanya ada batas atasnya, konsentrasi mineraliser berlebih biasanya akan mempermudah terbentuknya pengotor lain pada produk sehingga dapat menurunkan derajat kristalinitasnya (Chen *and* Xiuling, 2000).

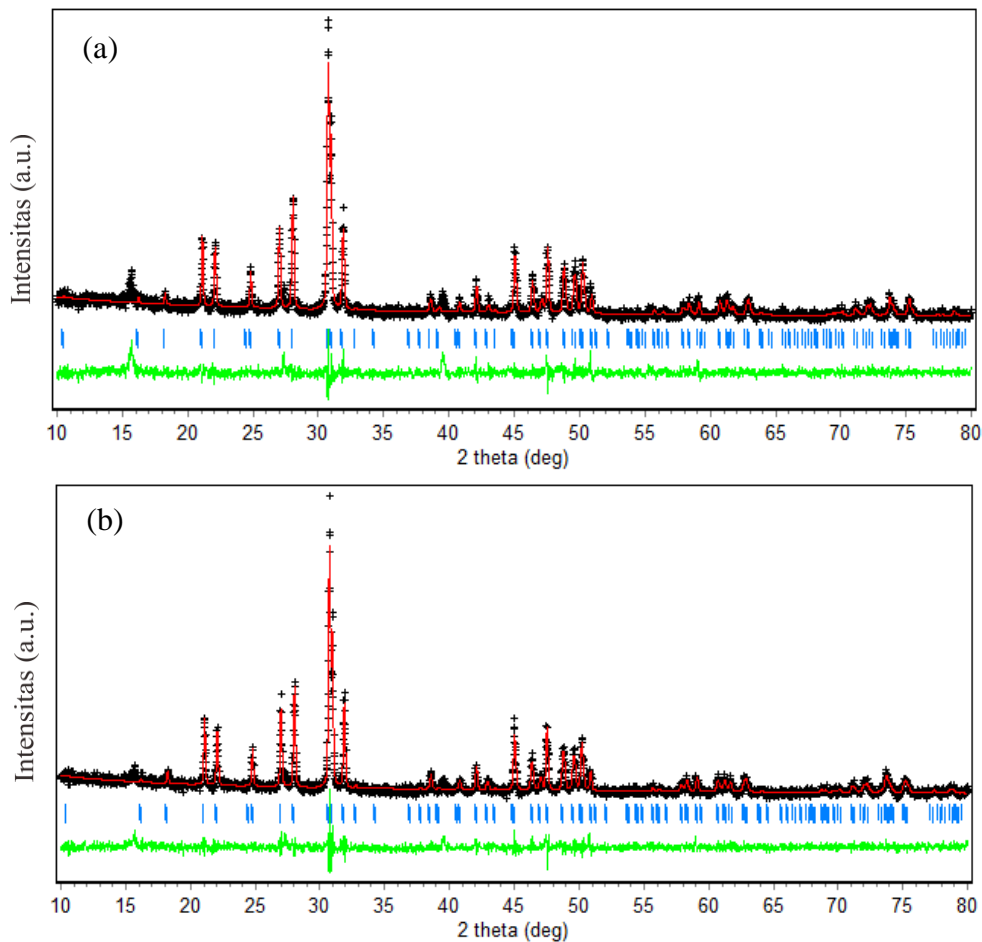


Gambar 4. Perbandingan pola difraksi apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang disintesis menggunakan mineraliser KOH (a) standar $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (b) 0,3 M (c) 0,5 M dan (d) 0,7 M

Data XRD hasil sintesis dilakukan *fitting* dengan metode *Le Bail* pada program *Rietica* untuk memastikan grup ruang yang paling sesuai dipastikan dengan grup ruang $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ dan komposisi senyawa ikutan yang terdeteksi. Plot *Le Bail* hasil *fitting* data difraksi $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ dengan menggunakan mineraliser KOH 0,5 M dan 0,7 M disajikan pada Gambar 5.

Sedangkan hasil *fitting* difraktogram apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ menggunakan mineraliser KOH konsentrasi 0,3 M tercantum pada Tabel 2. Parameter kisi apatit lantanum silikat yang diperoleh dengan menggunakan mineraliser KOH konsentrasi 0,3 M mempunyai nilai parameter kisi yang jauh lebih besar dibandingkan standar, ini menandakan bahwa kemiripan struktur apatit yang dihasilkan bila dibandingkan dengan standar berkurang akibat terbentuknya fase lain yang ditunjukkan dengan adanya intensitas puncak yang tinggi pada 2θ dibawah 20° .

Dari hasil pola difraksi sinar-x dapat disimpulkan bahwa sintesis apatit pada kondisi reaksi pemanasan 230°C selama 3 hari dengan mineraliser NaOH 3 M, KOH 0,5 M dan KOH 0,7 M dihasilkan oksida apatit.



Gambar 5. Plot Le Bail hasil fitting data difraksi $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ menggunakan mineraliser (a) KOH 0,5 M; (b) KOH 0,7 M dengan program Rietica. Hasil data percobaan ditunjukkan dengan (+), simulasi (garis merah), selisih (garis hijau), dan puncak difraksi $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Tabel 2. Parameter Kisi Apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang disintesis dengan variasi konsentrasi mineraliser KOH.

Konsentrasi Mineraliser KOH (M)	$a = b$ (Å)	c (Å)
0,3	9,77580	7,13690
0,5	9,72000	7,16480
0,7	9,72330	7,16670

Karakterisasi Ukuran Partikel dengan PSA

Karakterisasi ukuran partikel apatit lantanum silikat hasil sintesis dengan alat PSA dilakukan dengan cara mendispersikan sampel menggunakan campuran alkohol : air bebas ion dengan perbandingan 1 : 1. Ukuran partikel yang dihasilkan ditunjukkan dalam Tabel 3. Sampel yang diukur dengan PSA hanya sampel dengan kristalinitas yang baik (sampel yang disintesis dengan mineraliser NaOH 3 M dan KOH 0,5 M dan 0,7 M).

Tabel 3. Ukuran partikel dari apatit lantanum silikat hasil sintesis dengan menggunakan variasi konsentrasi mineraliser NaOH 3 M, KOH 0,5 M dan KOH 0,7 M.

Oksida Apatit	Mineraliser	Konsentrasi (M)	Ukuran Partikel
			Diameter (μm)
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	NaOH	3,0	1,7889
	KOH	0,5	3,8269
	KOH	0,7	3,0344

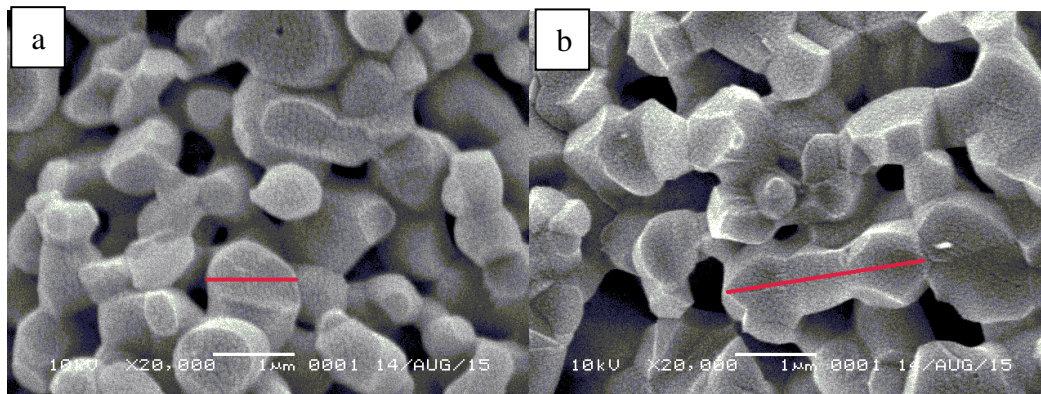
Tabel 3 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan ukuran partikel oksida apatit pada jenis mineraliser yang berbeda. Jenis basa yang digunakan mampu berpengaruh terhadap ukuran partikel. Kecepatan penataan ulang meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi mineraliser MOH sehingga ukuran partikel yang dihasilkan semakin kecil. Sebaliknya, kecepatan penataan ulang akan menurun seiring dengan meningkatnya jari-jari atom pada mineraliser MOH, sehingga ukuran partikel yang dihasilkan semakin besar. Karena ukuran kalium lebih besar dari natrium maka efek halangan steriknya mengganggu proses penataan ulang, hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya pada kristalisasi gel zirconia (Dell'Agli *et al.*, 1999). Laju kristalisasi bergantung pada sifat alamiah larutan mineralisernya, semakin besar jari-jari kation mineraliser MOH semakin rendah laju kristalisasinya.

Karakterisasi Mikrostruktur $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi, bentuk dan ukuran butir sampel (mikrostruktur). Mikrostruktur suatu sampel dapat menentukan sifat fisiknya, salah satunya adalah sifat impedansinya (Hui *et al.*, 2007). Sifat impedansi bergantung pada kualitas padatan sampel yang juga bergantung pada proses sintering (suhu dan waktu sintering). Pada penelitian ini padatan apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang terbentuk dibuat menjadi berbentuk pelet dengan menggunakan alat penekan. Pelet yang sudah dicetak kemudian disinter pada suhu 1360 °C selama 4 jam untuk mendapatkan pelet berdensitas tinggi, kemudian di karakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Berikut mikrograf SEM ditunjukkan pada Gambar 6.

Terdapat perbedaan ukuran apatit yang disintesis menggunakan mineraliser NaOH 3 M dan KOH 0,7 M. Ukuran butir apatit hasil sintesis dengan mineraliser NaOH 3 M (Gambar 6.a) yang memiliki ukuran partikel yang lebih kecil yaitu 1,7889 μm , sedangkan dengan mineraliser KOH 0,7 M (Gambar 6b) nampak adanya partikel yang teraglomerasi (ditunjukkan oleh garis merah), ukuran partikelnya beragam dikisaran 0,5 - 3 μm . Itulah

sebabnya ukuran partikel apatit yang disintesis dengan KOH 0,7 M dengan PSA lebih besar yaitu 3,0344 μm .



Gambar 6. Mikrograf apatit yang telah disinter pada 1360 °C selama 4 jam. (a) apatit dengan menggunakan mineraliser NaOH 3 M; (b) apatit dengan menggunakan mineraliser KOH 0,7 M

Karakterisasi Konduktivitas dengan Spektroskopi Impedansi

Pengukuran spektroskopi impedansi apatit hasil sintesis dilakukan untuk menentukan nilai konduktivitas ionik apatit lantanum silikat. Pengukuran konduktivitas dilakukan pada sampel yang disintesis dengan mineraliser KOH 0,5 M, KOH 0,7 M dan NaOH 3 M. Data yang diperoleh dari hasil pengukuran spektroskopi impedansi adalah nilai frekuensi, Z_{real} dan $Z_{imaginer}$, kemudian diperoleh nilai hambatan total (R), lalu nilai Resistivitas (ρ) yang dihitung menggunakan persamaan (1):

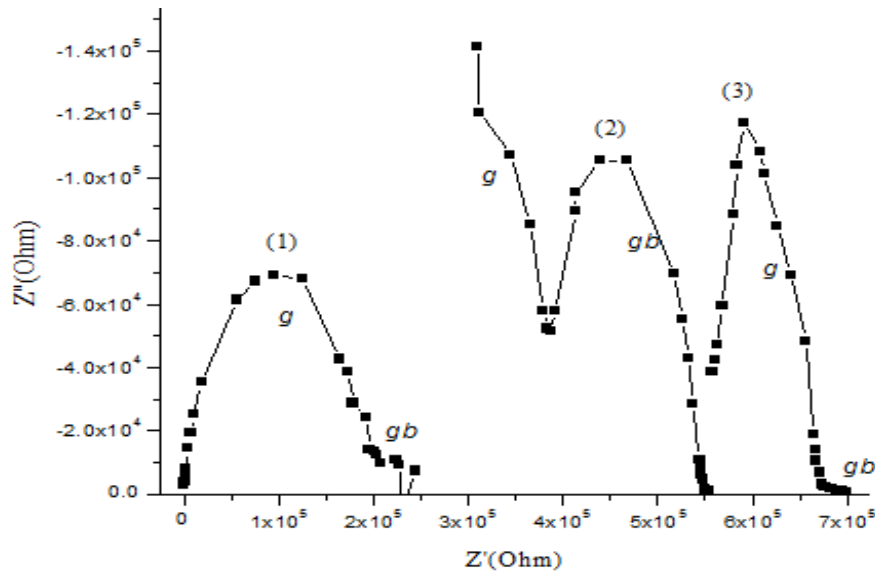
$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (1)$$

Luas permukaan (A) dan ketebalan (l) diperoleh melalui pengukuran diameter (d) dan ketebalan (l) pelet secara langsung dengan menggunakan alat mikrometer. Setelah nilai Resistivitas (ρ) didapat, selanjutnya nilai konduktivitas (σ) dihitung menggunakan persamaan (2):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Spektra impedansi sampel 1, 2 dan 3 ditunjukkan pada Gambar 7. Pada Gambar 7 kurva 1 dan Gambar 7, kurva 3 terlihat adanya satu kurva yang merupakan respon impedansi fasa butirnya (*grain*), dengan fasa batas butirnya (*grain boundary*) nampak sangat sempit. Hal ini menandakan bahwa konduktivitasnya dihasilkan dari loncatan ion oksida yang berasal dari fasa butir. Sedangkan pada Gambar 7, kurva 2 nampak kurva fasa *grain* dan *grain boundary*-nya hampir sama luas yang menunjukkan bahwa lompatan ion oksida pada kedua fasa hampir sama. Berdasarkan nilai Z' -nya dapat diperkirakan sampel

1 dengan nilai Z' terkecil akan memiliki nilai konduktivitas terbesar seperti yang dapat dilihat dalam Tabel 4.



Gambar 7. Spektra impedansi apatit $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang disintesis dengan mineraliser (1) NaOH 3 M (2) KOH 0,5 M dan (3) KOH 0,7 M masing-masing terdiri dari 2 kurva fasa *grain* dan fasa *grain boundary* masing-masing ditunjukkan dengan *g* dan *gb*

Tabel 4. Nilai konduktivitas ($\sigma, 600\text{ }^\circ\text{C}$) sampel apatit lantanum silikat yang disintesis dengan mineraliser berbeda.

Besaran/satuan	Sampel 1	Sampel 2	Sampel 3
Diameter (d , cm)	0,780	0,780	0,761
Tebal (l) (cm)	0,200	0,168	0,185
Luas Permukaan (A , cm^2)	0,4780	0,4780	0,4550
Hambatan (R , Ω)	210000	671000	550000
Resistivitas (ρ , $\Omega\cdot\text{cm}$)	501473,7	1918904	1351543
Konduktivitas (σ , $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$1,99\times 10^{-6}$	$5,24\times 10^{-7}$	$7,39\times 10^{-7}$

Keterangan: Sampel 1 (mineraliser NaOH 3 M)
 Sampel 2 (mineraliser KOH 0,5 M)
 Sampel 3 (mineraliser KOH 0,7 M)

Nilai konduktivitas apatit yang didapat cukup rendah dibandingkan dengan nilai konduktivitas yang telah dilaporkan sebelumnya oleh (Noviyanti *et al.*, 2012b) dengan nilai $\sigma_{500} = 2,95\times 10^{-4}$ S/cm dengan suhu sintering $1600\text{ }^\circ\text{C}$ dan $\sigma_{600} = 7,86\times 10^{-5}$ S/cm dengan suhu sintering $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (Noviyanti *et al.*, 2016). Perbedaan suhu sintering terbukti sangat mempengaruhi nilai konduktivitasnya, karena mempengaruhi mikrostrukturnya, suhu sintering tinggi pada umumnya akan memperbaiki kontak antar butirannya sehingga mempermudah lompatan ion oksida yang berkorelasi positif dengan konduktivitasnya.

KESIMPULAN

Apatit lantanum silikat dapat disintesis dengan menggunakan mineraliser NaOH dengan konsentrasi 3 M sedangkan dengan menggunakan KOH dapat disintesis dengan konsentrasi 0,5 M dan 0,7 M. Perbedaan jenis mineraliser yang digunakan dapat mempengaruhi kristalinitas produk yang dihasilkan yang ditandai dengan adanya fase pengotor yang mampu menurunkan nilai parameter kisi. Selain itu mineraliser dapat mempengaruhi ukuran partikel produk yang dihasilkan. Semakin besar jari-jari kation mineraliser semakin besar ukuran partikel produk yang dihasilkan. Nilai konduktivitas yang tertinggi diperoleh dari apatit lantanum silikat dengan menggunakan mineraliser NaOH 3 M sebesar $1,99 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Beaudet Savignat, S., Vincent, A., Lambert, S., and Gervais, F., 2007. Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Materials Chemistry* 17, 2078-2087.
- Célérier, S., Laberty, C., Ansart, F., Lenormand, P., Stevens, P., 2006. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Ceramics International*. 32. 271-276.
- Chen, D., and Xiuling, J., 2000. Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders from Different Precursors. *Materials Research Bulletin* 36, 355-363
- Chen, J., Lin, L., Song, Y., and Shao, L., 2009. Influence of KOH on Hydrothermal Modification of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Crystals. *Journal of Crystal Growth* 311, 2405-2408.
- Dell'Agli, G., Colantuono, A., and Mascolo, G., 1999. The Effect of Mineralizers on The Crystallization of Zirconia Gel Under Hydrothermal Conditions. *Solid State Ionics*. 123. 87-94.
- Ferdov, S., Ferreira, R. A. S., and Lin, Z., 2006. Hydrothermal Synthesis, Structural Investigation, Photoluminescence Features, and Emission Quantum Yield of Eu and Eu-Gd Silicates with Apatite-Type Structure. *Chemistry of Materials* 18, 5958-5964.
- Ferdov, S., Rauwel, P., Lin, Z., Ferreira, R. A. S., and Lopes, A., 2010. A simple and general route for the preparation of pure and high crystalline nanosized lanthanide silicates with the structure of apatite at low temperature. *Journal of Solid State Chemistry* 183, 2726-2730.
- Hui, S. R., Justin, R., Sing, Y., Xinge, Z., Cyrille, D. P., Yongsong, X., Radenka, M., and Dave, G., 2007. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources* 172, 493-502.
- Nakayama, S., Aono, H., and Sadaoka, Y., 1995. Ionic Conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). *Chemistry Letters* 24, 431-435.

- Nakayama, S., Sakamoto, M., Higuchi, M., Kodaira, K., Sato, M., Kakita, S., Suzuki, T., and Itoh, K., 1999. Oxide ionic conductivity of apatite type $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystal. *Journal of the European Ceramic Society* 19, 507-510.
- Noviyanti, A. R., Hastiawan, I., Irwansyah, F. S., Hidayat, S., Hardian, A., Syarif, D. G., and Yuliyati, Y. B., 2016. Preparation and Conductivity of Composite Apatite $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}(\text{LSO}) - \text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}(\text{YSZ})$ *AIP Conference Proceedings* 1712, 050002 (2016). Bandung Indonesia. AIP Publishing.
- Noviyanti, A.R., Ismunandar, Prijambodi, B., and Marsih, I.N., 2012a. Oksida Berstruktur Apatit sebagai Elektrolit Sel Bahan Bakar Padatan. *Departemen Kimia*. Bandung. Institut Teknologi Bandung.
- Noviyanti, A.R., Ismunandar, Prijamboedi, B., and Marsih, I.N., 2012b. Hydrothermal Preparation of Apatite-Type Phases $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ (M = Ca, Sr, Ba). *ITB Journal of Science* 44, 193-203.
- Sansom, J.E.H., Kendrick, E., Tolchard, J.R., Islam, M.S., and Slater, P.R., 2006. A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *Journal of Solid State Electrochemistry* 10(10), 562–568.
- Sansom, J. E. H., Richings, D., and Slater, P. R., 2001. A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Solid State Ionics* 139, 205-210.
- Yang, Q., Li, Y., Yin, Q., Wang, P., Cheng, Y.-B., 2003. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*. 23. 161-166.
- Zhao, Z., Ren, P., Li, W., and Miao, B., 2016. Effect of mineralizers for preparing ZrO_2 support on the supported Ni catalyst for steam- CO_2 bi-reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*.