

## STRUKTUR DAN MORFOLOGI ELEKTROLIT APATIT LANTANUM SILIKAT BERBAHAN DASAR SILIKA SEKAM PADI

ATIEK ROSTIKA NOVIYANTI<sup>†</sup>, YATI B. YULIYATI, DIANA RAKHMAWATY EDDY,  
SOLIHUDIN, ROEKMIATI TJOKRONEGORO

*Laboratorium Kimia Fisik dan Anorganik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Universitas Padjadjaran,  
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km. 21, Jatinangor, Indonesia*

**Abstrak.** Silika komersil merupakan salah satu bahan yang digunakan untuk preparasi elektrolit padatan apatit lantanum silikat selama ini. Sekam padi mengandung silika ( $\text{SiO}_2$ ) dengan jumlah yang tinggi yaitu 87-98%. Penelitian ini bertujuan menyintesis apatit lantanum silikat dengan sumber silikon dari silika sekam padi. Untuk mengetahui pengaruh penggunaan silikon dari sumber yang berbeda terhadap struktur dan morfologi kedua lantanum silikat apatit dikarakterisasi dengan XRD dan SEM. Morfologi apatit lantanum silikat menggunakan silikat komersial nampak lebih kompak dengan densitas lebih tinggi. Struktur dihaluskan dengan menggunakan metode Le bail dari rietica kedua elektrolit apatit memiliki struktur dengan grup ruang  $P\ 63/m$ .

Keywords: Apatit lantanum silikat, grup ruang  $P\ 63/m$ , metode Le bail, rietica.

**Abstract.** Commercial silica is one of the starting materials for preparation of lanthanum silicate apatite electrolyte. Rice husks contain silica ( $\text{SiO}_2$ ) with high level about 87-98%. The aim of the research is prepared apatite lanthanum silicate using silicon from silica rice husk. To determine the effect of the use of silicon from different sources both structure and morphology of lanthanum silicate apatite was characterized by XRD and SEM respectively. Morphology lanthanum silicate apatite using a commercial silicate appears compact with higher density. The structure was refined using Le bail method from Rietica software, and they have  $P\ 63 / m$  space group.

Keywords: Lanthanum silicate apatite,  $P\ 63/m$  space group, Le bail method, rietica.

### 1. Pendahuluan

Bahan bakar fosil merupakan salah satu sumber energi yang masih banyak digunakan oleh masyarakat dunia. Namun ketersediaan bahan bakar fosil di dunia semakin menipis. Hal ini disebabkan bahan bakar fosil merupakan suatu sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui. Bila keadaan tersebut dibiarkan terus-menerus tanpa ada penggantian dengan energi alternatif maka akan mempercepat terjadinya krisis energi.

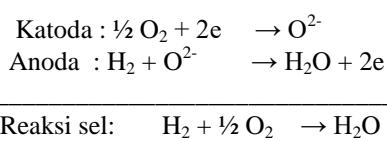
Sel bahan bakar atau *fuel cell* merupakan salah satu solusi dari krisis energi. Sel bahan bakar dapat dibedakan berdasarkan jenis elektrolitnya yaitu *alkaline fuel cell* (AFC), *direct methanol fuel cell* (DMFC), *phosphoric acid fuel cell* (PAFC), *proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC), *molten carbonate fuel cell* (MCFC) dan *solid oxide fuel cell* (SOFC).

---

<sup>†</sup> email : atiek.noviyanti@unpad.ac.id

Sel bahan bakar padatan merupakan sel bahan bakar dengan efisiensi 50 – 60%. Material pendukung sel bahan bakar ini terbuat dari oksida-oksida yang relatif stabil terhadap suhu tinggi. Selain itu, sel bahan bakar ini dapat beroperasi dengan berbagai jenis bahan bakar ( $H_2$ , gas alam, dan gas sintetis). Tingginya suhu operasi pada sel bahan bakar padatan ( $> 800^\circ C$ ) menjadi persoalan utama, sehingga penelitian untuk menurunkan suhu operasi menjadi lebih rendah merupakan salah satu fokus pengembangan sel bahan bakar padatan [1]. Suhu operasi yang rendah akan menurunkan biaya konstruksi dan pemeliharaannya [2].

Padatan elektrolit oksida yang sudah umum digunakan dalam sel bahan bakar padatan adalah zirkonia terstabilkan dengan yttria atau *yttria-stabilized zirconia* (YSZ). YSZ memiliki konduktivitas ionik yang baik pada suhu tinggi sekitar  $1000^\circ C$  (Ferdov, S, dkk. 2010). Oksigen dikonversikan menjadi ion oksigen oleh katoda, dan elektrolit menghantarkan ion oksigen tersebut ke anoda yang akan bereaksi dengan hidrogen menghasilkan air [3].



Oksida apatit dengan rumus  $M_{10}(SiO_4)_6O_{2\pm y}$  (di mana M = tanah jarang, alkali tanah) memiliki konduktivitasnya lebih tinggi dibandingkan dengan elektrolit YSZ (Islam *et al.* 2003). Terdapat tiga grup ruang yang mungkin dan sudah ditemukan pada sistem apatit yaitu grup ruang  $P_{-3}$ ,  $P6_3$  dan  $P6_3/m$  (Sansom *et al.*, 2001). Namun kebanyakan apatit memiliki struktur dengan grup ruang  $P6_3/m$ . Material ini dapat berperan sebagai konduktor kation ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) atau konduktor anion ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ ) atau dua-duanya [4] .

Sintesis apatit dapat dilakukan dengan berbagai macam metode yaitu *floating zone crystal*, reaksi kimia padat, metode sol gel, *sputtering*, metode *ball milling*, dan metode hidrotermal (Noviyanti, dkk., 2012). Hidrotermal merupakan metode yang layak dipilih untuk sintesis apatit lantanum silikat karena memungkinkan didapatkan padatan yang memiliki kemurnian dan kristalinitas tinggi dan suhu sintesis yang digunakan rendah [1, 2] .

Ferdov, *et al.*,(2010) menggunakan  $SiO_2$  (silika) sebagai sumber silikat pada elektrolit apatit yang dibuatnya. Silika yang digunakan oleh Ferdov, *et al.*,(2010) merupakan silika komersil berjenis amorf dengan tingkat kemurnian 99,99%.

Silika dapat dihasilkan dari proses sintesis bahan kimia maupun ekstraksi dari bahan alam. Seperti yang dituliskan [5] bahwa TEOS (*tetraethoxysilane*) dan TMOS (*tetramethoxysilane*) telah digunakan sebagai sumber utama untuk menghasilkan silika. Namun sumber tersebut relatif mahal dan memiliki toksisitas tinggi. Isolasi silika yang ramah lingkungan juga sudah banyak dilakukan diantaranya isolasi silika dari sekam padi menggunakan metode presipitasi [6]. Dari difraktogram hasil XRD didapat puncak yang lebar dan khas untuk silika yaitu pada  $2\theta = 22^\circ$ . Puncak yang lebar tersebut menunjukkan bahwa silika yang dihasilkan merupakan silika berjenis amorf [7] sehingga dapat diaplikasikan untuk berbagai bidang penelitian diantaranya sebagai bahan pelapis [8] sebagai katalis [9] dan sebagai salah satu prekursor zeolite sintetis [10].

Sepanjang penelusuran literatur belum pernah ada referensi yang melaporkan penggunaan silika hasil isolasi dari sekam padi untuk sintesis suatu material apatit lantanum silikat. Berdasarkan alasan tersebut penelitian ini dilakukan memperoleh elektrolit apatit lantanum silikat dengan menggunakan silika sekam padi sebagai sumber silikon.

## 2. Eksperimen

Penelitian dilakukan dengan metode eksperimen di laboratorium dengan tahapan sintesis apatit lantanum silikat dan karakterisasinya.

### 2.1 Sintesis Apatit

Sumber silikon untuk sintesis apatit lantanum silikat diperoleh dari silika hasil isolasi dari sekam padi yang memiliki kemurnian 92,6% dengan komposisi 35,8% Si, 59,4% oksigen dan 4,8% karbon. Sumber lantanum diperoleh dari lantanum oksida dengan kemurnian tinggi (Sigma-Aldrich 99,999%), sebelum digunakan dikalsinasi pada 1000 °C selama 10 jam untuk dekarbonasi. Kedua oksida prekursor ditimbang sesuai dengan perbandingan stoikiometrianya kemudian dilarutkan dalam 50 mL NaOH (NaOH; Merck) 3M selanjutnya diaduk dan dimasukkan ke dalam autoklaf (CIT-HTC230-V100 Co1-Int 125 mL) dan dipanaskan dalam oven pada 230 °C selama 3 hari. Padatan yang terbentuk dipisahkan dari pelarutnya, kemudian dicuci dengan air bebas ion, dan dikeringkan dalam oven pada 100 °C selama 24 jam untuk menghilangkan air. Padatan oksida yang terbentuk selanjutnya dikarakterisasi. Difraktogram XRD yang dihasilkan kemudian dihaluskan strukturnya dengan metode Lebail dari perangkat lunak Rietica.

### 2.2 Karakterisasi

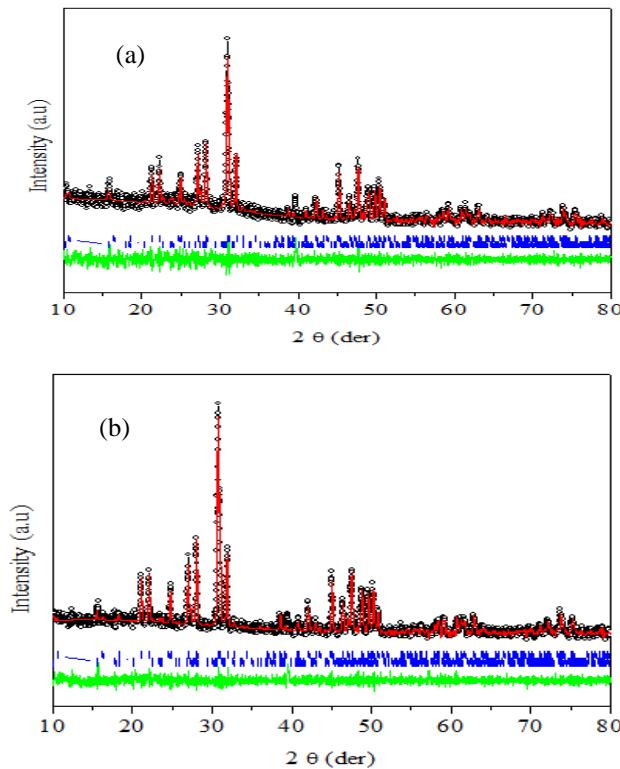
Struktur padatan oksida yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan XRD (X'Pert PRO Panalytical using Cu-Ka radiation ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )). Morfologi oksida dikarakterisasi dengan SEM (JEOL JSM-6360LA series) pada pelet apatit lantanum silikat yang sudah dilakukan kompaksi dengan tekanan sebesar 5 Kg/cm<sup>2</sup> selama 30 s dan dilakukan sintering pada suhu 1330 °C selama 3 jam.

## 3. Hasil dan Pembahasan

Untuk mengetahui perbedaan konsentrasi pengotor atau fasa ikutan yang terbentuk kedua pola difraksi apatit dilakukan penghalusan struktur pada difraktogram dengan metode Le Bail menggunakan perangkat lunak rietica (Gambar 1) pada difraktogram kedua oksida. Pola difraksi sinar-x oksida hasil sintesis dibandingkan dengan pola difraksi sinar-x oksida apatit dengan komposisi sama yang terdapat dalam ICSD (*Inorganic Crystall Structure Data*).

Data hasil eksperimen ditunjukkan dengan bulatan-bulatan kecil warna hitam, sedangkan data standar dari ICSD ditunjukkan dengan grafik warna merah, perbedaan antara data eksperimen dan data standar atau data hitung ditunjukkan dengan garis-garis warna hijau. Garis-garis biru yang tegak lurus menunjukkan posisi  $2\theta$  yang harus ada untuk struktur apatit (21,1°; 22°; 24,8°; 27°; 28°; 30,7°; 30,9°; 31,9°; 32,7°; 38,5°; 39°; 40,7°; 42°; 42,9°; 45°; 46,3°; 47,4°; 48,8°; 49,6°) yang mengindikasikan adanya puncak dari oksida apatit lantanum silikat. Pola difraksi ini sesuai dengan pola difraksi  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  (ICSD No. 158963) dan beberapa literatur [11-13].

Selain adanya fase apatit lantanum silikat, berdasarkan hasil penghalusan struktur pada Gambar 1 fasa sekunder diidentifikasi dari keberadaan puncak-puncak pada  $2\theta$  sebesar 15°, 26°, 29°, dan 44°, puncak-puncak tersebut kemudian diketahui sebagai fasa apatit lantanum ortoosilosilikat ( $\text{La}_2\text{Si}_5\text{O}_2$ ). Fase ini yang hampir selalu ditemukan pada reaksi pembentukan apatit lantanum silikat, sesuai dengan diagram fase untuk  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [14]. Hal ini juga sangat dimungkinkan karena secara termodinamika fase lantanum ortoosilosilikat lebih stabil daripada apatit lantanum silikat pada suhu di bawah 1600 °C. Selain itu juga diperoleh parameter kisi masing-masing lantanum silikat yang dihasilkan seperti yang dipaparkan dalam Tabel 1.



Gambar 1 Plot *Le Bail* difraktogram apatit lantanum silikat dengan sumber Si dari  $\text{SiO}_2$  (a) komersil (b) hasil ekstraksi sekam padi, bulatan hitam (data penelitian), (garis merah) data hitung, garis hijau ( perbedaan antara data penelitian dan standar) garis biru ( $2\theta$  yang diharapkan pada apatit).

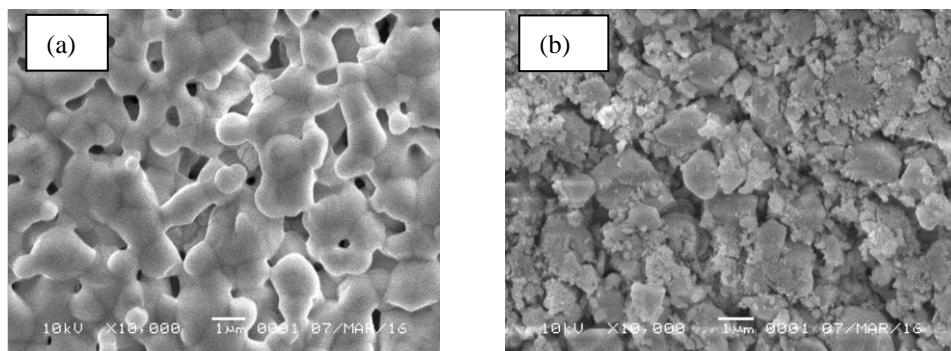
Tabel 1 Data hasil *fitting* apatit lantanum silikat sekam padi dan standar

	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	Volume Sel (Å)	Grup Ruang
Lantanum silikat(a)	9,7115(1)	7,1818(1)	586,5933	$P\ 63/m$
Lantanum silikat(b)	9,7332(1)	7,1953(1)	590,3306	$P\ 63/m$

Ket: sumber Si dari  $\text{SiO}_2$  (a) komersil (b) hasil ekstraksi sekam padi.

Selain struktur kedua apatit yang sama, parameter kisi yang menggambarkan ukuran sel satuan juga tidak jauh berbeda. Ukuran sel satuan apatit yang menggunakan silika bersumber dari sekam padi sedikit lebih besar baik untuk  $a, b$  maupun  $c$  nya. Fakta ini menunjukkan perbedaan kemurnian silika sebagai precursor apatit lantanum silikat tidak mempengaruhi struktur yang terbentuk.

Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi, bentuk dan ukuran butir sampel (mikrostruktur) secara kualitatif. Padatan apatit yang terbentuk dibuat menjadi berbentuk pelet dengan menggunakan alat dan dilakukan sintering pada suhu 1330 °C selama 3 jam. Mikrograf pelet apatit lantanum silikat ditunjukan pada Gambar 2.



Gambar 2 Mikrograf apatit lantanum silikat yang disinter pada suhu 1330 °C, sumber Si dari  $\text{SiO}_2$   
 (a) komersil (b) hasil ekstraksi sekam padi.

Mikrograf apatit lantanum silikat yang dengan sumber silika komersil memiliki morfologi yang homogen dengan bentuk butir menyerupai segi enam, sedangkan mikrograf apatit dengan sumber silika dari sekam padi memiliki morfologi yang tidak homogen serta dengan bentuk butir yang tidak seragam dan cenderung berupa bongkahan-bongkahan kecil. Berdasarkan Gambar 2 jelas nampak bahwa kemurnian silika sangat mempengaruhi morfologi apatit lantanum silikat yang terbentuk. Munculnya pori dalam jumlah banyak serta morfologi struktur yang tidak homogen disebabkan adanya kandungan karbon diduga menghambat proses kekompakan struktur apatit yang dihasilkan. Perbedaan sumber silikon sebagai prekursor pada sintesis zeolit juga pernah diteliti yang menyebabkan perbedaan proses kristalisasi komposit silika [10].

Mikrostruktur dan morfologi elektrolit padat dipengaruhi oleh suhu dan waktu sintering. Selain itu suhu sintering memengaruhi kekompakan dan pori yang dihasilkan pada apatit. Noviyanti dkk.,(2012) melakukan sintering pada apatit di suhu 1600 °C dan dilaporkan bahwa morfologi permukaan apatit lebih kompak dan ukuran butir besar. Ukuran butir sampel yang terbentuk dan porositas morfologi struktur dapat memengaruhi sifat dari produk apatit yang dihasilkan.

#### 4. Kesimpulan

Struktur apatit lantanum silikat yang dipreparasi dengan sumber silikon dari silika sekam padi dan silika komersil memiliki struktur dengan grup ruang  $P\ 63/m$ . Silika dari sekam padi sebagai sumber silikon pada preparasi apatit lantanum silikat memengaruhi morfologi permukaan menjadi kurang homogen dan bentuk butir yang tidak teratur.

#### Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Academic Leadership Grand Unpad 2015 yang membiayai penelitian ini dan Fadhlhan Faturochman yang membantu menganalisa data.

#### Daftar Pustaka.

1. Noviyanti, A.R., et al., *Hydrothermal Preparation of Apatite-Type Phases  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )*. ITB Journal of Science, 2012. **44**((2)): p. 193-203.
2. Ferdov, S., R.A.S. Ferreira, and Z. Lin, *Hydrothermal Synthesis, Structural Investigation, Photoluminescence Features, and Emission Quantum Yield of Eu and Eu-Gd Silicates with Apatite-Type Structure*. Chemistry of Materials, 2006. **18**: p. 5958-5964.
3. Badwal, S.P.S. and K. Fogar, *Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review*. Ceramics International 1996. **22**: p. 257-265.

4. Sansom, J.E.H., D. Richings, and P.R. Slater, *A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  and  $La_8Sr_2Si_6O_{26}$* . Solid State Ionics, 2001. **139**(3-4): p. 205-210.
5. Adam, F. and T.-S. C, *A Simple Template-Free Sol-Gel Synthesis of Spherical Nanosilica From Agricultural Biomass*. J Sol-Gel Technol, 2011. **59**: p. 580-583.
6. Noviyanti, A.R., et al. *Ekstraksi Silika dari Sekam Padi dengan Metode Presipitasi dan Aplikasinya Sebagai Pelapis Hidrofobik*. in Seminar Nasional Mipa 2014. Bandung, Indonesia.
7. Bakar, R.A., R. Yahya, and S.N. Gan, *Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk*. Procedia Chemistry, 2016. **19**: p. 189-195.
8. Tipsotanaiyana, N., L. Jarupan, and S. Noppankudilograf, *Enhancement of flexographic print quality on bleached kraft liner using nano-silica from rice husk*. Progress in Organic Coatings, 2015. **87**: p. 232-241.
9. Adam, F., J.N. Appaturi, and A. Iqbal, *The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress*. Catalysis Today, 2012. **190**(1): p. 2-14.
10. Kadja, G.T.M., et al., *The effect of structural properties of natural silica precursors in the mesoporogen-free synthesis of hierarchical ZSM-5 below 100 °C*. Advanced Powder Technology, 2016.
11. Nakayama, S., et al., *Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates,  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er$  and  $Yb$ )*. Journal of Materials Chemistry, 1995. **5**: p. 1801–1805.
12. Savignat, S.B., et al., *Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**: p. 2078-2087.
13. Nakayama, S., et al., *Ionic conductivities of apatite type  $Nd_X(SiO_4)_6O_{1.5X-12}$  ( $X = 9.20$  and  $9.33$ ) single crystals*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**: p. 91-93.
14. Zhao, X.H., B.Y. Li, and J. Liu, *Synthesis and Impedance Spectroscopy of Ga-Doped  $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  Apatite Oxide Ion Conductor*. Key Engineering Materials, 2010. **434-435**: p. 723-726.