

**LAPORAN AKHIR
PENELITIAN FUNDAMENTAL**



**PREDIKSI HANTARAN JENIS ION TERTINGGI PADA
BIMEVOX/AURIVILLIUS (ME = Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺): Simulasi
Komputasi melalui Metode Atomistik dan Dinamika Molekul**

Tahun ke-1 dari rencana 1 tahun

Dr. Akram La Kilo, S.Pd., M.Si., NIDN: 0011047702 (Ketua)
La Alio, S.Pd., M.Si., NIDN: 0027057505 (Anggota)

UNIVERSITAS NEGERI GORONTALO

Oktober 2014

HALAMAN PENGESAHAN

Judul Kegiatan : Penentuan Hantaran Jenis Ion Tertinggi pada BIMEVOX (ME = Sb5+, Nb5+): Simulasi Komputasi melalui Metode Atomistik dan Dinamika Molekul

Peneliti / Pelaksana

Nama Lengkap : Dr AKRAM LA KILO S.Pd., M.Si
NIDN : 0011047702
Jabatan Fungsional :
Program Studi : Pendidikan Dasar
Nomor HP : 082118118303
Surel (e-mail) : akram@ung.ac.id

Anggota Peneliti (1)

Nama Lengkap : LA ALIO S.Pd., M.Si
NIDN : 0027047505
Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Gorontalo

Institusi Mitra (jika ada)

Nama Institusi Mitra :
Alamat :
Penanggung Jawab :

Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 1 tahun
Biaya Tahun Berjalan : Rp. 30.000.000,00
Biaya Keseluruhan : Rp. 74.930.000,00

Mengetahui

Dekan MIPA

(Drs. Asri Arbie, M.Si (Plh))
NIP/NIK 196304171990031003

Gorontalo, 4 - 10 - 2014,

Ketua Peneliti,

(Dr. AKRAM LA KILO S.Pd., M.Si)

NIP/NIK 07704112003121001

Menyetujui,
Ketua Lemlit UNG

(Dr. Fitriyane Lihawa, M.Si)

NIP/NIK 196912091993032001

RINGKASAN

*Computational simulation of ionic conductivity of BIMEVOX oxide which has a layered structure and high symmetry is a new study and gave its own challenges. The oxide has the potential to play an important role in the fuel cell solids, particularly as the electrolyte, because it has a high ionic conductivity. Previous research plan is to be studied Sb^{5+} and Nb^{5+} doped BIMEVOX. However, the limitations of time and money to provide and purchase of computational devices, this study reports the results of the BIMEVOX parent, namely Ca, Sr, Ba-doped Aurivillius. Aurivillius is bismuth layered structure ferroelectrics which can be applied as memory, sensor, and catalyst. This research aimed to study the stability of $A_xBi_{4-x}Ti_4O_{15}$ Aurivillius ($A = Ca, Sr, \text{ and } Ba$). The value of x was number of dopant (A) concentration partially substituting Bi at the sites of Bi(1) and or Bi(2). This research method is atomistic simulation using by GULP code. Simulations were carried out by means of $A_xBi_{4-x}Ti_4O_{15}$ geometry optimization at a constant pressure, using the Buckingham potential. The results showed that the increase in the concentration of dopants substituting Bi accompanied with increase in lattice energies. The most stable Aurivillius was $Ca_xBi_{4-x}Ti_4O_{15}$ ($x = 16.3\%$) carried out by Bi substitution at Bi(2) site, with lattice energy, -1668.227 eV . Aurivillius stability decreases by increasing size of the dopant. The maximum concentration number of A dopant substituting Bi was discussed. The results may provide clues to synthesize earth alkaline ions doped Aurivillius oxide. This research has presented at 1st International Conference of Transdisciplinary Research on Environmental Probelem in Southeastern, 4th – 5th September 2014 in Swiss Belinn Hotel, Makassar, Indonesia. Hasil penelitian ini telah di-submit di Jurnal Pendidikan Fisika. Sementara, hasil optimasi geometri $Bi_2VO_{5,5}$ yang didoping dengan Sb (BVSb) dan BVNb pada tekanan tetap menunjukkan bahwa parameter sel satuan oksida padatan BVSb dan BVNb berkesesuaian baik dengan parameter sel satuan oksida hasil eksperimen. Sb dan Nb dapat mensubstitusi secara penuh V dalam struktur $Bi_2VO_{5,5}$. Semakin besar konsentrasi dopan Nb dan Sb yang mensubstituis V dalam $Bi_2VO_{5,5}$ maka energi kisi BVSb dan BVNb semakin besar. Batas maksimum konsetrasi Sb dan Nb dapat menstabilkan $Bi_2VO_{5,5}$ masing-masing adalah 30% dan 45%. BVSb lebih stabil dibandingkan dengan BVNb pada *range* konsentrasi dopan 0-30%, sebaliknya BVSb kurang stabil pada konsetrasi di atas 30% sampai 45%. Hasil penelitian ini dapat dijadikan pedoman dalam mensintesis $Bi_2VO_{5,5}$ yang didoping dengan Sb dan Nb. Hasil ini diseminarkan pada Seminar Nasioanl Kimia dan Pendidikan Kimia di Universitas Negeri Gorontalo, dan sebagai prosiding.*

PRAKATA

Alhamdulillah, peneliti ini terwujud atas nikmat yang Allah SWT berikan. Kepastian keterterimaan dan pendanaan proprosal ini atas izin dan kehendak Allah SWT. Ketua Lemlit UNG bersama staf, pegawai, dan karyawan telah berupaya keras untuk menyelesaikan berbagai persoalan kepastian penerimaan dan pendanaan (proposal) penelitian ini sebelumnya. Mereka pantas mendapatkan penghargaan yang setinggi-tingginya. Semoga Allah membalas kerja keras dan kebaikan mereka dengan pahala dan kebaikan yang tiada bertepi; amin, amin ya Rabb Alamin.

Penelitian ini bertujuan untuk mencari konsentrasi optimum dopan Sb dan Nb yang mensubstitusi secara parsial V dalam $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, sebagai elektrolit yang memiliki daya hantar terbaik. Namun, waktu dan dana yang terbatas, hasil penelitian hanya dapat menjelaskan tentang kestabilan $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan Sb dan Nb. Di samping itu, pada permulaan, penelitian ini difokuskan pada Aurivillius $\text{A}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, and Ba) karena perangkat simulasi yang tersedia hanya cocok untuk dilakukan pada senyawa itu. Hal ini akibat kepastian terterimanya proposal penelitian pada bulan Juli 2014, waktu penelitian pun terbatas. Alhamdulillah, kami yakin bahwa hasil penelitian ini dapat dijadikan pedoman untuk mensintesis senyawa $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan Sb dan Nb.

Penelitian ini telah dua kali diseminarkan di 1st *International Conference of Transdisciplinary Research on Environmental Probelem in Southeastern*, 4th – 5th September 2014 in Swiss Belinn Hotel, dan Seminar Nasioanl Kimia dan Pendidikan Kimia di Universitas Negeri Gorontalo 9 Oktober 2014. Publikasinya diprosiding dan (submit) di Jurnal Pendidikan Fisika.

Terima kasih kami ucapkan kepada semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini.

Gorontalo, 10 Oktober 2014.

Peneliti

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
RINGKASAN	iii
PRAKATA	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR LAMPIRAN	viii
BAB 1. PENDAHULUAN	1
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	3
2.1 Sel bahan Bakar Oksida Padatan	3
2.2 Hantaran Jenis Ion Oksigen	5
2.3 Struktur γ -Bi ₂ VO _{5,5}	5
2.4 Simulasi Komputasi	6
BAB 3 TUJUAN DAN MANFAAT	9
BAB 4 METODE PENELITIAN	10
BAB 5 HASIL DAN PEMBAHASAN	14
BAB 6 KESIMPULAN DAN SARAN	20
DAFTAR PUSTAKA	21
LAMPIRAN	23

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Parameter struktur γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ dari kombinasi data difraksi serbuk neutron dan kristal tunggal sinar-X.....	10
Tabel 5.1 Potensial Buckingham (short-range) dan shell model ion-ion dari oksida Aurivillius $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Ca, Sr, Ba)	15
Tabel 5.2 Potensial Buckingham (short-range) dan shell model ion-ion dari gamma- $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan dopan Sb dan Nb.....	18

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema Operasi SOFC: Ion oksigen bereaksi dengan hidrogen secara elektrokimia, dan elektron mengalir melalui rangkaian luar untuk menghasilkan energi listrik. (Garrison, 2009; Kee dkk., 2005).....	4
Gambar 2.2 Energi potensial yang diberi medan listrik dalam kristal periodic.....	4
Gambar 2.3 Struktural ideal γ -Bi ₄ V ₂ O ₁₁ : Oktahedral yang berwarna hijau menunjukkan VO ₆ , Bi digambarkan dengan bola-bola yang berwarna biru muda, kekosongan ekuator diilustrasikan dengan tidak adanya oktahedral pada sisi kiri tengah.	6
Gambar 4.1 Prosedur simulasi dengan menggunakan metode MD.....	11
Gambar 4.2 Diagram Alir Metode Penelitian beserta Keluarannya.	13
Gambar 5.1 Representasi Struktur Oksida Arivillius A ₂ Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ (Ca, Sr, Ba) lapis empat (n = 4). Bi(1) dan Bi(2) berada dalam lapisan perovskit, dan Bi(2) lebih dekat dengan lapisan (Bi ₂ O ₂) ²⁺	14
Gambar 5.2 Polarisabilitas, jari-jari ion, dan faktor toleransi perovskit dari oksida Arivillius A ₂ Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ (Ca, Sr, Ba).....	15
Gambar 5.3 Parameter sel satuan A ₂ Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ (A = Ca, Sr, Ba); nilai a dan b naik dengan kenaikan konsentrasi dopan, namun nilai c turun ketika sibstitusi pada posis Bi(1) dan naik ketika substitusi pada posisi Bi(2)	16
Gambar 5.4 Energi kisi A ₂ Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅ (A = Ca, Sr, Ba) terhadap kosentrasi dopan; substitusi Bi(1) dan Bi(2) oleh dopan dilakukan secara parsial berdasarkan kenaikan konsentrasi dopan	17
Gambar 5.5 Energi kisi gama-Bi ₂ VO _{5,5} yang didoping dengan dopan Sb dan Nb. Dopan mensubstitusi secara parsial V dalam lapisan perovskit	18
Gambar 5.6 Parameter sel satuan gama-Bi ₂ VO _{5,5} yang didoping dengan dopan Sb dan Nb.....	19

DAFTAR LAMPIRAN

1. Personalia Tenaga Peneliti dan Kualifikasinya 23
2. *1st International Conference of Transdisciplinary Research on Environmental Probelem in Southeastern*, 4th – 5th September 2014 in Swiss Belinn Hotel, Makassar, Indonesia (terlampir Letter of Accepteance)..... 26
3. Kestabilan Turunan Aurivillius Bi_2VO_5 ,5 yang Didoping dengan Sb^{5+} dan Nb^{5+} , Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia di Jurusan Kimia Universitas Negeri Gorontalo, Gorontalo, 9 Oktober 2014 27
4. Simulasi Atomistik Aurivillius $\text{A}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, and Ba) di-submit di Jurnal Nasional Terakreditasi, Jurnal Pendidikan Fisika 28

BAB 1. PENDAHULUAN

BIMEVOX merupakan oksida turunan dari oksida γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, yang mengandung defek kekosongan oksigen sebagai pendorong terjadinya migrasi ion oksida. Oksida $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ menunjukkan polimorf yang kompleks, namun secara esensial hanya ada tiga polimorf utama, yaitu α , β , dan γ ($\alpha \rightarrow \beta$, 447 °C dan $\beta \rightarrow \gamma$ 567 °C). Pada suhu lebih rendah (fasa α dan β) struktur $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ menjadi lebih teratur, sel satuan lebih besar, dan hantaran jenis yang terjadi lebih rendah. Pada suhu tinggi, 600 °C, (fasa γ) hantaran jenis maksimum tercapai, yang bernilai $0,2 \text{ Scm}^{-1}$. Namun, pada suhu tinggi tersebut, struktur $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ menjadi tidak stabil (Pernot, dkk., 1994).

Untuk menstabilkan struktur γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ pada suhu rendah dapat dilakukan dengan cara substitusi kation V^{5+} atau Bi^{3+} dengan berbagai kation logam. Substitusi tersebut selain menstabilkan struktur γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, juga diharapkan dapat meningkatkan hantaran jenisnya akibat terbentuk kekosongan oksigen yang lebih banyak. Oksida γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang disubstitusi secara parsial pada posisi V^{5+} dengan logam transisi, seperti Cu^{2+} atau Co^{2+} , menyebabkan struktur tetragonal menjadi stabil dan memiliki hantaran jenis ion oksigen tinggi pada suhu *intermediate*, 500-950 K (Abraham, dkk., 2001). Sementara doping dengan kation Sb^{5+} dan Nb^{5+} untuk mensubstitusi secara parsial kation V^{5+} , hantaran jenis tertinggi diperoleh pada $x = 0,15$ pada senyawa γ - $\text{Bi}_2\text{V}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_{5,5}$ (Joubert, dkk., 2003).

Substitusi V^{5+} dengan 10% kation-kation logam dari Li^+ , Zn^{2+} , atau Ti^{4+} dapat menstabilkan struktur γ , sementara substitusi dengan Al^{3+} atau Ge^{4+} tidak menstabilkan struktur γ (Sharma, dkk., 1992). Sungguh menakjubkan, BIMEVOX yang didoping dengan Ti^{4+} menunjukkan hantaran jenis paling tinggi, lebih tinggi daripada yang didoping dengan 10% Cu^{2+} , sebagaimana yang dilaporkan oleh Abraham (1990). Urutan hantaran jenis BIMEVOX berdasarkan dopan-dopannya adalah BIMEVOX dengan $\text{Me} = \text{Ti}^{4+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Li}^+$, yang paralel dengan urutan kemampuan kation mempolarisasi anion. Sementara untuk dopan bervalensi 4, seperti Pb, Zr, Sn, dan Ti, hantaran jenis naik dengan semakin rendah jari-jari ion (Yan dkk., 1995) (dopan Ti^{4+} menunjukkan hantaran jenis tertinggi), sebagaimana yang diharapkan dari model yang dikembangkan oleh Cherry dkk. (1995) untuk migrasi ion oksigen dalam oksida tipe perovskit. Jennifer menyatakan bahwa polarisasi ion oksigen oleh kation memudahkan *hopping* ion oksida dari tempat yang terisi ke tempat yang kosong (Gordon, 2008).

BiCuVOx yang disintesis dengan metode reaksi padat mempunyai hantaran jenis tinggi pada suhu menengah. Hantaran jenis tinggi ini disebabkan oleh nilai jari-jari Cu^{2+} (0,73 Å) yang tidak berbeda jauh dengan jari-jari V^{5+} (0,57 Å) dan efek Jahn-Teller yang terjadi pada tembaga(II) (Lofberg dkk., 2006). Dengan nilai jari-jari ion-ion Ti^{4+} (0,70 Å) yang tidak berbeda jauh dengan jari-jari V^{5+} , maka konsentrasi dopan akan terjadi pada rentang yang luas, sehingga kekosongan oksigen yang tercipta akan semakin banyak.

Dalam penelitian ini akan disimulasi dopan Sb^{4+} dan Nb^{5+} yang memungkinkan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{5,5}$ dan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5,5}$ dapat terbentuk berdasarkan kenaikan konsentrasinya, kemudian akan disimulasi juga komposisi yang memberikan nilai hantaran jenis yang tertinggi. *Trial error* untuk mencari dopan terbaik dan komposisi optimal $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{5,5}$ dan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5,5}$ yang hantaran jenisnya tinggi dengan cara memvariasikan jenis dopan dan konsentrasinya pada rentang $0,00 < x < 1,00$ ($x =$

jumlah konsentrasi dopan, M) akan menghabiskan waktu dan biaya yang sangat mahal. Salah satu jalan keluarnya adalah dilakukan studi pendahuluan dengan metode komputasi sebelum melakukan sintesis $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{5,5}$ dan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5,5}$ sebagai material elektrolit pada Sel Bahan Bakar Padatan (*Solid Oxide fuel Cell*, SOFC).

Metode komputasi yang rencana dilakukan dalam penelitian ini adalah simulasi atomik, sifat transpor dan studi *Molecular Dynamic* (MD), Perangkat lunak yang digunakan untuk simulasi atomik, sifat transpor dan MD, masing-masing adalah GULP (*General Utility Lattice Program*) (Gale, 1997), dan DLPOLY. GULP dan MD banyak digunakan dalam padatan, terutama penerapannya dalam konduktor ion oksigen untuk senyawa berstruktur perovskit, seperti LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ga}$) (Islam, dkk., 1996) dan juga struktur yang lain, termasuk superkonduktor tembaga temperatur tinggi (Islam dan Winch, 1995). Simulasi atomik dengan menggunakan GULP pada oksida Aurivillius lapis 2-5 telah dilakukan oleh Rosyidah dkk. (2008) untuk mempelajari defek kimia sebagai material feroelektrik yang dapat diaplikasikan untuk *Ferroelectric Random Access Memories* (FeRAM). Laporan ini akan membahas hasil penelitian induk BIMEVOX, yaitu Aurivillius yang didoping dengan Ca, Sr, Ba dan kestabilan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{5,5}$ dan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5,5}$.

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Sel bahan bakar adalah alat elektrokimia yang menggabungkan hidrogen dengan oksigen untuk menghasilkan listrik, panas, dan air. Hidrogen tidak dibakar, tetapi secara elektrokimia bergabung dengan oksigen yang berasal dari udara. Ketiadaan pembakaran dalam sel bahan bakar membatasi emisi oksida sulfur dan nitrogen yang berbahaya. Sel bahan bakar lebih efisien dibandingkan dengan teknologi konvensional yang berdasarkan pembakaran. Salah satu tipe sel bahan bakar adalah sel bahan bakar padatan, *Solid Oxide-Fuel Cell* (SOFC)

2.1 Sel Bahan Bakar Oksida Padatan

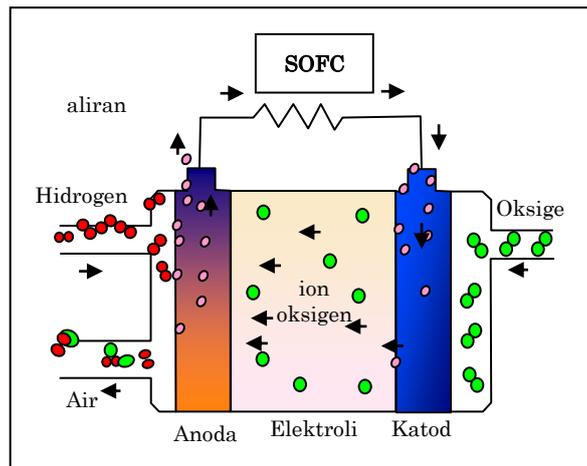
SOFC adalah alat yang paling efisien yang dapat mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik. Elektroda (anoda dan katoda) dan elektrolitnya terbuat dari material keramik. Manfaat yang paling besar SOFC dibandingkan dengan *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC) adalah elektrolitnya dalam wujud padat dan tidak dibutuhkan pompa untuk mensirkulasi elektrolit panas. Temperatur operasi antara 600-1000 °C, tergantung pada pembangkit bahan bakar. Adanya siklus termal, maka akan menyebabkan komponen keramik menjadi rapuh. Hidrogen dan CO dapat digunakan sebagai bahan bakar. Bahan bakar hidrokarbon (diesel, gas alam, gasolin, alkohol, dll) dapat juga digunakan dalam SOFC.

Operasi SOFC ditunjukkan pada **Gambar 2.1** adalah sebagai berikut: atom oksigen direduksi pada permukaan katoda yang berpori. Ion oksida berdifusi melalui elektrolit menuju anoda berpori dan bereaksi dengan bahan bakar (hidrogen), kemudian elektron mengalir ke rangkaian luar untuk menghasilkan energi listrik. Sejumlah besar panas yang dihasilkan secara elektrokimia dapat digunakan sebagai sistem pengelolaan panas terintegrasi (Garrison, 2009; Kee dkk.,2005).

Ada tiga komponen utama dalam material SOFC, yaitu anoda, katoda, dan elektrolit. Sebagai anoda dan katoda (elektroda) harus memenuhi syarat, diantaranya hantaran jenis elektron tinggi, stabil secara kimia dan mekanika, koefisien ekspansi termal harus bersesuaian dengan elektrolit, dan porositas cukup untuk memudahkan transport oksigen dari fasa gas ke elektrolit. Berikut akan dijelaskan secara singkat sifat fundamental material yang digunakan sebagai elektrolit dalam SOFC.

Ada beberapa kriteria yang dijadikan patokan oleh suatu material apabila digunakan sebagai elektrolit, yaitu:

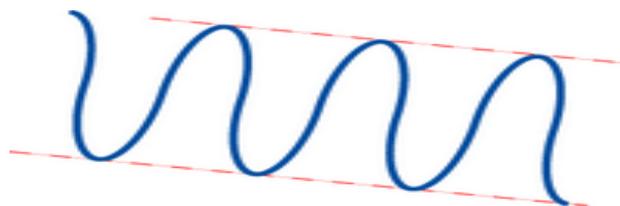
- Bebas porositas
- Stabil dalam lingkungan oksidator dan reduktor
- Konduktor ion yang baik pada temperatur operasi
- Konduktor non-elektron
- Tipis untuk mereduksi resistansi ion
- Luas untuk menghasilkan kapasitas arus maksimum
- Resistan terhadap *thermal shock*
- Prosesnya ekonomi



Gambar 2.1. Skema Operasi SOFC: Ion oksigen bereaksi dengan hidrogen secara elektrokimia, dan elektron mengalir melalui rangkaian luar untuk menghasilkan energi listrik. (Garrison, 2009; Kee dkk., 2005)

Material elektrolit yang digunakan adalah padatan keramik yang menghantarkan ion. Ada dua struktur utama material konduktor ion, yaitu berstruktur fluorit dan berstruktur perovskit, disamping material baru seperti oksida berstruktur heksagonal. Tiga material elektrolit yang paling banyak digunakan, yaitu ceria yang didoping (CeO_2), lantanum gallat yang didoping (LaGaO_3) (keduanya adalah konduktor ion oksigen) dan barium zircon yang didoping (BaZrO_3) (konduktor proton). Konsentrasi dan tipe (jejari ion) dopan sangat mempengaruhi sifat material. Dopanlah yang menyebabkan *strain*, sehingga mempengaruhi *landscape* energi potensial dari kisi, yang mempunyai pengaruh besar terhadap hantaran jenis (Clyne dkk., 2008).

Dalam konduktor ion oksida, arus listrik mengalir oleh karena adanya pergerakan ion oksida yang melalui kisi kristal. Ini adalah proses teraktivasi secara termal, dimana ion-ion meloncat dari satu kisi ke kisi lainnya (dari satu lembah potensial ke yang lainnya) secara acak. Ketika medan listrik diterapkan, ada migrasi dalam satu arah pada gerak termal tersebut (**Gambar 2.2**).



Gambar 2.2. Energi potensial yang diberi medan listrik dalam kristal periodik.

Hantaran jenis ion tergantung pada mobilitas ion yang diakibatkan oleh temperatur. Pada temperature tinggi, hantaran jenis dapat mencapai 1 Scm^{-1} , yang sama dengan besarnya elektrolit cair. Kristal harus mengandung keadaan yang tidak terisi yang ekuivalen dengan keadaan yang terisi oleh ion oksigen. Barrier energi untuk migrasi dari keadaan terisi ke keadaan tidak terisi harus kecil ($\leq 1 \text{ eV}$). Hal ini yang menyebabkan mengapa hanya sedikit struktur khusus yang membuat migrasi ion oksigen mungkin: oksida berstruktur fluorit, perovskit, keluarga LAMOX dan BIMEVOX. Banyaknya kekosongan ion oksigen akan menstabilkan fasa $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pada temperatur tinggi. Fasa temperatur tinggi juga dapat distabilkan dengan

mensubstitusi secara parsial kation vanadium dengan kation yang bermuatan lebih rendah, seperti Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , dan Sb^{5+} , (menjadi senyawa BIMEVOX) yang menaikkan konsentrasi kekosongan oksigen.

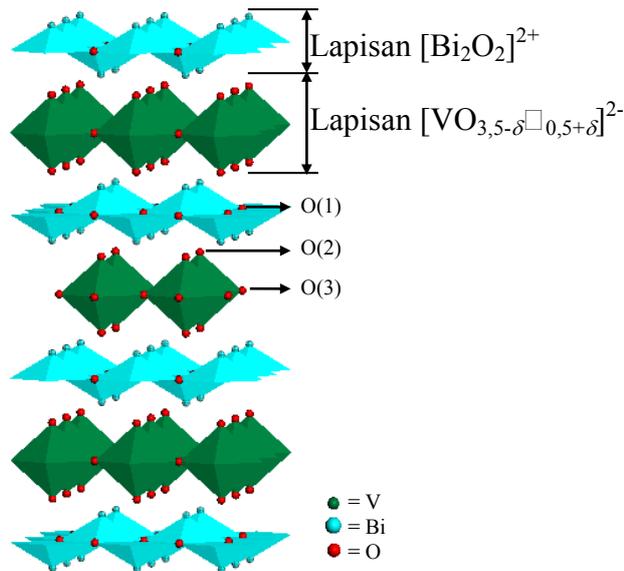
2.2 Hantaran Jenis Ion Oksigen

Dalam kebanyakan padatan ion, ion-ion terperangkap dalam kedudukan kisinya. Meskipun ion-ion tersebut masih dapat bervibrasi terus pada kisinya, namun ion-ion itu jarang yang mempunyai energi termal untuk berpindah dari kedudukan kisinya. Jika ion-ion tersebut dapat berpindah ke kedudukan kisi yang berdekatan, maka padatan kristal tersebut memiliki konduksi ion. Konduksi ion lebih mudah terjadi pada temperatur lebih tinggi, terutama pada kristal yang mempunyai defek. Syarat minimum yang harus dipenuhi agar terjadi konduksi ion adalah adanya posisi kosong dan ion-ion yang berdekatan dapat meloncat ke posisi kosong tersebut atau adanya sejumlah ion dalam posisi interstisi yang dapat meloncat ke posisi interstisi yang berdekatan. Pada temperatur lebih tinggi, konduksi ion lebih mudah karena ion-ion mempunyai energi termal dan vibrasi lebih besar. Konduksi ion akan lebih mudah lagi jika pada temperatur tinggi timbul defek dengan konsentrasi yang lebih tinggi.

Studi hantaran jenis ionik dalam senyawa Aurivillius belum banyak dilakukan. Kendall dkk. (1996) telah melakukan studi hantaran jenis ion oksida dalam senyawa Aurivillius dengan mensubstitusi Ti^{4+} dengan Ga dan Al^{3+} untuk menciptakan kekosongan oksigen dalam bentuk $Bi_2Sr_2Nb_2(Ga/Al)O_{11,5}$. Hantaran jenis total yang diukur menunjukkan diskontinyu sekitar suhu 800 °C, dengan hantaran jenis pada temperatur tinggi = $2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (sebagaimana yang terjadi pada transformasi order-disorder *brownmillerite*, $Ba_2In_2O_5$) (Fisher dan Islam, 2006). Kendall dkk. (1966) menyatakan bahwa diskontinyu dalam hantaran jenis terjadi karena transformasi order dan disorder dari kekosongan oksigen dalam lapisan perovskit. Snedden dkk. dengan menggunakan teknik difraksi sinar-X menunjukkan $Bi_7Sr_2Nb_2GaO_{11,5}$ dan $Bi_4BaTi_3GaO_{14,5}$ bukan fasa murni melainkan ada fasa pengotor, yaitu $\beta\text{-Bi}_2O_3$. Diketahui bahwa Bi_2O_3 mengalami transisi fasa pada 730 °C menjadi polimorf $\alpha\text{-Bi}_2O_3$ yang mempunyai hantaran jenis tinggi. Snedden juga menyatakan bahwa diskontinyu yang teramati pada fasa Aurivillius, $n = 3, 4$, adalah hasil dari pengotor Bi_2O_3 dan bukan karena disordering kekosongan oksigen (Islam dkk., 1996).

2.3 Struktur $\gamma\text{-Bi}_2VO_{5,5}$

BIMEVOX merupakan oksida turunan dari oksida Aurivillius. Oksida Aurivillius merupakan suatu senyawa yang mempunyai struktur berlapis, yaitu terdiri atas lapisan $[Bi_2O_2]^{2+}$ dan lapisan $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$, perovskit (Aurivillius, 1949). A merupakan kation-kation yang bermuatan +1, +2, atau +3 dengan koordinasi dodekahedral. Kation A yang berukuran besar umumnya adalah logam alkali, alkali tanah, unsur tanah jarang atau campurannya. Sedangkan kation B merupakan suatu unsur transisi dengan koordinasi oktahedral yang berukuran lebih kecil dari kation A, dan n merupakan bilangan bulat yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskit. Struktur BIMEVOX (Bi, V, dan ME masing-masing adalah Bi, vanadium, dan ion logam yang mensubstitusi secara parsial ke posisi V) mengalami defek dari struktur ideal Aurivillius, dimana BIMEVOX mengandung defek kekosongan oksigen (**Gambar 2.3**), sebagai pendorong terjadinya migrasi oksigen dari tempat terisi ke tempat kosong.



Gambar 2.3. Struktural ideal $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: Oktahedral yang berwarna hijau menunjukkan VO_6 , Bi digambarkan dengan bola-bola yang berwarna biru muda, kekosongan ekuator diilustrasikan dengan tidak adanya oktahedral pada sisi kiri tengah..

2.4 Simulasi Komputasi

2.4.1 Simulasi Atomistik

Pemodelan atomistik menggambarkan interaksi antara ion dalam struktur kristal berdasarkan model padatan yang diusulkan Born (Born dan Huang, 1954). Pemodelan interaksi antar ion dapat dipahami melalui fungsi energi potensial terhadap sistem, khususnya sistem dua benda yang menggambarkan interaksi tersebut. Energi potensial tarikan dan tolakan antar masing-masing pasangan ion dalam kristal padat pada nol Kelvin dinyatakan sebagai energi kisi statis yang dirumuskan sebagai:

$$E_L = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} \theta_{ij} + \sum_{ijk} \theta_{ijk} \quad (1)$$

Suku pertama dari persamaan (1) adalah energi kisi statis dari tarikan Coulomb long-range untuk susunan ion-ion yang tak terbatas. Suku kedua menyatakan sifat difusi dari awan elektron yang mengelilingi inti yang terdiri dari interaksi short-range yang terkait dengan tolakan Pauli antara awan elektron bertetangga dan komponen tarik-menarik van der Waals dari short-range. Suku ketiga menggambarkan interaksi tiga benda, dalam padatan ion, interaksi dua bendalah yang mendominasi. Dalam model ion kaku, interaksi short-range didominasi terutama oleh efek ion tetangga terdekat. Fungsi potensial short-range dapat digambarkan oleh potensial Buckingham dalam bentuk:

$$\theta_{ij} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

dimana A_{ij} , ρ_{ij} dan C_{ij} adalah tetapan dan r_i adalah jarak antar ion. Suku pertama pada persamaan (2) menggambarkan tolakan short-range, sedangkan suku kedua menunjukkan tarikan dipol-dipol terinduksi (van der Waals).

Selain model interaksi antar ion di atas, model juga dapat mencakup deskripsi polarisasi ion (Dick dan Overhauser, 1958). Model tersebut merepresentasikan ion sebagai sebuah kulit bermuatan dengan massa yang sangat kecil (menggambarkan awan elektron valensi terluar) yang terikat pada inti bermassa besar oleh pegas harmonis. Energi tambahan akibat interaksi kulit dengan inti dinyatakan oleh persamaan (3):

$$U_s = \sum_i k_i^s r_i^2 \quad (3)$$

dimana k_i^s adalah tetapan pegas dan r_i adalah jarak antara inti dengan kulit. Persamaan (3) mendeskripsikan polarisasi ion, yang diperlukan untuk perhitungan energi defek dan tetapan dielektrik. Polarisasi ion dirumuskan dengan persamaan (4):

$$\alpha_i = \sum \frac{(Y_i e)^2}{k_i^s} \quad (4)$$

dimana Y_i adalah muatan kulit dan e adalah muatan elektron.

Perhitungan interaksi Coulomb dalam penelitian ini akan menggunakan metode Ewald dengan code GULP. Sementara, potensial *short-range* yang digunakan adalah potensial Buckingham (Gale, 1996; Gale, 1997; Gale dan Rohl, 2003).

2.4.2 Dinamika Molekul

Salah satu metode utama dalam studi teori sifat transpor ion oksida padatan adalah metode simulasi dinamika molekul (MD). Metode komputasi ini menghitung perilaku sistem molekul yang bergantung waktu. Simulasi dinamika molekul menghasilkan informasi di tingkat mikroskopis, seperti posisi atom dan kecepatan. Konversi informasi dari tingkat mikroskopi ke tingkat makroskopi, seperti tekanan, energi, kapasitas panas, dan lain-lain membutuhkan mekanika statistik.

Metode simulasi dinamika molekul didasarkan pada hukum kedua Newton atau persamaan gerak. Berdasarkan gaya pada setiap atom, dapat ditentukan percepatan setiap atom dalam sistem. Integrasi persamaan gerak akan menghasilkan lintasan yang menggambarkan posisi, kecepatan, dan percepatan partikel dalam berbagai waktu. Dari lintasan ini, nilai rata-rata sifat dapat ditentukan. Perhitungan lintasan membutuhkan posisi awal dari atom, distribusi awal dari kecepatan dan percepatan, yang ditentukan oleh gradien dari fungsi energi potensial. Posisi awal dapat diperoleh dari struktur eksperimental yang ditentukan dengan menggunakan difraksi sinar-X atau spektroskopi NMR dari material oksida padatan.

Persamaan gerak dapat diselesaikan secara numerik dengan berbagai algoritma. Beberapa algoritma tersebut adalah algoritma leap-frog, algoritma verlet velocity,

dan algoritma Beeman. Simulasi dinamika dalam penelitian ini menggunakan algoritma leap-frog yang dijelaskan secara singkat berikut ini.

Dalam algoritma algoritma leap-frog, yang pertama dihitung pada waktu $t+\frac{1}{2}\delta t$ adalah kecepatan (v), kemudian posisi, (r) pada waktu $t+\delta t$. Kecepatan (v) dan posisi (r) masing-masing dirumuskan:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t + \frac{1}{2})\delta t^2 \quad (11)$$

$$v(t + \frac{1}{2} \delta t) = v(t - \frac{1}{2} \delta t) + a(t)\delta t^2 \quad (12)$$

Perhitungan dengan algoritma ini menunjukkan bahwa kecepatan dan posisi tidak dihitung dalam waktu yang bersamaan.

BAB 3 TUJUAN DAN MANFAAT

Penelitian ini bertujuan untuk dapat mensimulasi hantaran jenis ion oksida $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{5,5}$ dan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5,5}$ sebagai elektrolit SOFC. Secara khusus, penelitian ini bertujuan melakukan studi pemodelan dan simulasi komputasi untuk menemukan konsentrasi terbaik dari dopan Sb^{5+} dan Nb^{5+} yang diprediksi memiliki hantaran jenis terbaik. Laporan ini hanya akan melaporkan kestabilan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{5,5}$ dan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5,5}$ dan menjelaskan induk BIMEVOX, yaitu Aurivillius yang didoping dengan Ca, Sr, Ba yang dilakukan dengan metode atomistik. Hasil penelitian ini dapat dimanfaatkan sebagai pedoman dalam mensintesis $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{5,5}$ dan $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5,5}$.

BAB 4 METODE PENELITIAN

4.1 Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Kimia Teori Universitas Negeri Gorontalo.

4.2 Perangkat Simulasi

Perangkat simulasi komputasi hantaran ion oksida γ -Bi₂VO_{5,5} dan BIMEVOX yang digunakan adalah perangkat keras berupa komputer yang didukung dengan *source code* (perangkat lunak). Perangkat kerasnya adalah komputer yang berbasis *linux*. Sedangkan perangkat lunaknya adalah GULP (*General Utility Lattice Program*) (Gale, 1997 dan Gale, 2003) dan DLPOLY

4.3 Data Input

Data input γ -Bi₂VO_{5,5} yang digunakan adalah data yang dilaporkan Mairesse dkk. sebagaimana diringkas dalam **Tabel 4.1**.

Tabel 4.1 Parameter struktur γ -Bi₂VO_{5,5} dari kombinasi data difraksi serbuk neutron dan kristal tunggal sinar-X

Atom	Multiplisitas	Okupansi	X	y	z
Bi(1)	4e	0,5	0	0	0,1740(3)
Bi(2)	16m	0,125	0,055(2)	0,055(2)	0,1629(4)
V	8h	0,25	0,030(7)	0,030(7)	0,5
O(1)	4d	1	0	0,5	0,25
O(2)	16n	0,238(2)	0	0,134(3)	0,4068(4)
O(3)	16n	0,198(2)	0	0,431(4)	0,0335(6)

Parameter Sel

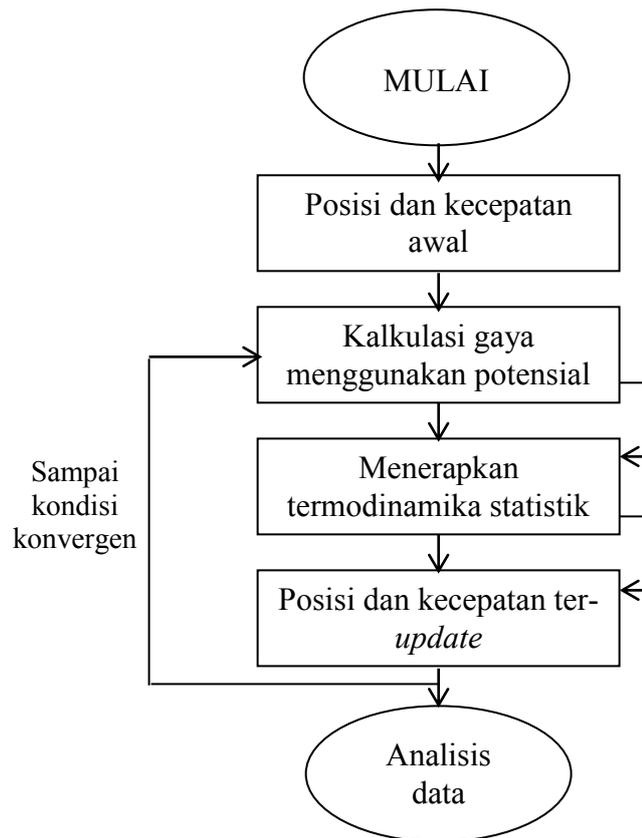
Grup ruang	<i>I4/mmm</i>
<i>a</i> (Å)	3,99176(4)
<i>B</i> (Å)	3,99176(4)
<i>C</i> (Å)	15,4309(3)
<i>V</i> (Å ³)	245,878(5)
<i>Z</i>	1
Massa rumus (g.mol ⁻¹)	1113,80
ρ (g.cm ⁻³)	7,525

4.4 Metode Atomistik dan Dinamika Molekul

Metode atomistik dengan sistem minimasi energi dan metode Mott-Littleton dilakukan menggunakan input struktur ini dengan grup ruang *I4/mmm*. Sebaliknya, metode MD menggunakan input data struktur yang dimodifikasi sehingga menjadi struktur super sel dengan grup ruang *P1*. Pada metode MD, sel dibuat dalam super sel.

Simulasi atomistik dan *Molecular Dynamic* (MD) masing-masing dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak GULP dan DLPOLY. Metode ini dilakukan untuk mensimulasi senyawa yang memiliki defek instrinsik dan ekstrinsik, yaitu γ -Bi₂VO_{5,5} dan BIMEVOX. Energi defek BIMEVOX dihitung dengan menggunakan metode Mott-Littleton yang membagi kisi kristal menjadi dua daerah, yaitu daerah I (*inner sphere*) dan daerah II (*outer sphere*). Daerah I merupakan daerah sferik yang secara kuat terelaksasi, sementara daerah II memiliki gaya yang relatif lemah, sehingga perhitungannya diperkirakan dengan metode hampiran *quasi-continuum*. Dengan cara ini, relaksasi kisi dapat dimodelkan secara efektif dan kristal dianggap bukan sebagai kisi kaku sederhana dimana difusi ion terjadi.

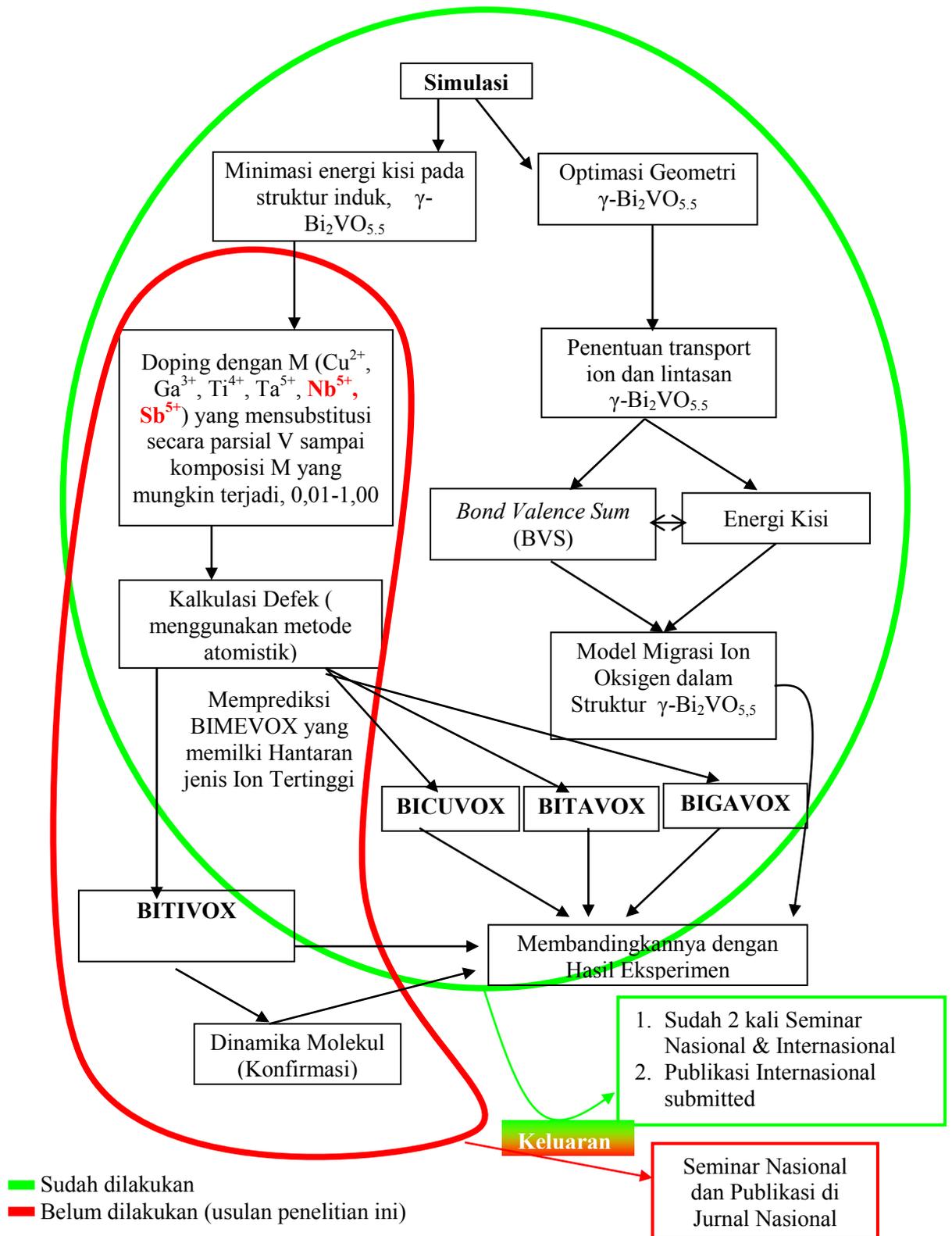
Perhitungan defek tersebut dilakukan juga untuk memprediksi difusi ion oksida menggunakan teknik MD yang secara khusus dapat menentukan transpor ion. Suhu dan konsentrasi pembawa muatan dapat mempunyai efek secara langsung pada difusi ion dan dapat dimodelkan dengan metode MD. Prosedur simulasi dinamika molekular (sepaimana ditunjukkan pada Gambar 4.1) dimulai dari mempersiapkan input, menghitung gaya-gaya dengan melibatkan potensial, dan menerapkan termodinamika statistik sehingga dapat diperoleh posisi, kecepatan, dan gaya yang ter-*update*. Simulasi MD ini akan menggunakan ensembel suhu dan volume konstan (NVT) dan algoritma *leap frog*



Gambar 4.1 Prosedur simulasi dengan menggunakan metode MD.

Dalam simulasi, interaksi yang harus diperhatikan adalah interaksi ionik dan interaksi non-ionik. Interaksi ionik digunakan ketika mempelajari defek dalam struktur kristal, sementara interaksi non-ionik digunakan ketika mempelajari

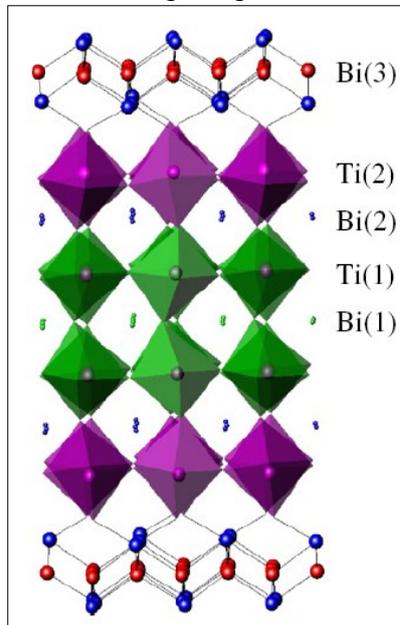
(misalnya) perilaku atom gas di permukaan (menggunakan potensial Lennard-Jones). Potensial Buckingham merupakan potensial *short range* (interaksi ionik) yang kebanyakan digunakan dalam kisi kristal. Dalam senyawa γ -Bi₂VO_{5,5} dan BIMEVOX, terdapat interaksi-ion yang ada adalah V-O, Bi-O, dan ME (dopan)-O. Kedua senyawa itu juga merupakan senyawa ion yang mengandung defek. Potensial Buckingham ini telah banyak digunakan dalam material perovskit dan turunannya (Aurivillius), zirkonia, dan senyawa kristal oksida lainnya (Fisher dan Islam, 1999; Catlow, 1990; Catlow dkk., 1988; Islam dan Baetzold, 1994, Islam dkk., 1998; Rosyidah dkk., 2008; Senyshyn dkk., 2004; Souza dan Blak, 1998; Souza dan Martin, 2009). Oleh karena itu, potensial *short range* yang digunakan dalam simulasi atomistik dan dinamika molekul adalah potensial Buckingham. Potensial ini diterapkan pada γ -Bi₂VO_{5,5} sampai mendapatkan hasil yang konvergen.



Gambar 4.2. Diagram Alir Metode Penelitian beserta Keluarannya.

BAB 5 HASIL DAN PEMBAHASAN

Substitusi Bi oleh dopan (Ca, Sr, Ba) di posisi Bi(1) atau Bi(2) dari Aurivillius dilakukan secara parsial berdasarkan kenaikan konsentrasi dopan tersebut. Dopan-dopan itu menggantikan sejumlah tertentu (okupansi) Bi di lapisan perovskit. Pada saat yang bersamaan, okupansi (konsentrasi) ion-ion O^{2-} dan Ti^{4+} dibiarkan tetap. Jumlah okupansi Bi standar dari Aurivillius pada posisi Bi(1) dan Bi(2) didasarkan pada oksida Aurivillius $ABi_4Ti_4O_{15}$ (**Gambar 5.1**) yang dilaporkan oleh Kennedy dkk. (2008). Okupansi Bi pada posisi Bi(1) dan Bi(2) masing-masing adalah 0,81 dan 0,83. Artinya, Sr (sebagai dopan) mengisi posisi itu masing-masing sebanyak 0,19 atau 19% dan 0,17 atau 17%. Substitusi Bi sebanyak 20% oleh Sr pada posisi Bi(1) maka pada bagian fraksional menjadi 0,8 Bi(1), 80% dan 0,2 Sr(1), 20%. Jadi, setiap substitusi Bi pada posisi tertentu, dengan dopan pada konsentrasi yang berbeda, maka konsentrasi Bi akan berubah sebanyak konsentrasi dopan yang masuk pada posisi itu. Sebaliknya okupansi ion-ion pada posisi lain dibiarkan tetap.



Gambar 5.1 Representasi Struktur Oksida Aurivillius $ABi_4Ti_4O_{15}$ (Ca, Sr, Ba) lapis empat ($n = 4$). Bi(1) dan Bi(2) berada dalam lapisan perovskit, dan Bi(2) lebih dekat dengan lapisan $(Bi_2O_2)^{2+}$.

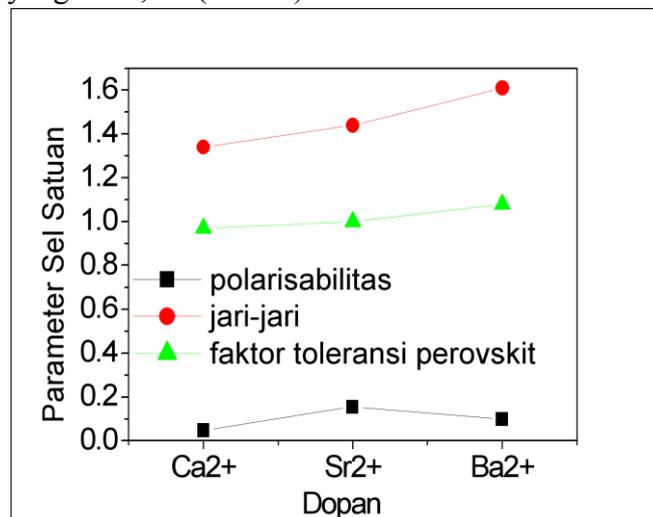
Setiap Aurivillius $ABi_4Ti_4O_{15}$ (Ca, Sr, Ba) yang telah dibuat di atas, disimulasi secara atomistik pada tekanan tetap dengan menggunakan *GULP code*. Simulasi ini didasarkan pada minimasi kisi yang dilakukan secara berulang (iteratif). Selama proses ini, gaya-gaya pada setiap ion dihitung, dan kemudian ion digeser sedikit sebanding dengan gaya yang bekerja padanya. Proses ini terus berlanjut, sampai gaya-gaya yang bekerja pada semua ion adalah nol. Simulasi pada penelitian ini sangat ditentukan oleh potensial Buckingham dan muatan ion-ion (*shell model*) dari oksida Aurivillius. Potensial Buckingham (*short-range*) dan *shell model* (berdasarkan hasil simulasi atomistik) yang cocok untuk oksida Aurivillius $ABi_4Ti_4O_{15}$ (Ca, Sr, Ba) ditunjukkan pada **Tabel 5.1**.

Tabel 5.1. Potensial Buckingham (*short-range*) dan *shell model* ion-ion dari oksida Aurivillius $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Ca, Sr, Ba)

a) <i>Short-range</i>	A (eV)	r (Å)	C (eV Å ⁻⁶)
$\text{Bi}^{3+} \dots \text{O}^{2-}$	49.529,35	0,2223	0,0
$\text{Ca}^{2+} \dots \text{O}^{2-}$	1186,6	0,2970	0,0
$\text{Sr}^{2+} \dots \text{O}^{2-}$	1956,702	0,3252	0,0
$\text{Ba}^{2+} \dots \text{O}^{2-}$	4818,416	0,3067	0,0
$\text{O}^{2-} \dots \text{O}^{2-}$	576,940	0,33236	0,0

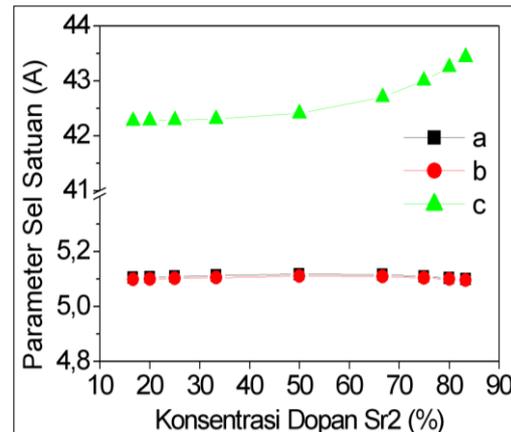
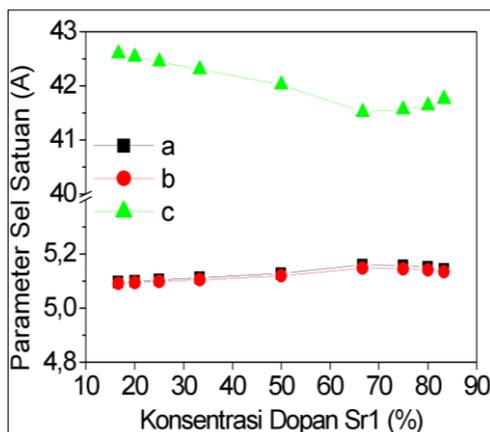
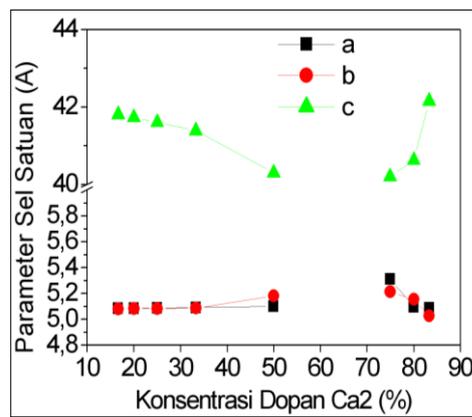
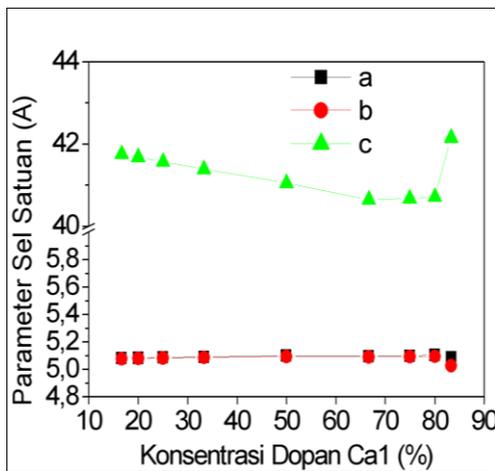
b) <i>Shell model</i>	k (eV Å ⁻²)	<i>Shell</i> (e)
<i>Species</i>		
Bi^{3+}	359,55	-5,51
Ti^{4+}	253,60	1,678
Ca^{2+}	34,05	1,281
Sr^{2+}	21,53	1,831
Ba^{2+}	34,0	1,831
O^{2-}	70,1512	-2,04

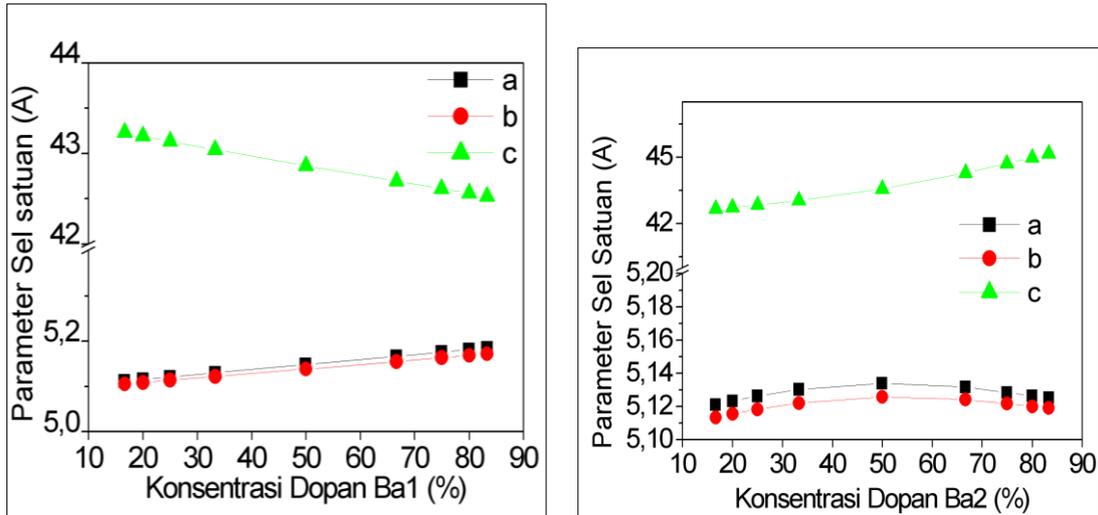
Kemudahan dopan dipolarisasi dapat dilihat dari muatan kulit dan tetapan pegas (polarisabilitas). Muatan kulit Sr dan Ba adalah sama, namun berbeda tetapan pegasnya, sedangkan Ca dan Ba mempunyai tetapan pegas sama, namun muatannya berbeda. Adanya perbedaan muatan kulit atau tetapan pegas menunjukkan bahwa kemudahan ion-ion dopan dipolarisasi (polarisabilitas) juga berbeda. Hasil simulasi menunjukkan bahwa polarisabilitas $\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca}$ sebagaimana ditunjukkan pada **Gambar 5.2**. Namun, secara teori semakin kecil jari-jari ion, maka ion semakin lemah dipolarisasi oleh anion (oksigen), sehingga kemudahan ion Ca, Sr, dan Ba dipolarisasi oksigen adalah $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$. Perbedaan polarisabilitas teoritis dan hasil simulasi berbeda antara Ba dan Sr, dimana hasil simulasi menunjukkan Sr lebih mudah dipolarisasi dibandingkan dengan Ba. Hal ini disebabkan oleh lemahnya ikatan antara inti atom dengan elektron-elektron sebagaimana ditunjukkan dengan tetapan pegas Sr yang kecil, 21 (eV Å⁻²)



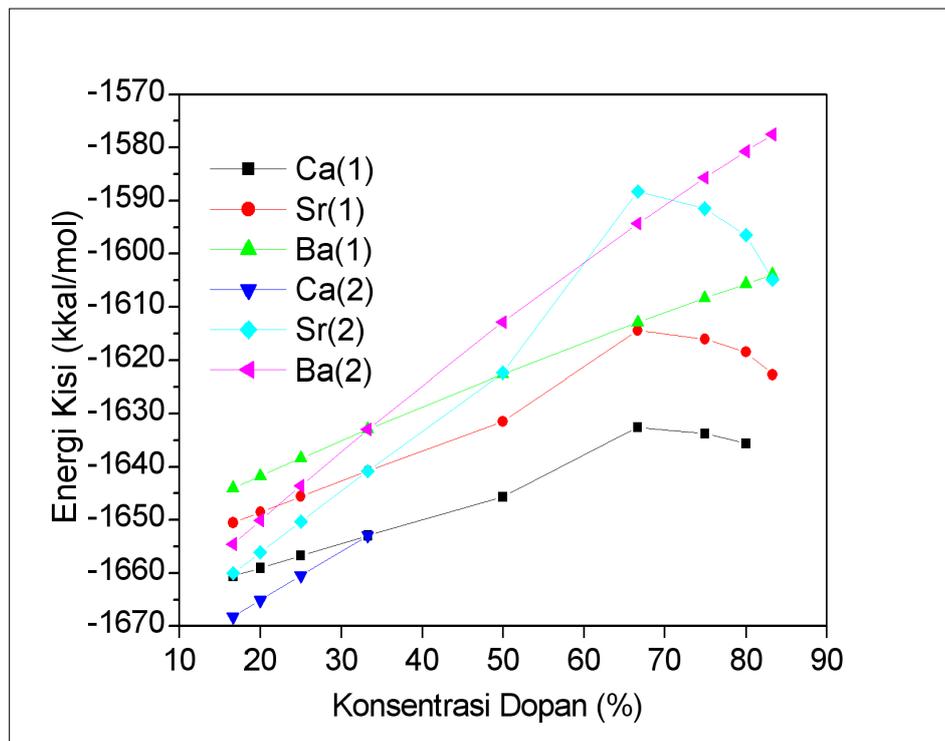
Gambar 5.2 Polarisabilitas, jari-jari ion, dan faktor toleransi perovskit dari oksida Aurivillius $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Ca, Sr, Ba).

Polarisabilitas di atas menunjukkan bahwa struktur $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ mengalami distorsi yang lebih besar dibandingkan dengan struktur Aurivillius $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$). Parameter sel a dan b dari $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) mengalami kenaikan seiring dengan kenaikan konsentrasi dopan yang mensubstitusi secara parsial Bi baik pada posisi Bi(1) maupun pada posisi Bi(2). Sebaliknya, nilai c mengalami perubahan (naik atau turun); substitusi Bi oleh dopan pada posisi Bi(1), maka nilai c menurun, sebaliknya substusi Bi pada posisi Bi(2), maka nilai c meningkat (kecuali substitutisi dengan dopan Ca). Kenaikan nilai c kemungkinan disebabkan oleh pengaruh tolakan pasangan elektron bebas Bi yang berada di lapisan bismut $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Posisi Bi(2) lebih dekat dengan lapisan bismut, sehingga tolakan pasangan elektron itu akan kuat ke ion-ion yang berada di posisi (2) dari lapisan perovskit. Di samping itu, ion-ion Sr dan Ba yang lebih mudah dipolarisasi menyebabkan kenaikan kecil nilai a dan b struktur $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Sr, Ba). Namun, penurunan nilai c pada $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Bi disubstitusi dengan Ca pada posisi Bi(2) kemungkinan disebabkan oleh ion Ca yang tidak mudah (keras) dipolarisasi oleh anion.





Gambar 5.3 Parameter sel satuan $ABi_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$); nilai a dan b naik dengan kenaikan konsentrasi dopan, namun nilai c turun ketika substitusi pada posisi Bi(1) dan naik ketika substitusi pada posisi Bi(2)



Gambar 5.4 Energi kisi $ABi_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) terhadap konsentrasi dopan; substitusi Bi(1) dan Bi(2) oleh dopan dilakukan secara parsial berdasarkan kenaikan konsentrasi dopan.

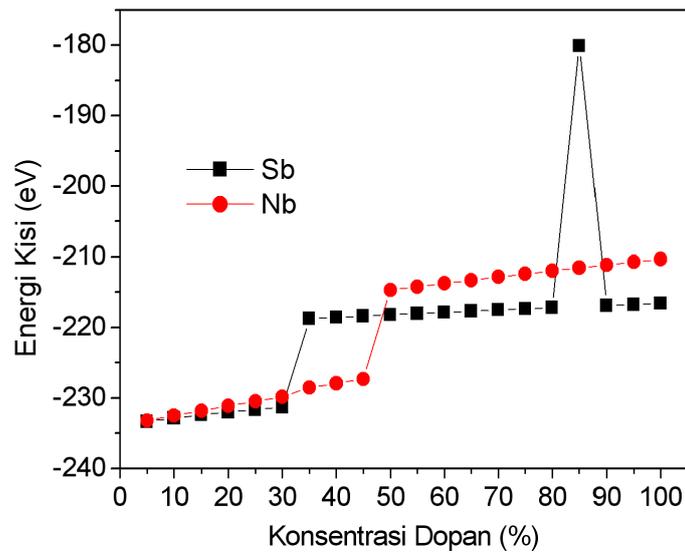
Semakin besar konsentrasi dopan, maka energi kisi Aurivillius yang didoping semakin besar, sesuai dengan kenaikan jari-jari ion dopan ($r_{Ca} < r_{Sr} < r_{Ba}$, 1,34, 1,44, 1,61) (shannon, R.D., 1976). Energi kisi Aurivillius lebih stabil ketika substitusi Bi oleh dopan pada posisi 2 (Bi(2)) dengan konsentrasi dopan di bawah 33,3%. Sebaliknya, nilai konsentrasi dopan di atas itu, maka substitusi Bi lebih stabil pada posisi 1 (Bi(1)).

Kestabilan $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang Didoping dengan Sb^{5+} dan Nb^{5+}

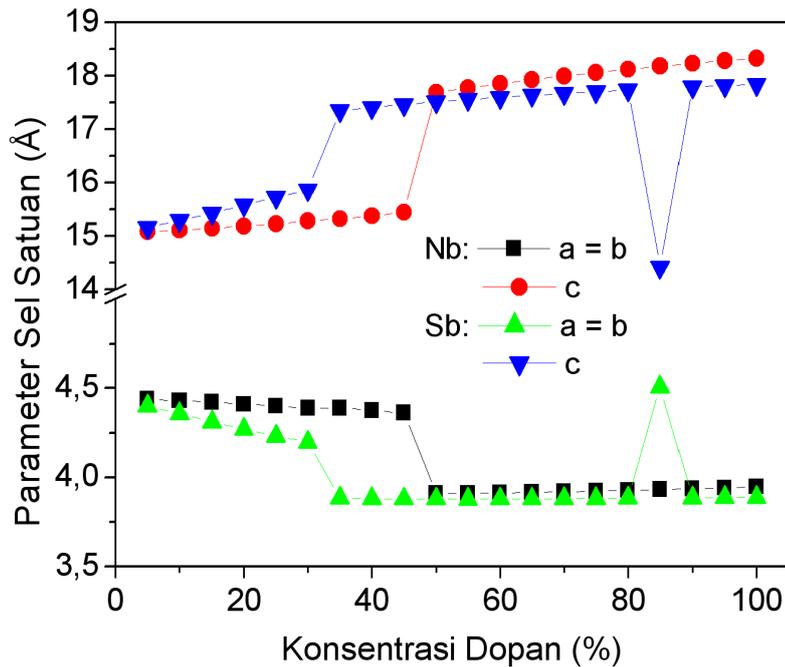
Tabel 5.2. Potensial Buckingham (*short-range*) dan *shell model* ion-ion dari gama- $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan dopan Sb dan Nb

a) Short-range	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁻⁶)
$\text{Bi}^{3+} \dots \text{O}^{2-}$	49529,35	0,2223	0,0
$\text{V}^{5+} \dots \text{O}^{2-}$	6870,52	0,243	27,0
$\text{Sb}^{5+} \dots \text{O}^{2-}$	18752,220	0,2219	0,0
$\text{Nb}^{5+} \dots \text{O}^{2-}$	3023,184	0,3000	0,0
$\text{O}^{2-} \dots \text{O}^{2-}$	576,940	0,33236	0,0

b) Shell model	K (eV Å ⁻²)	Shell(e)
Bi^{3+}	359,55	-5,51
V^{5+}	97	3,01
Sb^{5+}	101,2	
O^{2-}	70,15123	-2,04



Gambar 5.5 Energi kisi gama- $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan dopan Sb dan Nb. Dopan mensubstitusi secara parsial V dalam lapisan perovskit.



Gambar 5.6 Parameter sel satuan $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan dopan Sb dan Nb.

Hasil optimasi geometri $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan Sb (BVSb) dan BVNb) pada tekanan tetap menunjukkan bahwa parameter sel satuan oksida padatan BVSb dan BVNb berkesesuaian baik dengan parameter sel satuan oksida hasil eksperimen. Sb dan Nb dapat mensubstitusi secara penuh V dalam struktur $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$. Semakin besar konsentrasi dopan Nb dan Sb yang mensubstituis V dalam $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ maka energi kisi BVSb dan BVNb semakin besar. Batas maksimum konsentrasi Sb dan Nb dapat menstabilkan $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ masing-masing adalah 30% dan 45%. BVSb lebih stabil dibandingkan dengan BVNb pada range konsentrasi dopan 0-30%, sebaliknya BVSb kurang stabil pada konsentrasi di atas 30% sampai 45%. Hasil penelitian ini dapat dijadikan pedoman dalam mensintesis $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan Sb dan Nb.

BAB 6 KESIMPULAN DAN SARAN

The results showed that the increase in the concentration of dopants substituting Bi accompanied with increase in lattice energies. The most stable Aurivillius was $\text{Ca}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 16.3\%$) carried out by Bi substitution at Bi(2) site, with lattice energy, -1668.227 eV. Aurivillius stability decreases by increasing size of the dopant. The maximum concentration number of A dopant substituting Bi was discussed. The results may provide clues to synthesize earth alkaline ions doped Aurivillius oxide. Sementara, hasil optimasi geometri $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan Sb (BVSb) dan Nb (BVNb) pada tekanan tetap menunjukkan bahwa parameter sel satuan oksida padatan BVSb dan BVNb berkesesuaian baik dengan parameter sel satuan oksida hasil eksperimen. Sb dan Nb dapat mensubstitusi secara penuh V dalam struktur $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$. Batas maksimum konsentrasi Sb dan Nb dapat menstabilkan $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ masing-masing adalah 30% dan 45%. BVSb lebih stabil dibandingkan dengan BVNb pada *range* konsentrasi dopan 0-30%, sebaliknya BVSb kurang stabil pada konsentrasi di atas 30% sampai 45%. Sintesis $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang didoping dengan Sb dan Nb sebaiknya dilakukan pada konsentrasi dopan (Sb dan Nb) $\leq 30\%$.

DAFTAR PUSTAKA

- Abraham, I., Krok, F., Malys, M. and Bush, A.J. (2001): Defect Structure and Ionic Conductivity as a Function of Thermal History in BIMGVOX Solid Electrolytes, *Journal of Materials Science*, 36, 1099-1104.
- Abraham, F., Boivin, J.C., Mairesse, G. and Nowogrocki, G., The BIMEVOX Series a New Family of High Performances Oxide Ion Conductors, *Solid State Ionics*, 1990, **40-41**, 934-937.
- Akram, L.K. Rusli, R., Prijamboedi, B. and Ismunandar (2008): Atomic Simulation of BIMEVOX, *International Conference Mathematic and Natural Science*, ICMNS, Bandung, Indonesia.
- Akram, L.K., Mazza, D., Costanzo, A., Prijamboedi, B., Martoprawiro, M.A. dan Ismunandar (2009): Simulasi Komputasi Hantaran jenis Ion Oksida BIMEVOX, *Konferensi dan Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia*, Jakarta.
- Aurivillius, B., (1949), Mixed Oxides with Layer Lattices, *Arkiv for Kemi Bond*, **2**, 37.
- Clyne, (2006): *Electrolyte*, Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS), University of Cambridge.
- Cherry, M., Islam, M.S. and Catlow, C.R. A. (1995): *J. Solid State Chem.*, **f118**, 125.
- Dick, B.G, and Overhauser, A.W. (1958) Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Physical Review.*, **90**, 112.
- Fisher C.A.J. and Islam, M.S. (1999): Defect Energetics and Conductivity of Brownmillerite-structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, **118**, 355-363.
- Gale, J.D. (1997): GULP: A Computer Program for the Symmetry-adapted Simulation of Solids, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **93**, 629-637.
- Gale, J.D., Rohl, A.L. (2003): The General Utility Lattice Program, *Molecular Simulation*, **29**, 291-341.
- Garrison, E. (2009): *Solid Oxide Fuel Cell*, Illinois Institut of Technology, Chicago, USA.
- Gordon, J.P. (2008): *Oxygen Ion Conducting Membranes: Brief Survey and Introduction*, www.ropine.com
- Islam, M.S., Cherry, M., and Winch, L. J., Defect Chemistry of LaBO_3 (B = Al, Mn or Co) Perovskite-type Oxides: Relevance to Catalytic and Transport Behaviour, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 1996, **92**, 479.
- Joubert, O., Jouanneaux, A., Ganne, M., Vannier, R.N., and Mairesse, G. (2003): *Solid State Ionics*, **157**, 147-153.
- Joubert, O., Jouanneaux, A., Ganne, M., Vannier, R.N. and Mairesse, G. (1994): Solid Phase Synthesis and Characterization of New BIMEVOX series: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11}$ ($\text{M}=\text{Sb}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}$), *Solid State Ionics*, **73**, 309.
- Kant, R., Singh, K., Pandey, O.P. (2010): Structural, Thermal and Transport Properties of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), *Solid State Ionic.*, **16**, 277–282.
- Kant, R., Singh, K., Pandey, O.P. (2009): Microstructural and Electrical Behavior of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), *Ceramics International*, **35**, 221–227.
- Kee, R.J., Zhu, H., Goodwin, D.G. (2005): Solid Oxide Fuel Cells with Hydrocarbon Fuels, *Proceedings of the Combustion Institute*, **30**, 2379–2404.

- Kendall, K.R., Navas, C, Thomas, J.K., Loye, H.C. (1966): Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases, *Chemistry of Materials*, **8**, 642-64.
- Kendall, K.R. (1996): Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology: Cambridge, MA.
- Lazure, S., Vernochet, Ch., Vannier, R.N., Nowogrocki, G., Mairesse, G. (1996): Composition Dependence of Oxide Anion Conduction in the BIMEVOX Family, *Solid State Ionics*, **90**, 117-123.
- Lofberg, H. Bodet, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, and E.B. Richard, *Topics in Catalysis* **38**, 1–3, 2006.
- Mazza, D. (2009): *JUMPITER Program*, Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, Italy.
- Pernot E., Anne, M., Bacmann, M., and Strobel, P. (1994): Structure and Conductivity of Cu and Ni-substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ Compounds, *Solid State Ionic*, **70/71**, 259-263.
- Rosyidah, A., Onggo, D., Khairurrijal, dan Ismunandar (2008): Atomic Simulations of Aurivillius Oxides: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ Doped with Pb, Al, Ga, In, Ta, *Journal of Chinese Chemical Society*, **55**, 115-120.
- Sharma, V., Shukla, A.K., Gopalakrishnan, J. (1992): Effect of Aliovalent-Cation Substitution on the Oxygen-Ion Conductivity of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, *Solid State Ionic*, **58**, 359-362.
- Smith, W. and Forester, T.R. (1994): *J. Mol. Graphics*, **14**, 136.
- Tikhonovich, V.N, Naumovich, E.N, Kharton, V.V, Yaremchenko, A.A, Kovalevsky, A.V, Vecher, A.A. (2002): Oxygen Nonstoichiometry of $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5-\delta}$ Solid Electrolyte by Coulometric Titration Technique, *Electrochimica Acta*, **47**, 3957-3964.
- Yan, J., Greenblatt, M. (1995): Ionic conductivities of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$ (M = Ti, Zr, Sn, Pb) Solid Solutions, *Solid State Ionics*, **81**, 225-233.
- Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica*. (1976). A32, Pages 751-767
- Brendan J. Kennedy, Qingdi Zhoua, Ismunandar, Yoshika Kubota, Kenichi K, Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb), *Journal of Solid State Chemistry* (2008), 181, 1377–1386

LAMPIRAN

Personalia Tenaga Peneliti dan Kualifikasinya

A. Identitas Diri

1. Nama Lengkap (dengan gelar) : Dr. Akram La Kilo, S.Pd., M.Si
2. Jabatan Fungsional : Lektor
3. Jabatan Struktural : -
4. NIP/NIK/Identitas lainnya : 197704112003121001
5. NIDN : 0011047702
6. Tempat dan Tanggal Lahir : Tikong, 11 April 1977
7. Alamat Rumah : Perum Mega Rasaindo Blok F1
Jl. Makassar, Kel. Dulalowo Timur, Kota Gorontalo
9. Nomor Telepon/Faks/ HP : 082 118 118 303
10. Alamat Kantor : Jl. Jend. Sudirman No. 6, Kota Gorontalo
Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Negeri
Gorontalo
11. Nomor Telepon/Faks : -
12. Alamat e-mail : akram@ung.ac.id
13. Lulusan yang Telah Dihasilkan : S-1= orang; S-2= Orang; S-3= Orang
14. Mata Kuliah yang Diampu : 1. Kimia Dasar
2. Kimia Anorganik
3. Kimia Anorganik Fisik
4. Kimia Fisik
5. Kimia Komputasi

B. Pendidikan

Pendidikan	S1	S2	S-3
Nama Perguruan Tinggi	STIKP Negeri Gorontalo	Institut Teknologi Bandung	Institut Teknologi Bandung
Bidang Ilmu	Pendidikan Kimia	Kimia Anorganik	Kimia Anorganik
Tahun Masuk	1996	2005	2007
Tahun Lulus	2001	2007	2012
Judul Skripsi / Thesis / Disertasi	Analisis Kesadahan Air Sumur Desa Taluduyunu dengan Menggunakan Metode Kompleksometri	Sintesis dan Karakterisasi Oksida Aurivilius yang Didoping dengan Mn^{4+} dan Zn^{2+}	Simulasi Komputasi Hantaran Ion di BIMEVOX
Nama Pembimbing/Promotor	Dra. Astin P. Lukum, M.Si.	Dr. Ismunandar	1. Prof. Dr. Ismunandar 2. Dr. Muhamad A. Martoprawiro 3. Dr. Bambang Prijamboedi, M.Eng.

Biodata Anggota Peneliti

I. Identitas Diri

1.1	Nama Lengkap (dengan gelar)	La Alio, S.Pd, M.Si
1.2	Jabatan Fungsional	Lektor
1.3	NIP//No. KTP	197504272002121002 / 7501172704750001
1.4	Tempat dan Tanggal Lahir	Lawurake, 27 April 1975
1.5	Alamat Rumah	Komp. PerumAltira Blok G2 No. 16 MongolatoKec. TelagaKab., Gorontalo.
1.6	Nomor HP	0813-22933555
1.7	Alamat Kantor	Jurusan Pend. Kimia, FMIPA Universitas Negeri Gorontalo, Jl. Jend. Sudirman No. 6 Gorontalo, 96128
1.8	Alamat E-mail	la_alio@yahoo.com
1.9	Mata kuliah yang diampuh	1. Kimia Fisik 2. Ikatan Kimia 3. Radiokimia 4. Kimia Dasar

II. Riwayat Pendidikan

2.1	Program Pendidikan	S-1	S-2	S-3
2.2	Nama PT	STKIP Negeri Gorontalo	Institut Teknologi Bandung	-
2.3	Bidang Ilmu	Pend. Kimia	Kimia Fisik	-
2.4	Tahun Masuk	1995	2004	-
2.5	Tahun Lulus	2000	2007	-

Seminar dan Publikasi

1. 1st *International Conference of Transdisciplinary Research on Environmental Problems in Southeastern*, 4th – 5th September 2014 in Swiss Belinn Hotel, Makassar, Indonesia (terlampir *Letter of Acceptance*)
2. Kestabilan Turunan Aurivillius $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang Didoping dengan Sb^{5+} dan Nb^{5+} , Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia di Jurusan Kimia Universitas Negeri Gorontalo, Gorontalo, 9 Oktober 2014
3. Simulasi Atomistik Aurivillius $\text{A}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, and Ba) di-submit di Jurnal Nasional Terakreditasi, Jurnal Pendidikan Fisika



**1st International Conference of Transdisciplinary Research on
Environmental Problem in Southeastern Asia**

4th and 5th September 2014
Swiss Belinn Hotel, Makassar, Indonesia

Letter of Acceptance

Dear Mr/Mrs Akram La Kilo

Abstract title: **Atomic Simulation of AxBi4-xTi4O15 Aurivillius (A = Ca, Sr, and Ba)**

It is my pleasure to inform you that your abstract is accepted to present as oral presentation in International Conference of Transdisciplinary Research on Environmental Problems in Southeast Asia 2014 (TREPSEA 2014) at Swis Belinn Hotel Makassar, Indonesia on 4th - 5th September.

Should you need any further information, please do not hesitate to contact the secretariat at TREPSEA2014@gmail.com

Looking forward to hearing from you.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'msj' or similar, written in a cursive style.

Prof. Masayuki Sakakibara Ph.D.

General Chairman of TREPSEA 2014

Graduate School of Science and Engineering
Director of Asia Africa Center
Ehime University



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI GORONTALO

Nomor : 10/Pan-SEMIKA/IX/2014
Perihal : Surat Keterterimaan untuk Bpk Akram La Kilo

Yang terhormat

Bpk. **Akram La Kilo**

Atas nama Komite Ilmiah dan Panitia Pelaksana, dengan senang hati kami mengundang Anda untuk berpartisipasi dalam sesi ilmiah Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia UNG 2014 yang akan dilaksanakan pada hari Kamis tanggal 9 Oktober 2014 di Kampus Universitas Negeri Gorontalo.

Abstrak Anda berjudul: **Kestabilan Turunan Aurivillius $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ yang Didoping dengan Sb^{5+} dan Nb^{5+}** telah diterima untuk **Pemakalah Oral**.

Untuk proses lebih lanjut diharapkan dapat menyelesaikan pendaftaran formal selanjutnya yakni penyelesaian biaya pendaftaran.

Demikian hal ini disampaikan, dan kami menantikan kehadirannya di Kampus Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo.

Gorontalo, 17 September 2014

Hormat kami,

La Ode Aman, S.Pd, M.Si
Ketua Panitia Seminar

Kunjungi <http://seminarkimia.ung.ac.id/> untuk informasi lebih lanjut.

Sekretariat: Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Gorontalo | Jl. Jenderal Sudirman No. 6 Gorontalo | Phone: +62 435 823939