

ISSN 1410-8917 e-ISSN 2597-9914



Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi

<https://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa/>



Volume 22 | Issue 4 | July 2019 | pages 105-163

Chemistry Department
Diponegoro University

Editorial Team

Editor in Chief



Dr. Adi Darmawan (ScopusID: 55953897600)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Associate editors



Dr. Amin Fatoni (ScopusID: 55488648900)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto, Indonesia



Dr. Choiril Azmiyawati (ScopusID: 55543514300)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia



Didik Setiyo Widodo (ScopusID: 57195404137)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia



Dr. Fitria Rahmawati (ScopusID: 36053591500)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas Maret University, Indonesia



Dr. Guozhao Ji (ScopusID: 55262553900)
School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology Dalian, Liaoning, China



Dr. Ibrahim A. I. Hassan (ScopusID: 55652057500)
Department of Chemistry, South Valley University Qena, Egypt, Egypt



Dr. Mukhammad Asy'ari (ScopusID: 56117266100)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia



Dr. Mus'ab Abdul Razak (ScopusID: 38961852200)
Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Universiti Putra Malaysia, Malaysia



Dr. Nor Basid Adiwibawa Prasetya (ScopusID: 56574376400)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia



Dr. Yayuk Astuti (ScopusID: 57100033100)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia



Currently, JKSA has Sinta-2 accreditation based on Ministry of Research, Technology and Higher Education Decree No:3/E/KPT/2019



Journal Profile

Last update: 30th July 2019
Number of documents: 419
Number of citations: 340
Google Scholar's IF: $340/419 = 0.81$
h-Index: 7, i10-Index: 4
Google Scholar URL : [Click here](#)

Cited in Scopus indexed papers: 58 citations here

Conference Partner



Journal Content

Search

Search Scope

All ▾

Search

Peer Reviewers

(In alphabetical order by people name)

Abdul Haris (ScopusID: 57193566324)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dr. Ahmad Fathoni (ScopusID: 55866479500)
Research Centre for Biotechnology, Indonesian Institute of Sciences (LIPI) Jakarta, Indonesia

Dr. Agung Abadi Kiswandono (ScopusID: 55532426900)
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung Bandar Lampung, Indonesia

Dr. Agustina L. N. Aminin (ScopusID: 24779347000)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dr. Aji Prasetyaningrum (ScopusID: 55774140900)
Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Alia Damayanti (ScopusID: 35172667300)
Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan (FTSP), Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Indonesia

Dr. Aliya Nur Hasanah (ScopusID: 37113754000)
Departemen Analisis Farmasi dan Kimia Medisinal, Universitas Padjadjaran Bandung, Indonesia

Dr. Anis Shofiyani (ScopusID: 56737218800)
Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Tanjungpura Pontianak, Indonesia

Dr Anto Budiharjo
Biology Department Faculty of Sciences and Mathematics Diponegoro University, Indonesia

Anung Riapanitra (ScopusID: 36480616400)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Jenderal Soedirman Purwokerto, Indonesia

Arifina Febriarsi (ScopusID: 57204010423)
Universitas Serang Raya Cilegon, Indonesia

Arnelli Arnelli (ScopusID: 57189732420)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dr. Artini Pangastuti (ScopusID: 56499336500)
Program Studi Biologi, Universitas Sebelas Maret Surakarta, Indonesia

Dr. Bambang Prihandoko (ScopusID: 35183995900)
Pusat Penelitian Fisika, LIPI Serpong, Banten, Indonesia

Dr. Chandra Wahyu Purnomo (ScopusID: 37041534700)
Department of Chemical Engineering, Gadjah Mada University Yogyakarta, Indonesia

Prof. Dr. Chih-Hao Lee (ScopusID: 8843640000)
Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University Hsinchu, Taiwan

Dr. Dadan Hermawan (ScopusID: 24475997000)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto, Indonesia

Dedy Setiawan (ScopusID: 57189378246)
Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology Daegu, Indonesia

Dr. Deni Pranowo (ScopusID: 55545044000)
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University Yogyakarta, Indonesia

Dewi Kusriani (ScopusID: 35422315300)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dewi Selvia Fardhyanti (ScopusID: 57189601936)
Chemical Engineering Department, Semarang State University, Indonesia

Dhoni Hartanto (ScopusID: 57185427200)
Semarang State University, Indonesia

Dr. Dwi Hudyanti (ScopusID: 55681111000)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Elok Kamillah Hayati
Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim, Indonesia

Dr. Emmy Sahara (ScopusID: 57190936111)
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Udayana University Denpasar, Bali, Indonesia

Enny Fachriyah (ScopusID: 57193561900)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dr.rer.nat. Fajar Rakhman Wibowo (ScopusID: 6602940233)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas Maret University Surakarta, Indonesia

Dr. Farouq Twaq (ScopusID: 57193234002)
Faculty of Engineering, Computing and Science, Swinburne University of Technology Kuching, Malaysia

Dr. Gunawan Gunawan (ScopusID: 56548700300)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dr. Hamzah Fansuri (ScopusID: 6507845967)
Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Sepuluh Nopember Institute of Technology, Surabaya, Indonesia

Hans Kristianto (ScopusID: 56069359300)
Department of Chemical Engineering, Parahyangan Catholic University, Indonesia

Dr. Hendri Widiyandari (ScopusID: 15836029400)
Physics Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas Maret University Surakarta, Indonesia

Dr. Ida Ayu Gede Widihati (ScopusID: 57191499368)
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Udayana University Denpasar, Bali, Indonesia

Dr. Imelda Fajriati (ScopusID: 56426323500)
Chemistry Department, UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta, Indonesia

Dr. Indriana Kartini (ScopusID: 7801459958)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Indonesia

Dr. Ismiyarto Ismiyarto (ScopusID: 56955654800)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dr. James Sibarani (ScopusID: 12803942600)
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Udayana University Denpasar, Indonesia

Dr. Juana Jing Chew (ScopusID: 57189370984)
Faculty of Engineering, Swinburne University of Technology Kuching, Malaysia

Prof. Dr. Jutti Levita (ScopusID: 36133187800)
Department of Pharmacology and Clinical Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Universitas Padjadjaran Bandung, Indonesia

Dr. Khairul Anam (ScopusID: 56416256600)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Dr. Kien Woh Kow (ScopusID: 35280099600)
Chemical Engineering, Faculty of Science and Engineering, The University of Nottingham Ningbo, China

Dr. Krisna Septiningrum (ScopusID: 55967029800)
Balai Besar Industri Agro, Kementerian Perindustrian Bogor, Indonesia

Dr. Kun Sri Budiasih (ScopusID: 55902130500)
Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, Indonesia, Indonesia

Lia Destiarti (ScopusID: 57193916846)
Departemen Kimia, Universitas Tanjungpura Pontianak, Indonesia

Luciasih Agustini (ScopusID: 13410222800)
Badan Penelitian, Pengembangan dan Inovasi, Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan, Indonesia

Dr. Lock Hei Ngu (ScopusID: 55279982500)

Dr. Made Puspasari Widhiastuty (ScopusID: 25723964100)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Bandung Institute of Technology Bandung, Indonesia

Dr. Mardiyah Kurniasih (ScopusID: 57200727113)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Jenderal Soedirman Purwokerto, Indonesia

Dr. Maulidan Firdaus (ScopusID: 52463607900)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas Maret University, Surakarta, Indonesia

Maulita Cut Nuria
Universitas Wahid Hasyim, Indonesia

Dr. Mohamad Rafi (ScopusID: 7005112935)
Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor Bogor, Indonesia

Dr. Muhammad Dani Supardan (ScopusID: 6506563268)
Department of Chemical Engineering University of Siah Kuala, Indonesia

Dr. Muhammad Cholid Djunaedi (ScopusID: 56968180800)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Indonesia

Mukhammad Fauzi
Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Jember Jember, Indonesia

Dr. Muthia Elma (ScopusID: 55758444600)
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Lambung Mangkurat University, Banjarmasin, Indonesia

Ngadiwiyana Ngadiwiyana (ScopusID: 56180854900)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Noor Hindryawati (ScopusID: 55776314700)
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Mulawarman University Samarinda, Indonesia

Dr. Nor Aida Zubir (ScopusID: 10639009700)
Faculty of Chemical Engineering, Universiti Teknologi MARA, Shah Alam, Malaysia, Malaysia

Noryawati Mulyono (ScopusID: 57193388975)
Food Technology Department, Faculty of Biotechnology, Atma Jaya Catholic University of Indonesia Jakarta, Indonesia

Nurhasanah Nurhasanah (ScopusID: 57194053855)
Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Lampung

Dr. Nurul Widiastuti (ScopusID: 23020412700)
Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Sepuluh Nopember Institute of Technology, Surabaya, Indonesia

Phillipi de Rozari (ScopusID: 55126620800)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Engineering, Nusa Cendana University Jalan Adisucipto Penfui, Kupang, Indonesia

Pratama Jujur Wibawa (ScopusID: 36988114200)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jl. Prof. Soedarto, SH, Tembalang, Semarang, Indonesia

Rachmat Triandi Tjahjanto (ScopusID: 22735666200)
Chemistry Department, Brawijaya University, Indonesia

Rapidah Othman (ScopusID: 54796767900)
Malaysian Institute of Chemical and Bio-Engineering Technology, Universiti Kuala Lumpur Kuala Lumpur, Malaysia

Dr. Retno Ariadi Lusiana (ScopusID: 55992806700)
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang, Indonesia

Prof. Dr. Riyanto Riyanto (ScopusID: 23976748700)
Chemistry Department, Universitas Islam Indonesia Yogyakarta, Indonesia

Rizka Mayasari
Department of Industrial Engineering, Universitas Muhammadiyah Palembang Palembang, Indonesia

Dr. Rodiansono Rodiansono
Scopus ID = 55785853800 Department of Chemistry, Lambung Mangkurat University, Indonesia

Dr. Saefudin Aziz
Fakultas Biologi, Universitas Jenderal Soedirman, Indonesia

Dr. Saeful Amin (ScopusID: 57204530143)
Program Studi Farmasi, Sekolah Tinggi Ilmu Kesehatan Bakti Tunas Husada Tasikmalaya, Indonesia

Dr. Saharman Gea (ScopusID: 23004491900)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Sumatera Utara Medan, Indonesia

Dr. Saprizal Hadisaputra (ScopusID: 55544930300)
Jurusan Pendidikan Kimia, Universitas Mataram Mataram, Indonesia

Dr. Sayekti Wahyuningsih (ScopusID: 57202300237)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas Maret University Surakarta, Indonesia

Dr. Siti Mariyah Ulfa (ScopusID: 57193568190)
Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Brawijaya University, Malang, Indonesia

Dr. Siti Ahmatri Saptari (ScopusID: 57190940508)
Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia

Dr. Sriatun Sriatun (ScopusID: 57190872093)
Chemistry Department, Science and Mathematic Faculty, Diponegoro University, Indonesia



Currently, JKSA has Sinta-2 accreditation based on Ministry of Research, Technology and Higher Education Decree No:3/E/KPT/2019



Journal Profile
Last update: 30th July 2019
Number of documents: 419
Number of citations: 340
Google Scholar's IF: 340/419 = 0.81
h-Index: 7, I10-Index: 4
Google Scholar URL: [CLICK HERE](#)
Cited in Scopus indexed papers: 58 citations here

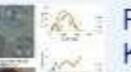


Journal Content
Search
Search Scope
All
Search

Browse
• By Issue
• By Title
• Other Journals
• Categories



Research Articles

-  **Potensi Senyawa Antibakteri dari Ekstrak Akar Manis (*Glycyrrhiza glabra* L) terhadap *Bacillus cereus***  PDF
*Potential of Antibacterial Compounds from Sweet Root Extract (*Glycyrrhiza glabra* L) on *Bacillus cereus** 105-111
Gandi Sogandi, Wan Syurya Tri Darma, Raudatul Jannah
Views: 20 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.105-111
Received: 18 Feb 2019; Revised: 7 May 2019; Accepted: 13 May 2019; Published: 31 Jul 2019; Available online: 31 May 2019.
-  **Efek Temperatur, Tekanan dan Waktu Reaksi pada Hidrogenasi Asam Heksadekanoat Menjadi 1-Eksadekanol Menggunakan Katalis Ru-Sn(3,0)/C**  PDF
Effect of Temperature, Pressure, and Reaction Time on Hydrogenation of Hexadecanoic Acid to 1-Hexadecanol Using a Ru-Sn(3.0)/C Catalyst 112-122
Nor Ain, Rodiansono Rodiansono, Kamilia Mustikasari
Views: 8 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.112-122
Received: 11 Mar 2019; Revised: 2 May 2019; Accepted: 16 May 2019; Published: 31 Jul 2019.
-  **Studi Teoritis Penggunaan Derivasi Asam Siano sebagai Akseptor Elektron dalam Pelargonidin sebagai Senyawa Pewarna Sel Surya Sensitasi**  PDF
Theoretical Study on the Use Cyano Acid Derivation as Electron Acceptors in Pelargonidin as Dye Compounds of Sensitized Solar Cells (DSSC) 123-128
Muhamad Imam Muslim, Sudarlin Sudarlin
Views: 4 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.123-128
Received: 2 Oct 2018; Revised: 17 Jun 2019; Accepted: 20 Jun 2019; Published: 31 Jul 2019.
-  **Studi Kestabilan Zirkonia Terdoping Kation Trivalen melalui Pemodelan Atomistik**  PDF
Study on the Stability of Trivalent Cations Doped Zirconia through Atomistic Modeling 129-135
Akram La Kilo, Triwahyuni S. Umamah, Lukman A. R. Laliyo
Views: 64 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.129-135
Received: 30 Apr 2019; Revised: 23 Jul 2019; Accepted: 24 Jul 2019; Published: 31 Jul 2019.
-  **Pengaruh Rasio LiBOB:TiO₂ dari Lembaran Polimer Elektrolit sebagai Pemisah terhadap Kinerja Elektrokimia Baterai Lithium-Ion Berbasis LTO**  PDF
The Effect of Ratio LiBOB:TiO₂ of Electrolyte Polymer Sheets as separators on the Electrochemical Performance of LTO-Based Lithium-Ion Batteries 136-142
Agriccia Pangestica Saputry, Titik Lestariningsih, Yayuk Astuti
Views: 12 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.136-142
Received: 2 May 2019; Revised: 27 Jun 2019; Accepted: 12 Jul 2019; Published: 31 Jul 2019.
-  **Pengaruh Komposisi Elektrolit pada Proses Penyisihan Nikel dari Tiruan Air Limbah Elektroplating Menggunakan Sel Elektrodeposisi Dua Ruang**  PDF
Effect of Electrolyte Composition on Nickel Removal Process from Artificial Electroplating Wastewater Using Two-Room Electrodeposition Cells 143-149
Selly Ayu Janetasari, Djaenudin Djaenudin
Views: 8 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.143-149
Received: 6 May 2019; Revised: 15 Jul 2019; Accepted: 20 Jul 2019; Published: 31 Jul 2019.
-  **Validasi Metode Analisis Residu Mometasone furoate dan CIP100 Setelah Proses Pembersihan Peralatan Produksi di Industri Farmasi "XYZ"**  PDF
Validation of Mometasone furoate and CIP100 Residue Analysis Methods After Cleaning of Production Equipment in the "XYZ" Pharmaceutical Industry 150-156
Amaandika Galih Arintowibowo, Ririn Sumiyani, Kusuma Hendrajaya
Views: 4 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.150-156
Received: 12 May 2019; Revised: 15 Jul 2019; Accepted: 15 Jul 2019; Published: 31 Jul 2019.
-  **Kompatibilitas Nanokristal Selulosa Termodifikasi Setrimonium Klorida (CTAC) dalam Matriks Poliasam Laktat sebagai Material Pengemas**  PDF
Compatibility of Cellulose Nanocrystal Modified Cetrimonium Chloride (CTAC) in Polylactic Acid Matrix as Packaging Material 157-163
Nina Hartati, Tetty Kemala, Komar Sutriah, Obie Farobie
Views: 4 | Language: ID | DOI: 10.14710/jksa.22.4.157-163
Received: 9 Jun 2019; Revised: 5 Jul 2019; Accepted: 20 Jul 2019; Published: 31 Jul 2019.

Science (LIPI)	
 Lampung Mangkurat University	(3)
 State University of Gorontalo	(3)
 UIN Sunan Kalijaga	(2)
 University of Surabaya	(3)
 Universitas 17 Agustus 1945	(3)

Accreditation



Currently, JKSA has Sinta-2 accreditation based on Ministry of Research, Technology and Higher Education Decree No:3/E/KPT/2019 Decree No:3/E/KPT/2019



Journal Profile

Last update: 30th July 2019
Number of documents: 419
Number of citations: 340
Google Scholar's IF: 340/419 = 0.81
h-Index: 7, i10-Index: 4
Google Scholar URL: [Click here](#)
Cited in Scopus indexed papers: 58 citations here

Conference Partner



Journal Content

Search

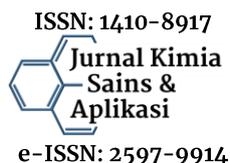
Search Scope

All 

Search

Browse

- By Issue
- By Author
- By Title
- Other Journals
- Categories



Studi Kestabilan Zirkonia Terdoping Kation Trivalen melalui Pemodelan Atomistik

Akram La Kilo^{a,*}, Triwahyuni S. Umamah^b, Lukman A. R. Laliyo^b

^a Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo 96128, Indonesia

^b Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo 96128, Indonesia

* Corresponding author: akram@ung.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.4.129-135>

Article Info

Article history:

Received: 30 April 2019

Revised: 23 July 2019

Accepted: 24 July 2019

Online: 31 July 2019

Keywords:

zirkonia; kation trivalen,
lattice energy; atomistic
modeling; bond valence
sum

Kata Kunci:

zirkonia; kation trivalen;
energi kisi; pemodelan
atomistik, *bond valence*
sum

Abstract

Title: Study on the Stability of Trivalent Cations Doped Zirconia through Atomistic Modeling

The aim of this research was to study the stability of the structure of the ZrO_2 doped with trivalent oxide $Zr_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ and Lu^{3+}) through atomistic modelling and bond valence sum method. Short range potential used in this study was Buckingham's potential. Result of geometry optimization at constant pressure shown both cell parameters of ZrO_2 was in good agreement with experimental results because of the difference was only 0.11%. Increasing the concentration and the size of substituting dopant of ZrO_2 makes the lattice energy of the doped structure was more positive so that the stability of the doped ZrO_2 structure decreases. The decrease in the stability of ZrO_2 doped with Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} and Lu^{3+} was smaller than ZrO_2 doped with $La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ and Gd^{3+} . BVS results shown that the structure of ZrO_2 doped with La^{3+} was not appropriate because it has different value of BVS was more than 0.1.

Abstrak

Tujuan penelitian adalah mempelajari kestabilan struktur ZrO_2 yang didoping dengan kation trivalen menjadi senyawa $Zr_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ dan Lu^{3+}) melalui pemodelan atomistik dan kalkulasi *Bond Valence Sum*. Potensial jarak pendek yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensial Buckingham. Hasil optimasi geometri pada tekanan tetap menunjukkan bahwa parameter sel ZrO_2 induk berkesesuaian dengan hasil eksperimen karena menunjukkan perbedaan nilai kecil, 0,11%. Semakin bertambah konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi ZrO_2 , maka energi kisi ZrO_2 terdoping semakin positif sehingga kestabilan struktur ZrO_2 terdoping semakin menurun. Penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} dan Lu^{3+} lebih kecil dibandingkan penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping dengan $La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ dan Gd^{3+} . Hasil BVS menunjukkan bahwa struktur ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} tidak stabil karena memiliki perbedaan nilai valensi dan BVS lebih dari 0,1.

1. Pendahuluan

Selama dekade terakhir, pemahaman mengenai struktur kimia dari keramik oksida sebagai katalis,

dielektrik, dan elektronik telah menghasilkan keuntungan secara ekstensif melalui pengembangan teknik pemodelan komputasi [1]. Struktur stabil yang

mungkin terjadi dari oksida keramik akibat didoping secara parsial dengan dopan dapat dipelajari terlebih dahulu melalui pemodelan atomistik sebelum material disintesis di laboratorium [2]. Salah satu material keramik oksida adalah zirkonium dioksida atau zirkonia (ZrO_2) yang merupakan bahan teknologi penting sebagai elektrolit (konduktor ion oksigen) dalam beberapa aplikasi industri, seperti elektrolit dari sel bahan bakar oksida padatan (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) dan katalis [3].

ZrO_2 adalah oksida polimorf dengan tiga fasa, yaitu monoklin, tetragonal, dan kubus [4]. Fasa yang disebutkan terakhir tidak stabil pada suhu rendah dan mengalami keretakan pada saat pendinginan [5]. Fasa kubus zirkonia tersebut perlu distabilkan dengan cara penambahan secara parsial kation yang lebih besar atau didoping menggunakan kation bervalensi lebih rendah yakni kation trivalen atau divalen untuk membuat kekosongan anion oksigen (*oxygen vacancy*), seperti Y^{3+} atau kombinasi dari dua efek tersebut [6]. Heuer melaporkan bahwa dopan divalen menyebabkan ketidakstabilan struktur dan terjadinya pemisahan fasa pada suhu tinggi, seperti pada $CaZr_4O_9$ [7]. Xia *dkk.* [1] melaporkan bahwa doping yang dilakukan menggunakan kation trivalen seperti itrium dapat menstabilkan fasa kubus ZrO_2 . Kation trivalen menstabilkan fasa kubus berstruktur fluorit dengan cara menciptakan kekosongan oksigen.

Kestabilan kation trivalen (M^{3+}) dalam ZrO_2 bergantung pada faktor-faktor dari kecocokan jari-jari antara Zr^{4+} (0,840 Å) dan kation M^{3+} serta konsentrasi kation tersebut [8]. Akibatnya, struktur stabil yang terbentuk pun ditentukan oleh faktor-faktor tersebut. Struktur oksida logam tanah jarang adalah bervariasi sesuai dengan radius kation. Struktur heksagonal stabil untuk kation yang lebih besar, yaitu La^{3+} dan Nd^{3+} . Kation tanah jarang terbesar La^{3+} ($r = 1,160$ Å) memiliki kecenderungan kuat menjadi piroklor $La_2Zr_2O_7$. Kemudian, kation Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , dan kation yang lebih kecil memiliki kedua bentuk, yaitu monoklin dan kubus [9]. Dalam penelitian ini, kation trivalen dari logam tanah jarang ($La^{3+} = 1,160$, $Nd^{3+} = 1,109$, $Sm^{3+} = 1,079$, $Eu^{3+} = 1,066$, $Gd^{3+} = 1,053$, $Er^{3+} = 1,004$, $Yb^{3+} = 0,985$, $Lu^{3+} = 0,977$ Å) dan Y^{3+} (1,019 Å) yang mensubstitusi secara parsial Zr^{4+} dari fasa kubus ZrO_2 dianalisis berdasarkan kenaikan konsentrasi kation M^{3+} .

Substitusi secara parsial Zr^{4+} dari fasa kubus ZrO_2 oleh dopan trivalen (M^{3+}) menghasilkan senyawa $Zr_{1-x}M_xO_{2-5}$ ($x =$ konsentrasi dopan, 0–10%; $M =$ dopan trivalen; dan $5 =$ kekosongan oksigen). Struktur kubus ZrO_2 yang tersubstitusi diperoleh dengan cara pemodelan atomistik dan kalkulasi *Bond Valence Sum* (BVS) yang masing-masing menggunakan perangkat lunak GULP (*General Utility Lattice Program*) [10] dan VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) [11]. Kestabilan struktur ZrO_2 akibat doping dianalisis berdasarkan perubahan energi kisi yang diperoleh dari pemodelan atomistik serta

didukung oleh analisis ketepatan struktur ZrO_2 terdoping dengan menggunakan metode BVS.

2. Metodologi

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri atas perangkat keras (*hardware*) dan perangkat lunak (*software*). Perangkat keras yang digunakan berupa sebuah *Personal Computer* (PC) dengan prosesor *Intel*^(R) *Core*^(TM) i5 CPU M540 dengan kecepatan 2,53 GHz, RAM 4,00 GB. Perangkat lunak yang digunakan adalah *Operating System* (OS) *Microsoft*^(R) *Windows 7 Ultimate Service Pack 1 64-bit*, *software* GULP [10], *Microsoft Excel 2013*, dan VESTA [11]. Obyek penelitian ini adalah senyawa-senyawa La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , dan Lu_2O_3 dengan data input parameter potensial jarak pendek yang diperoleh dari penelitian sebelumnya Wei *dkk.* [12] dan Xia *dkk.* [1]. Penelitian ini bersifat teoritis eksploratif. Semua bahan yang digunakan dalam penelitian ini berupa senyawa-senyawa yang hasil perhitungan potensial jarak pendeknya diambil dari penelitian sebelumnya. Penelitian ini menggunakan metode kimia komputasi untuk mengeksplorasi semua senyawa. Metode pemodelan atomistik menggunakan GULP dan kalkulasi BVS dan menggambarkan struktur VESTA.

2.1. Pembuatan Data Input Code GULP

Pemodelan dengan menggunakan *code* GULP dalam penelitian dilakukan untuk menghitung energi kisi dan parameter sel struktur ZrO_2 murni dan ZrO_2 terdoping. Pemodelan yang dilakukan memerlukan data input parameter sel dan fraksional sel yang dilaporkan oleh Xia *dkk.* [1]. Selain data asli ZrO_2 , data ZrO_2 terdoping kation trivalen dibuat juga berdasarkan kenaikan konsentrasi dopan dari 0 sampai 10%. Data tersebut disimpan dalam *software* GULP pada suatu *folder* sesuai nama dopan yang konsentrasinya sudah ditentukan sebesar 1% sampai 10%. Setelah pengumpulan data selesai, dilanjutkan dengan pengolahan data yang dilakukan dengan menggunakan *software* GULP dan BVS.

2.2. Metode Pemodelan Atomistik

Metode pemodelan atomistik didasarkan pada model Born dari suatu kristal ionik. Interaksi pada padatan kristal dideskripsikan dengan interaksi potensial interatomik yang terdiri dari interaksi long-range (interaksi Coulomb) dan interaksi short range. Interaksi short-range dihasilkan dari gaya tolakan dan gaya tarik van der Waals. Oleh karena itu, energi kisi (U) direpresentasikan sebagai:

$$U = \frac{1}{2} \left(\sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j} S_{ij} \right)$$

di mana q adalah muatan ion, r adalah jarak antar atom, dan S_{ij} adalah interaksi *short-range*. Interaksi *short-range* dalam penelitian ini menggunakan potensial Buckingham yang dirumuskan:

$$S_{ij} = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - C/r_{ij}^6$$

di mana A , ρ , dan C adalah parameter empiris yang berhubungan dengan kekerasan ion (A), ukuran ion (ρ), dan interaksi van der Waals (C). Proses minimalisasi kisi pada penelitian ini dilakukan pada tekanan konstan. Dalam kondisi ini, dimensi sel satuannya dapat berubah sehingga *strain* pada sel dan ion-ion di dalamnya terminimalisasi.

2.3. Metode Bond Valence Sum (BVS)

BVS adalah model empiris untuk menjelaskan valensi atau kekuatan ikatan dari padatan ion [13]. Metode ini dilakukan dengan menjumlahkan semua valensi ikatan di sekeliling atom, dengan menggunakan persamaan:

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{r_0 - r_{ij}}{b}\right)$$

Di mana s_{ij} merupakan valensi dari sebuah ikatan, r_{ij} merupakan panjang ikatan yang terukur, dan r_0 merupakan unit panjang ikatan yang dikembangkan untuk unit valensi ikatan (sebuah ikatan tunggal antara atom i dan j); b merupakan nilai konstan. Perhitungan valensi yang efektif harus dalam perbedaan 0,1 untuk valensi atom yang diduga [14]. Contohnya, untuk Zr, yang bilangan oksidasinya +4, maka valensi ikatan yang terhitung harus di antara 3,9 dan 4,1.

Teknik penentuan BVS menggunakan VESTA, struktur ZrO₂ terdoping dibuat dalam polihedral. Nilai parameter valensi ikatan, R_o , yang digunakan yaitu 1,928 [15]. Dalam VESTA, konstanta, b , yang digunakan telah ditentukan yakni 0,37, sebagaimana yang digunakan oleh La Kilo dkk. dalam memodelkan konduktivitas ion pada γ -Bi₂VO_{5,5} [16].

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Struktur Senyawa Induk ZrO₂

Tahap awal pemodelan yang dilakukan pada penelitian ini yaitu melakukan optimasi dan pencocokan antara model yang dihasilkan melalui pemodelan dengan data hasil studi ZrO₂ yang dilaporkan [1]. Data input yang dibuat lebih baik jika bagian-bagian strukturnya (parameter sel satuan) diketahui terlebih dahulu, seperti *space group* (grup ruang), *cell parameter* (parameter sel) yang diperoleh dari data difraksi sinar-X. Data input senyawa ZrO₂ yang telah dibuat selanjutnya dimodelkan secara atomistik pada tekanan tetap dengan menggunakan GULP. Pemodelan struktur ini menyangkut parameter sel yaitu panjang sisi-sisinya, sudut, dan posisi dari atom-atom dalam struktur. Interaksi antar atom-atom yang diperhitungkan adalah interaksi ionik, gaya dispersi dan interaksi Buckingham. Interaksi Buckingham dipilih karena interaksi yang terjadi di dalam struktur adalah interaksi ionik. Hasil pemodelan yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 1.

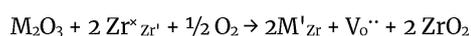
Tabel 1. Parameter struktur hasil pemodelan dan eksperimen ZrO₂

Parameter	Ekspe- rimen	Hasil Pemodelan	Perbedaan (%)
Volume (Å ³)	130,324	130,746	0,32
<i>a</i>	5,070	5,076	0,11
<i>b</i>	5,070	5,076	0,11
<i>c</i>	5,070	5,076	0,11
Alfa	90	90	0,00
Beta	90	90	0,00
Gama	90	90	0,00
Zr <i>x</i>	0,000	0,000	0,00
Zr <i>y</i>	0,000	0,000	0,00
Zr <i>z</i>	0,000	0,000	0,00
O <i>x</i>	0,250	0,250	0,00
O <i>y</i>	0,250	0,250	0,00
O <i>z</i>	0,250	0,250	0,00

Pada tabel 1, dapat dilihat bahwa parameter kisi hasil pemodelan adalah berkesesuaian baik dengan parameter sel hasil eksperimen, dengan perbedaan panjang sisi-sisi hanya 0,11%. Xia dkk. [1] melaporkan bahwa parameter sel yang perbedaannya kurang dari 1% menunjukkan hasil optimasi geometri (pemodelan) berhasil [3].

3.2. Struktur dan Kekosongan Oksigen ZrO₂ Terdoping

Terdapat dua cara untuk mencapai kestabilan struktur ini, yaitu melakukan doping dengan kation yang bervalensi lebih besar untuk memperluas kisi atau doping dengan kation yang bervalensi lebih rendah seperti yang dilakukan dalam penelitian ini. Mekanisme doping dengan valensi yang lebih rendah dapat menciptakan defek kekosongan oksigen seperti pada persamaan reaksi berikut.



Persamaan reaksi tersebut dapat dinyatakan bahwa dua ion M^{3+} mensubstitusi dua ion Zr^{4+} untuk menciptakan satu kekosongan oksigen. Pengurangan oksigen tersebut untuk mengimbangi muatan positif, sehingga ZrO₂ terdoping yang terbentuk bermuatan netral, tidak ada elektron bebas. Akibatnya, senyawa ZrO₂ terdoping yang terbentuk adalah senyawa elektrolit. Dopan yang digunakan dalam penelitian ini yakni kation trivalen yang berasal dari oksida trivalen logam tanah jarang ditambah satu logam transisi, Y^{3+} . Interaksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensial ionik.

Konsentrasi dopan (kation trivalen) yang mensubstitusi secara parsial Zr adalah 1% sampai 10% sebab penelitian sebelumnya menunjukkan adanya aktivitas yang lebih besar pada ZrO₂ terdoping pada konsentrasi dopan di bawah 10%. Substitusi tersebut diimbangi dengan berkurangnya oksigen. Kalkulasi pengurangan tersebut memperhatikan muatan, konsentrasi, dan multiplisitas ion-ion dalam ZrO₂ yang terdoping. Semakin besar konsentrasi dopan yang

mensubstitusi Zr^{4+} , maka semakin kecil nilai okupansi dari oksigen (oksigen terisi). Penurunan okupansi oksigen mengindikasikan penambahan kekosongan oksigen pada ZrO_2 terdoping. Oleh karena itu, semakin besar konsentrasi dopan, maka kekosongan oksigen (vakansi) semakin besar pula.

3.3. Potensial Buckingham ZrO_2 yang Didoping dengan Kation Trivalen

Potensial Buckingham terdiri atas interaksi tolak-menolak dan interaksi dispersi. Dalam ZrO_2 terdoping kation trivalen, interaksi dispersi antar O^{2-} lebih tinggi dibandingkan dengan interaksi dispersi antar ion O^{2-} dan ion logam. Kemampuan dispersi oksigen yang lebih besar menunjukkan kemudahan migrasi ion oksigen dalam ZrO_2 yang terdoping. Migrasi ion oksigen inilah yang mengakibatkan ZrO_2 yang terdoping sebagai elektrolit dengan konduktivitas tinggi dibandingkan ZrO_2 tanpa doping. Potensial Buckingham antara ion dalam senyawa ZrO_2 yang terdoping ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Potensial Buckingham ion-ion dari dopan (oksida trivalen) dalam senyawa ZrO_2

Short-range	A (eV)	ρ (Å)	C (eV·Å ⁶)
$Zr^{4+}-O^{2-}$	985,87	0,3760	0,00
$O^{2-}-O^{2-}$	22764,00	0,1490	27,88
$La^{3+}-O^{2-}$	2088,79	0,3460	23,25
$Eu^{3+}-O^{2-}$	1925,71	0,3403	20,59
$Sm^{3+}-O^{2-}$	1944,44	0,3414	21,49
$Gd^{3+}-O^{2-}$	1885,75	0,3399	20,34
$Y^{3+}-O^{2-}$	1766,40	0,3385	19,43
$Er^{3+}-O^{2-}$	1739,91	0,3389	17,55
$Yb^{3+}-O^{2-}$	1649,80	0,3386	16,57
$Lu^{3+}-O^{2-}$	1618,80	0,3385	19,27

Berdasarkan potensial Buckingham di atas, baik gaya dispersi dan gaya tolak dari La^{3+} terhadap oksigen adalah tertinggi dari semua kation trivalen. Namun, La^{3+} memiliki polaribilitas terendah yang ditunjukkan oleh perbandingan antara kuadrat muatan kulit (shell) dan spring (k) sebagaimana termuat pada tabel 3. Sementara Gd^{3+} , Lu^{3+} , dan Eu^{3+} memiliki polarisabilitas tinggi dan gaya tolak rendah dibandingkan dengan kation lainnya.

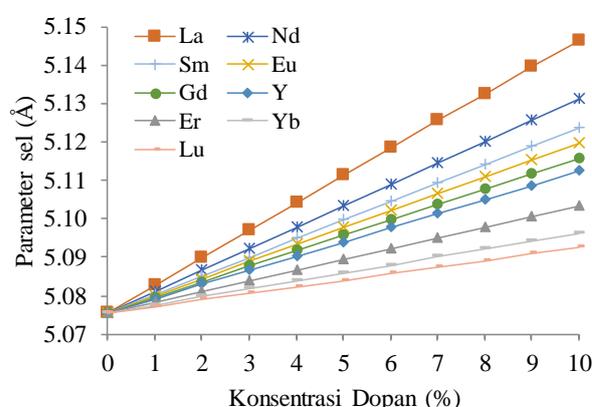
Tabel 3. Muatan dan *spring* ion-ion dalam senyawa ZrO_2 terdoping kation trivalen

Shell Model	k (eV Å ⁻²)	Shell(e)
O^{2-}	27,290	-2,077
Zr^{4+}	69,617	1,350
La^{3+}	173,90	-2,149
Nd^{3+}	-	1,322
Eu^{3+}	304,92	3,991
Gd^{3+}	299,96	3,973
Lu^{3+}	308,91	3,278

Dibandingkan dengan kation lain, Sm^{3+} , Gd^{3+} , dan Y^{3+} justru tidak memiliki polarisabilitas namun memiliki gaya dispersi tinggi sehingga ketiga logam ini diduga akan memiliki keteraturan geometri yang dapat memudahkan ion oksigen bermigrasi. Ketiga dopan yang dituliskan terakhir diduga dapat memainkan peranan penting dalam meningkatkan kinerja elektrolit ZrO_2 terdoping pada konsentrasi tertentu. Bahkan, doping seperti ini dapat menurunkan suhu sintesis sebagaimana yang dilakukan pada material LSO dan LSGM [17].

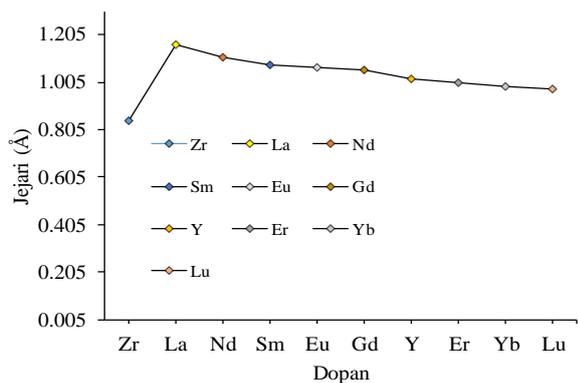
3.4. Parameter Sel

Adanya perubahan parameter sel satuan dari struktur ZrO_2 akibat masuknya dopan La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} diketahui dengan cara optimasi struktur. Hasil pemodelan untuk parameter sel dapat dilihat pada gambar 1.



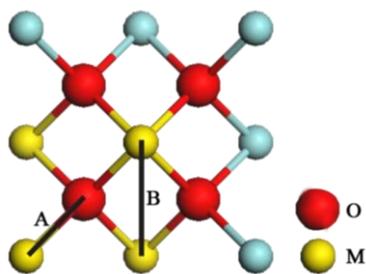
Gambar 1. Parameter sel ZrO_2 yang didoping dengan kation trivalen

Hasil pemodelan menunjukkan bahwa oksida ZrO_2 yang didoping dengan kation trivalen mengakibatkan oksida tersebut mengalami perubahan parameter sel, yaitu panjang sisi-sisinya (a , b , dan c). Dari hasil pemodelan juga dapat dilihat bahwa perubahan nilai parameter sel struktur ZrO_2 yang didoping dengan kation La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} dan Gd^{3+} lebih besar dibandingkan dengan yang didoping kation Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , dan Lu^{3+} . Kenaikan parameter sel hasil pemodelan dapat dihubungkan dengan jari-jari dopan. Dapat dilihat bahwa semakin besar jari-jari dopan (kation trivalen), maka parameter sel ZrO_2 yang terdoping semakin besar. Semakin besarnya jari-jari tiap dopan dapat dilihat pada gambar 2. Kenaikan konsentrasi dopan trivalen yang mensubstitusi secara parsial Zr dapat menaikkan parameter sel pula.



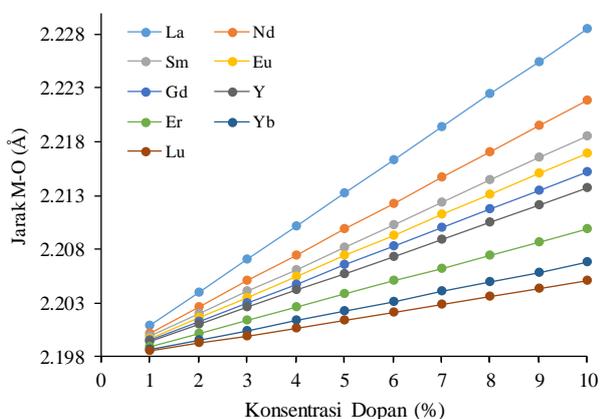
Gambar 2. Perbandingan Jejari Dopan

Untuk membuktikan adanya perubahan parameter sel dari kisi kristal, maka dilakukan perhitungan terhadap jarak antar ion-ion dalam kristal. Dua kation dopan yang mensubstitusi struktur ZrO_2 mengambil tempat terdekat dengan oksigen seperti yang ditunjukkan dalam gambar 3.

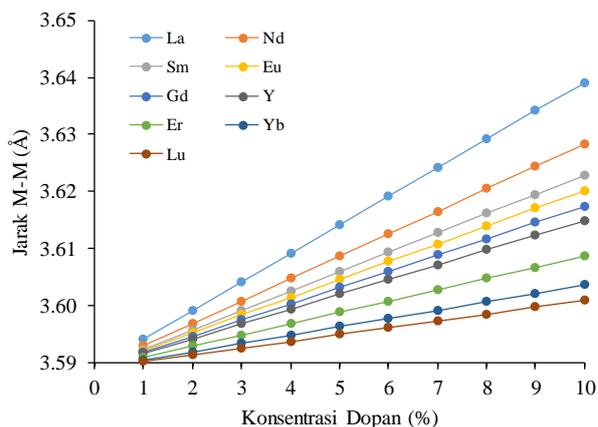


Gambar 3. Jarak antara M – O (A) dan M – M (B) dalam struktur ZrO_2 yang terdoping dengan oksida trivalen (Keterangan: Kekosongan oksigen tidak ditunjukkan dalam gambar)

Simbol A pada gambar merupakan jarak antara M dan O terdekat, sedangkan simbol B merupakan jarak antara M dan M terdekat. Hasil pemodelan ZrO_2 yang terdoping dengan dopan oksida trivalen menunjukkan bahwa jarak antara M dan O terdekat berada pada panjang berkisar 2,198 Å sampai 2,228 Å dan jarak antara M dan M terdekat berada pada panjang 3,59 Å sampai 3,639 Å, sebagaimana yang ditunjukkan pada gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Jarak antara M-O dalam struktur ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

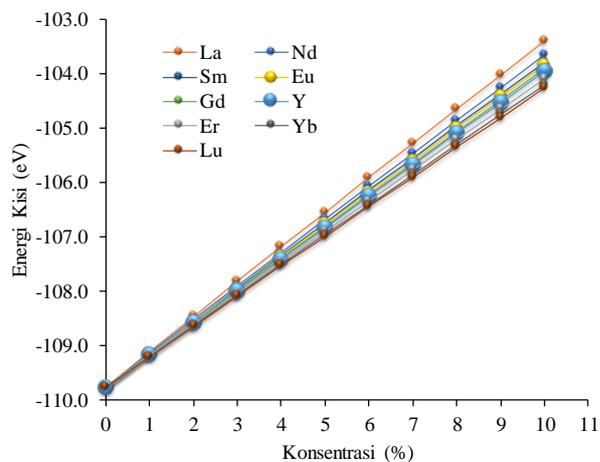


Gambar 5. Jarak antara M-M dalam struktur ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

Semakin bertambahnya konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi ZrO_2 , maka jarak antar dopan dan antara dopan tersebut dengan O semakin besar karena semakin besarnya gaya tolak antar dopan dan antar oksigen dalam struktur. Hal inilah yang mengakibatkan parameter sel kisi semakin membesar dan kestabilan struktur ZrO_2 yang terdoping semakin menurun.

3.5. Energi Kisi

Pembentukan kation dan anion yang memenuhi aturan oktet dari atom-atomnya bukan merupakan sumber kestabilan suatu senyawa ionik [18]. Kestabilan senyawa-senyawa ionik bersumber pada energi kisi kristal yang dilepaskan pada pembentukan kristal. Berdasarkan hal ini, maka penentuan kestabilan struktur ZrO_2 terdoping dilakukan dengan cara menghitung energi kisi kristal. Hasil optimasi senyawa induk ZrO_2 didapatkan bahwa energi kisi senyawa induk ZrO_2 adalah -109,767 eV. Energi kisi ZrO_2 semakin besar dengan adanya dopan yang mensubstitusi secara parsial Zr seperti yang ditunjukkan pada gambar 6.



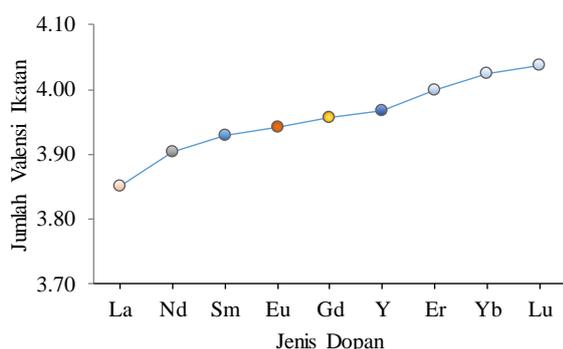
Gambar 6. Energi kisi ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

Hasil perhitungan energi kisi melalui pemodelan atomistik menunjukkan bahwa perubahan energi kisi

berbanding lurus dengan konsentrasi dopan. Semakin besar nilai konsentrasi dopan maka nilai energi kisi kristal semakin positif sebagaimana ditunjukkan pada gambar 6. Pembentukan senyawa ionik dengan energi kisi menghasilkan perubahan entalpi negatif (ekstoterm) dikarenakan senyawa ionik tersebut dalam keadaan lebih stabil (energi ikatnya kuat). Dengan menghubungkan analisis parameter sel dan energi kisi dapat dikatakan semakin besar jari-jari dopan yang mensubstitusi Zr^{4+} , maka energi kisi ZrO_2 yang terdoping semakin naik (positif). Dengan masuknya dopan trivalen yang memiliki jari-jari lebih besar dari Zr^{4+} mengakibatkan struktur ZrO_2 menjadi kurang stabil karena adanya defek kekosongan yang terbentuk dan jarak antar ion dalam kristal semakin melebar sehingga menyebabkan energi ikat antar ion di dalamnya menjadi semakin lemah dan energi kisinya semakin positif.

3.6. Analisis Struktur ZrO_2 Terdoping dengan Metode Valensi Ikatan

Metode valensi ikatan dapat digunakan untuk menyelidiki ketepatan struktur eksperimen, menentukan bilangan oksidasi, atau untuk mengidentifikasi ketidakstabilan struktur. Hasil perhitungan *Bond Valence Sum* dari ZrO_2 terdoping kation trivalen ditunjukkan pada gambar 7.



Gambar 7. BVS dari ZrO_2 terdoping kation trivalen

Atom pusat pada ZrO_2 terdoping adalah Zr. Valensi Zr adalah 4, sehingga BVS dari struktur yang tepat adalah mendekati nilai 4. Menurut Brown jika perbedaan nilai antara BVS dan valensi dari atom lebih dari 0,1 satuan valensi, maka struktur tersebut tidak akurat atau tepat [13]. Berdasarkan gambar 7 dapat dilihat ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} memiliki perbedaan nilai lebih dari 0,1 maka struktur tersebut tidak tepat. BVS dari ZrO_2 yang didoping dengan Y^{3+} , Yb^{3+} , dan Lu^{3+} memiliki nilai lebih besar dari 4. Hal ini disebabkan ikatan di dalam senyawa mendapat tekanan. Adanya tekanan tersebut menyebabkan beberapa ikatan mengalami peregangan (*strain*) dan pemampatan (*compress*), yang ditandai dengan BVS yang nilainya lebih besar (kation mengalami pemampatan) dan BVS yang nilainya lebih kecil (kation mengalami peregangan). Khusus, ZrO_2 yang didoping dengan Y, perbedaan nilai BVS dengan valensi Zr paling kecil dari semua, dan inilah yang menyebabkan struktur

ZrO_2 terdoping Y dapat diaplikasi sebagai elektrolit pada sel bahan bakar padatan, sebagaimana yang dilaporkan oleh La Kilo dan Mazza [19] dalam memodelkan konduktivitas ion dalam struktur $Li_2Sc_3(PO_4)_3$.

4. Kesimpulan

ZrO_2 berstruktur kubus yang didoping dengan kation trivalen untuk mensubstitusi secara parsial Zr^{4+} mengakibatkan struktur ZrO_2 terdoping mengalami kekosongan oksigen dan kestabilan ZrO_2 terdoping menurun. Penurunan tersebut semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi Zr^{4+} secara parsial dari ZrO_2 . Penurunan tersebut ditunjukkan dengan energi kisi yang semakin positif. Penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} lebih kecil dibandingkan penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} dan Gd^{3+} . Hasil pemodelan juga diperkuat dengan hasil perhitungan *Bond Valence Sum*. Hasil penelitian dapat dijadikan sebagai petunjuk untuk sintesis ZrO_2 yang didoping oksida trivalen dalam meningkatkan kinerja elektrolit dan menurunkan suhu sintesis.

Daftar Pustaka

- [1] Xin Xia, Richard Oldman, Richard Catlow, Computational Modeling Study of Bulk and Surface of Ytria-Stabilized Cubic Zirconia, *Chemistry of Materials*, 21, 15, (2009) 3576–3585 <https://doi.org/10.1021/cm900417g>
- [2] Akram La Kilo, Simulasi Komputasi Hantaran Ion di BIMEVOX, Departemen Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung
- [3] Marco Cologna, Andre L. G. Prette, Rishi Raj, Flash-Sintering of Cubic Ytria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 2, (2011) 316–319 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04267.x>
- [4] Jérôme Chevalier, Laurent Gremillard, Anil V. Virkar, David R. Clarke, The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 9, (2009) 1901–1920 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- [5] Arun Suresh, Merrilea J. Mayo, Wallace D. Porter, Claudia J. Rawn, Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Ytria-Doped Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 2, (2003) 360–362 <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb00025.x>
- [6] Andrew P.E. York, Tiancun Xiao, Malcom L.H. Green, Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Topics in Catalysis*, 22, 3, (2003) 345–358 <https://doi.org/10.1023/a:1023552709642>
- [7] R. A. Miller, J. L. Smialek, R. G. Garlick, Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-ytria, in: A.H. Heuer, L.W. Hobbs (Eds.) *Advances in Ceramics. Science and Technology of Zirconia*, Columbus, 1981, pp. 241–253.

- [8] F. Hund, Anomale Mischkristalle im System ZrO_2 - Y_2O_3 Kristallbau der Nernst-Stifte, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 55, 5, (1951) 363-366
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19510550505>
- [9] Matvei Zinkevich, Thermodynamics of rare earth sesquioxides, *Progress in Materials Science*, 52, 4, (2007) 597-647
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
- [10] Julian D. Gale, Andrew L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Molecular Simulation*, 29, 5, (2003) 291-341
<https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
- [11] Koichi Momma, Fujio Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44, 6, (2011) 1272-1276
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [12] Xi Wei, Wei Pan, Laifei Cheng, Bin Li, Atomistic calculation of association energy in doped ceria, *Solid State Ionics*, 180, 1, (2009) 13-17
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.019>
- [13] I. David Brown, The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding, in: M. O'Keeffe, A. Navrotsky (Eds.) *Industrial Chemistry Library*, Elsevier, 1981, pp. 1-30.
- [14] I. David Brown, Bond Valence Theory, in: I.D. Brown, K.R. Poeppelmeier (Eds.) *Bond Valences*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 11-58.
- [15] I. David Brown, D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Crystallographica Section B*, 41, 4, (1985) 244-247
<https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
- [16] A. L. Kilo, B. Prijamboedi, M. A. Martoprawiro, Ismunandar, Modeling ionic conduction in γ - $Bi_2VO_5.5$, 2011 2nd International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering, (2011) 330-333 <https://doi.org/10.1109/ICICI-BME.2011.6108652>
- [17] Yoga Trianzar Malik, Atiek Rostika Noviyanti, Dani Gustaman Syarif, Lowered Sintering Temperature on Synthesis of $La_{0.33}Si_6O_{26}$ (LSO)- $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.55}$ (LSGM) Electrolyte Composite and the Electrical Performance on $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (LCM) Cathode, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 21, 4, (2018) 205-210
<https://doi.org/10.14710/jksa.21.4.205-210>
- [18] Effendy, Ikatan Ionik dan Cacat-Cacat pada Kristal Ionik, Bayumedia Publishing, Malang, 2008.
- [19] Akram La Kilo, D. Mazza, Pemodelan Konduktivitas Ion dalam Struktur $Li_2Sc_3(PO_4)_3$, *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, 18, 3, (2011) 179-183
<https://doi.org/10.22146/jml.18439>

1. #22954 Summary

- [Summary](#)
- [Review](#)
- [Editing](#)

Submission

Authors	Akram La Kilo, Triwahyuni S. Umamah, Lukman A. R. Laliyo
Title	Study on the Stability of Trivalent Cations Doped Zirconia through Atomistic Modeling
Original file	22954-63335-1-SM.docx 30-04-2019
Supp. files	None
Submitter	Dr Akram La Kilo 
Date submitted	April 30, 2019 - 11:11 AM
Section	Research Articles
Editor	Yayuk Astuti 
Abstract Views	172

Status

Status	Published Vol 22, No 4 (2019): Volume 22 Issue 4 Year 2019
Initiated	29-07-2019
Last modified	29-07-2019

Submission Metadata

Authors

Name	Akram La Kilo 
ORCID iD	http://orcid.org/0000-0002-4885-1838
Scopus ID	54896877400
Sinta ID	6679435
Affiliation	Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, State University of Gorontalo
Country	Indonesia
Bio Statement	—
Principal contact for editorial correspondence.	
Name	Triwahyuni S. Umamah 
Sinta ID	6696493

Affiliation Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
State University of Gorontalo

Country Indonesia

Bio Statement —

Name Lukman A. R. Laliyo 

Scopus ID [57202604005](#)

Sinta ID [6643522](#)

Affiliation Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
State University of Gorontalo

Country Indonesia

Bio Statement —

Title and Abstract

Title Study on the Stability of Trivalent Cations Doped Zirconia through
Atomistic Modeling

The aim of this research was to study the stability of the structure of the ZrO_2 doped with trivalent oxide $Zr_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ and Lu^{3+}) through atomistic modelling and bond valence sum method. Short range potential used in this study was Buckingham's potential. Result of geometry optimization at constant pressure shown both cell parameters of ZrO_2 was in good agreement with experimental results because of the difference was only 0.11%. Increasing the concentration and the size of substituting dopant of ZrO_2 makes the lattice energy of the doped structure was more positive so that the stability of the doped ZrO_2 structure decreases. The decrease in the stability of ZrO_2 doped with Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} and Lu^{3+} was smaller than ZrO_2 doped with $La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ and Gd^{3+} . BVS results shown that the structure of ZrO_2 doped with La^{3+} was not appropriate because it has different value of BVS was more than 0.1

Abstract

Indexing

Keywords zirconia; cation trivalent, lattice energy; atomistic modeling; bond valence sum

Language id

Supporting Agencies

Agencies —

References

References Xin Xia, Richard Oldman, Richard Catlow, Computational Modeling Study of Bulk and Surface of Ytria-Stabilized Cubic Zirconia, Chemistry of Materials, 21, 15, (2009) 3576-3585 <https://doi.org/10.1021/cm900417g>
Akram La Kilo, Simulasi Komputasi Hantaran Ion di BIMEVOX, Departemen Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung

Marco Cologna, Andre L. G. Prette, Rishi Raj, Flash-Sintering of Cubic Yttria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 2, (2011) 316-319 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04267.x>

Jérôme Chevalier, Laurent Gremillard, Anil V. Virkar, David R. Clarke, The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 9, (2009) 1901-1920 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>

Arun Suresh, Merrilea J. Mayo, Wallace D. Porter, Claudia J. Rawn, Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Yttria-Doped Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 2, (2003) 360-362 <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb00025.x>

Andrew P.E. York, Tiancun Xiao, Malcom L.H. Green, Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Topics in Catalysis*, 22, 3, (2003) 345-358 <https://doi.org/10.1023/a:1023552709642>

R. A. Miller, J. L. Smialek, R. G. Garlick, Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria, in: A.H. Heuer, L.W. Hobbs (Eds.) *Advances in Ceramics. Science and Technology of Zirconia*, Columbus, 1981, pp. 241-253.

F. Hund, Anomale Mischkristalle im System ZrO₂-Y₂O₃ Kristallbau der Nernst-Stifte, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 55, 5, (1951) 363-366 <https://doi.org/10.1002/bbpc.19510550505>

Matvei Zinkevich, Thermodynamics of rare earth sesquioxides, *Progress in Materials Science*, 52, 4, (2007) 597-647 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>

Julian D. Gale, Andrew L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Molecular Simulation*, 29, 5, (2003) 291-341 <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>

Koichi Momma, Fujio Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44, 6, (2011) 1272-1276 <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

Xi Wei, Wei Pan, Laifei Cheng, Bin Li, Atomistic calculation of association energy in doped ceria, *Solid State Ionics*, 180, 1, (2009) 13-17 <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.019>

I. David Brown, The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding, in: M. O'Keefe, A. Navrotsky (Eds.) *Industrial Chemistry Library*, Elsevier, 1981, pp. 1-30.

I. David Brown, Bond Valence Theory, in: I.D. Brown, K.R. Poeppelmeier (Eds.) *Bond Valences*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 11-58.

I. David Brown, D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Crystallographica Section B*, 41, 4, (1985) 244-247 <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>

A. L. Kilo, B. Prijamboedi, M. A. Martoprawiro, Ismunandar, Modeling ionic conduction in γ -Bi₂VO_{5.5}, 2011 2nd International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering, (2011) 330-333 <https://doi.org/10.1109/ICICI-BME.2011.6108652>

Yoga Trianzar Malik, Atiek Rostika Noviyanti, Dani Gustaman Syarif, Lowered Sintering Temperature on Synthesis of La_{9.33}Si₆O₂₆ (LSO)

La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.55} (LSGM) Electrolyte Composite and the Electrical Performance on La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (LCM) Cathode, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 21, 4, (2018) 205-210
<https://doi.org/10.14710/jksa.21.4.205-210>

Effendy, *Ikatan Ionik dan Cacat-Cacat pada Kristal Ionik*, Bayumedia Publishing, Malang, 2008.

Akram La Kilo, D. Mazza, Pemodelan Konduktivitas Ion dalam Struktur Li₂Sc₃(PO₄)₃, *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, 18, 3, (2011) 179-183
<https://doi.org/10.22146/jml.18439>

2. Editor/Author Correspondence

Editor
09-06-2019 10:31 PM



Subject: [JKSA] Editor Decision - your submission needs to be revised

Dear Dr Akram La Kilo

We have reached a decision regarding your submission to Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi, "Studi Kestabilan Oksida Zirkonia (ZrO_2) yang Didoping Kation Trivalen melalui Simulasi Atomistik".

Our decision is that you need to revise this manuscript according to the feedback from the review. Please submit this paper no more than 14 days from now.

Regards

Dr. Yayuk Astuti
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang
yayuk.astuti@live.undip.ac.id

Reviewer A:

- Pendahuluan terlalu panjang
 - Sesuaikan format artikel dengan format yang diminta oleh JKSA
 - Cek sub section 2.2 pada akhir paragraf dan section 3 awal paragraf
 - Banyak penulisan kata yang kurang tepat, bahasa Inggris harus ditulis miring. Tolong dicek secara keseluruhan
 - Apa perbedaan antara sub bab 2.2 dan 2.3?
 - Penulisan jumlah angka di belakang koma perlu konsisten dan sama di seluruh kolom
 - Penulisan 1 tabel harus dalam satu sheet, tidak boleh terpisah
 - Jelaskan alasan pemilihan dopant yang digunakan
 - Kestabilan struktur ZrO_2 akibat adanya dopant terkait erat dengan ukuran (jari-jari) dopant. Perlu diberikan informasi di awal mengenai jari-jari dari dopant-dopant tersebut.
 - Semua parameter-parameter seperti A , ρ , C (misal pada tabel 3) seharusnya dijelaskan/diberikan keterangan
 - Gambar 2, akibat tingginya konsentrasi dopan, menyebabkan kenaikan parameter sel. Parameter sel yang manakah? Panjang sisinya atau yang mana? (sumbu x harus jelas)
 - Tabel 3 perlu lebih dijelaskan terutama kaitan antara perbedaan dopan yang digunakan dengan potensial buckingham
 - Dari data-data tersebut, dopan manakah yang paling baik? Apakah baik tidaknya dopan yang digunakan pada ZrO_2 itu tergantung dari aplikasi yang diinginkan? misal untuk elektrolit pada sel bahan bakar padatan lebih baik menggunakan dopan Y
-

Reviewer B:
<https://gulp.curtin.edu.au/gulp/overview.cfm>

Mohon konfirmasi terkait software GULP yang dipakai apakah sama dengan link berikut: <https://gulp.curtin.edu.au/gulp/overview.cfm>. Apabila tidak sama mohon bisa disampaikan link yang sesuai, mengingat artikel ini tidak relevan dengan GULP 4.0 sebagaimana ditunjukkan pada link di atas.

Di luar penggunaan aplikasi GULP, artikel ini masih memerlukan perbaikan sebelum layak untuk dipublikasikan terutama terkait seberapa penting penggunaan pemodelan untuk membantu eksperimen.

Komentar secara detail terdapat pada naskah

Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi
<http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa>

Author
24-06-2019 10:51 PM



Subject: Studi Kestabilan Oksida Zirkonia (ZrO₂) yang Didoping Kation Trivalen melalui Simulasi Atomistik
Kepada Yth.
Dr. Yayuk Astuti

Dengan ini saya kirimkan kembali manuskrip hasil perbaikan berdasarkan koreksi kedua reviewer. Perbaikan mayor dilakukan pada metode penelitian, dimana penulis memasukkan metode simulasi atomistik yang sebelumnya tidak ada ulasannya. Penulisan daftar pustaka sudah disesuaikan dengan cara sitasi JKSA. Pada prinsipnya perbaikan telah dilakukan dengan memperhatikan masukan reviewer, sehingga manuskrip ini diharapkan dapat diterima.

Terima kasih banyak, telah memberikan kesempatan kepada kami untuk dapat memuat manuskrip kami di JKSA.

Terima kasih dan salam

Akram

Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi
<http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa>

Editor
08-07-2019 07:17 PM



Subject: [JKSA] Editor Decision - your submission needs to be revised
Dear Dr Akram La Kilo

We have reached a decision regarding your submission to Jurnal Kimia Sains

dan Aplikasi, "Studi Kestabilan Oksida Zirkonia (ZrO_2) yang Didoping Kation Trivalen melalui Simulasi Atomistik".

Our decision is that you need to revise this manuscript according to the feedback from the review (Please see below).

When submitting back to us, please include:

- (i) the answers to the reviewer questions (in docx format) (an example of the answers to the reviewer questions is attached) and
 - (ii) the revised manuscript (in docx format) (Make sure that the revised manuscripts are cleared from the reviewer comments)
- Compress both files into one zip file and then upload.

Please submit this paper no more than 14 days from now.

Regards

Dr. Yayuk Astuti
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang
yayuk.astuti@live.undip.ac.id

Editor comment:

If possible, please cite articles published by JKSA

Reviewer B

Author telah melakukan beberapa perbaikan pada naskah. Namun demikian reviewer, masih melihat beberapa hal yang bisa ditingkatkan dari naskah ini:

1. Kata simulasi tidak tepat digunakan untuk sekedar melakukan optimasi geometri, kata yang lebih tepat adalah pemodelan.
2. Pada Tabel 1, saya rasa tidak perlu menuliskan data sampai 6 angka dibelakang koma
3. Tabel 2, bukan merupakan hasil pemodelan karena hanya menuliskan muatan formal dan hasil setelah dikalikan dengan jumlah ion serta konsentrasinya. Jadi tidak terlalu menarik disajikan dalam hasil.
4. Tabel 3 sebaiknya dipisah jadi 2 tabel, mengingat 2 tabel hanya 1 judul
5. Perubahan karakter ZrO_2 hanya ditekankan pada perubahan konsentrasi Dopan. Mungkin akan lebih menarik bila dilihat dari pengaruh karakteristik dari dopan terhadap karakter ZrO_2 , misal dari jari-jari, muatan efektif dan lain-lain(digunakan sebagai aksis)

Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi
<http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa>

Author
23-07-2019 01:41 PM



Subject: Studi Kestabilan Oksida Zirkonia (ZrO_2) yang Didoping Kation Trivalen melalui Simulasi Atomistik

Kepada Dr. Yayuk Astuti

Berikut komentar kami berdasarkan revisi kedua artikle kami:
Editor comment:

If possible, please cite articles published by JKSA

I have cited one article published by JKSA, namely:

Y. T. Malik, A. R. Noviyanti, & D. G. Syarif, Lowered Sintering Temperature on Synthesis of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (LSO)– $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.55}$ (LSGM) Electrolyte Composite and the Electrical Performance on $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCM) Cathode. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 21, 4, (2018) 205-210.
<https://doi.org/10.14710/jksa.21.4.205-210>

Reviewer B

Author telah melakukan beberapa perbaikan pada naskah. Namun demikian reviewer, masih melihat beberapa hal yang bisa ditingkatkan dari naskah ini:

1. Kata simulasi tidak tepat digunakan untuk sekedar melakukan optimasi geometri, kata yang lebih tepat adalah pemodelan.

Telah diganti semua (41) kata “simulasi” dengan kata “pemodelan”. Hal ini dilakukan dengan melihat kembali konsep perbdeaan model dan simulasi berdasarkan software GULP

2. Pada Tabel 1, saya rasa tidak perlu menuliskan data sampai 6 angka dibelakang koma

Telah diperkecil jumlah desimal sesuai dengan pematemat: volume, dimensi sel (a, b, c), dan fraksional x, y, dan z adalah 3 desimal; alfa, beta, gama tanpa desimal (0). Kemudian persen perbedaan anatra hasil pemodelan dan ekesperimen adalah 2 desimal.

3. Tabel 2, bukan merupakan hasil pemodelan karena hanya menuliskan muatan formal dan hasil setelah dikalikan dengan jumlah ion serta konsentrasinya. Jadi tidak terlalu menarik disajikan dalam hasil.

Tabel 2 telah ditiadakan sehingga penjelasan pada bagian ini, 3.2 turut disesuaikan

4. Tabel 3 sebaiknya dipisah jadi 2 tabel, mengingat 2 tabel hanya 1 judul

Tabel dimaksud telah dipisah menjadi dua tabel, yaitu menjadi Tabel 2 dan Tabel 3. Nomor tabel berbeda dengan komntar poin 4 karena tabel 2 pada komentar 3 telah ditiadakan.

5. Perubahan kararakter ZrO_2 hanya ditekankan pada perubahan konsentrasi Dopan. Mungkin akan lebih menarik bila dilihat dari perngaruh karakteristik dari dopan terhadap karakter ZrO_2 , misal dari jari-jari, muatan efektif dan lailn-lain(digunakan sebagai aksis)

Penjelasan ini sudah ada; penjelasan pengaruh jejari ion telah dimasukkan. Jejari juga berhubungan dengan polarisabilitas (sebgaimana hasil simulasi pada muatan sel). Di samping itu, jejari ini telah diperjelas dengan model bond valence sum di atas. Sementara, muatan inti efektif tidak dimasukkan karena

telah tersirat dalam penjelasan jejeri dan BVS. Jika akan dimasukkan muatan inti efektif, maka itu hanya melihat kontraksi kulit secara umum yang dimiliki oleh logam tanah jarang, sehingga perbedaan jejeri mereka kecil.

Terima kasih atas perhatian dan kepedulian terhadap artikel kami. Selanjutnya kami menunggu kabar baik dari Ibu Yayuk dan tim editor JKSA.

Salam

Akram

Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi
<http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa>

Editor
24-07-2019 01:58 PM



Subject: [JKSA] Editor Decision - your submission is accepted

Dear Dr Akram La Kilo

We have reached a decision regarding your submission to Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi, "Studi Kestabilan Oksida Zirkonia (ZrO_2) yang Didoping Kation Trivalen melalui Pemodelan Atomistik".

Our decision is to accept your submission. Congratulations

In accordance to the Journal policy, you are required to immediately pay the publication fee of Rp 700,000 (USD 50) by transfer to the following bank account:

Bank name: PT. BANK NEGARA INDONESIA (PERSERO) TBK

SWIFT Code: BNINIDJAUDS

Account number: 423759081

Account holder: Adi Darmawan

Bank Address: BNI Undip Branch, Semarang, Indonesia

Please send the proof of remittance by email to the editorial office of Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi (email: jksa@live.undip.ac.id).

JKSA waives the article processing charge for non-Indonesian author

After payment, in few days you will receipt email for the further process, i.e. copy-editing, layout and proofreading.

Also, please send us an existing Copyright transfer agreement that can be downloaded in the Copyright notice section. Please fill in handwriting and sign and then scan and email us (email: jksa@live.undip.ac.id).

Thank you for your valuable contribution to the journal.

Regards

Dr. Yayuk Astuti
Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, SH., Tembalang, Semarang

yayuk.astuti@live.undip.ac.id

Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi
<http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ksa>

Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi (eISSN: 2597-9914)

Copyright ©2019 [Diponegoro University](#). Powered by [Open Journal Systems](#) and [Mason Publishing OJS theme](#).

Studi Kestabilan Oksida Zirkonia (ZrO_2) yang Didoping Kation Trivalen melalui Simulasi Atomistik

Akram La Kilo*¹, Triwahyuni S. Umamah², Lukman A.R. Laliyo²

¹ Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo, Indonesia

² Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo, Indonesia

*Corresponding Author : akram@ung.ac.id.

Abstract. The aim of this research is to study the stability of the structure of the ZrO_2 doped with trivalent oxide $Zr_{1-x}M_xO_{2-\square}$ ($M = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ and Lu^{3+}) through simulation atomistic where the dopant concentration is limited up to 10%. The variables used to study the stability used in this research are Lattice energy and Bond Valence Sum (BVS). this research is theoretical exploration using computational chemistry by atomistic simulation using GULP (General Utility Latice Program) and VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis). Research objects are nine trivalent oxides with short range potential input data. short range potential used in this study is Buckingham's potential. Result of geometry optimization at constant pressure shows both cell parameters ZrO_2 through simulation and experimental results are good agreement because the difference is only 0.11%. Increasing the concentration and the size of substituting dopant of ZrO_2 makes the lattice energy of the doped structure more positive so that the stability of the doped ZrO_2 structure decreases. The decrease in the stability of ZrO_2 doped with Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} and Lu^{3+} is smaller than the decrease in the stability of ZrO_2 doped with $La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ and Gd^{3+} . BVS results show that the structure of ZrO_2 doped with La^{3+} is not appropriate because it has different value of valence and BVS more than 0.1.

Keywords: $Zr_{1-x}M_xO_{2-\square}$; Lattice Energy; Atomistic Simulation; Bond Valence Sum

Abstrak. Tujuan dari penelitian ini yaitu untuk mempelajari Kestabilan struktur ZrO_2 yang didoping oksida trivalen menjadi senyawa $Zr_{1-x}M_xO_{2-\square}$ ($M = La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ dan Lu^{3+}) melalui simulasi atomistik dimana konsentrasi dopan dibatasi sampai 10%. Variabel yang digunakan untuk mempelajari kestabilan adalah melalui energi kisi dan *Bond Valence Sum* (BVS). Penelitian ini bersifat teoritis eksploratif dengan metode simulasi atomistik menggunakan perangkat lunak GULP (*General Utility Latice Program*) dan VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*). Obyek pada penelitian adalah sembilan senyawa oksida trivalen dengan data input potensial jarak pendek. Potensial jarak

pendek yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensial Buckingham. Hasil optimasi geometri pada tekanan tetap menunjukkan bahwa parameter sel ZrO_2 induk hasil simulasi dengan hasil eksperimen berkesesuaian dengan baik karena menunjukkan perbedaan hanya sebesar 0,11%. Semakin bertambahnya konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi ZrO_2 , maka energi kisi dari struktur ZrO_2 terdoping semakin positif sehingga kestabilan dari struktur ZrO_2 terdoping semakin menurun. Penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} lebih kecil dibandingkan penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} dan Gd^{3+} . Hasil BVS menunjukkan bahwa struktur ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} tidak tepat karena memiliki perbedaan nilai valensi dan BVS lebih dari 0,1.

Kata kunci: $Zr_{1-x}M_xO_{2-\square}$, Energi Kisi, Simulasi Atomistik, *Bond Valence Sum*

1. Pendahuluan

Selama dekade terakhir, pemahaman mengenai struktur kimia dari keramik oksida yang digunakan sebagai material struktural dan fungsional di berbagai penerapan sebagai katalis, dielektrik, dan elektronik, telah menghasilkan keuntungan secara ekstensif melalui pengembangan teknik pemodelan komputasi. Dalam konteks ini, zirkonium dioksida (ZrO_2) merupakan bahan teknologi penting yang telah dimanfaatkan sebagai konduktor ion oksigen dan elektrolit dalam beberapa aplikasi industri termasuk sel bahan bakar oksida padatan (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) dan katalisis [1].

Zirkonium (Zr) adalah logam yang memiliki nomor atom 40. Logam ini pertama kali ditemukan pada tahun 1789 oleh kimiawan Martin Klaproth [2]. Logam zirkonium memiliki kerapatan 6,49 g/cm³, titik leleh 1852 °C dan titik didih 3580 °C. Logam ini memiliki struktur kristal heksagonal dan berwarna keabu-abuan. Zr tidak terdapat di alam dalam keadaan murni, melainkan dapat ditemukan bersenyawa dengan oksida silikat dan dinamakan dengan nama mineral zircon ($ZrO_2 \times SiO_2$) atau sebagai oksida bebas (ZrO_2) dengan nama mineral Baddeleyite [3].

ZrO_2 adalah oksida polimorfik dalam tiga bentuk: monoklinik, tetragonal, dan kubus. Fasa monoklinik stabil pada suhu kamar sampai 1170 °C, tetragonal pada suhu 1170 °C - 2370 °C, dan kubus di atas 2370 °C [4-5]. Namun, perubahan volume ada kaitannya dengan transformasi ini dimana: selama transformasi monoklinik menjadi tetragonal terjadi penurunan volume 5% yang terjadi ketika zirkonium oksida dipanaskan; sebaliknya, peningkatan volume sebesar 3% - 4% dapat teramati selama proses pendinginan.

Fase kubus ZrO_2 hanya stabil pada suhu tinggi; ekspansi volume yang disebabkan oleh transformasi c-t (kubus-tetragonal) atau t-m (tetragonal-monoklinik) menginduksi tekanan yang sangat besar, dan menyebabkan ZrO_2 murni retak pada saat pendinginan. Kestabilan zirkonia dapat dicapai dengan penambahan kation yang lebih besar untuk memperluas kisi atau dengan doping menggunakan kation bervalensi lebih rendah yakni kation trivalen atau divalen untuk membuat kekosongan anion oksigen (oxygen vacancy), seperti Y^{3+} , atau kombinasi dari dua efek tersebut [6]. Namun, Heuer melaporkan bahwa muatan +2 yang tidak sepadan dari dopan divalen telah terbukti dapat menyebabkan ketidakstabilan struktur dan terjadinya fasa pemisahan pada suhu tinggi (misalnya pada $CaZr_4O_9$) sehingga, dopan dari golongan ini hanya digunakan pada pembuatan Zirkonia Terstabilkan Parsial (PSZ) [7]. Penelitian ini melaporkan kestabilan struktur zirkonia yang didoping dengan dopan/kation trivalen.

Menurut eksperimen yang dilakukan oleh Xia dkk., doping yang dilakukan menggunakan itrium dapat menstabilkan fasa kubus ZrO_2 dan kenaikan energi kisinya berbanding lurus dengan konsentrasinya [1]. Dalam penelitian Zhu dkk. menemukan adanya aktivitas yang lebih besar dari zirkonia terstabilkan itria dibandingkan dengan ZrO_2 murni. Hasilnya juga mengindikasikan bahwa kekosongan oksigen dalam zirkonia terstabilkan itria sangat penting dalam deposisi karbon yang mana membatasi jangka waktu katalitis. Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Butz juga menunjukkan adanya konduktivitas ion untuk YDZ (zirkonia terdoping itria) pada $1000\text{ }^\circ\text{C}$ berlaku pada konsentrasi dopan Y_2O_3 8-9 mol% [9]. Gibson dkk. menemukan hal yang sama pula, namun dalam konsentrasi yang berbeda yaitu pada 7 mol% Y_2O_3 [10]. Itria yang mendoping zirkonia disampaikan juga dalam artikel ini, yang didukung dengan data hasil simulasi atomistik dan perhitungan Bond Valence Sum (BVS).

Penelitian untuk menganalisis struktur ZrO_2 yang terdoping perlu untuk dilakukan. Artikel ini melaporkan hasil penelitian dari kestabilan ZrO_2 yang didoping dengan dopan trivalen melalui simulasi atomistik. Dopan tersebut mensubstitusi secara parsial Zr^{4+} dari ZrO_2 . Dari substitusi tersebut, didapatkan oksida padatan zirkonia, yaitu $Zr_{1-x}M_xO_{2-\square}$ (x = konsentrasi dopan, M = dopan, dan \square = kekosongan oksigen). Dopan kation yang digunakan dalam penelitian ini adalah La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} , dengan konsentrasi dopan (x) dibatasi sampai 10%.

Variabel yang digunakan dalam mempelajari kestabilan adalah melalui energi kisi dan Bond Valence Sum (BVS). Dalam simulasi atomistik, energi kisi dari ZrO_2 yang didoping dengan dopan kation trivalen dihitung dengan menggunakan GULP (General Utility Lattice Program) [11]. Pada dasarnya, penentuan energi kisi sangat penting dilakukan pada suatu senyawa ionik karena nilainya menjadi kendali termodinamika pembentukan senyawa tersebut.

Perubahan energi kisi ZrO_2 akibat doping dianalisis faktor-faktor yang mempengaruhi berubahnya energi kisi tersebut, baik dilihat dari perubahan parameter sel dan jarak antar ion. Dengan adanya hal tersebut, maka kestabilan struktur zirkonia yang didoping dengan kation trivalen dapat dipelajari. Hasil perhitungan energi kisi tersebut didukung oleh analisis ketepatan ketepatan struktur ZrO_2 terdoping dengan menggunakan metode *Bond Valence Sum* (BVS).

2. Methodology

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri atas Perangkat Keras (*Hardware*) dan Perangkat Lunak (*Software*). Perangkat keras yang digunakan berupa sebuah *Personal Computer* (PC) dengan prosesor Intel^(R) Core^(TM) i5 CPU M540 dengan kecepatan 2,53 GHz, RAM 4,00 GB. Perangkat lunak yang digunakan adalah Operating System (OS) Microsoft^(R) Windows 7 Ultimate Service Pack 1 64-bit, *software* GULP (*General Utility Lattice Program*), *Microsoft Excel* 2013, dan VESTA (*Visualization For Electronic and Structural Analysis*). Obyek penelitian ini adalah senyawa-senyawa La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , dan Lu_2O_3 dengan data input parameter potensial jarak pendek yang diperoleh dari penelitian sebelumnya Wei dkk. [12] dan Xia, dkk. [1]. Penelitian ini bersifat teoritis eksploratif. Semua bahan yang digunakan dalam penelitian ini berupa senyawa-senyawa yang hasil perhitungan potensial jarak pendeknya diambil dari penelitian sebelumnya. Penelitian ini menggunakan metode kimia komputasi untuk mengeksplorasi semua senyawa. Metode simulasi atomistik dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak GULP (*General Utility Lattice Program*) versi 2007 untuk menghitung energi kisi, simulasi menggunakan metode BVS dan penggambaran struktur menggunakan VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) dan pembuatan grafik menggunakan *Microsoft Excel* 2013.

2.1. Pembuatan Data Input Code GULP

Simulasi dengan menggunakan *code* GULP dalam penelitian dilakukan untuk menghitung energi kisi dan parameter sel struktur ZrO_2 murni ataupun yang terdoping. Simulasi yang dilakukan memerlukan data input sebagai data yang akan diolah. Untuk itu diperlukan untuk membuat data input simulasi terlebih dahulu. Pada tahap pembuatan data input akan lebih baik jika bagian-bagian strukturnya (parameter sel satuan) diketahui terlebih dahulu, seperti *space group* (grup ruang), *cell parameter* (parameter sel) yang diperoleh dari data difraksi sinar-X dan neutronnya. Tahap awal dari penelitian ini dimulai dengan tahap pengumpulan data. Data yang digunakan pada penelitian ini adalah data yang diperoleh dari penelitian Wei dkk. [12] dan Xia dkk [1]. Setelah data didapatkan, data tersebut disimpan dalam *software* GULP pada folder sesuai nama dopan yang konsentrasinya sudah ditentukan sebesar 1% sampai 10%.

Setelah pengumpulan data selesai, dilanjutkan dengan pengolahan data yang dilakukan dengan menggunakan *software* GULP

Pada baris pertama data input merupakan kata kunci. Kata kunci ini terdiri dari kata-kata kontrol yang pada umumnya menentukan tugas-tugas yang akan dilakukan oleh program. Seperti *opti*, *comp*, *prop*, dan *comp*, kombinasi kata kunci ini secara otomatis memberitahu program (GULP) untuk melakukan tugas-tugasnya yaitu untuk melakukan optimasi (*opti*), pada tekanan konstan (*comp*), kemudian untuk menghitung sifat kisi (*prop*). Baris kedua adalah judul atau nama (*title*) dari senyawa yang akan disimulasi dengan menambahkan *end* pada akhir nama senyawa tersebut, judul atau nama ini bisa digunakan atau ditiadakan sesuai keperluan. Baris ketiga merupakan parameter sel (*cell*) yang terdiri dari nilai *a*, *b*, *c* dan sudut α , β , γ . Baris keempat adalah fraksional (*frac*) yaitu menunjukkan letak sumbu *x*, *y*, *z* dari atom. Baris kelima adalah kelompok ruang (*space*) biasanya dalam bentuk angka atau kode, dalam penelitian ini *space* yang digunakan adalah bentuk angka. Baris keenam adalah potensial *buckingham* yang menunjukkan interaksi antara kulit dengan kulit, sedangkan untuk baris yang terakhir merupakan interaksi antara inti dengan kulit yang disebut *spring* (tetapan pegas).

2.2. Metode **Bond Valence Sum (BVS)**

BVS adalah adalah model empiris untuk menjelaskan valensi atau kekuatan ikatan dari padatan ion. Metode ini dilakukan dengan menjumlahkan semua valensi ikatan di sekeliling atom, dengan menggunakan persamaan:

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{r_0 - r_{ij}}{b}\right)$$

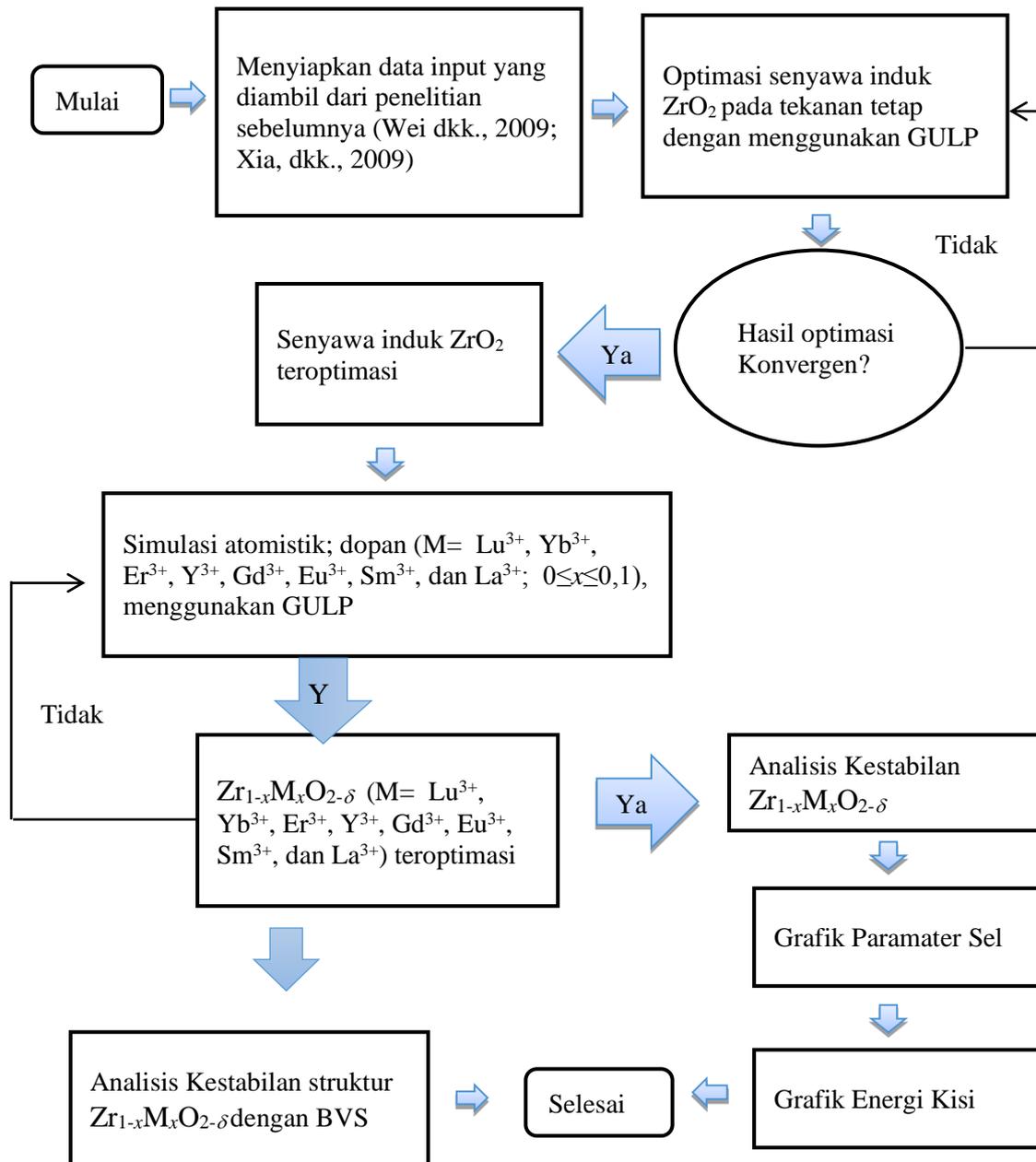
Dimana s_{ij} merupakan valensi dari sebuah ikatan, r_{ij} merupakan panjang ikatan yang terukur, dan r_0 merupakan unit panjang ikatan yang dikembangkan untuk unit valensi ikatan (sebuah ikatan tunggal antara atom *i* dan *j*); *b* merupakan nilai konstan. Perhitungan valensi yang efektif harus dalam perbedaan 0,1 untuk valensi atom yang diduga [13]. Contohnya, untuk Zr, yang bilangan oksidasinya +4, maka valensi ikatan yang terhitung harus di antara 3,9 dan 4,1.

Teknik penentuan BVS menggunakan VESTA, struktur ZrO₂ terdoping dibuat dalam polihedral. Nilai parameter valensi ikatan, R_0 , yang digunakan yaitu 1,928 [14]. Dalam VESTA, Konstanta, *b*, yang digunakan telah ditentukan yakni 0,37, sebagaimana yang digunakan oleh La Kilo dkk. dalam memodelkan konduktivitas ion pada γ -Bi₂VO_{5.5} [15]. Setelah memasukkan nilai R_0 dengan cara meng-klik area grafik ketika menekan tombol <Ctrl>, maka nilai BVS terhitung dan ditampilkan pada area teks. *nother section of your paper. The*

paragraphs are indented (Body text Indented style). Use a one-column format and do not add any page numbers.

2.3. Metode *Bond Valence Sum (BVS)*

Metode atomistik yang dilakukan pada penelitian ini diterangkan melalui alur prosedur yang tertera pada gambar 1.



Gambar 1. Prosedur simulasi atomistik ZrO_2 yang didoping dengan Lu^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} dan La^{3+} yang mensubstitusi secara parsial Zr^{4+} .

3. Hasil dan Pembahasan

Another section of your paper. The paragraphs are indented (Body text Indented style). Use a one-column format and do not add any page numbers.

3.1. Struktur Senyawa Induk ZrO₂

Tahap awal simulasi yang dilakukan pada penelitian ini yaitu melakukan optimasi dan pencocokkan antara model yang dihasilkan melalui simulasi dengan data hasil studi difraksi sinar-X ZrO₂ yang dilaporkan oleh Dwivedi dan Cormack [16]. Data input yang dibuat lebih baik jika bagian-bagian strukturnya (parameter sel satuan) diketahui terlebih dahulu, seperti *space group* (grup ruang), *cell parameter* (parameter sel) yang diperoleh dari data difraksi sinar-X. Data input senyawa ZrO₂ yang telah dibuat selanjutnya disimulasi secara atomistik pada tekanan tetap dengan menggunakan GULP. Simulasi struktur ini menyangkut parameter sel yaitu panjang sisi-sisinya, sudut, dan posisi dari atom-atom dalam struktur. Interaksi antar atom-atom yang diperhitungkan adalah interaksi ionik, gaya dispersi dan interaksi Buckingham. Interaksi Buckingham dipilih karena interaksi yang terjadi di dalam struktur adalah interaksi ionik. Hasil simulasi yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Parameter struktur hasil simulasi dan eksperimen ZrO₂

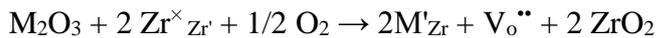
Parameter	Eksperimen	Hasil Simulasi	Perbedaan	Satuan	Persen
Volume	130,323843	130,746425	0,422582	Angstroms ³	0,32
A	5,070000	5,075474	0,005474	Angstroms	0,11
B	5,070000	5,075474	0,005474	Angstroms	0,11
C	5,070000	5,075474	0,005474	Angstroms	0,11
alpha	90,000000	90,000000	0,000000	Degrees	0,00
Beta	90,000000	90,000000	0,000000	Degrees	0,00
Gamma	90,000000	90,000000	0,000000	Degrees	0,00
Zr x	0,000000	0,000000	0,000000	Fractional	0,00
Zr y	0,000000	0,000000	0,000000	Fractional	0,00
Zr z	0,000000	0,000000	0,000000	Fractional	0,00
O x	0,250000	0,250000	0,250000	Fractional	0,00
O y	0,250000	0,250000	0,250000	Fractional	0,00
O z	0,250000	0,250000	0,250000	Fractional	0,00
Energi Kisi (eV)	-109,76666497				

Pada tabel 1, dapat dilihat bahwa parameter kisi hasil simulasi adalah berkesesuaian baik dengan parameter sel hasil eksperimen, dengan perbedaan panjang sisi-sisi hanya 0,11%. Xia

dkk. melaporkan bahwa parameter sel yang perbedaannya kurang dari 1% menunjukkan hasil optimasi geometri (simulasi) berhasil [1].

3.2. Struktur dan Kekosongan Oksigen ZrO₂ Terdoping

Terdapat dua cara untuk mencapai kestabilan struktur ini, yaitu melakukan doping dengan kation yang bervalensi lebih besar untuk memperluas kisi atau dengan melakukan doping dengan kation yang bervalensi lebih rendah seperti yang dilakukan dalam penelitian ini. Mekanisme doping dengan valensi yang lebih rendah dapat menciptakan defek kekosongan oksigen seperti pada persamaan reaksi berikut.



Persamaan reaksi tersebut dapat dinyatakan bahwa dua ion M³⁺ mensubstitusi dua ion Zr⁴⁺ untuk menciptakan satu kekosongan oksigen. Pengurangan oksigen tersebut untuk mengimbangi muatan positif, sehingga ZrO₂ terdoping yang terbentuk bermuatan netral, tidak ada elektron bebas. Akibatnya, senyawa ZrO₂ terdoping yang terbentuk adalah senyawa elektrolit. Dopan yang digunakan dalam penelitian ini yakni kation trivalen yang berasal dari oksida trivalen logam tanah jarang. Pemilihan kation jenis ini dikarenakan kation ini memiliki jari-jari ion yang hampir sama dengan Zr⁴⁺ (0,840 Å). Interaksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensial ionik sehingga dalam pemilihan dopan harus diperhatikan pula karakter ini. Dopan yang dipilih lebih memiliki karakter ionik dibandingkan karakter kovalen.

Konsentrasi dopan (kation trivalen) yang mensubstitusi secara parsial Zr adalah 1% sampai 10% sebab penelitian sebelumnya menunjukkan adanya aktivitas yang lebih besar pada ZrO₂ terdoping pada konsentrasi dopan di bawah 10%. Adapun substitusi tersebut diimbangi dengan berkurangnya oksigen. Perhitungan pengurangan tersebut memperhatikan muatan, konsentrasi, dan multiplisitas ion-ion dalam ZrO₂ yang terdoping. Perhitungan ini untuk mendapatkan okupansi yang cocok pada setiap konsentrasi dopan yang mensubstitusi ZrO₂, dan hasilnya ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Okupansi ion-ion dalam ZrO₂ terdoping pada berbagai konsentrasi dopan

Konsentrasi Dopan M (%)		Muatan	Okupansi	Multiplisitas	Muatan total
1	Zr	4	0,99	4	15,84
	M	3	0,01	4	0,12
	O	-2	0,9975	8	15,96
2	Zr	4	0,98	4	15,68
	M	3	0,02	4	0,24

	O	-2	0,995	8	15,92
3	Zr	4	0,97	4	15,52
	M	3	0,03	4	0,36
	O	-2	0,9925	8	15,88
4	Zr	4	0,96	4	15,36
	M	3	0,04	4	0,48
	O	-2	0,99	8	15,84
5	Zr	4	0,95	4	15,2
	M	3	0,05	4	0,6
	O	-2	0,9875	8	15,8
6	Zr	4	0,94	4	15,04
	M	3	0,06	4	0,72
	O	-2	0,985	8	15,76
7	Zr	4	0,93	4	14,88
	M	3	0,07	4	0,84
	O	-2	0,9825	8	15,72
8	Zr	4	0,92	4	14,72
	M	3	0,08	4	0,96
	O	-2	0,98	8	15,68
9	Zr	4	0,91	4	14,56
	M	3	0,09	4	1,08
	O	-2	0,9775	8	15,64
10	Zr	4	0,90	4	14,4
	M	3	0,1	4	1,2
	O	-2	0,975	8	15,6

Nilai okupansi (penempatan) yang akan digunakan sebagai data input dalam simulasi dapat dilihat pada kolom okupansi. Contohnya, pada substitusi dengan konsentrasi dopan 1% nilai okupansi Zr^{4+} adalah 0,99; M^{3+} adalah 0,01; O^{2-} adalah 0,9975. Dari tabel 2 juga dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi dopan yang mensubstitusi Zr^{4+} semakin kecil nilai okupansi dari oksigen (oksigen yang terisi). Berkurangnya okupansi oksigen mengindikasikan adanya kekosongan oksigen. Jika konsentrasi dopan diperbesar maka kekosongan oksigen semakin besar pula.

3.3. Potensial Buckingham ZrO₂ yang Didoping dengan Kation Trivalen

Potensial Buckingham terdiri atas interaksi tolak-menolak dan interaksi dispersi. Dalam ZrO₂ terdoping kation trivalen, interaksi dispersi antar O²⁻ lebih tinggi dibandingkan dengan interaksi dispersi antar ion-ion logam. Kemampuan dispersi oksigen yang lebih besar menunjukkan kemudahan migrasi ion oksigen dalam ZrO₂ yang terdoping. Migrasi ion oksigen inilah yang mengakibatkan ZrO₂ yang terdoping sebagai elektrolit dengan konduktivitas tinggi dibandingkan ZrO₂ tanpa doping. Potensial Buckingham antara ion dalam senyawa ZrO₂ yang terdoping ditunjukkan pada tabel 3

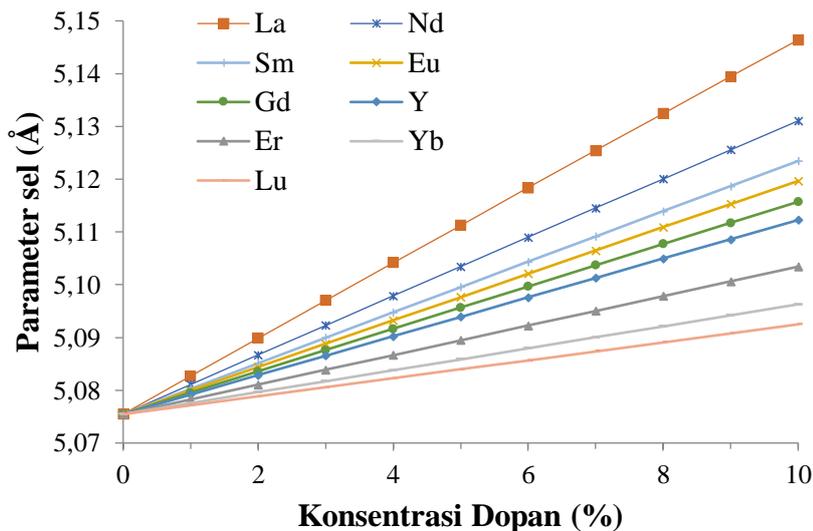
Tabel 3. Potensial Buckingham ion-ion dari dopan (oksida trivalen) dalam senyawa ZrO₂

<i>a. Short-Range</i>	A (eV)	ρ (Å)	C (eV·Å ⁶)
Zr ⁴⁺ -O ²⁻	985,87	0,3760	0,0
O ²⁻ -O ²⁻	22764,00	0,1490	27,88
La ³⁺ -O ²⁻	2088,79	0,3460	23,25
Eu ³⁺ -O ²⁻	1925,71	0,3403	20,59
Sm ³⁺ -O ²⁻	1944,44	0,3414	21,49
Gd ³⁺ -O ²⁻	1885,75	0,3399	20,34
Y ³⁺ -O ²⁻	1766,40	0,3385	19,43
Er ³⁺ -O ²⁻	1739,91	0,3389	17,55
Yb ³⁺ -O ²⁻	1649,80	0,3386	16,57
Lu ³⁺ -O ²⁻	1618,80	0,3385	19,27

<i>b. Shell Model</i>	k (eV Å ⁻²)	Shell(e)
O ²⁻	27,290	-2,077
Zr ⁴⁺	69,617	1,35

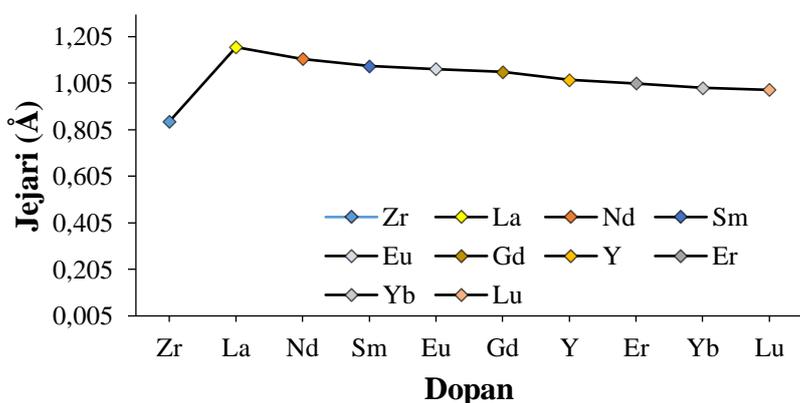
3.4. Parameter Sel

Adanya perubahan parameter sel satuan dari struktur ZrO₂ akibat masuknya dopan La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ dan Lu³⁺ diketahui dengan cara optimasi struktur. Hasil simulasi untuk parameter sel dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Parameter sel ZrO₂ yang didoping dengan kation trivalen

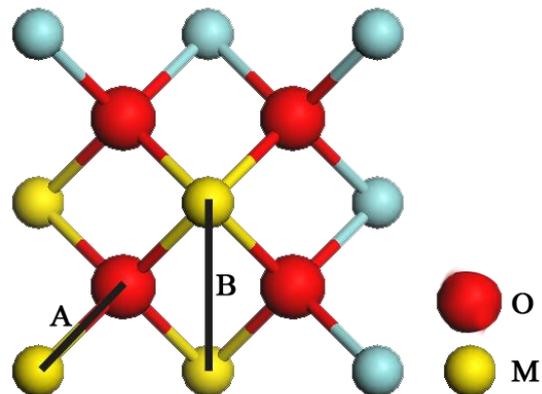
Hasil simulasi menunjukkan bahwa oksida ZrO₂ yang didoping dengan kation trivalen mengakibatkan oksida tersebut mengalami perubahan parameter sel, seperti panjang sisi-sisinya (*a*, *b*, dan *c*). Dari hasil simulasi juga dapat dilihat bahwa perubahan nilai parameter sel struktur ZrO₂ yang didoping dengan kation La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ dan Gd³⁺ lebih besar dibandingkan dengan yang didoping kation Y³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, dan Lu³⁺. Kenaikan parameter sel hasil simulasi dapat dihubungkan dengan jari-jari dopan. Dapat dilihat bahwa semakin besar jari-jari dopan (kation trivalen), maka parameter sel ZrO₂ yang terdoping semakin besar. Semakin besarnya jari-jari tiap dopan dapat dilihat pada gambar 3. Kenaikan konsentrasi dopan trivalen yang mensubstitusi secara parsial Zr dapat menaikkan parameter sel pula.



Gambar 3. Perbandingan Jejari Dopan

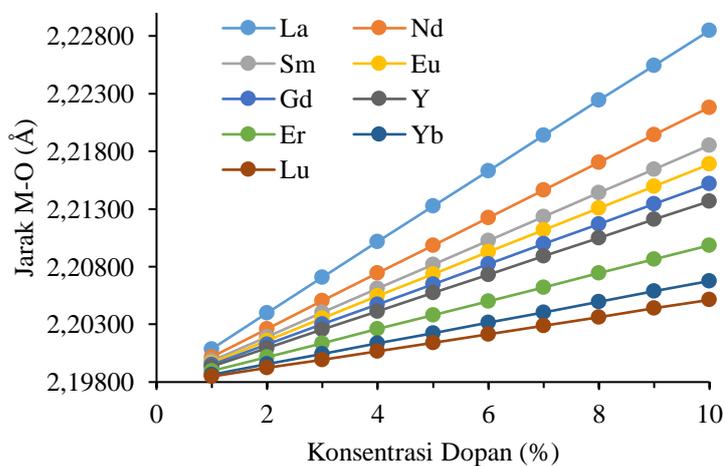
Untuk membuktikan adanya perubahan parameter sel dari kisi kristal, maka dilakukan perhitungan terhadap jarak antar ion-ion dalam kristal. Dua kation dopan yang mensubstitusi

struktur ZrO_2 mengambil tempat terdekat dengan oksigen seperti yang ditunjukkan dalam gambar 4.

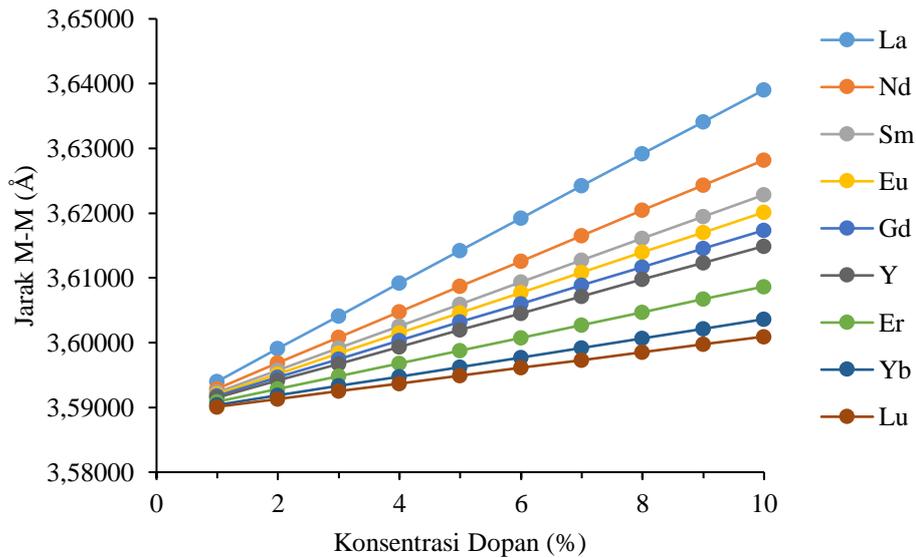


Gambar 4. Jarak antara M – O (A) dan M – M (B) dalam struktur ZrO_2 yang terdoping dengan oksida trivalen (Keterangan: Kekosongan oksigen tidak ditunjukkan dalam gambar)

Simbol A pada gambar merupakan jarak antara M dan O terdekat, sedangkan simbol B merupakan jarak antara M dan M terdekat. Hasil simulasi ZrO_2 yang terdoping dengan dopan oksida trivalen menunjukkan bahwa jarak antara M dan O terdekat berada pada panjang berkisar 2,198 Å sampai 2,228 Å dan jarak antara M dan M terdekat berada pada panjang 3,59 Å sampai 3,639 Å, sebagaimana yang ditunjukkan pada gambar 5 dan 6.



Gambar 5. Jarak antara M-O dalam struktur ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

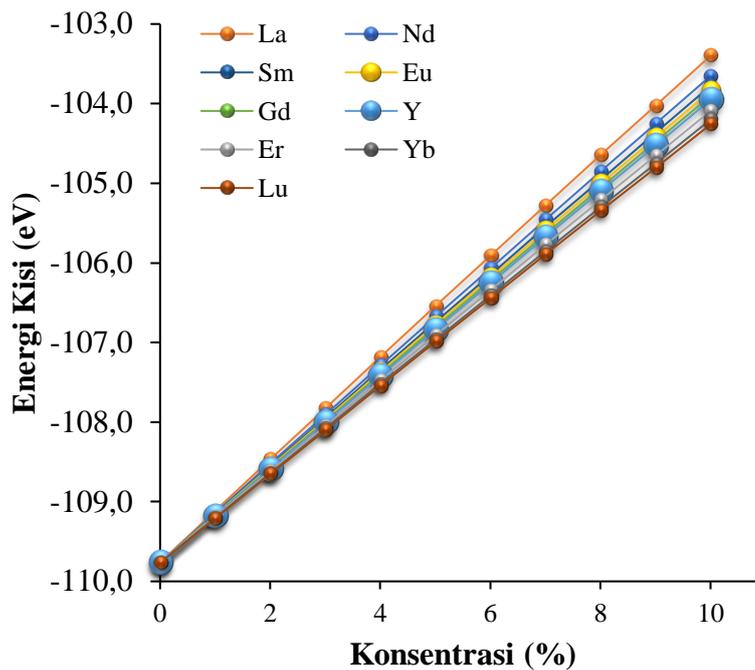


Gambar 6. Jarak antara M-M dalam struktur ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

Semakin bertambahnya konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi ZrO_2 , maka jarak antar dopan dan antara dopan tersebut dengan O semakin besar karena semakin besarnya gaya tolak antar dopan dan antar oksigen dalam struktur. Hal inilah yang mengakibatkan parameter sel kisi semakin membesar dan kestabilan struktur ZrO_2 yang terdoping semakin menurun.

3.5. Energi Kisi

Pembentukan kation dan anion yang memenuhi aturan oktet dari atom-atomnya bukan merupakan sumber kestabilan suatu senyawa ionik [17]. Kestabilan senyawa-senyawa ionik bersumber pada energi kisi kristal yang dilepaskan pada pembentukan kristal. Berdasarkan hal ini, maka peneliti menentukan kestabilan struktur ZrO_2 terdoping dengan menghitung energi kisi kristal. Hasil optimasi senyawa induk ZrO_2 didapatkan bahwa energi kisi senyawa induk ZrO_2 adalah -109.767 eV. Energi kisi ZrO_2 semakin besar dengan adanya dopan yang mensubstitusi secara parsial Zr seperti yang ditunjukkan pada gambar 7.

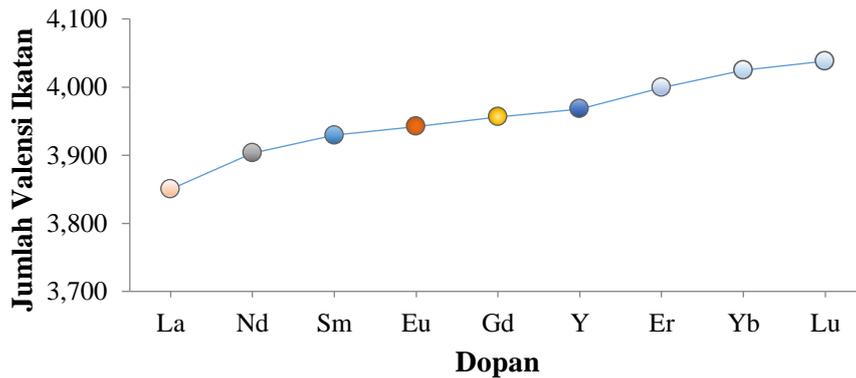


Gambar 7. Energi kisi ZrO₂ yang terdoping kation trivalen

Hasil perhitungan energi kisi melalui simulasi atomistik menunjukkan bahwa perubahan energi kisi berbanding lurus dengan konsentrasi dopan. Semakin besar nilai konsentrasi dopan maka nilai energi kisi kristal semakin positif sebagaimana ditunjukkan pada gambar 7. Pembentukan senyawa ionik dengan energi kisi menghasilkan perubahan entalpi negatif (ekstoterm) dikarenakan senyawa ionik tersebut dalam keadaan lebih stabil (energi ikatnya kuat). Dengan menghubungkan analisis parameter sel dan energi kisi dapat dikatakan semakin besar jari-jari dopan yang mensubstitusi Zr⁴⁺, maka energi kisi ZrO₂ yang terdoping semakin naik (positif). Dengan masuknya dopan trivalen yang memiliki jari-jari lebih besar dari Zr⁴⁺ mengakibatkan struktur ZrO₂ menjadi kurang stabil karena adanya defek kekosongan yang terbentuk dan jarak antar ion dalam kristal semakin melebar sehingga menyebabkan energi ikat antar ion didalamnya menjadi semakin lemah dan energi kisinya semakin positif.

3.6. Analisis Struktur ZrO₂ Terdoping dengan Metode Valensi Ikatan

Metode valensi ikatan dapat digunakan untuk menyelidiki ketepatan struktur eksperimen, menentukan bilangan oksidasi, atau untuk mengidentifikasi ketidakstabilan ikatan. Hasil perhitungan *Bond Valence Sum* dari ZrO₂ terdoping kation trivalen ditunjukkan pada gambar 8.



Gambar 8. BVS dari ZrO_2 terdoping kation trivalen

Atom pusat pada ZrO_2 terdoping adalah Zr. Valensi Zr adalah 4, sehingga BVS dari struktur yang tepat adalah mendekati nilai 4. Menurut (Brown, 2014) jika perbedaan nilai antara BVS dan valensi dari atom lebih dari 0,1 satuan valensi, maka struktur tersebut tidak akurat atau tepat. Dari gambar 8 dapat dilihat ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} memiliki perbedaan nilai lebih dari 0,1 maka struktur tersebut tidak tepat. BVS dari ZrO_2 yang didoping dengan Y^{3+} , Yb^{3+} , dan Lu^{3+} memiliki nilai lebih besar dari 4. Hal ini disebabkan ikatan di dalam senyawa mendapat tekanan. Adanya tekanan tersebut menyebabkan beberapa ikatan mengalami peregangan (*strain*) dan pemampatan (*compress*), yang ditandai dengan BVS yang nilainya lebih besar (kation mengalami pemampatan) dan BVS yang nilainya lebih kecil (kation mengalami peregangan). Khusus, ZrO_2 yang didoping dengan Y, perbedaan nilai BVS dengan valensi Zr paling kecil dari semua, inilah yang menyebabkan struktur tersebut dapat dipalikasi sebagai elektrolit pada sel bahan bakar padatan, sebagaimana yang dilaporkan oleh La Kilo dan Mazza dalam memodelkan konduktivitas ion dalam struktur $Li_2Sc_3(PO_4)_3$ [18].

4. Kesimpulan

ZrO_2 berstruktur kubus yang didoping dengan kation trivalen untuk mensubstitusi secara parsial Zr^{4+} mengakibatkan struktur ZrO_2 terdoping mengalami kekosongan oksigen dan kestabilan ZrO_2 terdoping menurun. Penurunan tersebut semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi Zr^{4+} secara parsial dari ZrO_2 . Penurunan tersebut ditunjukkan dengan energi kisi yang semakin positif. Penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} lebih kecil dibandingkan penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} dan Gd^{3+} . Hasil simulasi juga diperkuat dengan hasil perhitungan *Bond Valence Sum*. Hasil penelitian dapat dijadikan sebagai petunjuk untuk meneliti lebih lanjut ZrO_2 yang didoping oksida trivalen.

Daftar Pustaka

- [1] Xia, X., Oldman, R., & Catlow, R. (2009). Computational Modeling Study of Bulk and Surface of Yttria-Stabilized Cubic Zirconia. *Chemistry of Materials*, 21(15), 3576–3585.
- [2] Denry, I., & Kelly, R. (2008). State of the Art of Zirconia for Dental Applications. *Dental Materials*, 24(3), 299-307.
- [3] Piconi, C., & Maccauro, G. (1999). Zirconia as a Ceramic Biomaterial. *Biomaterials*, 20(1), 1-25.
- [4] Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V., & Clarke, D. R. (2009). The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 1901-1920.
- [5] Suresh, A., Mayo, M. J., & Porter, W. D. (2003). Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Yttria-Doped Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(2), 360-362.
- [6] York, A. P., Xiao, T., & Green, M. L. (2003, April). Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. 22(3-4), pp. 345-358.
- [7] Heuer, A. H. (1981). *Science and Technology of Zirconia (Advances in Ceramics)*. American Ceramic Society.
- [8] Zhu, J. J., Ommen, J. V., Bouwmeester, H. J., & Lefferts, L. (2015). Activation of O₂ and CH₄ on Yttrium-Stabilized Zirconia for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Journal of catalysis*, 233(2), 434-441.
- [9] Butz, B. (2010). Yttria-Doped Zirconia as Solid Electrolyte for Fuel-Cell Applications. Sudwestdeutscher Verlag Fur Hochschulschriften AG .
- [10] Gibson, R. I., Dransfield, G. P., & Irvine, J. T. (1998). Influence of Yttria Concentration upon Electrical Properties and Susceptibility to Ageing of Yttria-stabilised Zirconias. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(6), 661-667.
- [11] Gale, J. D., & Rohl, A. L. (2003). The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*, 29(5), 291-341.
- [12] Wei, X., Pan, W., Cheng, L., & Li, B. (2009). Atomistic calculation of association energy in doped ceria. *Solid State Ionic*, 108(1), 13-17.
- [13] Brown, I. D. (2014). Bond Valence Theory. In *Bond Valences* (Vol. 158, pp. 11-58). Berlin: Springer.
- [14] Brown, I. D., & Altermatt, D. (1985). Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. B41, pp. 244-247.
- [15] La Kilo, A., Prijamboedi, B., Martoprawiro, M. A., & Ismunandar. (2011). Modeling Ionic Conduction in γ -Bi₂VO_{5.5}. *International Conference on Instrumentation, Communication, Information Technology and Biomedical Engineering* (pp. 330-333). Bandung: IEEE.
- [16] Dwivedi, A., & Cormack, A. N. (1990). A computer Simulation Study of the Defect Structure of Calcia-Stabilized Zirconia. *Philosophical Magazine A*, 61(1), 1-22.
- [17] Efendy. (2008). *Ikatan Ionik dan Cacat-Cacat pada Kristal Ionik*. Malang, Indoensia/Jawa Timur: Bayumedia Publishing.
- [18] La Kilo, A., & Mazza, D. (2011). Pemodelan Konduktivitas Ion dalam Struktur Li₂Sc₃(PO₄)₃. *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, 18(3), 179-183.

Studi Kestabilan Zirkonia Terdoping Kation Trivalen melalui Pemodelan Atomistik

Akram La Kilo*¹, Triwahyuni S. Umamah², Lukman A.R. Laliyo²

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo [96128](#), Indonesia

²Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo [96128](#), Indonesia

*Corresponding Author: akram@ung.ac.id.

Abstract. The aim of this research was to study the stability of the structure of the ZrO₂ doped with trivalent oxide Zr_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ and Lu³⁺) through atomistic modeling and bond valence sum method. Short range potential used in this study was Buckingham's potential. Result of geometry optimization at constant pressure shown both cell parameters of ZrO₂ was in good agreement with experimental results because of the difference was only 0.11%. Increasing the concentration and the size of substituting dopant of ZrO₂ makes the lattice energy of the doped structure was more positive so that the stability of the doped ZrO₂ structure decreases. The decrease in the stability of ZrO₂ doped with Y³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ and Lu³⁺ was smaller than ZrO₂ doped with La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ and Gd³⁺. BVS results shown that the structure of ZrO₂ doped with La³⁺ was not appropriate because it has different value of BVS was more than 0.1.

Keywords: zirconia; cation trivalent, Lattice Energy; Atomistic Modeling; Bond Valence Sum

Abstrak. Tujuan penelitian adalah mempelajari kestabilan struktur ZrO₂ yang didoping dengan kation trivalen menjadi senyawa Zr_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ dan Lu³⁺) melalui pemodelan atomistik dan kalkulasi *Bond Valence Sum*. Potensial jarak pendek yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensial Buckingham. Hasil optimasi geometri pada tekanan tetap menunjukkan bahwa parameter sel ZrO₂ induk berkesesuaian baik dengan hasil eksperimen karena perbedaan nilai kecil, 0,11%. Semakin bertambah konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi ZrO₂, maka energi kisi ZrO₂ terdoping semakin positif sehingga kestabilan struktur ZrO₂ terdoping semakin menurun. Penurunan kestabilan ZrO₂ yang didoping Y³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ dan Lu³⁺ lebih kecil dibandingkan penurunan kestabilan ZrO₂ yang didoping dengan La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ dan Gd³⁺. Hasil BVS menunjukkan bahwa

Deleted: □

Formatted: Font: Italic

Deleted: -(

Deleted: hasil pemodelan dengan hasil eksperimen

Deleted: dengan

Deleted: menunjukkan

Deleted: hanya sebesar

Deleted: nya

Deleted: dari struktur

Deleted: dari

struktur ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} tidak stabil karena memiliki perbedaan nilai valensi dan BVS lebih dari 0,1.

Kata kunci: Zirkonia; Kation Trivalen; Energi Kisi; Pemodelan Atomistik, *Bond Valence Sum*

1. Pendahuluan

Selama dekade terakhir, pemahaman mengenai struktur kimia dari keramik oksida sebagai katalis, dielektrik, dan elektronik telah menghasilkan keuntungan secara ekstensif melalui pengembangan teknik pemodelan komputasi [1]. Struktur stabil yang mungkin terjadi dari oksida keramik akibat didoping secara parsial dengan dopan dapat dipelajari terlebih dahulu melalui pemodelan atomistik sebelum material disintesis di laboratorium [2]. Salah satu material keramik oksida adalah zirkonium dioksida atau zirkonia (ZrO_2) yang merupakan bahan teknologi penting sebagai elektrolit (konduktor ion oksigen) dalam beberapa aplikasi industri, seperti elektrolit dari sel bahan bakar oksida padatan (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) dan katalis [3].

ZrO_2 adalah oksida polimorf dengan tiga fasa, yaitu monoklin, tetragonal, dan kubus [4]. Fasa yang disebutkan terakhir tidak stabil pada suhu rendah dan mengalami keretakan pada saat pendinginan [5]. Fasa kubus zirkonia tersebut perlu distabilkan dengan cara penambahan secara parsial kation yang lebih besar atau didoping menggunakan kation bervalensi lebih rendah yakni kation trivalen atau divalen untuk membuat kekosongan anion oksigen (*oxygen vacancy*), seperti Y^{3+} atau kombinasi dari dua efek tersebut [6]. Heuer melaporkan bahwa dopan divalen menyebabkan ketidakstabilan struktur dan terjadinya pemisahan fasa pada suhu tinggi, seperti pada CaZr_4O_9 [7]. Xia dkk. melaporkan bahwa doping yang dilakukan menggunakan kation trivalen seperti itrium dapat menstabilkan fasa kubus ZrO_2 [1]. Kation trivalen menstabilkan fasa kubus berstruktur fluorit dengan cara menciptakan kekosongan oksigen.

Kestabilan kation trivalen (M^{3+}) dalam ZrO_2 bergantung pada faktor-faktor dari kecocokan jari-jari antara Zr^{4+} (0,840 Å) dan kation M^{3+} serta konsentrasi kation tersebut [8]. Akibatnya, struktur stabil yang terbentuk pun ditentukan oleh faktor-faktor tersebut. Struktur oksida logam tanah jarang adalah bervariasi sesuai dengan radius kation. Struktur heksagonal stabil untuk kation yang lebih besar, yaitu La^{3+} dan Nd^{3+} . Kation tanah jarang terbesar La^{3+} ($r = 1,160$ Å) memiliki kecenderungan kuat menjadi piroklor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [9]. Kemudian, kation Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , dan kation yang lebih kecil memiliki kedua bentuk, yaitu monoklin dan kubus [10]. Dalam penelitian ini, kation trivalen dari logam tanah jarang ($\text{La}^{3+} = 1,160$, $\text{Nd}^{3+} = 1,109$, $\text{Sm}^{3+} = 1,079$, $\text{Eu}^{3+} = 1,066$, $\text{Gd}^{3+} = 1,053$, $\text{Er}^{3+} = 1,004$, $\text{Yb}^{3+} = 0,985$, $\text{Lu}^{3+} = 0,977$ Å)

dan Y^{3+} (1,019 Å) yang mensubsitusi secara parsial Zr^{4+} dari fasa kubus ZrO_2 dianalisis berdasarkan kenaikan konsentrasi kation M^{3+} .

Substitusi secara parsial Zr^{4+} dari fasa kubus ZrO_2 oleh dopan trivalen (M^{3+}) menghasilkan senyawa $Zr_{1-x}M_xO_{2-\frac{x}{2}}$ (x = konsentrasi dopan, 0-10%; M = dopan tivalen; dan $\frac{x}{2}$ = kekosongan oksigen). Struktur kubus ZrO_2 yang tersubstitusi diperoleh dengan cara pemodelan atomistik dan kalkulasi *Bond Valence Sum* (BVS) yang masing-masing menggunakan perangkat lunak GULP (*General Utility Lattice Program*) [11] dan VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) [12]. Kestabilan struktur ZrO_2 akibat doping dianalisis berdasarkan perubahan energi kisi yang diperoleh dari pemodelan atomistik serta didukung oleh analisis ketepatan struktur ZrO_2 terdoping dengan menggunakan metode BVS.

2. Metodologi

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri atas perangkat keras (*hardware*) dan perangkat lunak (*software*). Perangkat keras yang digunakan berupa sebuah *Personal Computer* (PC) dengan prosesor *Intel^(R) Core^(TM) i5 CPU M540* dengan kecepatan 2,53 GHz, RAM 4,00 GB. Perangkat lunak yang digunakan adalah *Operating System* (OS) *Microsoft^(R) Windows 7 Ultimate Service Pack 1 64-bit*, *software* GULP [11], *Microsoft Excel* 2013, dan VESTA [12]. Obyek penelitian ini adalah senyawa-senyawa La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , dan Lu_2O_3 dengan data input parameter potensial jarak pendek yang diperoleh dari penelitian sebelumnya Wei dkk. [13] dan Xia, dkk. [1]. Penelitian ini bersifat teoritis eksploratif. Semua bahan yang digunakan dalam penelitian ini berupa senyawa-senyawa yang hasil perhitungan potensial jarak pendeknya diambil dari penelitian sebelumnya. Penelitian ini menggunakan metode kimia komputasi untuk mengeksplorasi semua senyawa. Metode pemodelan atomistik menggunakan GULP dan kalkulasi BVS dan menggambarkan struktur VESTA.

2.1. Pembuatan Data Input Code GULP

Pemodelan dengan menggunakan *code* GULP dalam penelitian dilakukan untuk menghitung energi kisi dan parameter sel struktur ZrO_2 murni dan ZrO_2 terdoping. Pemodelan yang dilakukan memerlukan data input parameter sel dan fraksional sel yang dilaporkan oleh Xia dkk [1]. Selain data asli ZrO_2 , data ZrO_2 terdoping kation trivalen dibuat juga berdasarkan kenaikan konsentrasi dopan dari 0 sampai 10%. Data tersebut disimpan dalam *software* GULP pada suatu *folder* sesuai nama dopan yang konsentrasinya sudah ditentukan sebesar 1% sampai 10%. Setelah pengumpulan data selesai, dilanjutkan dengan pengolahan data yang dilakukan dengan menggunakan *software* GULP dan BVS.

Deleted: □

Formatted: Not Superscript/ Subscript

Deleted: □

2.2. Metode Pemodelan Atomistik

Metode pemodelan atomistik didasarkan pada model Born dari suatu kristal ionik. Interaksi pada padatan kristal dideskripsikan dengan interaksi potensial interatomik yang terdiri dari interaksi *long-range* (interaksi Coulomb) dan interaksi *short range*. Interaksi *short-range* dihasilkan dari gaya tolakan dan gaya tarik van der Waals. Oleh karena itu, energi kisi (U) direpresentasikan sebagai:

$$U = \frac{1}{2} \left(\sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j} S_{ij} \right)$$

dimana q adalah muatan ion, r adalah jarak antar atom, dan S_{ij} adalah interaksi *short-range*. Interaksi *short-range* dalam penelitian ini menggunakan potensial Buckingham yang dirumuskan:

$$S_{ij} = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - C/r_{ij}^6$$

dimana A , ρ , dan C adalah parameter empiris yang berhubungan dengan kekerasan ion (A), ukuran ion (ρ), dan interaksi van der Waals (C). Proses minimalisasi kisi pada penelitian ini dilakukan pada tekanan konstan. Dalam kondisi ini, dimensi sel satuannya dapat berubah sehingga *strain* pada sel dan ion-ion di dalamnya terminimalisasi.

2.3. Metode Bond Valence Sum (BVS)

BVS adalah model empiris untuk menjelaskan valensi atau kekuatan ikatan dari padatan ion [14]. Metode ini dilakukan dengan menjumlahkan semua valensi ikatan disekeliling atom, dengan menggunakan persamaan:

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{r_0 - r_{ij}}{b}\right)$$

Dimana s_{ij} merupakan valensi dari sebuah ikatan, r_{ij} merupakan panjang ikatan yang terukur, dan r_0 merupakan unit panjang ikatan yang dikembangkan untuk unit valensi ikatan (sebuah ikatan tunggal antara atom i dan j); b merupakan nilai konstan. Perhitungan valensi yang efektif harus dalam perbedaan 0,1 untuk valensi atom yang diduga [15]. Contohnya, untuk Zr, yang bilangan oksidasinya +4, maka valensi ikatan yang terhitung harus di antara 3,9 dan 4,1.

Teknik penentuan BVS menggunakan VESTA, struktur ZrO₂ terdoping dibuat dalam polihedral. Nilai parameter valensi ikatan, r_0 , yang digunakan yaitu 1,928 [16]. Dalam VESTA,

Formatted: Font: Italic

Formatted: Font: Italic

Deleted:

Deleted: R_0

Formatted: Font: Not Italic

konstanta, b , yang digunakan telah ditentukan yakni 0,37, sebagaimana yang digunakan oleh La Kilo dkk. dalam memodelkan konduktivitas ion pada γ -Bi₂VO_{5,5} [17].

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Struktur Senyawa Induk ZrO₂

Tahap awal pemodelan yang dilakukan pada penelitian ini, yaitu melakukan optimasi dan pencocokan antara model yang dihasilkan melalui pemodelan dengan data hasil studi ZrO₂ yang dilaporkan Xia dkk. [1]. Data input yang dibuat lebih baik jika bagian-bagian strukturnya (parameter sel satuan) diketahui terlebih dahulu, seperti *space group* (grup ruang), *cell parameter* (parameter sel) yang diperoleh dari data difraksi sinar-X. Data input senyawa ZrO₂ yang telah dibuat selanjutnya dimodelkan secara atomistik pada tekanan tetap dengan menggunakan GULP. Pemodelan struktur ini menyangkut parameter sel yaitu panjang sisi-sisinya, sudut, dan posisi dari atom-atom dalam struktur. Interaksi antar atom-atom yang diperhitungkan adalah interaksi ionik, gaya dispersi dan interaksi Buckingham. Interaksi Buckingham dipilih karena interaksi yang terjadi di dalam struktur adalah interaksi ionik. Hasil pemodelan yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Parameter struktur hasil pemodelan dan eksperimen ZrO₂

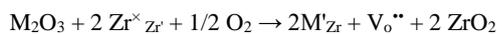
Parameter	Eksperimen	Hasil Pemodelan	Perbedaan (%)
Volume (Å ³)	130,324	130,746	0,32
a	5,070	5,076	0,11
b	5,070	5,076	0,11
c	5,070	5,076	0,11
Alfa	90	90	0,00
Beta	90	90	0,00
Gama	90	90	0,00
Zr x	0,000	0,000	0,00
Zr y	0,000	0,000	0,00
Zr z	0,000	0,000	0,00
O x	0,250	0,250	0,00
O y	0,250	0,250	0,00
O z	0,250	0,250	0,00

Pada tabel 1, dapat dilihat bahwa parameter kisi hasil pemodelan adalah berkesesuaian baik dengan parameter sel hasil eksperimen, dengan perbedaan panjang sisi-sisi hanya 0,11%. Xia dkk. melaporkan bahwa parameter sel yang perbedaannya kurang dari 1% menunjukkan hasil optimasi geometri (pemodelan) berhasil [3].

Deleted: k

3.2. Struktur dan Kekosongan Oksigen ZrO₂ Terdoping

Terdapat dua cara untuk mencapai kestabilan struktur ini, yaitu melakukan doping dengan kation yang bervalensi lebih besar untuk memperluas kisi atau doping dengan kation yang bervalensi lebih rendah seperti yang dilakukan dalam penelitian ini. Mekanisme doping dengan valensi yang lebih rendah dapat menciptakan defek kekosongan oksigen seperti pada persamaan reaksi berikut.



Persamaan reaksi tersebut dapat dinyatakan bahwa dua ion M³⁺ mensubstitusi dua ion Zr⁴⁺ untuk menciptakan satu kekosongan oksigen. Pengurangan oksigen tersebut untuk mengimbangi muatan positif, sehingga ZrO₂ terdoping yang terbentuk bermuatan netral, tidak ada elektron bebas. Akibatnya, senyawa ZrO₂ terdoping yang terbentuk adalah senyawa elektrolit. Dopan yang digunakan dalam penelitian ini yakni kation trivalen yang berasal dari oksida trivalen logam tanah jarang ditambah satu logam transisi, Y³⁺. Interaksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensial ionik.

Konsentrasi dopan (kation trivalen) yang mensubstitusi secara parsial Zr adalah 1% sampai 10% sebab penelitian sebelumnya menunjukkan adanya aktivitas yang lebih besar pada ZrO₂ terdoping pada konsentrasi dopan di bawah 10%. Substitusi tersebut diimbangi dengan berkurangnya oksigen. Kalkulasi pengurangan tersebut memperhatikan muatan, konsentrasi, dan multiplisitas ion-ion dalam ZrO₂ yang terdoping. Semakin besar konsentrasi dopan yang mensubstitusi Zr⁴⁺, maka semakin kecil nilai okupansi dari oksigen (oksigen terisi). Penurunan okupansi oksigen mengindikasikan penambahan kekosongan oksigen pada ZrO₂ terdoping. Oleh karena itu, semakin besar konsentrasi dopan, maka kekosongan oksigen (vakansi) semakin besar pula.

3.3. Potensial Buckingham ZrO₂ yang Didoping dengan Kation Trivalen

Potensial Buckingham terdiri atas interaksi tolak-menolak dan interaksi dispersi. Dalam ZrO₂ terdoping kation trivalen, interaksi dispersi antar O²⁻ lebih tinggi dibandingkan dengan interaksi dispersi antar ion O²⁻ dan ion logam. Kemampuan dispersi oksigen yang lebih besar menunjukkan kemudahan migrasi ion oksigen dalam ZrO₂ yang terdoping. Migrasi ion oksigen inilah yang mengakibatkan ZrO₂ yang terdoping sebagai elektrolit dengan konduktivitas tinggi dibandingkan ZrO₂ tanpa doping. Potensial Buckingham antara ion dalam senyawa ZrO₂ yang terdoping ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Potensial Buckingham ion-ion dari dopan (oksida trivalen) dalam senyawa ZrO₂

<i>Short-range</i>	<i>A (eV)</i>	ρ (Å)	<i>C (eV·Å⁶)</i>
Zr ⁴⁺ -O ²⁻	985,87	0,3760	0,00
O ²⁻ -O ²⁻	22764,00	0,1490	27,88
La ³⁺ -O ²⁻	2088,79	0,3460	23,25
Eu ³⁺ -O ²⁻	1925,71	0,3403	20,59
Sm ³⁺ -O ²⁻	1944,44	0,3414	21,49
Gd ³⁺ -O ²⁻	1885,75	0,3399	20,34
Y ³⁺ -O ²⁻	1766,40	0,3385	19,43
Er ³⁺ -O ²⁻	1739,91	0,3389	17,55
Yb ³⁺ -O ²⁻	1649,80	0,3386	16,57
Lu ³⁺ -O ²⁻	1618,80	0,3385	19,27

Berdasarkan potensial Buckingham di atas, baik gaya dispersi dan gaya tolak dari La³⁺ terhadap oksigen adalah tertinggi dari semua kation trivalen. Namun, La³⁺ memiliki polaribilitas terendah yang ditunjukkan oleh perbandingan antara kuadrat muatan kulit (*shell*) dan *spring* (*k*) sebagaimana termuat pada tabel 3. Sementara Gd³⁺, Lu³⁺, dan Eu³⁺ memiliki polarisabilitas tinggi dan gaya tolak rendah dibandingkan dengan kation lainnya.

Formatted: Font: Italic

Formatted: Font: Italic

Tabel 3. Muatan dan *spring* ion-ion dalam senyawa ZrO₂ terdoping kation trivalen

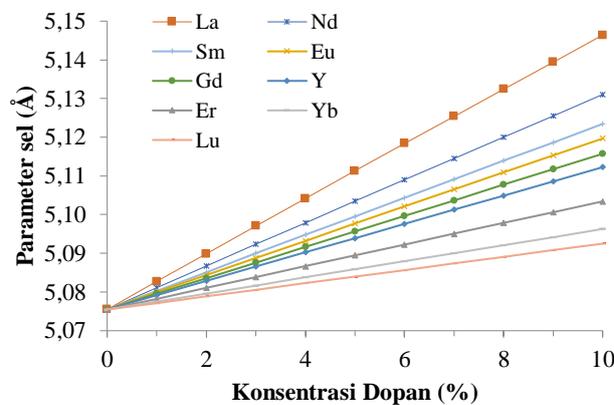
<i>Shell Model</i>	<i>k (eV Å⁻²)</i>	<i>Shell(e)</i>
O ²⁻	27,290	-2,077
Zr ⁴⁺	69,617	1,350
La ³⁺	173,90	-2,149
Nd ³⁺	-	1,322
Eu ³⁺	304,92	3,991
Gd ³⁺	299,96	3,973
Lu ³⁺	308,91	3,278

Dibandingkan dengan kation lain, Sm³⁺, Gd³⁺, dan Y³⁺ justru tidak memiliki polarisabilitas namun memiliki gaya dispersi tinggi sehingga ketiga logam ini diduga akan memiliki keteraturan geometri yang dapat memudahkan ion oksigen bermigrasi. Ketiga dopan yang dituliskan terakhir diduga dapat memainkan peranan penting dalam meningkatkan kinerja

elektrolit ZrO_2 terdoping pada konsentrasi tertentu. Bahkan, doping seperti ini dapat menurunkan suhu sintesis sebagaimana yang dilakukan pada material LSO dan LSGM oleh Malik dkk. [18].

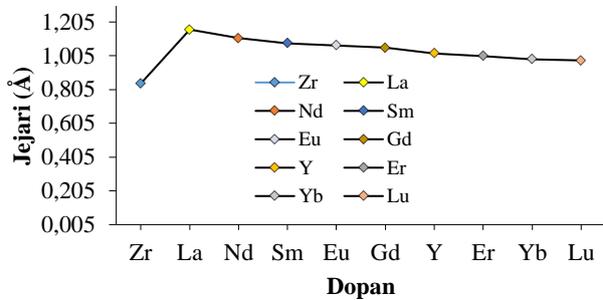
3.4. Parameter Sel

Adanya perubahan parameter sel satuan dari struktur ZrO_2 akibat masuknya dopan La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} diketahui dengan cara optimasi struktur. Hasil pemodelan untuk parameter sel dapat dilihat pada gambar 1.



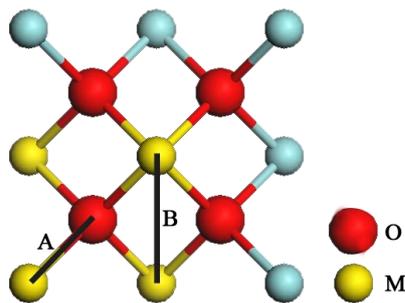
Gambar 1. Parameter sel ZrO_2 yang didoping dengan kation trivalen

Hasil pemodelan menunjukkan bahwa oksida ZrO_2 yang didoping dengan kation trivalen mengakibatkan oksida tersebut mengalami perubahan parameter sel, yaitu panjang sisi-sisinya (a , b , dan c). Dari hasil pemodelan juga dapat dilihat bahwa perubahan nilai parameter sel struktur ZrO_2 yang didoping dengan kation La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} dan Gd^{3+} lebih besar dibandingkan dengan yang didoping kation Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , dan Lu^{3+} . Kenaikan parameter sel hasil pemodelan dapat dihubungkan dengan jari-jari dopan. Dapat dilihat bahwa semakin besar jari-jari dopan (kation trivalen), maka parameter sel ZrO_2 yang terdoping semakin besar. Semakin besarnya jari-jari tiap dopan dapat dilihat pada gambar 2. Kenaikan konsentrasi dopan trivalen yang mensubstitusi secara parsial Zr dapat menaikkan parameter sel pula.



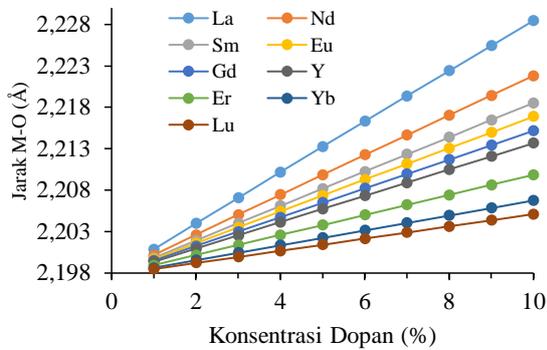
Gambar 2. Perbandingan Jejari Dopan

Untuk membuktikan adanya perubahan parameter sel dari kisi kristal, maka dilakukan perhitungan terhadap jarak antar ion-ion dalam kristal. Dua kation dopan yang mensubstitusi struktur ZrO_2 mengambil tempat terdekat dengan oksigen seperti yang ditunjukkan dalam gambar 3.



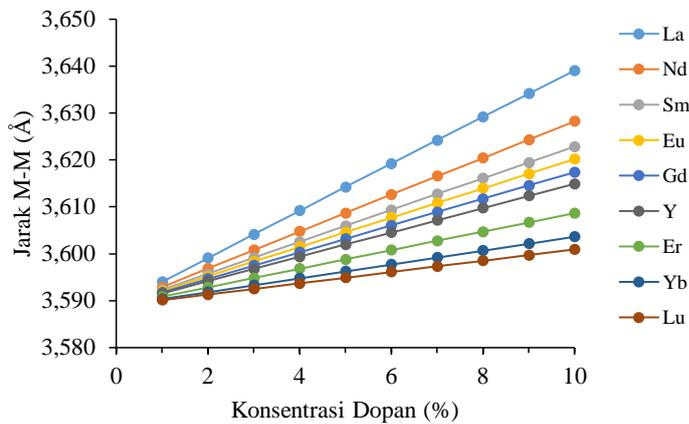
Gambar 3. Jarak antara M – O (A) dan M – M (B) dalam struktur ZrO_2 yang terdoping dengan oksida trivalen (Keterangan: Kekosongan oksigen tidak ditunjukkan dalam gambar)

Simbol A pada gambar merupakan jarak antara M dan O terdekat, sedangkan simbol B merupakan jarak antara M dan M terdekat. Hasil pemodelan ZrO_2 yang terdoping dengan dopan oksida trivalen menunjukkan bahwa jarak antara M dan O terdekat berada pada panjang berkisar 2,198 Å sampai 2,228 Å dan jarak antara M dan M terdekat berada pada panjang 3,59 Å sampai 3,639 Å, sebagaimana yang ditunjukkan pada gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Jarak antara M-O dalam struktur ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

Deleted: 5



Gambar 5. Jarak antara M-M dalam struktur ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

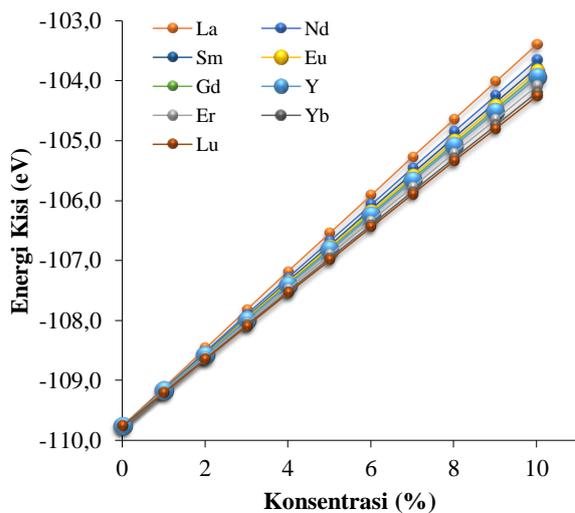
Deleted: 6

Semakin bertambahnya konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi ZrO_2 , maka jarak antar dopan dan antara dopan tersebut dengan O semakin besar karena semakin besarnya gaya tolak antar dopan dan antar oksigen dalam struktur. Hal inilah yang mengakibatkan parameter sel kisi semakin membesar dan kestabilan struktur ZrO_2 yang terdoping semakin menurun.

3.5. Energi Kisi

Pembentukan kation dan anion yang memenuhi aturan oktet dari atom-atomnya bukan merupakan sumber kestabilan suatu senyawa ionik [19]. Kestabilan senyawa-senyawa ionik bersumber pada energi kisi kristal yang dilepaskan pada pembentukan kristal. Berdasarkan hal

ini, maka penentuan kestabilan struktur ZrO_2 terdoping dilakukan dengan cara menghitung energi kisi kristal. Hasil optimasi senyawa induk ZrO_2 didapatkan bahwa energi kisi senyawa induk ZrO_2 adalah $-109,767$ eV. Energi kisi ZrO_2 semakin besar dengan adanya dopan yang mensubstitusi secara parsial Zr seperti yang ditunjukkan pada gambar 6.



Gambar 6. Energi kisi ZrO_2 yang terdoping kation trivalen

Hasil perhitungan energi kisi melalui pemodelan atomistik menunjukkan bahwa perubahan energi kisi berbanding lurus dengan konsentrasi dopan. Semakin besar nilai konsentrasi dopan maka nilai energi kisi kristal semakin positif sebagaimana ditunjukkan pada gambar 6. Pembentukan senyawa ionik dengan energi kisi menghasilkan perubahan entalpi negatif (ekstoterm) dikarenakan senyawa ionik tersebut dalam keadaan lebih stabil (energi ikatnya kuat). Dengan menghubungkan analisis parameter sel dan energi kisi dapat dikatakan semakin besar jari-jari dopan yang mensubstitusi Zr^{4+} , maka energi kisi ZrO_2 yang terdoping semakin naik (positif). Dengan masuknya dopan trivalen yang memiliki jari-jari lebih besar dari Zr^{4+} mengakibatkan struktur ZrO_2 menjadi kurang stabil karena adanya defek kekosongan yang terbentuk dan jarak antar ion dalam kristal semakin melebar sehingga menyebabkan energi ikat antar ion di dalamnya menjadi semakin lemah dan energi kisinya semakin positif.

3.6. Analisis Struktur ZrO_2 Terdoping dengan Metode Valensi Ikatan

Metode valensi ikatan dapat digunakan untuk menyelidiki ketepatan struktur eksperimen, menentukan bilangan oksidasi, atau untuk mengidentifikasi ketidakstabilan.

Deleted: peneliti

Deleted: m

Deleted: k

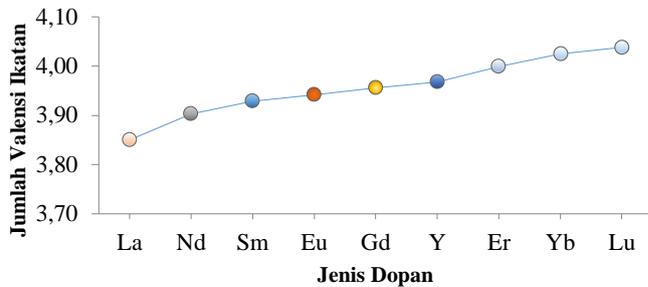
Deleted: 7

Deleted: 7

Deleted: 7

Deleted: ikatan

struktur. Hasil perhitungan *Bond Valence Sum* dari ZrO_2 terdoping kation trivalen ditunjukkan pada gambar 7.



Gambar 7. BVS dari ZrO_2 terdoping kation trivalen

Atom pusat pada ZrO_2 terdoping adalah Zr. Valensi Zr adalah 4, sehingga BVS dari struktur yang tepat adalah mendekati nilai 4. Menurut Brown jika perbedaan nilai antara BVS dan valensi dari atom lebih dari 0,1 satuan valensi, maka struktur tersebut tidak akurat atau tepat [14]. Berdasarkan gambar 8 dapat dilihat ZrO_2 yang didoping dengan La^{3+} memiliki perbedaan nilai lebih dari 0,1 maka struktur tersebut tidak tepat. BVS dari ZrO_2 yang didoping dengan Y^{3+} , Yb^{3+} , dan Lu^{3+} memiliki nilai lebih besar dari 4. Hal ini disebabkan ikatan di dalam senyawa mendapat tekanan. Adanya tekanan tersebut menyebabkan beberapa ikatan mengalami peregangan (*strain*) dan pemampatan (*compress*), yang ditandai dengan BVS yang nilainya lebih besar (kation mengalami pemampatan) dan BVS yang nilainya lebih kecil (kation mengalami peregangan). Khusus, ZrO_2 yang didoping dengan Y, perbedaan nilai BVS dengan valensi Zr paling kecil dari semua, dan inilah yang menyebabkan struktur ZrO_2 terdoping Y dapat diaplikasi sebagai elektrolit pada sel bahan bakar padatan, sebagaimana yang dilaporkan oleh La Kilo dan Mazza dalam memodelkan konduktivitas ion dalam struktur $Li_2Sc_3(PO_4)_3$ [20].

4. Kesimpulan

ZrO_2 berstruktur kubus yang didoping dengan kation trivalen untuk mensubstitusi secara parsial Zr^{4+} mengakibatkan struktur ZrO_2 terdoping mengalami kekosongan oksigen dan kestabilan ZrO_2 terdoping menurun. Penurunan tersebut semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi dan ukuran dopan yang mensubstitusi Zr^{4+} secara parsial dari ZrO_2 . Penurunan tersebut ditunjukkan dengan energi kisi yang semakin positif. Penurunan kestabilan ZrO_2 yang didoping Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} dan Lu^{3+} lebih kecil dibandingkan penurunan kestabilan ZrO_2 yang

Deleted: 8

Deleted: 8

Formatted: Subscript

Deleted: tersebut

didoping dengan La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} dan Gd^{3+} . Hasil pemodelan juga diperkuat dengan hasil perhitungan *Bond Valence Sum*. Hasil penelitian dapat dijadikan sebagai petunjuk untuk sintesis ZrO_2 yang didoping oksida trivalen dalam meningkatkan kinerja elektrolit dan menurunkan suhu sintesis.

Daftar Pustaka

- [1] X. Xia, R. Oldman, & R. Catlow, Computational Modeling Study of Bulk and Surface of Ytria-Stabilized Cubic Zirconia, *Chemistry of Materials*, 21, 15, (2009) 3576–3585. <https://doi.org/10.1021/cm900417g>
- [2] A. La Kilo, Simulasi Komputasi Hantaran Ion di BIMEVOX, Disertasi, Institut Teknologi Bandung, 2012.
- [3] M. Cologna, A.L. Prette, & R. Raj, Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750° C for possible use in SOFC manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 2, (2011) 316-319 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04267.x>
- [4] J. Chevalier, L. Gremillard, AV. Virkar, DR. Clarke, The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of American Ceramic Society*, 92, (2009) 1901–1920 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- [5] A. Suresh, M.J. Mayo, W.D. Porter, & C.J. Rawn, Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 2, (2003) 360-362 <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb00025.x>
- [6] A.P. York, T. Xiao, & M.L. Green, Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, 22, 3-4, (2003) 345-358 <https://doi.org/10.1023/A:1023552709642>
- [7] R. A. Miller, J. L. Smialek, R. G. Garlick, A. H. Heuer, and L. W. Hobbs, Science and technology of zirconia." *Advances in Ceramics* 3, (1981) 241-253.
- [8] Hund, Anomale Mischkristalle im System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. *Kristallbau der Nernst-Stifte. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 55, 5 (1951). <https://doi.org/10.1002/bbpc.19510550505>
- [9] J. Lefèvre, Some structural modifications of fluorite-type phases in systems based on zirconia or hafnium oxide. *Ann. Chim.(Paris)*, 8, 1-2, (1963) 117-149.
- [10] M. Zinkevich, Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 52, 4, (2007) 597-647 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
- [11] J.D. Gale, & A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*, 29, 5, (2003) 291-341 <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
- [12] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, (2011) 1272-1276 <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [13] X. Wei, W. Pan, L. Cheng, & B. Li, Atomistic calculation of association energy in doped ceria. *Solid State Ionic*, 108, 1, (2009) 13-17 <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.019>
- [14] I.D. Brown, The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding, *Structure and bonding in crystals*, 2, (1981) 1-30.
- [15] I.D. Brown, Bond Valence Theory. In *Bond Valences* (Vol. 158, (2013) pp. 11-58). Berlin: Springer https://doi.org/10.1007/430_2012_89
- [16] I.D. Brown, & D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. B41, (1985) 244-247. <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
- [17] A. La Kilo, B. Prijamboedi, M.A. Martoprawiro, & Ismunandar, Modeling Ionic Conduction in $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. *International Conference on Instrumentation*,

- Communication, Information Technology and Biomedical Engineering (pp. 330-333)(2011), Bandung: IEEE.DOI: [10.1109/ICICI-BME.2011.6108652](https://doi.org/10.1109/ICICI-BME.2011.6108652)
- [18] Y. T. Malik, A. R. Noviyanti, & D. G. Syarif, Lowered Sintering Temperature on Synthesis of $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (LSO)– $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.55}$ (LSGM) Electrolyte Composite and the Electrical Performance on $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCM) Cathode. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 21, 4, (2018) 205-210. <https://doi.org/10.14710/jksa.21.4.205-210>
- [19] Efendy. (2008). *Ikatan Ionik dan Cacat-Cacat pada Kristal Ionik*. Malang, Indoensia/Jawa Timur: Bayumedia Publishing.
- [20] A. La Kilo and D. Mazza, Pemodelan Konduktivitas Ion dalam Struktur $\text{Li}_2\text{Sc}_3(\text{PO}_4)_3$. *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, 18, 3, (2011) 179-183. <https://doi.org/10.22146/jml.18439>