



## Studi Kestabilan Zirkonia Terdoping Kation Trivalen melalui Pemodelan Atomistik

Akram La Kilo<sup>a,\*</sup>, Triwahyuni S. Umamah<sup>b</sup>, Lukman A. R. Laliyo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo 96128, Indonesia

<sup>b</sup> Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Gorontalo, Kota Gorontalo 96128, Indonesia

\* Corresponding author: [akram@ung.ac.id](mailto: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*<sup>(R)</sup> *Core*<sup>(TM)</sup> i5 CPU M540 dengan kecepatan 2,53 GHz, RAM 4,00 GB. Perangkat lunak yang digunakan adalah *Operating System* (OS) *Microsoft*<sup>(R)</sup> *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  $A$ ,  $\rho$ , dan  $C$  adalah parameter empiris yang berhubungan dengan kekerasan ion ( $A$ ), ukuran ion ( $\rho$ ), 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 ZrO<sub>2</sub> 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  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>VO<sub>5,5</sub> [16].

## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1. Struktur Senyawa Induk ZrO<sub>2</sub>

Tahap awal pemodelan yang dilakukan pada penelitian ini yaitu melakukan optimasi dan pencocokan antara model yang dihasilkan melalui pemodelan dengan data hasil studi ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> 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.

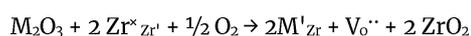
Tabel 1. Parameter struktur hasil pemodelan dan eksperimen ZrO<sub>2</sub>

Parameter	Ekspe- rimen	Hasil Pemodelan	Perbedaan (%)
Volume (Å <sup>3</sup> )	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 ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> terdoping yang terbentuk bermuatan netral, tidak ada elektron bebas. Akibatnya, senyawa ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> terdoping pada konsentrasi dopan di bawah 10%. Substitusi tersebut diimbangi dengan berkurangnya oksigen. Kalkulasi pengurangan tersebut memperhatikan muatan, konsentrasi, dan multiplisitas ion-ion dalam ZrO<sub>2</sub> 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)	$\rho$ (Å)	C (eV·Å <sup>6</sup> )
$Zr^{4+}-O^{2-}$	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.

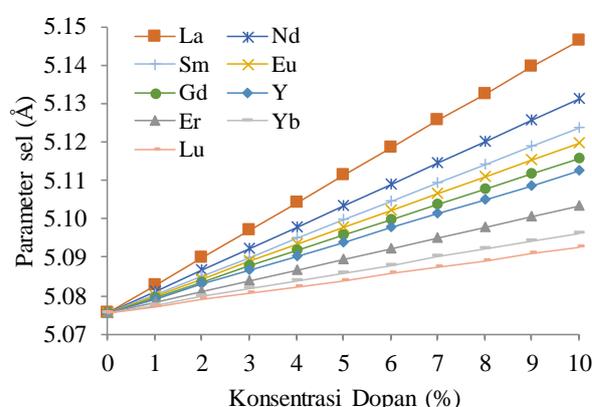
**Tabel 3.** Muatan dan *spring* ion-ion dalam senyawa  $ZrO_2$  terdoping kation trivalen

Shell Model	$k$ (eV Å <sup>-2</sup> )	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].

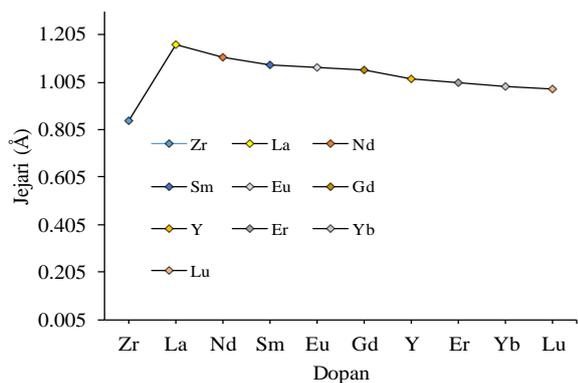
### 3.4. Parameter Sel

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.



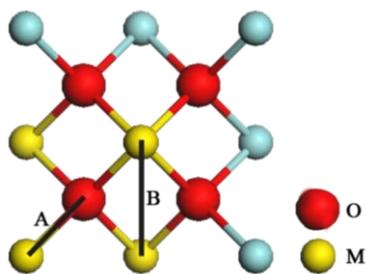
**Gambar 1.** Parameter sel  $ZrO_2$  yang didoping dengan kation trivalen

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.



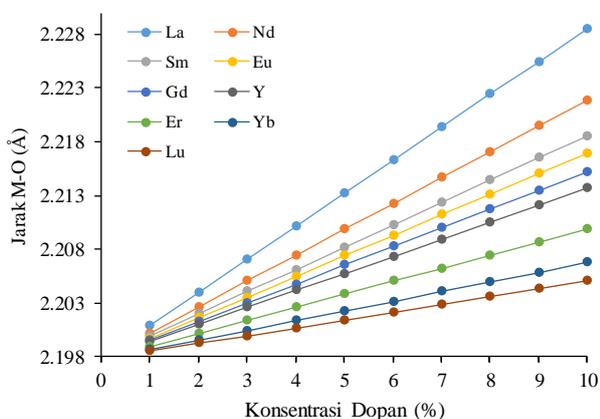
Gambar 2. Perbandingan Jejari Dopan

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.

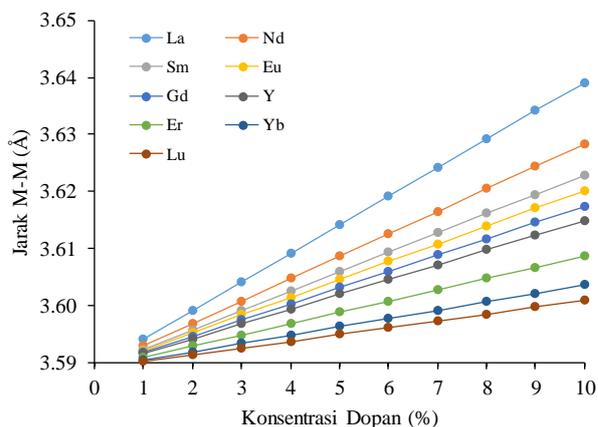


Gambar 3. Jarak antara M – O (A) dan M – M (B) dalam struktur  $ZrO_2$  yang terdoping dengan oksida trivalen (Keterangan: Kekosongan oksigen tidak ditunjukkan dalam gambar)

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

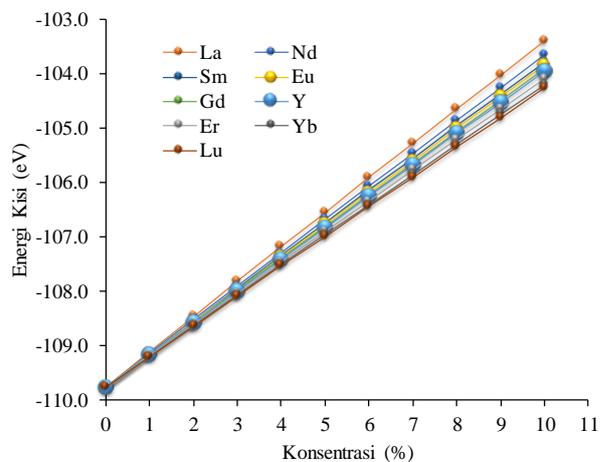


Gambar 5. Jarak antara M-M dalam struktur  $ZrO_2$  yang terdoping kation trivalen

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.



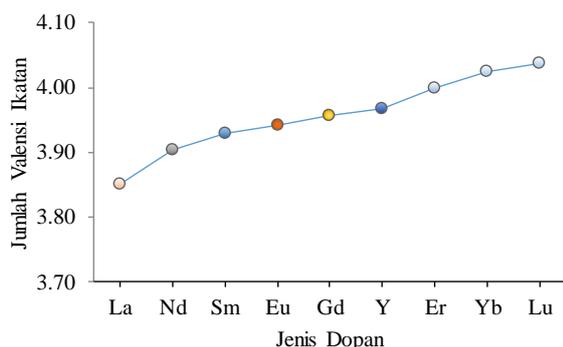
Gambar 6. Energi kisi  $ZrO_2$  yang terdoping kation trivalen

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  $\gamma$ - $Bi_2VO_5$ , 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>