Analisis Kemurnian Hasil Sintesis Gadolinium Doped Cerium (GDC) Menggunakan Prekursor Gd_2O_3 Dan $Ce(OH)_4$ Lokal Dengan Metode Kopresipitasi

Purity Analysis Of Gadolinium Doped Cerium (GDC) Synthesized By Coprecipitation Method Using Local Precursor Gd_2O_3 And $Ce(OH)_4$

Ade Utami Hapsari, Retna Deca Pravitasari, Hanif Yuliani, Damisih,
Jarot Raharjo*

Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT)
Gedung 224 Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan – Banten, 14314

*Surel: jarot.raharjo@bppt.go.id

INFO ARTIKEL

Diterima 10 Januari 2019
Direvisi 29 Maret 2019
Disetujui 13 Mei 2019
Nomor Artikel 201902
Halaman 11-15

Kata kunci:

GDC₁₀,
Co-precipitation,
Karbonat,
Karakterisasi Material,
IT-SOFC

Abstract

Gadolinium doped cerium (GDC₁₀) has been developed as an IT-SOFC electrolyte. It is estimated that GDC₁₀ raw materials can utilize local natural resources. This research studied the synthesis of GDC₁₀ using $Ce(OH)_4$ precursors (Local product, 85% Ce) dan Gd_2O_3 (Local product, 1,26% Gd) by co-precipitation method. Three types of carbonate, namely ammonium carbonate ($(NH_4)_2CO_3$), potassium carbonate (K_2CO_3), and sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$), were used as precipitation agents. The synthesized powders were characterized by using X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR). Addition of various carbonate compounds as precipitating agents with precursors from local product can produce electrolyte powder GDC₁₀ with fluorite cubic structure. Potassium carbonate has better quality and performance as precipitation agent to produce electrolytic GDC₁₀ powders because produce the smallest crystallite size of 0.014 nm compared to the type of GDC₁₀ with other precipitation agents. However, it is still necessary to optimize the calcination temperature to remove impurities in the form of carbonates.

Keywords: GDC₁₀, Co-precipitation, Carbonate, Material Characterization, IT-SOFC

Abstrak

Gadolinium doped cerium (GDC₁₀) banyak dikembangkan sebagai elektrolit IT-SOFC. Bahan baku GDC₁₀ diperkirakan dapat memanfaatkan sumber daya alam lokal. Penelitian ini mempelajari sintesis GDC₁₀ menggunakan prekursor $Ce(OH)_4$ (Produk Lokal, 85% Ce) dan Gd_2O_3 (Produk Lokal, 1,26% Gd) dengan metode kopresipitasi. Tiga jenis senyawa karbonat, yaitu amonium karbonat ($(NH_4)_2CO_3$), potasium karbonat (K_2CO_3), dan sodium hidrogen karbonat ($NaHCO_3$), digunakan sebagai agen presipitasi. Serbuk hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dan Fourier Transform Infrared (FTIR). Penambahan berbagai senyawa karbonat sebagai agen presipitasi dengan prekursor berupa gadolinium dan serium lokal dapat menghasilkan serbuk elektrolit GDC₁₀ dengan struktur kristal fluorite kubik. Potasium karbonat memiliki kualitas dan performa yang lebih baik sebagai agen presipitasi untuk menghasilkan serbuk elektrolit GDC₁₀ karena menghasilkan ukuran kristalit yang paling kecil sebesar 0,014 nm dibandingkan jenis GDC₁₀ dengan agen presipitasi lainnya. Namun, masih perlu optimasi pada temperatur kalsinasi untuk menghilangkan pengotor berupa karbonat.

PENDAHULUAN

Sebagian besar pemenuhan energi listrik di Indonesia masih berasal dari bahan bakar minyak bumi, gas alam, dan fosil yang merupakan jenis cadangan energi yang dapat habis. Menurut kajian Badan Ketenagalistrikan Kementerian ESDM tahun 2017, cadangan minyak bumi di Indonesia diperkirakan akan habis dalam kurun waktu 12 tahun. Menurut Dirjen Migas ESDM, cadangan gas alam di Indonesia diperkirakan akan habis pada tahun 2050. *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC) dapat menjadi salah satu solusi potensial untuk mengatasi permasalahan sumber energi listrik. SOFC merupakan salah satu jenis sel bahan bakar yang memanfaatkan keramik seperti *perovskite* atau campuran nikel dan *Yttria Stabilized Zirconia* (YSZ) sebagai elektrolit padat dan gas hidrogen sebagai bahan bakar. Namun, temperatur yang digunakan dalam operasi SOFC sangat tinggi. Oleh karena itu, dikembangkan *Intermediate Temperature* SOFC (IT-SOFC) dimana SOFC ini dapat beroperasi pada kisaran temperatur 500 – 800°C.

IT-SOFC memerlukan material elektrolit dengan konduktivitas tinggi pada temperatur yang lebih rendah. *Gadolinium doped cerium* atau GDC₁₀ merupakan komposisi yang cocok untuk elektrolit IT-SOFC dikarenakan kestabilannya dan konduktivitas ionik yang tinggi pada temperatur menengah. Sintesis serbuk GDC₁₀ pada umumnya menggunakan bahan baku serium nitrat heksahidrat dan gadolinium nitrat heksahidrat [1]. Kedua bahan tersebut termasuk bahan logam tanah jarang yang ketersediannya cukup berpotensi di Indonesia. Namun, pencampuran gadolinium dan serium biasa tidak akan menghasilkan endapan secara langsung. Dibutuhkan agen presipitasi untuk membantu menghasilkan endapan GDC₁₀ sehingga menghasilkan material elektrolit (kopresipitasi).

Pada metode kopresipitasi, presipitan merupakan faktor penting yang mempengaruhi karakteristik produk akhir [2] dan karakterisasi sinteringnya [3]. Kebanyakan, penelitian yang dilakukan untuk mensintesis serbuk GDC dengan metode kopresipitasi menggunakan amonium karbonat sebagai agen presipitasinya. Namun, metode kopresipitasi dengan amonium karbonat ini masih kurang maksimal karena hasil material mempunyai ukuran yang masih cukup besar (~100 nm) [4] dan masih adanya aglomerasi yang terbentuk [5]. Selain amonium karbonat, beberapa jenis karbonat lainnya berpotensi untuk digunakan sebagai agen presipitasi dalam sintesis metode kopresipitasi.

Pada penelitian ini, dipelajari proses sintesis GDC₁₀ dengan metode kopresipitasi menggunakan tiga jenis senyawa karbonat, yaitu amonium karbonat ((NH₄)₂CO₃), potasium karbonat (K₂CO₃), dan sodium hidrogen karbonat (NaHCO₃) sebagai agen presipitasi serta menggunakan prekursor berupa Gd₂O₃ dan Ce(OH)₄, dari bahan lokal. Penelitian ini diharapkan dapat menemukan senyawa karbonat yang optimal

sebagai agen presipitasi untuk mensintesis material elektrolit GDC₁₀ berbasis bahan baku lokal serta mempelajari potensi bahan baku lokal untuk material elektrolit GDC₁₀.

METODE PERCOBAAN

GDC₁₀ disintesis menggunakan prekursor serium hidroksida (Ce(OH)₄), (Produk lokal, 85% Ce) dan di-*doping* dengan gadolinium oksida (Gd₂O₃) (Produk lokal, 1,26% Gd) menggunakan metode kopresipitasi. Masing-masing prekursor dilarutkan dalam air distilasi, kemudian dilakukan nitrasi menggunakan asam nitrat (HNO₃) 65%. Kedua larutan lalu dicampur dan diaduk selama 15 menit. Masing-masing larutan karbonat (amonium karbonat ((NH₄)₂CO₃), potasium karbonat (K₂CO₃), dan sodium hidrogen karbonat (NaHCO₃) ditambahkan setetes demi setetes ke dalam larutan prekursor hingga berubah warna dan menghasilkan endapan. Larutan yang telah terbentuk kemudian disaring dan dicuci dengan air dan etanol menggunakan *centrifuge*. Setelah itu, dilakukan pengeringan pada suhu 110°C selama 24 jam untuk menghilangkan kandungan air. Serbuk yang telah terbentuk kemudian dikalsinasi pada temperatur kalsinasi 900°C selama 90 menit. Serbuk hasil kalsinasi dilakukan analisa XRD (SmartLab, Rigaku) dilakukan pada kondisi uji dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA dan dengan rentang pengujian pada sudut 2θ di 10° - 90° untuk melihat stuktur dan fase kristal sampel yang terbentuk. Karakterisasi FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS50) dilakukan pada rentang bilangan gelombang 4000 – 500 cm⁻¹ untuk mengetahui reaksi yang terjadi selama reaksi sintesis pada sampel GDC melalui analisis gugus fungsi dari spektra yang terbentuk. Analisa *X-Ray Fluorescence* (XRF) digunakan untuk menganalisa komposisi unsur pada material bahan baku sebagai pembandingan dengan hasil uji yang lain.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan baku lokal dianalisa dengan XRF untuk melihat komposisi dan presentase kandungan bahan lokal. Hasil uji XRF ditampilkan pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Hasil uji XRF komposisi Gd₂O₃ lokal dan Ce(OH)₄ lokal.

Elemen	Gd ₂ O ₃ lokal (%)	Ce(OH) ₄ lokal (%)
La ₂ O ₃	10,23	-
CeO ₂	18,14	85,01
Nd ₂ O ₃	10,97	-
Gd ₂ O ₃	1,26	-
Sm ₂ O ₃	1,11	-
Ag ₂ O	-	3,89
MgO	-	4,68
SiO ₂	-	0,8
Y ₂ O ₃	-	1,13
SO ₃	-	1,72

Hasil uji komposisi dengan XRF ini dijadikan acuan awal bahwa dengan menggunakan bahan baku lokal masih memungkinkan terbentuk material GDC₁₀ dilihat dari kandungan Gd sebanyak 1,26 % dan kandungan Ce sebanyak 85,01 %.

Proses sintesis dimulai dengan menitrasi bahan gadolinium lokal (Gd₂O₃) dan bahan serium lokal (Ce(OH)₄) menggunakan asam nitrat (HNO₃) 65%. Proses ini diperlukan untuk mensubstitusi gugus oksida pada gadolinium oksida dan gugus hidroksida pada serium hidroksida seperti pada persamaan reaksi (1) dan (2).

Penggunaan asam nitrat mengacu pada rumus senyawa dari bahan komersial yang umum digunakan (Gd(NO₃)₃·6H₂O dan Ce(NO₃)₃·H₂O) dan karena asam nitrat dapat menjadi agen penetrasi pada kimia organik [7]. Senyawa gadolinium nitrat (Gd(NO₃)₃·6H₂O) dan serium nitrat (Ce(NO₃)₃·6H₂O) yang terbentuk kemudian dicampur sehingga terbentuk komposisi material GDC₁₀ sesuai dengan persamaan reaksi (3).

Variasi senyawa karbonat (kalium karbonat, natrium hidrogen karbonat, dan amonium karbonat) ditambahkan sebagai agen presipitasi sehingga terbentuk endapan GDC₁₀ yang bersifat koloid seperti pada persamaan reaksi (4), (5), dan (6). Endapan GDC₁₀ kemudian dikeringkan dan dikalsinasi.

Dalam proses sintesis GDC, ion karbonat memiliki afinitas tertentu terhadap kation tanah jarang (terutama serium) dan menyebabkan presipitasi berbagai serium karbonat dengan morfologi dan struktur kristal yang berbeda [3]. Hal ini terlihat dari hasil pola difraksi pada karakterisasi XRD yang ditunjukkan pada Gambar 1.

Gambar 1. Pola difraksi XRD sampel GDC dengan variasi senyawa karbonat.

Pola-pola difraksi dari ketiga sampel variasi karbonat menunjukkan bahwa hanya satu fase yang terbentuk yaitu Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC₁₀) dengan struktur kristal *fluorite* kubik. Hal ini menandakan bahwa Gd berhasil di-*doping* kedalam kisi serium [8]. Tidak ada fase kristal lain yang terdeteksi untuk semua sampel. Hal ini menandakan bahwa hanya terbentuk satu fase (*single phase*). Intensitas puncak yang lebih tajam menandakan bahwa sampel memiliki ukuran kristalit yang lebih besar, sedangkan lebar puncak (*peak broaden*) yang semakin lebar menandakan bahwa sampel memiliki ukuran kristalit yang lebih kecil artinya GDC dengan agen presipitat amonium karbonat memiliki ukuran kristalit yang paling kecil dibandingkan dengan agen presipitat dengan senyawa karbonat lainnya seperti ditampilkan pada Tabel 2.

Agan presipitasi dalam proses sintesis berperan penting yang dapat mempengaruhi hasil sintesis. Pelarut yang berbeda, memiliki karakteristik dekomposisi termal yang berbeda

Tabel 2. Ukuran kristalit sampel GDC variasi karbonat.

Variasi	Ukuran Kristalit (nm)
GDC - K ₂ CO ₃	0,193
GDC - NaHCO ₃	0,162
GDC - (NH ₄) ₂ CO ₃	0,014

Gambar 2. Spektrum FTIR sampel GDC dengan variasi senyawa karbonat.

Hal ini akan berpengaruh pada proses kalsinasi dan serbuk yang dihasilkan yaitu pada *surface area*, morfologi, serta karakteristik sinteringnya [3,9]. Dari karakterisasi dengan XRD diketahui bahwa amonium karbonat memungkinkan untuk menghasilkan material GDC dengan partikel nano. Namun, dilihat dari karakterisasi dengan menggunakan FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 2, terlihat bahwa tidak ada spektrum menunjukkan keberadaan Gd dengan agen presipitasi amonium karbonat. Hal ini menandakan bahwa terdapat kemungkinan belum ter-doping-nya Gd dengan baik.

Berdasarkan literatur, ikatan Gd-O terbentuk pada bilangan gelombang sekitar 800 cm^{-1} dan ikatan Ce-O pada daerah 500 cm^{-1} [10]. Spektrum GDC dengan agen presipitasi amonium karbonat menunjukkan tidak adanya ikatan Gd-O, sedangkan GDC dengan senyawa karbonat lainnya menunjukkan adanya ikatan Gd-O. Hal ini mungkin disebabkan adanya perbedaan sifat kelarutan gadolinium dan serum lokal disebabkan oleh sifat kimiawi keduanya yang berbeda. Serum merupakan unsur yang bivalen (memiliki bilangan valensi lebih dari satu) sedangkan gadolinium merupakan unsur yang monovalen (hanya memiliki satu bilangan valensi). Unsur yang bivalen memiliki kemungkinan larut yang lebih baik dibandingkan unsur monovalen, terutama untuk bilangan valensi yang besar. Serum, pada percobaan ini, memiliki bilangan valensi +4 sedangkan gadolinium memiliki bilangan valensi +3, sehingga serum lebih mudah larut dibandingkan gadolinium.

Selain itu, bentuk senyawa gadolinium dan serum lokal juga mempengaruhi kelarutan keduanya dalam air. Gadolinium lokal dalam format Gd_2O_3

memiliki gugus oksida (-O) dan serum lokal dalam format $\text{Ce}(\text{OH})_4$ memiliki gugus hidroksida (-OH). Secara sifat kimiawi, gugus hidroksida memiliki kelarutan yang lebih baik di dalam air dibandingkan gugus oksida. Hal ini membuat serum lokal lebih mudah larut di dalam air dibandingkan gadolinium lokal.

Hasil spektrum dari karakterisasi FTIR dengan kalium karbonat (Gambar 2), menunjukkan bahwa adanya Gd dan Ce pada ikatan menandakan sudah terbentuk material GDC_{10} . Hal ini diperkuat dengan karakterisasi XRD yang menunjukkan adanya puncak-puncak fasa material GDC_{10} . Namun, pada daerah bilangan gelombang 1400 cm^{-1} masih terbentuk senyawa karbonat (C=O). Sedangkan dengan penambahan amonium karbonat, senyawa karbonat telah hilang, namun tidak terbentuk Gd-O dan dengan penambahan natrium hidrogen karbonat, tidak terbentuk Ce-O dan masih terdapat senyawa karbonat (C=O). Hasil ini menunjukkan bahwa dengan agen presipitasi kalium karbonat memungkinkan untuk menghasilkan material GDC_{10} hanya saja masih adanya senyawa karbonat mengindikasikan perlu dilakukan optimasi pada proses kalsinasi melalui pemanasan yang lebih tinggi agar pengotor jenis karbonat ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}(\text{OH})\text{CO}_3$) sesuai dengan persamaan reaksi (4) dapat dihilangkan dan menghasilkan serbuk elektrolit $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}(\text{GDC}_{10})$ murni.

KESIMPULAN

Secara umum, penambahan agen presipitasi senyawa karbonat berupa amonium karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), potasium karbonat (K_2CO_3), dan sodium hidrogen karbonat (NaHCO_3) dengan prekursor berupa gadolinium dan serum lokal dapat menghasilkan serbuk elektrolit GDC_{10} dengan dengan struktur kristal *fluorite* kubik dan hanya terbentuk satu fasa (*single phase*). Penambahan kalium karbonat (K_2CO_3) adalah agen presipitasi yang paling baik untuk menghasilkan struktur material GDC_{10} dengan ukuran kristalit paling kecil dibandingkan dengan jenis karbonat lainnya yaitu sebesar $0,014\text{ nm}$. Namun, belum dapat menghasilkan GDC_{10} yang murni karena masih adanya pengotor karbonat sehingga perlu adanya optimasi temperatur kalsinasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar besarnya atas bantuan dana penelitian dari Kemenristekdikti dalam program Insinas 2016-2018 “Pembuatan prototipe material elektrolit berbasis logam tanah jarang serum dioksida lokal untuk aplikasi *solid oxide fuel cell*” dan Pusat Teknologi Ma-

terial - BPPT melalui program DIPA “Pengembangan Nanomaterial Logam Tanah Jarang” atas dukungan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Mosa, J., Aparicio, M. “Sol-Gel Materials for Batteries and Fuel Cells. In David Levy & Marcos Zayat (Eds.)”, *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Application*, First Edition, Weinheim: Wiley-VCH. 2015, pp. 1071-1118.
- [2] Huang, Y., Liu, T., Liu, M. “The effect of precipitantson co-precipitation synthesis of MgO-ZrO₂ powders”. *Advanced Materials Research*, volume 788., pp. 132-135, September 2013.
- [3] Spiridigliozzi, L., Dell’Aglia, G., Maroccoa, A., Accardo, G., Pansinia, M., Yoon, S.P., Ham, H.C., Frattini, D. “Engineered co-precipitation chemistry with ammonium carbonate for scalable synthesis and sintering of improved Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.90} and Gd_{0.16}Pr_{0.04}Ce_{0.8}O_{1.90} electrolytes for IT-SOFCs”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, volume 59., pp. 17-27, Maret 2018.
- [4] Fan, L., Zhu, B., Su, P.C., He, C. “Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities”. *Nano Energy*, volume 45., pp. 148-176, Maret 2018.
- [5] M. Zulfqar, M.R. Shah, Z.S. Khan. “Investigations on Gadolinium doped ceria electrolyte prepared via sol-gel and co-precipitation routes for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) applications”. *Energy, Environment and Sustainable Development (EESD) 4th International Conference*. 2016.
- [6] Yao, S.Y., Xie, Z.H. “Deagglomeration treatment in the synthesis of doped-cerium nanoparticles via coprecipitation route”, *Journal of Materials Processing Technology*, volume 186., pp. 54-59, Mei 2007.
- [7] Cheng, J., Bao, W., Zhu, D., Tian, C., Yin, Q., Ding, M. “Preparation of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte by sol-combustion method.” *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54 (4), 445-447, Oktober 2009.
- [8] Akbari-Fakhrabadi, A., Meruane, V., Jamshidjam, M., Gracia-Pinillad, M.A., Mangalaram, R.V. “Effect of rare earth dopants on structural and mechanical properties of nanoceria synthesized by combustion method”. *Materials Science and Engineering A*, volume 649., pp. 168-173, October 2015
- [9] Raharjo, J., Muhammed A.S.A., Arjasa, O.P., Bakri, A., Damisih., Dewi, E.L., Muchtar, A., Somalu, M.R. “Synthesis and characterization of uniform-sized cubic ytterbium scandium co-doped zirconium oxide (1Yb10ScSZ) nanoparticles by using basic amino acid as organic precursor”. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 42., pp. 9274-9283, April 2017.
- [10] Smith, B. B. C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. United States of America, 2011.
- [11] Abdalla, M.A., Hossain, S., Azad, A.T., Petra, P.M.I., Beguma, F., Eriksson, S.G., Azad, A.K. “Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 82., pp. 352-368, Februari 2018.
- [12] Joh, D.W., Rath, M.K., Park, J.W., Park, J.H., Cho, K.H., Lee, S., Yoon, K.J., Lee, J.H., Lee, K.T. “Sintering Behaviour and electrochemical performances of nano sized gadolinium-doped ceria via ammonium carbonate assisted coprecipitation for solid oxide fuel cells”. *Journal of Alloys and Compounds*, volume 682., pp. 188-195, Oktober 2016.
- [13] Sivasankaran, V., Combemale, L., Pera, M. C., Caboche, G. “Initial Preparation and Characterization of Single Step Fabricated Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC)”. *Fuel Cells*, Volume 14., pp. 533-536, Juni 2014.