

PREPARASI APATIT LANTANUM SILIKAT DENGAN METODE HIDROTERMAL

Noviyanti, A.R., Solihudin, dan Rukiah

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran
E-mail address: atiek.noviyanti@unpad.ac.id

ABSTRAK

Oksida berstruktur apatit sangat berpotensi untuk menggantikan YSZ, elektrolit yang sudah umum digunakan pada sel bahan bakar padatan, karena apatit memiliki konduktivitas ionik lebih tinggi pada suhu operasi lebih rendah. Penelitian ini memaparkan reaksi La_2O_3 dan SiO_2 (La:Si = 9,33:6) dalam larutan NaOH dengan konsentrasi 2 M -5 M dan suhu 200 °C selama 6 hari pada tempat tertutup dengan tekanan tinggi. Apatit lantanum silikat yang dihasilkan memiliki kristalinitas dan kemurnian tinggi. Parameter kisi hasil *refinement* difraktogram XRD oksida apatit ini yang dipreparasi dengan mineraliser NaOH 3M adalah $a = b = 9,6952(1) \text{ \AA}$ dan $c = 7,11643(1) \text{ \AA}$ dengan struktur heksagonal dan grup ruang $P6_3/m$. Hasil ini sesuai untuk apatit fasa $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Metode sintesis ini sangat sederhana dan dilakukan pada suhu reaksi lebih rendah dari pada suhu reaksi yang digunakan sebelumnya untuk sintesis apatit sejenis dengan metode yang sama.

Kata kunci: apatit, elektrolit, $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, parameter kisi, $P6_3/m$.

ABSTRACT

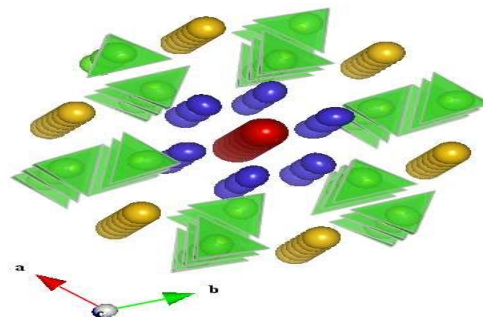
Apatite structured oxide has a potency to replace YSZ, an electrolyte which is commonly used in solid fuel cells, due to apatite's higher ionic conductivity at lower operation temperature. This study describes reaction of La_2O_3 and SiO_2 (La: Si = 9,33:6) in NaOH solution with concentration of 2 M -5 M at 200 °C for 6 days in an enclosed high pressured-vessel. The resulting apatite lanthanum silicate have high crystallinity and purity. Lattice parameter of refinement result of the apatite oxide's XRD diffractogram, which was prepared by mineraliser 3M NaOH, is $a = b = 9.6952(1) \text{ \AA}$ and $c = 7.11643(1) \text{ \AA}$ with a hexagonal structure and space group of $P6_3/m$. These results correspond to apatite with phase of $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. The synthetic method is very simple and is carried out at temperature lower reaction than prior reaction temperature used for the similar synthesis of apatite with the same method.

Keyword: apatite, electrolyte, $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, lattice parameter, $P6_3/m$.

PENDAHULUAN

Material apatit unsur tanah jarang saat ini telah diteliti dan diketahui memiliki konduktivitas ion oksigen yang tinggi, sehingga berpotensi sebagai elektrolit pada sel bahan bakar padatan yang beroperasi pada suhu di bawah 600°C (Laghzizil *et al.*, 2000, Masubuchi *et al.*, 2004, Sansom *et al.*, 2004, Sansom *et al.*, 2005). Hal ini sangat dimungkinkan karena

struktur apatit yang memiliki ion oksigen pada saluran konduksinya (sumbu-c) (Panteix *et al.*, 2006). Struktur apatit lantanum silikat ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur apatit lantanum silikat dilihat dari arah sumbu-c dengan rumus umum $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 + 3x/2$ (tetrahedral= SiO_4 ; bola biru= La 6h, bola coklat= La 4f, bola merah= O 2a.

Oksida apatit telah berhasil disintesis dengan menggunakan berbagai metode, diantaranya dengan metode *floating zone* kristal (Higuchi *et al.*, 2000; Higuchi *et al.*, 2004), reaksi kimia padat (Abram *et al.*, 2005; Mcfarlane *et al.*, 2002; Nakayama *et al.*, 1995; Sansom *et al.*, 2005), metode sol-gel (Célrier *et al.*, 2006; Masubuchi *et al.*, 2006; Tao dan Irvine, 2000), *sputtering* (Ma *et al.*, 2008; Vieira *et al.*, 2012), metode *ball milling* (Rodríguez *et al.*, 2006) dan dengan metode hidrotermal (Ferdov *et al.*, 2006; Noviyanti dkk., 2012).

Hidrotermal merupakan metode yang layak dipilih untuk sintesis apatit lantanum silikat karena selain suhu sintesis yang digunakan rendah, metode ini juga memungkinkan didapatkan padatan yang memiliki kemurnian dan kristalinitas tinggi, seperti yang dilaporkan Ferdov (Ferdov *et al.*, 2006; Noviyanti dkk., 2012). Ferdov menggunakan SiO_2 sebagai sumber Si dan $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber La dan produknya menghasilkan suatu padatan lantanum silikat berstruktur apatit berukuran nano. Sementara itu bahan yang digunakan Noviyanti dkk., adalah Na_2SiO_3 dan La_2O_3 sebagai sumber Si dan La-nya, dan dihasilkan suatu padatan lantanum silikat berukuran sekitar satu mikron. Untuk mengetahui perbedaan struktur, sifat, morfologi dan ukuran produk yang diperoleh pada penelitian ini digunakan bahan berbeda yaitu La_2O_3 dan SiO_2 sebagai sumber Si dan La-nya. Sebagai tambahan variasi kondisi reaksi, dilakukan pula variasi konsentrasi mineraliser NaOH.

Sintesis apatit yang isostruktur dengan oksid-apatit yaitu hidroksiapatit fasa $\text{Eu}_{8,18}\text{Na}_{1,8}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_{1,62-2y}\text{O}_y$ telah berhasil disintesis Begitu pula oksida apatit lantanum dan terbium silikat telah berhasil dilakukan dengan metode ini. Partikel yang dihasilkan memiliki

ukuran nano dengan kemurnian dan kristalinitas tinggi (Ferdov *et al.*, 2010). Semua apatit yang sudah disintesis menggunakan suatu mineraliser pada proses kristalisasinya. Dalam beberapa penelitian sintesis oksida dengan metode hidrotermal salah satu fokus yang diteliti adalah pada pengaruh jenis dan konsentrasi mineraliser karena dapat mempengaruhi ukuran, dan kristalinitas produknya. Namun sepanjang penelusuran literatur, belum ada yang melaporkan pengaruh konsentrasi mineraliser yang digunakan terhadap karakter oksida apatit yang disintesis dengan metode ini.

Berdasarkan paparan tersebut penelitian ini difokuskan pada pengaruh konsentrasi mineraliser (NaOH) terhadap kemurnian dan struktur apatit yang dihasilkan menggunakan metode hidrotermal.

METODE PENELITIAN

Sebelum digunakan serbuk La_2O_3 (La_2O_3 ; Sigma-Aldrich 99,999%) dikalsinasi pada suhu 1100°C selama 10 jam kemudian padatan digerus menggunakan mortar dan pestel untuk menghaluskan butirnya. Kemudian (SiO_2 ; Sigma 97%) yang sudah ditimbang dilarutkan dalam 50 mL dalam beberapa konsentrasi NaOH (2M-5M). Campuran La_2O_3 dan SiO_2 yang diperoleh dimasukkan kedalam autoklaf dan dipanaskan dalam oven pada suhu 200°C selama 6 hari. Produk yang terbentuk dicuci dengan air bebas ion, kemudian campuran didekantasi untuk memperoleh endapannya yang merupakan material target. Proses dilanjutkan dengan pengeringan oksida dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam untuk menghilangkan air.

Karakterisasi sinar-X dilakukan untuk mengetahui fasa padatan yang terbentuk. Difraksi dilakukan dengan XRD (Philips Analytical model PW 1710) dengan sumber radiasi Cu- K_α . Pola difraksi yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan pola difraksi standar yang diperoleh dari data *Inorganic Crystal Structure Data* (ICSD). Untuk memperoleh data sistem kristal dan parameter sel, pola difraksi data kemudian *fitting* dengan menggunakan metode *Le Bail* dengan program komputer RIETICA. Konfirmasi struktur juga dilakukan dengan melakukan karakterisasi FTIR (FTIR-8400 SHIMADZU).

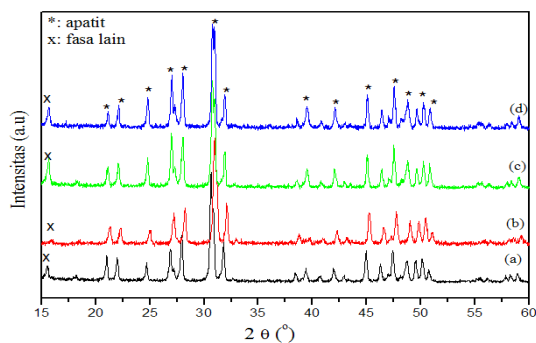
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pereaksi yang digunakan agar dihasil kan oksida apatit dengan kemurnian tinggi juga harus memiliki kemurnian tinggi (derajat kemurnian bahan dituliskan pada metode penelitian). Sebelum digunakan, La_2O_3 dikalsinasi pada suhu 1100°C selama 10 jam, karena oksida ini bersifat higroskopis dan dapat menyerap karbon dioksida.

Pereaksi yang digunakan adalah oksida La_2O_3 sebagai sumber lantanum serta garam SiO_2 sebagai sumber silikon ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=9,33:6$). Kondisi optimum sintesis $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ dilakukan dengan berbagai konsentrasi mineraliser (2M-5M) dan waktu reaksi 6 hari pada suhu 200°C . Variasi konsentrasi mineraliser dipilih sebagai variasi kondisi reaksi karena kemurnian, struktur, morfologi dan ukuran partikelnya dipengaruhi oleh

konsentrasi mineraliser yang digunakan (Chen *et al.*, 2009; Ferdov *et al.*, 2006; Ioku *et al.*, 2002).

Setelah reaksi hidrotermal selesai, padatan oksida yang terbentuk dipisahkan dari sisa pelarutnya dengan cara dekantasi yang diteruskan dengan pencucian menggunakan air bebas ion, sebanyak tiga kali. Padatan yang diperoleh kemudian dikeringkan di dalam oven pada 120°C , kemudian serbuk kering yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan XRD. Pengukuran XRD dilakukan menggunakan radiasi Cu- K_α untuk mengetahui struktur kristalnya. Untuk mengetahui struktur oksida yang dihasilkan maka dilakukan karakterisasi difraksi sinar-X. Pola difraksi sinar-X-oksida hasil sintesis hidrotermal yang dilakukan pada suhu 200°C dan waktu reaksi 144 jam ditunjukkan pada Gambar 2.

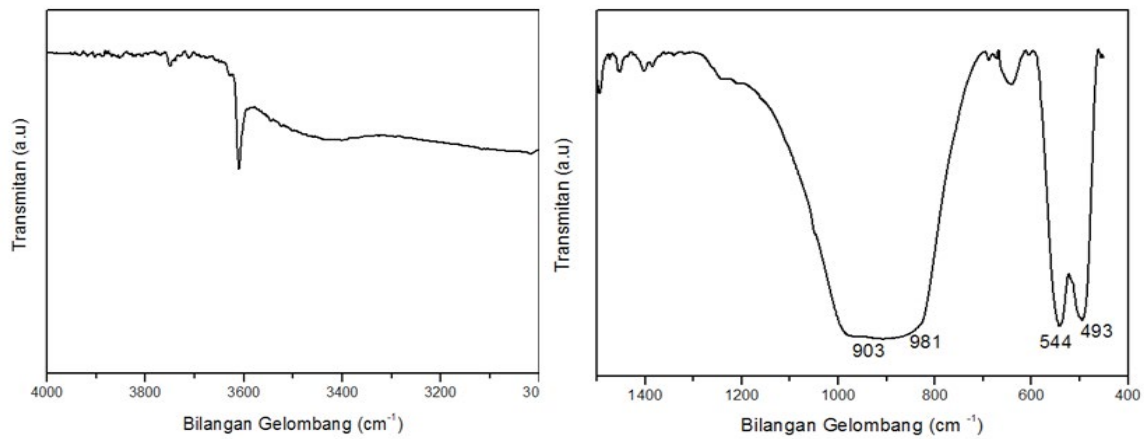


Gambar 2. Difraktogram $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ hasil sintesis hidrotermal menggunakan mineraliser NaOH dengan konsentrasi (a) 2M, (b) 3M, (c) 4M dan (d) 5M.

Pada difraktogram padatan hasil sintesis terlihat puncak-puncak difraksi pada 2θ sebesar $21,1^\circ$; 22° ; $24,8^\circ$; 27° ; 28° ; $30,7^\circ$; $30,9^\circ$; $31,9^\circ$; $32,7^\circ$; $38,5^\circ$; 39° ; $40,7^\circ$; 42° ; $42,9^\circ$; 45° ; $46,3^\circ$; $47,4^\circ$; $48,8^\circ$; $49,6^\circ$ yang mengindikasikan adanya puncak dari oksida apatit lantanum silikat. Pola difraksi ini sesuai dengan pola difraksi $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (ICSD No. 158963) dan beberapa literatur (Nakayama *et al.*, 1995, Nakayama *et al.*, 2000; Savignat *et al.*, 2007). Sehingga dari fakta tersebut dapat disimpulkan bahwa sintesis pada kondisi reaksi pemanasan 200°C selama 6 hari dengan mineraliser NaOH 3M dihasilkan oksida apatit.

Dari pola difraksinya diketahui bahwa penambahan NaOH 3 M diperoleh apatit dengan kemurnian paling tinggi yang ditandai dengan rendahnya intensitas puncak pada 2θ di bawah 20° . Puncak tersebut biasanya merupakan puncak yang menandakan adanya fasa pengotor pada sistem apatit. Konsentrasi NaOH 3 M pada reaksi pembentukan apatit mampu menciptakan suasana basa kuat dan mempermudah pembentukan apatit dari reaktan-reaktannya. Naiknya kepolaran campuran karena adanya ion-ion hidroksi dan ion-ion natrium (berasal dari mineraliser NaOH) diperkirakan mempermudah terjadinya pengkristalan apatit (Dell'agli *et al.*, 1999).

Untuk memastikan grup ruang yang paling sesuai dengan grup ruang $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ dan komposisi senyawa ikutan yang terdeteksi, pada difraktogram padatan hasil sintesis dilakukan *fitting* dengan metode



Gambar 3. Spektrum FTIR apatit hasil sintesis hidrotermal ($\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) yang telah dipanaskan pada $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Le Bail dari program *Rietica*. Pada dasarnya metode *Le Bail* membandingkan parameter kisi oksida standar (diperoleh dari ICSD) dengan parameter kisi oksida hasil sintesis. Kemiripan nilai parameter kisi yang dihasilkan dari metode *Le Bail* dengan parameter kisi standar merupakan indikator bahwa struktur $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ hasil sintesis memiliki struktur mirip dengan $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ standar.

Dari *fitting Le Bail* dapat disimpulkan, apatit hasil sintesis memiliki struktur heksagonal dengan grup ruang $P6_3/m$ dan parameter kisi $a = b = 9,6952$ (1) Å dan $c = 7,11643$ (1) Å. Parameter kisi ini sangat dekat dengan nilai parameter kisi apatit $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang dihasilkan dengan metode sol-gel yaitu $a = b = 9,726$ (3) Å dan $c = 7,184$ (5) Å (Célérier dkk., 2006) dan reaksi kimia padat yaitu $a = b = 9,721$ (3) Å dan $c = 7,187$ (3) Å (Sansom *et al.*, 2006).

Karakterisasi spektroskopi *infra merah* (IR) dilakukan untuk mendukung hasil penentuan struktur apatit $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ hasil sintesis hidrotermal. Spektroskopi IR didasarkan pada penyerapan radiasi inframerah oleh ikatan antar atom yang memiliki frekuensi sama dengan getaran atom-atom yang terikat. Oleh karena itu, spektroskopi FTIR dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi dalam suatu molekul. Spektrum yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 3.

Spektra FTIR sampel apatit lantanum silikat hasil sintesis menunjukkan adanya pita pada bilangan gelombang 493, 544, 903, dan 981 cm^{-1} . Pita pada bilangan gelombang 903, dan 981 cm^{-1} , merupakan puncak khas Si-O (mode regang asimetris gugus SiO_4) (Rodríguez *et al.*, 2006). Munculnya pita pada bilangan gelombang 493 dan 544 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk La-O (Rodríguez *et al.*, 2006). Pita-pita pada bilangan gelombang 976 dan 919 cm^{-1} (mode regang asimetris gugus SiO_4) semua mengindikasikan pita khas untuk apatit lantanum silikat (Ferdov *et al.*, 2010, Rodríguez *et al.*, 2006). Pita-pita lebar pada bilangan gelombang antara sekitar 3401, dan 3608 cm^{-1} merupakan pita khas regang O-H, yang mengindikasikan adanya gugus H-OH pada permukaan kristal apatit, dan pita pada 3608 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus M-OH (Ferdov *et al.*, 2006). Adanya gugus H-OH yang teridentifikasi pada oksida apatit dimungkinkan karena apatit

mudah menyerap H_2O pada suhu ruang (Yoshioka dan Tanase, 2005). Spektrum FTIR $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ yang didapatkan dari sintesis hidrotermal mirip dengan spektrum FTIR apatit lantanum silikat yang pernah dilaporkan sebelumnya (Ferdov *et al.*, 2006; Ferdov *et al.*, 2010; Rodríguez *et al.*, 2006).

SIMPULAN

Berdasarkan hasil pengamatan dan pembahasan, dapat disimpulkan sebagai berikut: Apatit lantanum silikat dan apatit lantanum silikat berhasil disintesis dengan metode hidrotermal pada suhu $200\text{ }^\circ\text{C}$ selama 144 jam. Konsentrasi mineraliser NaOH 3 M adalah konsentrasi optimum sehingga diperoleh apatit dengan kemurnian paling tinggi; Berdasarkan hasil tersebut di atas, konsentrasi NaOH lebih tinggi dan lebih rendah dari 3M menyebabkan terbentuknya fasa pengotor pada sistem apatit.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui Program Hibah Penelitian PUPT, BOPTN dengan nomor kontrak 2002/UN6.RKT/KU/2013. Ucapan terimakasih juga disampaikan kepada LPPM Universitas Padjadjaran atas fasilitas yang diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

- A Abram, E.J., Kirk, C.A., Sinclair, D.C. & West, A.R. 2005. Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases. *Solid State Ionics*. 176: 1941-1947.
- Célérier, S., Laberty, C., Ansart, F., Lenormand, P. & Stevens, P. 2006. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Ceramics International*. 32: 271-276.
- Chen, J., Li Lin, Y., Song, L. & Shao. 2009. Influence of KOH on the hydrothermal modification of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals. *Journal of Crystal Growth* 311: 2405-2408.

- Dell'Agli, G., Colantuono, A. & Mascolo, G. 1999. The effect of mineralizers on the crystallization of zirconia gel under hydrothermal conditions. *Solid State Ionics*. 123: 87-94.
- Ferdov, S., Ferreira, R.A.S. & Lin, Z. 2006. Hydrothermal Synthesis, Structural Investigation, Photoluminescence Features, and Emission Quantum Yield of Eu and Eu-Gd Silicates with Apatite-Type Structure. *Chemistry of Materials*. 18: 5958-5964.
- Ferdov, S., Rauwel, P., Lin, Z., Ferreira, R.A.S. & Lopes, A. 2010. A simple and general route for the preparation of pure and high crystalline nanosized lanthanide silicates with the structure of apatite at low temperature. *Journal of Solid State Chemistry*. 183: 2726-2730.
- Higuchi, M., Katase, H., Kodaira, K. & Nakayama, S. 2000. Float zone growth and characterization of $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sm}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystals with an apatite structure. *Journal of Crystal Growth*. 218: 282-286.
- Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Kikkawa, S. & Kodaira, K. 2004. Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics*. 174: 73-80.
- Ioku, K., Yamauchi, S., Fujimori, H., Goto, S. & Yoshimura, M. 2002. Hydrothermal preparation of fibrous apatite and apatite sheet. *Solid State Ionics* 151: 147-150.
- Laghzizil, A., Barboux, P. & Bouhaouss, A. 2000. Cationic conductivity and structural studies in the $\text{Pb}_{8K2-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6$ system. *Solid State Ionics*. 128: 177-181.
- Ma, C.Y., Briois, P., Böhlmark, J., Lapostolle, F. & Billard, A. 2008. $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ electrolyte thin films for IT-SOFC application deposited by a HIPIMS/DC hybrid magnetron sputtering process. *Ionics*. 14: 471-476.
- Masubuchi, Y., Higuchi, M., Katase, H., Takeda, T., Kikkawa, S., Kodaira, K. & Nakayama, S. 2004. Oxide ion conduction in $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystals grown by floating zone method. *Solid State Ionics*. 166: 213-217.
- Masubuchi, Y., Higuchi, M., Takeda, T. & Kikkawa, S. 2006. Preparation of apatite type $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxide ion conductor by alcoxide-hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*. 408-412. 641-644.
- McFarlane, J., Barth, S., Swaffer, M., Sansom, J.E.H. & Slater, P.R. 2002. Synthesis and Conductivities of the Apatite-type Systems, $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{yMyO}_{26}$ (M = Co, Fe, Mn) and $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Ionics*. 8: 149-154.
- Nakayama, S., Kageyama, T., Aono, H. & Sadaoka, Y. 1995. Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *Journal of Materials Chemistry*. 5: 1801-1805.
- Nakayama, S., Sakamoto, M., Highchi, M. & Kodaira, K. 2000. Ionic conductivities of apatite type $\text{Nd}_X(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5X-12}$ (X = 9.20 and 9.33) single crystals. *Journal of Materials Science Letters*. 19: 91-93.
- Noviyanti, A.R., Ismunandar, B., Prijamboedi, I.N. & Marsih. 2012. Hydrothermal Preparation of Apatite-Type Phases $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ (M= Ca, Sr, Ba). *ITB Journal of Science*. 44: 193-203
- Panteix, P.J., Julien, I., Bernache-Assollant, D. & Abélard, P. 2006. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Materials Chemistry and Physics*. 95: 313-320.
- Rodríguez, R.E., Fuentes, A.F., Maczka, M., Hanuza, J., Boulahya, K. & Amador, U. 2006. Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling. *Journal of Solid State Chemistry*. 179: 522-531.
- Sansom, J.E.H., Kendrick, E., Tolchard, J.R., Islam, M.S. & Slater, P.R. 2006. A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 10: 562.
- Sansom, J.E.H., Najib, A. & Slater, P.R. 2004. Oxide ion conductivity in mixed Si/Ge-based apatite-type systems. *Solid State Ionics*. 175: 353-355.
- Sansom, J.E.H., Sermon, P.A. & Slater, P.R. 2005. Synthesis and conductivities of the Ti doped apatite-type phases $(\text{La}/\text{Ba})_{10-x}(\text{Si}/\text{Ge})_6\text{-yTiyO}_{26+z}$. *Solid State Ionics*. 176: 1765-1768.
- Savignat, S.B., Vincent, A., Lambert, S. & Gervais, F. 2007. Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Materials Chemistry*. 17: 2078-2087.
- Tao, S.W. & Irvine, J.T.S. 2000. Synthesis and Ionic Conduction of Apatite-Type Materials. *Ionics*. 6: 389-396.
- Vieira, M.M., Oliveira, J.C., Shaula, A.L., Cavaleiro, A. & Trindade, B. 2012. Lanthanum silicate

thin films for SOFC electrolytes synthesized by magnetron sputtering and subsequent annealing *Surface & Coatings Technology*. 206: 3316-3322.

Yoshioka, H. & Tanase, S. 2005. Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature. *Solid State Ionics*. 176: 2395-2398.