



Terakreditasi: SK No.: 66b/DIKTI/Kep/2011
Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. 16 No. 2, Juni Tahun 2016, Hal. 87-95

Kerapatan, Kekerasan dan Koefisien Muai Panas Membran Penghantar Ion Oksigen $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Tersubstitusi $\text{Ca}^{2+}(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta})$

Hamzah Fansuri^{*)}, Totok Trengginas, Vivi Zulaicha, Wahyu Prasetyo Utomo, Nurul Widiastuti, dan Endang Purwanti

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya
Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

^{*)}Penulis korespondensi: h.fansuri@chem.its.ac.id

Abstract

DENSITY, HARDNESS AND THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF Ca^{2+} -SUBSTITUTED $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) OXYGEN ION TRANSPORT MEMBRANE. A dense oxygen ion conductive membrane such as $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ must be hard and has a low thermal expansion coefficient to survive harsh reaction condition in its application. Substitution of La^{3+} with Ca^{2+} is expected to improve both properties. Ca^{2+} substituted $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ powders were prepared from their respective metal oxides to become $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCCF), where $0.1 \leq x \leq 0.4$, using the solid state method. X-ray diffraction data indicates that the LCCFs are highly crystallized. The LCCF was then made into a membrane by pressing the powder in a stainless steel mold by applying 6 tonnes load for 10 minutes, followed by sintering the product at 1250°C . SEM analysis results showed that the densities of all LCCF membranes are very high. Average hardnesses of LCCF 9182, 8282, 7382 and 6482 membranes, as measured by the Vicker method, are 902.08, 915.42, 1093, and 1178.6 HV, respectively. Thermal expansion tests showed that LCCF 6482 is a membrane with the lowest thermal expansion coefficient. In addition, it is also evident that the higher the number of Ca^{2+} substituents, the higher the hardness and the lower the thermal expansion coefficient. Substitution of La^{3+} by Ca^{2+} produced denser and harder membranes, as well as low thermal expansion coefficient, which are preferable when they are applied as oxygen ion conductive membranes.

Keywords: dense membrane; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$; oxygen ion transfer; perovskite

Abstrak

Kekerasan tinggi dan koefisien muai panas rendah adalah sifat mekanik yang perlu dimiliki oleh membran rapat penghantar ion oksigen seperti oksida perovskit $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, agar dapat bertahan ketika digunakan. Substitusi La^{3+} oleh Ca^{2+} diperkirakan dapat memperbaiki kedua sifat tersebut. $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ tersubstitusi Ca^{2+} disintesis dari oksida-oksida logamnya sehingga memiliki komposisi $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCCF) dengan $0,1 \leq x \leq 0,4$ dengan metode solid state melalui kalsinasi pada suhu 1000°C . Data difraksi sinar-X menunjukkan bahwa serbuk LCCF yang dihasilkan memiliki kekristalan yang tinggi. LCCF tersebut selanjutnya dibuat menjadi membran yang diawali oleh pencetakan melalui penekanan serbuk LCCF dengan beban 6 ton selama 10 menit di dalam cetakan baja tahan karat dan dilanjutkan dengan sintering hasil pencetakan pada suhu 1250°C . Hasil pengamatan dengan SEM menunjukkan bahwa kerapatan semua membran LCCF yang dihasilkan

sangat tinggi. Kekerasan rata-rata membran yang diukur dengan metode Vicker adalah 902,08; 915,42; 1093; dan 1178,6 HV masing-masing untuk LCCF 9182, 8282, 7382 dan 6482. Pengujian muai panas menunjukkan bahwa LCCF 6482 adalah membran dengan koefisien muai panas tekecil. Selain itu terlihat pula bahwa semakin tinggi jumlah substituen Ca^{2+} , semakin tinggi pula kekerasannya dan semakin rendah koefisien muai panasnya. Substitusi La^{3+} oleh Ca^{2+} menghasilkan membran dengan kerapatan tinggi serta kekerasan dan koefisien muai panas yang lebih baik dalam aplikasi LCCF sebagai membran penghantar ion oksigen.

Kata kunci: membran rapat; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$; penghantar ion oksigen; perovskit

How to Cite This Article: Fansuri, H., Trengginas, T., Zulaicha, V., Utomo, W.P., Widiastuti, N., dan Purwanti, E., (2016), Kerapatan, Kekerasan dan Koefisien Muai Panas Membran Penghantar Ion Oksigen $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Tersubstitusi $\text{Ca}^{2+}(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta})$, Reaktor, 16(2), 87-95, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.16.2.87-95>

PENDAHULUAN

Gas alam, dengan kandungan utama gas metana, merupakan salah satu bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar yang berasal dari minyak bumi. Ketersediaan gas alam cukup melimpah namun pemanfaatannya terkendala oleh pendistribusian gas tersebut. Untuk mengatasi masalah tersebut salah satunya dapat dilakukan dengan mengkonversi gas metana pada gas alam tersebut menjadi bahan bakar cair, sehingga lebih mudah didistribusikan (Taheri dkk., 2008).

Konversi gas metana menjadi bahan bakar cair dapat dilakukan melalui proses oksidasi parsial yang umumnya menghasilkan syngas (campuran gas CO dan H_2) yang dapat diubah lebih lanjut menjadi metanol dan/atau hidrokarbon lain yang berfasa cair pada kondisi STP. Namun, proses ini memiliki selektivitas rendah karena syngas yang terbentuk dapat bereaksi lebih jauh dengan oksigen yang tersedia, sehingga dihasilkan produk oksidasi total yaitu CO_2 dan H_2O yang tidak diharapkan. Oksidasi parsial hanya dapat dilakukan apabila konsentrasi oksigen yang diumpangkan ke dalam reaksi dikontrol dengan sangat ketat sesuai dengan stoikiometri reaksinya sebagai berikut:



Kontrol jumlah oksigen yang diumpangkan ke dalam reaksi dapat dilakukan dengan membran rapat penghantar ion oksigen. Membran ini merupakan penyumbang oksigen yang berasal dari ion oksigen penyusun kisi kristalnya. Ion oksigen ini berdifusi melewati membran melalui peristiwa reduksi dan reoksidasi tanpa mengubah struktur kristal membran. Keunggulan inilah yang menjadikan membran penghantar ion oksigen berpotensi dikembangkan pada aplikasi reaksi oksidasi parsial (Hamakawa dkk., 2000).

Salah satu membran rapat penghantar ion oksigen yang sedang dikembangkan adalah membran rapat berbahan oksida perovskit. Oksida perovskit memiliki rumus struktur umum ABO_3 , dimana situs A diisi oleh ion logam golongan alkali, alkali tanah, atau lantanida yang berjari-jari besar sedangkan situs B diisi oleh ion logam transisi yang berjari-jari lebih kecil daripada ion pada situs A (Mundschau dkk., 2008). Baik ion pada situs A maupun situs B,

keduanya dapat disubstitusi oleh ion logam lainnya yang berukuran serupa, sehingga oksida perovskit dapat mempunyai variasi komposisi unsur-unsur penyusunnya.

Dalam aplikasinya sebagai membran penghantar ion oksigen, membran oksida perovskit yang baik adalah yang dapat menjaga selektivitas dan daya hantar oksigen yang tinggi sebagaimana dilaporkan oleh Gefroy dkk. (2013). Hal ini dapat dilakukan dengan membuat membran yang tipis, rapat (tidak berpori) dan tidak retak untuk mendapatkan membran dengan fluks permeasi oksigen yang tinggi serta meminimalkan kemungkinan terjadinya difusi molekul oksigen melalui retakan-retakan atau pori pada membran tersebut.

Berdasarkan penelitian yang dilaporkan Yang dkk. (2005) diketahui bahwa oksida perovskit LaCoO_3 memiliki sifat-sifat yang cocok apabila digunakan sebagai bahan membran penghantar ion oksigen serta aktif sebagai katalis oksidasi. Akan tetapi, jika digunakan sebagai membran, oksida LaCoO_3 bersifat getas, mudah pecah dan fluks oksigennya relatif masih rendah.

Substitusi ion-ion La^{3+} dan/atau Co^{3+} pada LaCoO_3 dengan kation-kation lain yang sesuai dapat dilakukan untuk memodifikasi fluks dan sifat mekanik membran yang terkait dengan sifat getas dan mudah pecah di atas. Taheri dkk. (2008) melaporkan bahwa substitusi pada situs A dapat meningkatkan kestabilan ion oksigen pada kisi kristal, sementara substitusi pada situs B dapat memodifikasi aktifitas oksida perovskit sebagai katalis oksidasi. Reichmann dkk. (2014) melaporkan bahwa substitusi parsial situs A dengan Ca^{2+} menyebabkan laju difusi oksigen pada membran berbahan $\text{La}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ dan $\text{La}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ meningkat secara signifikan.

Pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya (Setiawati dkk., 2011), telah diulas bahwa oksida perovskit turunan dari LaCoO_3 yaitu kelompok $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ memiliki konduktivitas ionik yang semakin rendah ketika jumlah ion Fe^{3+} semakin tinggi. Konduktivitas terbaik dicapai ketika jumlah Fe^{3+} yang mensubstitusi Co^{3+} pada $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ adalah 20% atau membentuk $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Dalam rangka mendapatkan membran berbasis oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ dengan

kamampuan menghantarkan ion oksigen yang tinggi, maka perlu dilakukan kajian mengenai metode pembuatan membran yang dapat memenuhi kriteria sebagai membran penghantar ion oksigen. Beberapa kriteria penting membran penghantar ion oksigen diantaranya adalah memiliki kekerasan dan kerapatan yang tinggi (tidak berpori) serta memiliki koefisien muai panas yang rendah.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan membran penghantar ion oksigen berbasis $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (turunan dari $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) yang rapat dan memiliki kekerasan tinggi serta koefisien muai panas yang rendah. Berdasarkan uraian di atas, substitusi La^{3+} oleh Ca^{2+} diperkirakan dapat meningkatkan laju difusi oksigen pada membran perovskit. Oksida kalsium juga telah dilaporkan mampu meningkatkan laju sintering serbuk Fe_2O_3 , khususnya pada suhu yang mendekati titik leleh Fe_2O_3 , sebagaimana dilaporkan oleh Wright (1981). Peningkatan laju sintering ini diharapkan juga dapat terjadi apabila ion kalsium digunakan sebagai ion pengganti La^{3+} pada oksida perovskit $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, sehingga dapat dihasilkan membran dengan fluks permeasi oksigen yang tinggi dengan kerapatan serta kekerasan yang tinggi.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah serbuk La_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 dan CaO berkualitas p.a. dari Merck. Peralatan yang digunakan adalah *muffle furnace*, *high temperature furnace*, neraca analitik, mortar dan pastel porselen, pencetak membran berbahan baja tahan karat (Gambar 1), pengempa hidrolis, difraktometer Philip X'Pert System, SEM Zeiss EVO MA 10, Vicker's Microhardness Tester MITUTOYO MH 220A, TGA/DSC-1 Metler Toledodan TMA/SDTA 840 Metler Toledo.



Gambar 1. Cetakan membran LCCF berbahan baja tahan karat.

Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCCF)

Oksida perovskit LCCF dengan $0,0 \leq x \leq 0,4$ disintesis dengan metode solid state dari serbuk oksida logamnya yaitu La_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 dan CaO . Selain itu, disintesis pula oksida perovskit LaCoO_3 dari serbuk La_2O_3 dan Co_3O_4 , sebagai referensi untuk menentukan suhu terbentuknya oksida perovskit. Massa masing-masing serbuk oksida logam ditimbang dengan jumlah tertentu menggunakan neraca analitik, sehingga didapatkan komposisi molar sesuai dengan $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. LCCF tersebut diberi kode LCCF 9182, 8282, 7382 dan 6482 dimana angka-angka tersebut menunjukkan 10 kali angka kode x pada LCCF. Sebagai contoh, LCCF 7382 adalah $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Perekasi-perekasi tersebut dicampur dan digerus selama 1 jam menggunakan mortar dan pestel porselen. Serbuk yang dihasilkan selanjutnya dikalsinasi menggunakan *muffle furnace* dengan suhu berdasarkan pada hasil analisis TGA/DSC sampel LaCoO_3 selama 1 jam. Untuk menyempurnakan pembentukan oksida perovskit, maka suhu furnace ditingkatkan 100°C lebih tinggi dari suhu yang dihasilkan dari analisis DSC/TGA dan kalsinasi dilanjutkan selama 4 jam. Kenaikan suhu furnace pada sintesis oksida perovskit adalah $3^\circ\text{C}/\text{menit}$ untuk memberi cukup waktu bagi berlangsungnya reaksi dalam keadaan padat.

Pembuatan Membran Rapat LCCF

Membran rapat dibuat dari serbuk LCCF hasil sintesis yang telah diketahui fasa-fasa kristal penyusunnya. Pembuatan membran diawali dengan pencetakan pelet berbentuk koin dengan diameter 13 mm dan ketebalan ± 1 mm dari 0,5 gram serbuk LCCF. Pencetakan dilakukan dengan memasukkan serbuk LCCF ke dalam cetakan, kemudian diratakan dengan mengetuk-ngetukan cetakan pada permukaan yang datar, sekaligus untuk mendapatkan sebaran dan kerapatan partikel yang merata di dalam cetakan. Selanjutnya, dilakukan penekanan uniaksial dengan alat press dan beban sebesar 6 ton. Setelah 10 menit pada tekanan tersebut, membran mentah hasil cetakan (*green pellet*) dikeluarkan secara hati-hati dari cetakan membran.

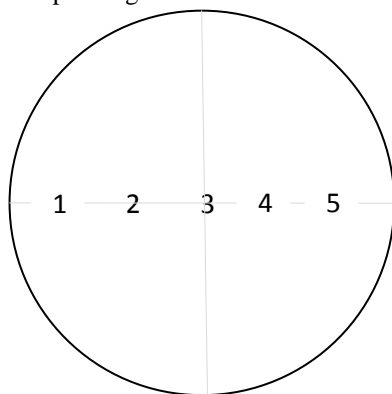
Membran rapat LCCF diperoleh melalui proses sintering dari membran mentah hasil pencetakan. Proses sintering dilakukan melalui dua tahapan sintering untuk menghasilkan membran dengan kerapatan tinggi dan tidak retak. Sintering tahap pertama dengan *muffle furnace* dengan suhu sesuai hasil analisis DSC/TGA untuk sampel LaCoO_3 selama 2 jam dan kenaikan $3^\circ\text{C}/\text{menit}^{-1}$. Kenaikan suhu diatur secara perlahan agar tidak terjadi thermal shock/kenaikan suhu yang drastis. Laju pemanasan yang terlalu cepat akan menyebabkan membran mengalami keretakan atau pecah (Tan dkk., 2003). Sintering kedua dilakukan dengan *high temperature furnace* pada suhu 1250°C dengan kenaikan suhu $3^\circ\text{C}/\text{menit}^{-1}$ dari suhu kamar.

Metode Analisis

Analisis DSC/TGA dilakukan untuk campuran La_2O_3 dan Co_3O_4 untuk menentukan suhu mulai terbentuknya fasa perovskit LaCoO_3 , dimana LCCF merupakan turunannya. Analisis dilakukan mulai suhu kamar sampai 1000°C dengan kenaikan suhu $10^\circ/\text{menit}$ dalam atmosfer udara.

Serbuk-serbuk hasil sintesis dianalisis komposisi fase penyusunnya dengan difraktometer sinar-X dari radiasi $\text{Cu K}\alpha$ yang dihasilkan oleh tegangan 40 kV dan arus 30 mA. Analisis difraksi sinar-X dilakukan mulai dari $2\theta = 20^\circ$ sampai dengan 90° . Difraktogram yang dihasilkan kemudian dicocokkan dengan data PDF (*Powder Diffraction File*) LaCoO_3 No 01-075-0279 yang dikeluarkan oleh JCPDS-*International Centre for Diffraction Data* tahun 2011.

Membran yang dihasilkan dari hasil sintering diuji kerapatan, kekerasan dan pemuaian panasnya. Kerapatan membran diuji dengan metode uji tetes air seperti yang dilaporkan oleh Zulaicha dkk. (2013). Membran yang tidak mampu menahan tetes air lebih dari 15 menit dianggap masih belum cukup rapat sehingga tidak dilanjutkan dengan analisis SEM dan membran tersebut akan disinter ulang. Selanjutnya membran diamati permukaannya dengan SEM EVO MA-10 untuk melihat kerapatannya, serta diuji kekerasannya dengan *Vicker's Microhardness Tester* MITUTOYO MH 220A dan koefisien muai panasnya dengan TMA/SDTA 840 Metler Toledo. Pengujian kekerasan dilakukan dengan beban indentasi sebesar 0,5 kgf dan waktu indentasi selama 30 detik pada beberapa titik mulai dari tepi sampai bagian tengah membran seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Pengujian muai panas dilakukan pada rentang suhu mulai dari 25°C sampai dengan 900°C dengan laju pemanasan/pendinginan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$.



Gambar 2. Posisi titik-titik indentasi di permukaan membran LCCF

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit

Gambar 3 menunjukkan termogram TGA/DSC dari campuran serbuk La_2O_3 dan Co_3O_4 . Pada gambar tersebut terlihat bahwa terjadi perubahan massa sebesar 22% pada suhu antara 150 sampai 220°C diikuti dengan pengurangan massa sebesar 10% pada suhu sekitar 390°C dan 3% pada suhu sekitar 500°C .

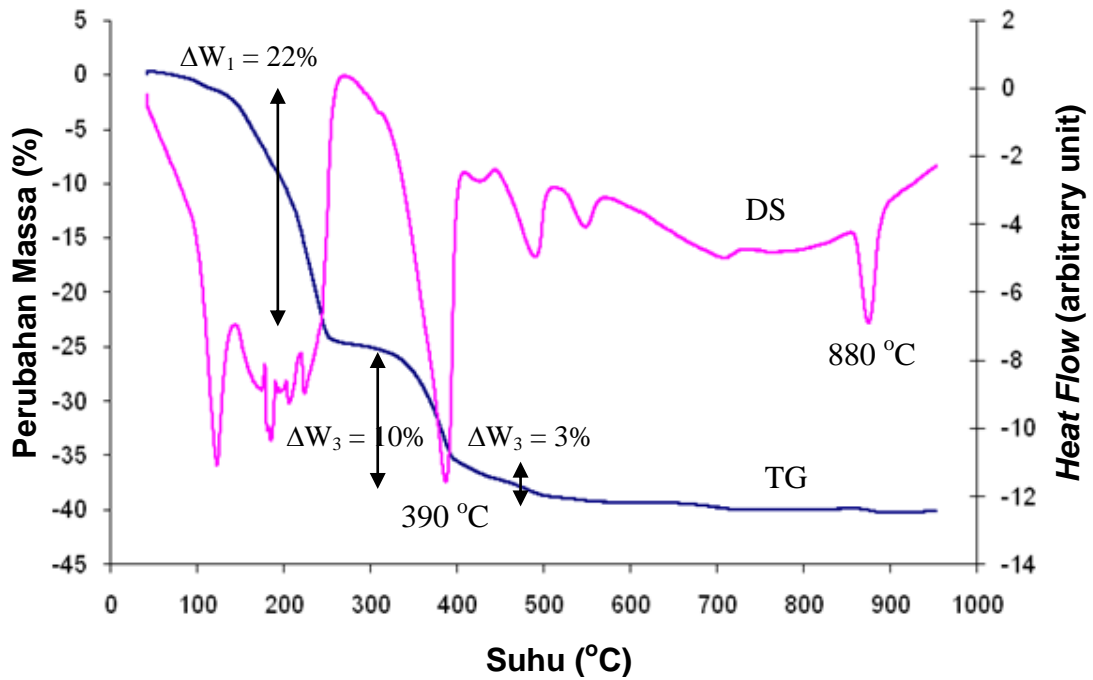
Perubahan masa hingga suhu sekitar 220°C tersebut diperkirakan merupakan pelepasan air, mulai dari air yang teradsorpsi pada serbuk pereaksi (oksida-oksida logam, khususnya oksida La_2O_3 yang bersifat higroskopis), maupun air kristal sebagaimana dilaporkan oleh Alizadeh-Gheshlaghi dkk. (2012). Selanjutnya, perubahan massa kedua dengan puncak endotermis pada suhu 395°C diperkirakan merupakan reaksi $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaO}(\text{OH})$ dan dilanjutkan dengan reaksi $\text{LaO}(\text{OH}) \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ pada suhu sekitar 500°C sesuai dengan yang dilaporkan oleh Milt dkk. (2003). $\text{La}(\text{OH})_3$ dapat terbentuk ketika serbuk La_2O_3 kontak dengan udara yang memiliki kelembaban tinggi seperti yang umumnya terdapat di Indonesia.

Perubahan penting lainnya adalah pada suhu sekitar 880°C . Pada suhu tersebut diperkirakan mulai terbentuk oksida perovskit LaCoO_3 , sesuai dengan yang dilaporkan oleh Eciya dkk. (2012) bahwa oksida perovskit disintesis pada suhu 950°C . Berdasarkan hasil analisis TGA/DSC tersebut, maka kalsinasi untuk mereaksikan oksida-oksida logam menjadi oksida perovskit dilakukan pada suhu di atas 880°C yaitu pada 900°C . Selain itu, mengingat cukup besarnya kandungan bahan volatil (diperkirakan adalah air, baik air teradsorpsi maupun air kristal atau air teroklusi), maka proses kalsinasi melalui tahap antara yaitu pada suhu 400°C . Pada suhu tersebut, suhu furnace ditahan selama satu jam untuk menghilangkan semua bahan volatil tersebut, sebelum dilanjutkan ke suhu 900°C .

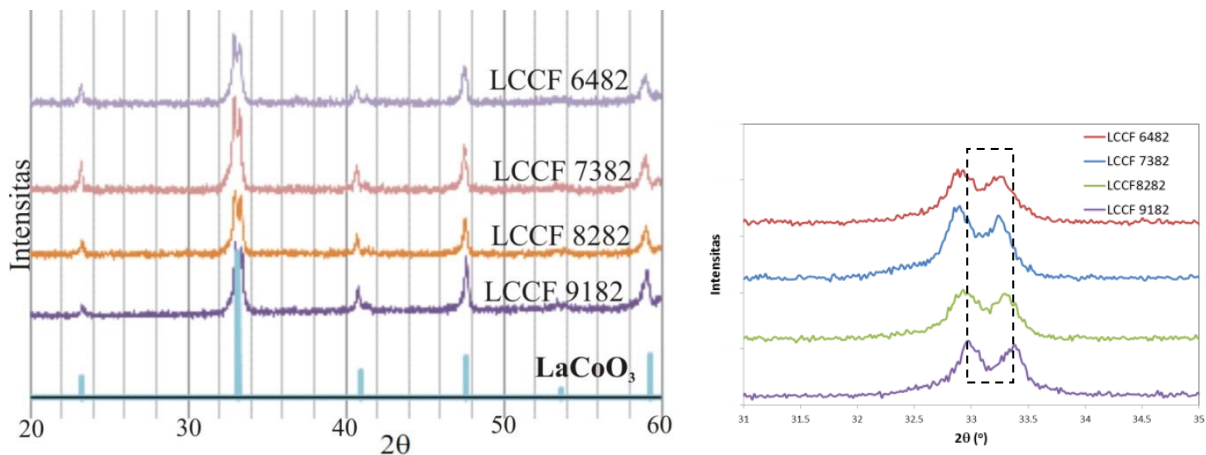
Proses kalsinasi pada pembuatan oksida perovskit LCCF dilakukan secara bertahap dengan tujuan agar reaksi antar partikel pereaksi berjalan dengan baik. Dengan prosedur tersebut, maka penguapan maupun dekomposisi senyawa-senyawa volatil yang mungkin terdapat pada pereaksi dapat berjalan dengan perlahan-lahan, sehingga tidak menyebabkan partikel-partikel pereaksi terdorong saling menjauh akibat ekspansi gas yang terlalu cepat.

Hasil karakterisasi difraksi sinar-X dari sampel serbuk LCCF hasil reaksi ditunjukkan pada Gambar 4. Pola difraksi dari LCCF 9182, 8282, 7382 dan 6482 serupa dengan pola difraksi LaCoO_3 yang ditandai dengan puncak difraksi khas pada 2θ $23,26^\circ$; $33,13^\circ$; $40,88^\circ$; $47,56^\circ$; $53,60^\circ$ dan $59,19^\circ$. Hal ini menunjukkan bahwa serbuk LCCF hasil sintesis adalah berfasa oksida perovskit dengan struktur yang sama dengan oksida perovskit LaCoO_3 . Selain itu, tidak ditemukan puncak-puncak selain puncak difraksi oksida perovskit, sehingga dapat disimpulkan bahwa kemurnian LCCF yang dihasilkan adalah sangat tinggi.

Walaupun serupa dengan pola difraksi LaCoO_3 , posisi puncak-puncak difraksi LCCF hasil sintesis mengalami sedikit pergeseran seiring dengan bertambahnya kandungan Ca^{2+} menuju sudut 2θ yang lebih kecil. Pergeseran ke 2θ yang lebih kecil ini menunjukkan terjadinya penambahan jarak antar bidang kisi yang diakibatkan oleh substitusi La^{3+} oleh Ca^{2+} .



Gambar 3. Termogram DSC/TGA campuran serbuk La_2O_3 dan Co_3O_4



Gambar 4. (a) Difraktogram sinar-X oksida perovskit LCCF dan (b) pergeseran puncak difraksi pada $2\theta = 32 - 34^\circ$

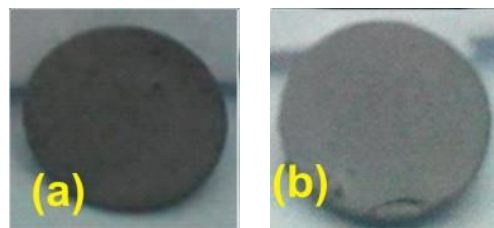
Dari analisa difraktogram pada Gambar 4, dapat disimpulkan bahwa oksida perovskit telah terbentuk dengan optimal, dimana strukturnya memiliki jarak antar bidang kristal lebih besar seiring dengan penambahan substituen Ca^{2+} . Serbuk oksida perovskit LCCF selanjutnya dapat dibuat menjadi membran dan dikarakterisasi.

Membran Rapat LCCF

Membran sebelum dan sesudah sintering pada suhu 1250°C ditunjukkan pada Gambar 5.

Proses sintering yang dilakukan mengakibatkan terjadinya penyusutan pada ukuran membran. Hasil pengukuran dimensi membran menunjukkan bahwa penyusutan yang terjadi bervariasi mulai dari 10 sampai 20% dari volume awal, tergantung pada komposisi membrannya sebagaimana yang ditunjukkan pada Tabel 1. Semakin tinggi kandungan

Ca^{2+} , semakin kecil penyusutan membran yang mengindikasikan bahwa penambahan substituen Ca^{2+} menyebabkan membran mentah menjadi lebih rapat, sehingga penyusutannya menjadi lebih kecil pula.

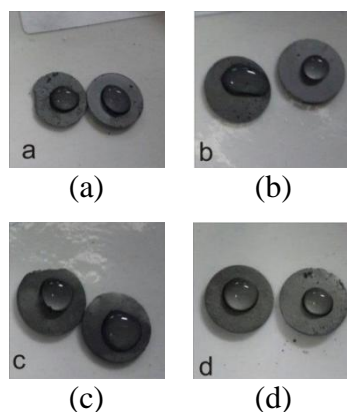


Gambar 5. (a) Membran mentah dan (b) membran setelah disinter pada suhu 1250°C

Tabel 2. Penyusutan membran setelah disinter suhu 1250 °C

Jenis Membran	LCCF9182	LCCF8282	LCCF 7382	LCCF6482
Volume Awal (mm ³)	52,29	52,29	51,81	50,81
Volume Akhir (mm ³)	42,01	43,94	45,36	46,21
Penyusutan (%)	19,663	15,976	12,447	10,818

Pengujian awal kerapatan membran secara fisik dengan uji tetes air ditampilkan pada Gambar 6. Uji ini didasarkan pada prinsip kapilaritas dimana air akan meresap masuk ke dalam pori-pori membran jika membran tidak rapat. Pada membran dengan kerapatan tinggi, tetes air akan bertahan lama di atas permukaan membran, namun akan segera hilang terserap ke dalam membran apabila mengandung banyak pori. Pada Gambar 5 terlihat bahwa semua membran yang diuji mampu menahan tetes air di atas membran permukaannya dalam waktu yang lama, yaitu hingga 15 menit.



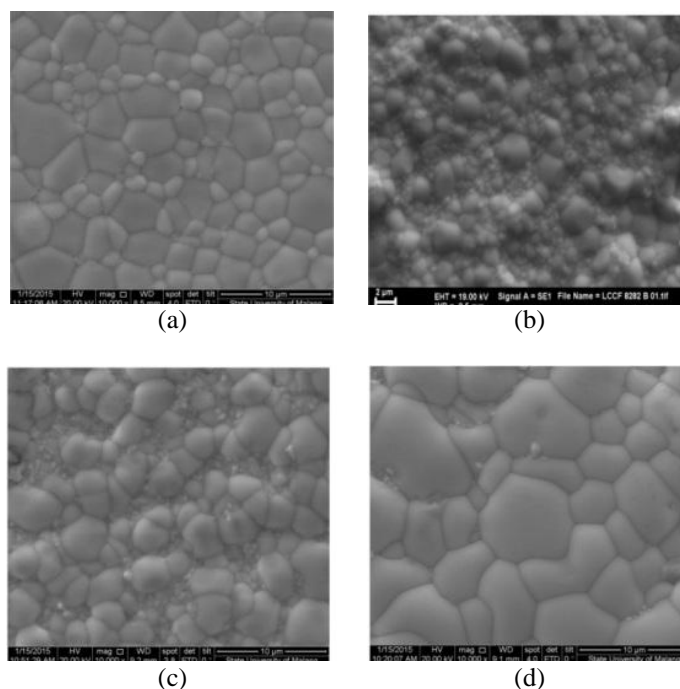
Gambar 6. Pengujian tetes air pada: (a) LCCF 9182, (b) LCCF 8282, (c) LCCF 7382 dan (d) LCCF 6482

Untuk menunjang hasil uji tetes air yang menunjukkan membran telah rapat, maka perlu data pendukung yaitu pengamatan morfologi permukaan dengan SEM. Gambar-gambar hasil uji SEM ditunjukkan pada Gambar 7.

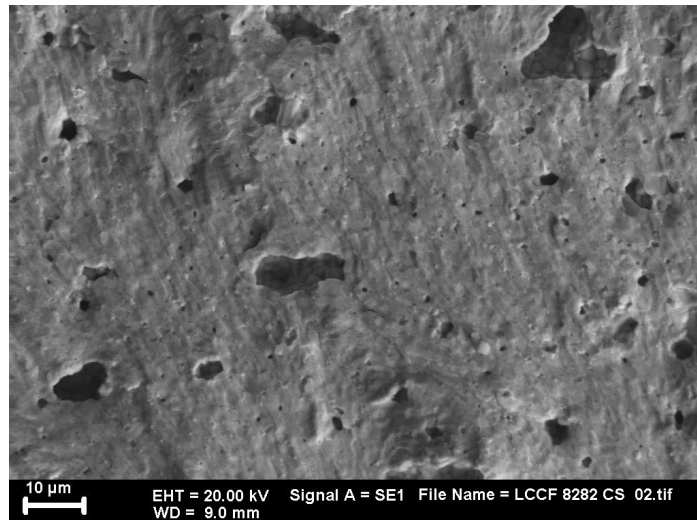
Gambar 7 menunjukkan bahwa membran LCCF hasil sintering pada suhu 1250°C telah rapat dan mendukung hasil uji tetes air. Gambar tersebut juga menunjukkan bahwa butiran yang terbentuk memiliki ukuran yang bervariasi dengan batas butiran yang tegas. Butiran yang lebih kecil mengisi sela-sela antar membran yang berukuran lebih besar, sehingga dapat meningkatkan kerapatan.

Ukuran butiran semakin besar seiring dengan bertambahnya jumlah substitusi La^{3+} oleh Ca^{2+} . Pertambahan ukuran ini diperkirakan sebagai akibat dari efek fluks kalsium seperti dijelaskan pada bagian pendahuluan. Dengan bertambahnya kalsium, titik leleh dari LCCF menjadi lebih rendah, sehingga laju peningkatan ukuran butiran akibat proses sintering menjadi lebih tinggi. Sebagai akibatnya, butiran pada LCCF dengan kandungan Ca^{2+} lebih tinggi menjadi lebih besar pula.

Pengamatan terhadap penampang lintang membran juga dilakukan untuk memastikan bahwa kerapatan membran tidak hanya berada pada permukaannya saja melainkan juga pada bagian dalam membran.



Gambar 7. Foto SEM permukaan membran: (a) LCCF 9182, (b) LCCF 8282, (c) LCCF 7382 dan (d) LCCF 6482



Gambar 8. Foto SEM penampang lintang LCCF 8282

Foto SEM penampang lintang salah satu membran, yaitu membran LCCF 8282 ditunjukkan pada Gambar 8. Foto SEM penampang lintang ini mengkonfirmasi kerapatan membran pada uji tetes air maupun morfologi permukaan membran bahwa tidak terdapat pori yang menembus hingga ke dalam membran, sehingga menghubungkan kedua sisinya. Namun, masih terlihat adanya rongga-rongga pori di bagian dalam membran tapi tidak terhubung satu sama lain.

Pembentukan rongga di dalam membran dapat terjadi akibat dari adanya udara yang terperangkap saat proses sintering maupun akibat dari tereduksinya ion-ion logam transisi (Co^{3+} dan Fe^{3+}), sehingga melepaskan oksigen kisinya menjadi gas oksigen. Gas tersebut terperangkap dan belum sempat terlepas dari badan membran pada saat proses sintering berakhir. Hal inilah yang mengakibatkan adanya rongga didalam membran. Fenomena serupa ini telah dilaporkan pula oleh Zulaicha dkk. (2013) pada membran $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Kekerasan dan Pemuaihan Panas Membran LCCF

Hasil pengukuran kekerasan membran ditunjukkan pada Tabel 2. Kekerasan membran LCCF lebih tinggi daripada LSCF 6482 yang dilaporkan oleh Setiawati dkk. (2011) dan jauh lebih tinggi daripada kekerasan membran oksida perovskit

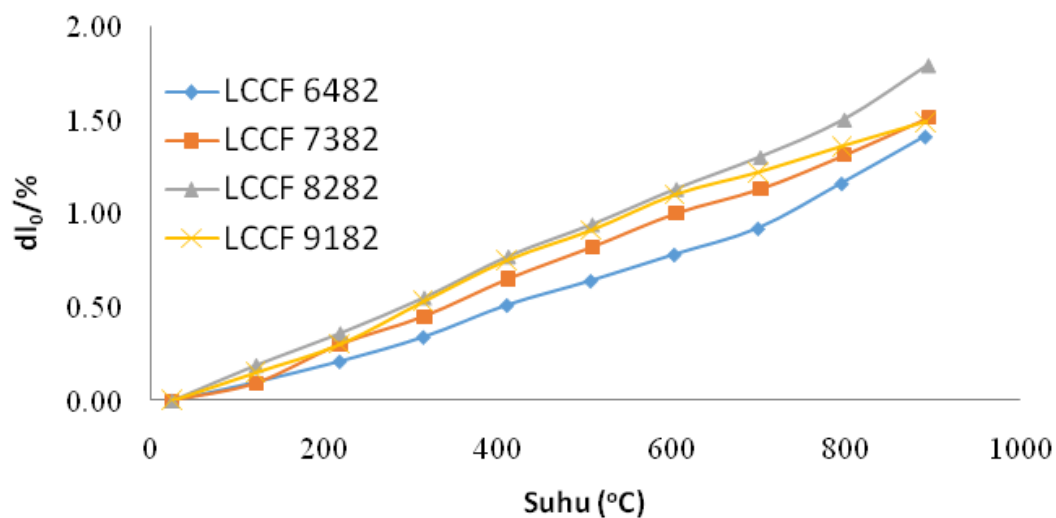
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (yaitu sebesar 542,5 HV atau 5,32 GPa) yang dilaporkan oleh Chen dkk. (2013). Selain itu, kekerasan membran LCCF juga semakin tinggi seiring dengan meningkatnya jumlah substituen Ca^{2+} . Hasil pengukuran kekerasan ini menunjukkan kecenderungan yang sesuai dengan hasil pengamatan kerapatan menggunakan SEM yakni semakin tinggi jumlah substituen Ca^{2+} , semakin tinggi pula pertumbuhan ukuran butiran, sehingga membran LCCF lebih rapat. Kerapatan yang tinggi dan ukuran butiran yang lebih besar menyebabkan membran menjadi semakin kuat dan keras.

Hasil pengukuran kekerasan membran juga menunjukkan bahwa nilai kekerasan pada tiap titik uji menghasilkan tingkat kekerasan yang berbeda-beda sebagaimana ditampilkan pada Tabel 2. Hal ini dikarenakan proses pencetakan hanya memberikan tekanan searah saja, sehingga kekerasan yang dihasilkan berbeda di masing-masing bagian. Namun, secara keseluruhan hasil yang diperoleh menunjukkan tingkat kekerasan rata-rata membran LCCF relatif tinggi yaitu antara 837 HV sampai 1517 HV yang lebih tinggi daripada kekerasan LSCF yang dilaporkan oleh Setiawati dkk. (2011) yaitu 867,51 HV.

Hasil pengukuran pemuaihan panas atau ekspansi termal membran LCCF yang dilakukan dengan TMA ditunjukkan pada Gambar 9.

Tabel 2. Kekerasan membran LCCF

Titik indentasi	Kekerasan (HV)			
	LCCF 9182	LCCF 8282	LCCF 7382	LCCF 6482
1	989,7	1002	933,1	1517
2	854,4	892,4	1165	1090
3	837	733,3	1284	1024
4	905,3	967,2	960,9	1188
5	924	982,2	1122	1074
Rata-Rata	902,08	915,42	1093	1178,6



Gambar 9. Pola pemuai membran LCCF

Tabel 3. Koefisien muai panas membran LCCF

LCCF 6482		LCCF 7382		LCCF 8282		LCCF 9182	
°C	ppm/°C	°C	ppm/°C	°C	ppm/°C	°C	ppm/°C
24,77	-14,55	24,66	-8,67	25,17	-44,81	25,13	5,97
121,04	6,76	121,37	15,73	121,80	18,89	121,43	19,71
217,31	8,01	218,07	23,38	218,42	17,75	217,73	18,65
313,58	26,77	314,78	17,82	315,05	9,04	314,03	26,09
409,85	6,60	411,48	19,87	411,67	18,39	410,33	19,55
506,13	8,82	508,19	19,21	508,28	21,39	506,63	25,23
602,40	19,43	604,89	13,91	604,92	15,78	602,93	12,69
698,67	22,92	701,60	5,64	701,54	21,60	699,23	14,23
794,94	22,90	798,30	16,96	798,17	22,72	795,53	14,84
891,21	15,62	895,01	27,81	894,79	36,06	891,83	-2,68
Rata-rata	13,15		15,81		19,28		17,77

Gambar 9 menunjukkan bahwa pola pemuai membran LCCF dari suhu 25°C sampai dengan 900°C berbanding terbalik dengan jumlah substituen Ca²⁺. Pola pemuai mengikuti urutan LCCF 8282>LCCF 9182>LCCF 7382>LCCF 6482. Semakin tinggi jumlah substituen Ca²⁺, semakin rendah koefisien muai panasnya. Hasil pengukuran pemuai panas ini konsisten dengan hasil pengamatan kerapatan dan kekerasan membran.

Berdasarkan Gambar 9, hasil perhitungan koefisien muai panas disajikan pada Tabel 3. Semua membran LCCF berkisar antara 15,15 sampai 19,28 ppm/°C. Kuhn dkk. (2013) melaporkan bahwa koefisien muai panas oksida perovskit La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} sekitar 14 pp/°C. Dalam hal ini, substitusi Ca²⁺ terhadap La³⁺ sebanyak 40% menghasilkan membran dengan koefisien muai panas yang lebih rendah dari yang dilaporkan oleh Kuhn dkk. (2013).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil-hasil penelitian dan pembahasan di atas, dapat disimpulkan bahwa substitusi La³⁺ oleh Ca²⁺ menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap kerapatan, kekerasan dan koefisien

muai panas membran LCCF. Kerapatan semua LCCF yang dihasilkan sangat tinggi dan kekerasan membran LCCF cenderung semakin meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah substituen Ca²⁺. Sebaliknya, penambahan jumlah substituen Ca²⁺ cenderung menurunkan koefisien muai panas LCCF. Peningkatan kekerasan maupun penurunan koefisien muai panas menghasilkan membran LCCF dengan sifat mekanik yang lebih baik dalam aplikasinya sebagai membran penghantar ion oksigen. Namun, kajian lebih lanjut mengenai kemampuan penghantaran oksigennya perlu dilakukan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah mendanai penelitian ini melalui program Penelitian Strategis Nasional tahun 2014-2016 dengan kontrak penelitian No. 07555.37/IT2.7/PN.01.00/2014; 03246.18/IT2.11/PN.08/2015 dan 01806/IT2.11/PN.08/2016

DAFTAR PUSTAKA

Alizadeh-Gheshlaghi, E., Shaabani, B., Khodayari, A., Azizian-Kalandaragh, Y., and Rahimi, R., (2012),

- Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Powder Technology*, 217, pp. 330-339
- Chen, Z., Wang, X., Bhakhri, V., Giuliani, F., and Atkinson, A., (2013), Nanoindentation of porous bulk and thin films of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, *Acta Materialia*, 61(15), pp. 5720-5734.
- Ecija, A., Vidal, K., Larrañaga, A. Ortega-San-Martín, L., and Arriortua, M.I., (2012), *Advances in Crystallization Processes*, editor Y. Mastai, InTech, pp. 485-506.
- Gefroy, P.-M, Fouletier, J., Richet, N., and Chartier, N., (2013), Rational selection of MIEC materials in energy production processes, *Chemical Engineering Science*, 87, pp. 408-435.
- Hamakawa, S., Shiozaki, R., Hayakawa, T., Suzukia, K., Murata, K., Takehirab, K., Koizumic, M., Nakamura, J., and Uchijima, T., (2000), Partial oxidation of methane to synthesis gas using Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ anode catalyst, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(3), pp. 839-844.
- Kuhn, M., Hashimoto, S., Sato, K., Yashiro, K., and Mizusaki, J., (2013), Thermo-chemical lattice expansion in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, *Solid State Ionics*, 241, pp. 12-16.
- Mundscaw, M.V., Cristtopher, G.B., and David Jr, A.G., (2008), Diesel fuel reforming using catalytic membran reaktor, *Catalysis Today*, 136(3-4), pp. 190-205.
- Reichmann, M., Gefroy, P.-M., Fouletier, J., Richet, N., and Chartier, T., (2014), Effect of cation substitution in the a site on the oxygen semi-permeation flux in La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-δ} and La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-δ} dense perovskite membranes with A = Ca, Sr and Ba (part I), *Journal of Power Sources*, 261, pp. 175-183.
- Setiawati, H., Ilmiah, S., Hariyanto, M.L., Aliyatulmuna, A., Mabruroh, L., dan Fansuri, H., (2011), Investigasi sifat fisik dan mekanik sistem perovskit La_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (x=0,0 – 0,4) sebagai membran keramik rapat penghantar ion oksigen, *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia (SNKPK) III*, pp. 320-329
- Taheri, Z., Nazari, K., Safekordi, A.A., Seyed-Matin, N., Ahmadi, R., Esmaili, N., and Tofigh, A., (2008), Oxygen Permeation and oxidative coupling of methane in membrane reactor: a new facile synthesis method for selective perovskite catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 286(1-2), pp. 79–86.
- Tan, L., Gu, X., Yang, Li, J.W., Zhang, L., and Xu, N., (2003), Influence of powder syntesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite-type membranes, *Journal of Membrane Science*, 212(1-2), pp. 157–165.
- Wright, J., (1981), The effect of calcium oxide on the sintering of ferric oxide compacts, *Powder Technology*, 30, pp. 185-194.
- Yang, W., Wang, H., Zhu, X., and Lin, L., (2005), Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes, *Topics in Catalysis*, 35(1-2), pp. 155-167.
- Zulaicha, V., Utomo, W.P., dan Fansuri, H., (2013), Pengaruh substitusi Ba terhadap kerapatan membran penghantar ion oksigen LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, *Prosiding Seminar Nasional Kimia UGM*, pp. 65-72