

Proses sintesis dimulai dengan penghitungan secara stoikiometris jumlah reaktan yakni La_2O_3 , CaO , Co_3O_4 dan Fe_2O_3 yang dibutuhkan untuk menghasilkan tiap-tiap komposisi perovskit dengan memperhatikan nilai faktor toleransi. Reaktan yang dicampurkan menurut komposisinya dan digerus dengan pastel dan mortar porselen selama 1 jam untuk membentuk campuran serbuk reaktan yang homogen.

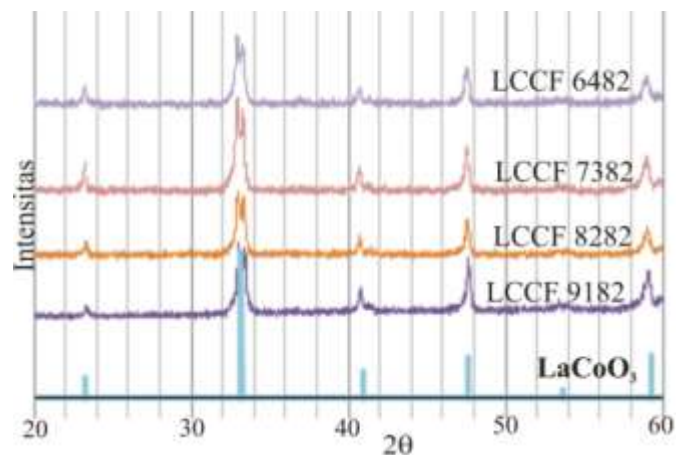
Campuran serbuk reaktan yang telah homogen selanjutnya dikalsinasi. Proses kalsinasi ini bertujuan agar terjadi reaksi antar serbuk reaktan sehingga membentuk oksida perovskit. Proses kalsinasi ini dilakukan dengan beberapa tahap penahanan dengan kenaikan suhu $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$. Penahanan pertama dilakukan pada suhu $400\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam untuk menghilangkan air yang terdapat pada campuran oksida. Penahanan kedua, dilakukan pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam untuk memulai terjadinya pembentukan oksida perovskit. Hal ini sesuai hasil penelitian sebelumnya yang dilaporkan oleh Maulida (2010) yang menyatakan bahwa fasa perovskit mulai terbentuk pada suhu $880\text{ }^\circ\text{C}$. Kalsinasi kemudian dilanjutkan pada suhu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dengan penahanan selama 4 jam untuk mengoptimalkan dan memastikan kesempurnaan reaksi pembentukan perovskit sehingga menghasilkan kristalinitas yang tinggi [8].

Serbuk hasil disintesis selanjutnya dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X untuk memastikan fasa yang terbentuk adalah fasa perovskit. Difraktogram keempat sampel ditunjukkan pada Gambar 2. Difraktogram-difraktogram tersebut menunjukkan pola puncak yang sama dengan difraktogram puncak perovskit LaCoO_3 (JCPDS tahun 2011 No. 01-075-0279) yang ditandai dengan puncak difraksi 2θ pada area $23,26^\circ$; $33,13^\circ$; $40,88^\circ$; $47,56^\circ$; $53,60^\circ$; $59,19^\circ$). Hal ini menunjukkan bahwa serbuk oksida perovskit telah terbentuk. Selain itu, tidak ditemukan puncak-puncak lain selain puncak perovskit sehingga bisa disimpulkan pula bahwa tidak terbentuk fasa lain dalam sampel yang telah disintesis. Perovskit dapat disintesis dengan tingkat kemurnian yang tinggi.

Difraktogram pada Gambar 2 menunjukkan terjadinya pergeseran nilai 2θ . Pergeseran puncak difraksi cenderung menuju ke 2θ yang lebih kecil seiring dengan bertambahnya substituen Ca^{2+} . Berdasarkan persamaan Bragg ($2\lambda = 2d \sin \theta$), hasil

ini menunjukkan bahwa sudut puncak difraksi berbanding terbalik dengan jarak antar bidang kristal. Pergeseran menuju ke 2θ yang lebih rendah menunjukkan jarak antar bidang kristal bertambah lebar. Penambahan jarak antar bidang ini terjadi karena penambahan volume kristal akibat substitusi Ca^{2+} [13].

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



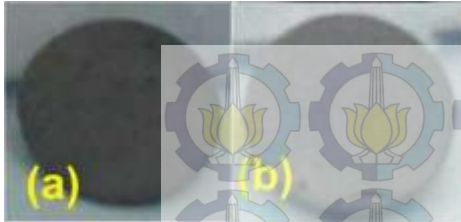
Gambar 1 Difraktogram XRD perovskit LCCF

B. Hasil Pembuatan dan Karakterisasi Membran Rapat Penghantar Ion Oksigen

Pembuatan membran LCCF dilakukan menekan serbuk perovskit yang berada di dalam cetakan membran secara uniaksial dengan tekanan sebesar 6 ton dan penahanan selama 10 menit. Massa oksida perovskit yang dibutuhkan untuk membuat membran sebesar 0,5 gram. Massa ini dipilih karena dapat menghasilkan membran yang tipis dan tidak pecah.

Membran mentah yang terbentuk selanjutnya disinter melalui dua tahapan sintering untuk menghasilkan membran dengan kerapatan tinggi dan tidak mudah retak. Pertama dilakukan sintering dengan *muffle furnace* dengan suhu 890°C selama 2 jam dan kenaikan $3\text{ }^\circ\text{C}.\text{menit}^{-1}$. 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 [11]. Sintering kedua dilakukan dengan *high temperature furnace* dengan pada suhu 1250°C dengan kenaikan suhu 3 °C.menit⁻¹ [8]. Proses intering kedua ini menghasilkan membran yang secara fisik tampak kuat dan rapat. Membran sebelum dan sesudah sintering pada suhu 1250 °C ditunjukkan pada Gambar 3



Gambar 2 Membran (a) mentah setelah dicetak, (b) setelah disinter pada suhu 1250 °C.

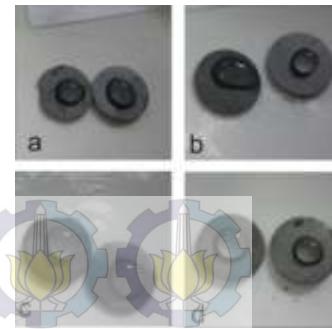
Proses sintering yang dilakukan mengakibatkan terjadinya penyusutan pada ukuran membran. Hasil pengukuran dimensi membran menunjukkan penyusutan yang terjadi bervariasi mulai dari 10-20% dari volume awal, tergantung pada komposisi membrannya sebagaimana yang ditunjukkan pada Tabel 1. Hal ini disebabkan karena penekanan yang dilakukan pada saat pembuatan membran cukup merata sehingga menyebabkan ukuran membran yang relatif tipis dan kompak. Semakin banyak kandungan Ca²⁺, ukuran membran mentah semakin kecil yang mengindikasikan membran mentah lebih kompak dibandingkan komposisi lain, sehingga penyusutannya pun paling kecil. Pola penyusutan yang kecil ini kemungkinan akan berhubungan dengan tingkat kekerasan membran.

Tabel 1 Penyusutan membran setelah disinter suhu 1250 °C

Jenis Membran	LCCF 9182	LCCF 8282	LCCF 7382	LCCF 6482
Volume Awal (mm ³)	52,289	52,289	51,813	50,813
Volume Akhir (mm ³)	42,007	43,936	45,364	46,208
Penyusutan (%)	19,663	15,976	12,447	10,818

Pengujian kerapatan membran secara fisik dilakukan melalui uji tetes air. Uji ini didasarkan pada prinsip kapilaritas dimana air akan meresap masuk ke dalam pori-pori membran jika membran

tidak rapat. Dengan demikian, kerapatan membran ditunjukkan oleh tertahannya tetesan air di permukaan membran. Gambar 4 menunjukkan bahwa seluruh membran telah rapat karena air tertahan di atas membran.

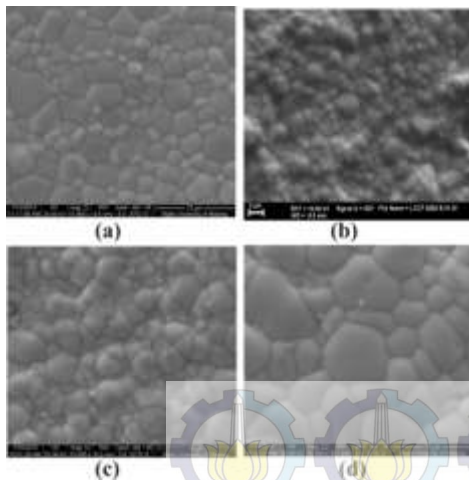


Gambar 4 Pengujian tetes air : a) LCCF 9182; b) LCCF 8282; c) LCCF 7382; d) LCCF 6482.

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 5.

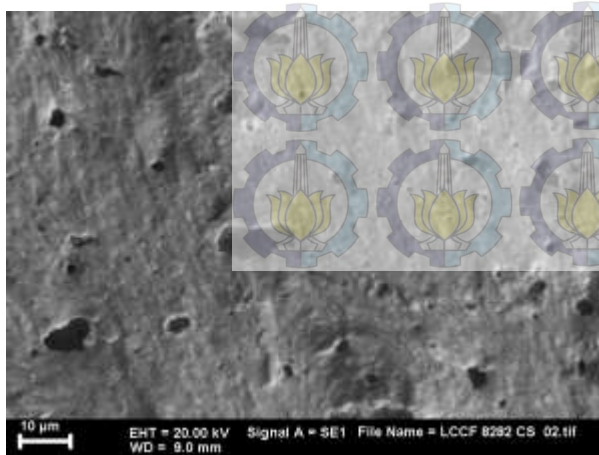
Gambar 5 menunjukkan bahwa membran LCCF hasil sintering pada suhu 1250 °C telah rapat karena telah terjadi penggabungan butiran. Gambar 4.5 menunjukkan butiran yang terbentuk memiliki ukuran yang bervariasi. Butiran yang lebih kecil mengisi sela-sela antar membran yang berukuran lebih besar, sehingga dapat meningkatkan kerapatan. Ukuran butiran menunjukkan semakin besar seiring dengan bertambahnya substitusi La³⁺ oleh Ca²⁺. Pertambahan ukuran ini bisa disebabkan karena semakin banyaknya kekosongan oksigen kisi. Hal ini disebabkan karena substituen Ca²⁺ (1) mempunyai jari-jari ionik yang lebih besar dan valensi lebih kecil dari pada La³⁺ (1.032) sehingga menyebabkan kekosongan oksigen.

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 4.6 menunjukkan penampang lintang dari membran LCCF 8282.



Gambar 5 Foto SEM permukaan membran (sintering 1250 °C): a) LCCF 9182; b) LCCF 8282; c) LCCF 7382; d) LCCF 6482.

Gambar 6 menunjukkan bahwa terdapat rongga pada membran LCCF 8282. Namun rongga tersebut tidak terhubung satu sama lain. Rongga hanya terlokalisasi di bagian-bagian tertentu. Hal ini bisa terjadi karena adanya udara yang terperangkap saat proses sintering, dimana pada suhu tinggi ion-ion logamnya (khususnya kobalt dan besi) mulai tereduksi dan melepaskan oksigen kisinya menjadi gas oksigen. Gas tersebut terperangkap dan belum sempat terlepas dari badan membran pada saat proses sintering berakhir (suhu furnace mengalami penurunan). Hal inilah yang mengakibatkan adanya rongga didalam membran. Fenomena serupa ini telah dilaporkan pula oleh Syafii (2015) pada membran BSCF.



Gambar 3 Foto SEM penampang lintang LCCF 8282

Pengujian kekerasan membran dilakukan dengan alat ukur kekerasan *Vicker's Microhardness*. Uji ini mengukur kekuatan

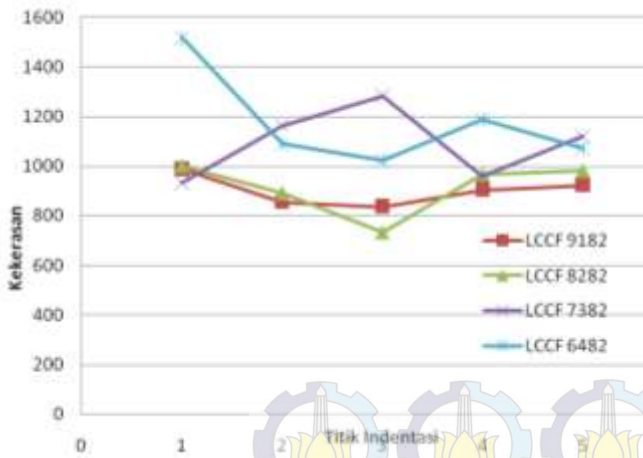
membran dalam menahan beban yang diberikan selama beberapa waktu tanpa mengalami keretakan. Pengujian dilakukan pada 5 titik yang berbeda. Tekanan yang diberikan sebesar 0.5 kgf dan lama penahanan selama 10 detik. Penahanan ini bertujuan untuk memberikan distribusi gaya yang merata pada membran sehingga pengukuran akurat dan tidak terjadi keretakan saat indenter diangkat dari permukaan membran.

Hasil pengukuran menunjukkan nilai kekerasan (*hardness*) keempat membran cukup tinggi sebagaimana ditampilkan pada Tabel 2. Nilai kekerasan semakin tinggi seiring dengan naiknya jumlah substituen Ca^{2+} . Hal ini sesuai dengan gambar SEM bahwa semakin banyak substituen Ca^{2+} pertumbuhan ukuran butiran juga semakin besar sehingga membran LCCF lebih rapat, kuat dan kompak. Selain itu tingkat kekerasan yang tinggi ini juga sesuai dengan tingkat penyusutan yang rendah. Hal ini disebabkan karena proses pencetakan membran sudah menghasilkan membran yang cukup rapat dan kompak.

Tabel 2 Hasil pengukuran kekerasan

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

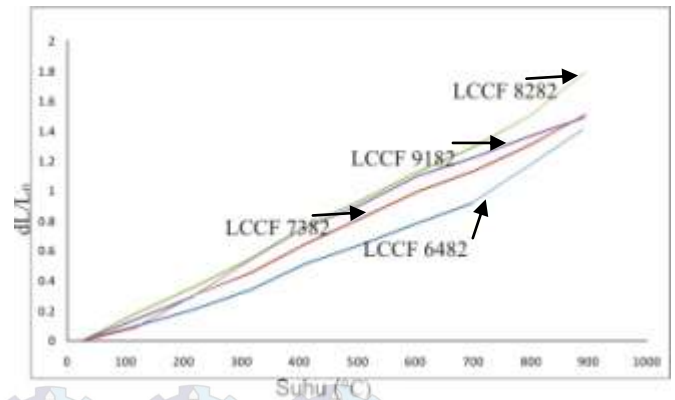
Hasil pengukuran kekerasan membran juga menunjukkan bahwa nilai kekerasan pada tiap titik uji menghasilkan tingkat kekerasan yang berbeda-beda sebagaimana ditampilkan pada Gambar 7. Hal ini dikarenakan proses pencetakan hanya memberikan tekanan searah saja, sehingga kekerasan yang dihasilkan berbeda di masing-masing bagian. Bagian tepi membran tidak sama dengan di bagian tengah membran. Namun secara keseluruhan hasil yang diperoleh menunjukkan tingkat kekerasan rata-rata membrane LCCF sudah relatif tinggi berkisar antara 691.2 HV sampai 1178.6 HV.



Gambar 7 Nilai kekerasan di masing-masing titik indentasi

Pengukuran pemuaian panas atau ekspansi termal membran LCCF dilakukan dengan TMA dalam atmosfer udara dengan beban yang diberikan sebesar 0,02 N untuk mengetahui stabilitas termal membran. Hasil pengujian menunjukkan besar pemuaian panas sebanding dengan kenaikan suhu seperti ditunjukkan pada Gambar 8. Pemuaian atau ekspansi ini sebagai akibat dari peningkatan jarak ikat antar kation-anion sebagai akibat dari gaya tolak (*repulsion force*) ketika ion-ion oksigen dilepaskan dari kisi. Pada saat ion oksigen dilepas, elektron-elektron yang sebelumnya terdistribusi didekat oksigen (karena elektronegativitas oksigen tinggi) akan berpindah ke bidang antara kation dengan anion yang menghasilkan ekspansi pada kisi dan pada waktu bersamaan meningkatkan tegangan ikatan. Hal ini menyebabkan atom penyusun perovskit tidak lagi stoikiometri dan jumlah atom oksigen bukan bilangan bulat lagi. Karena terisinya bidang antar kation dengan anion itu terjadi pertambahan volume sel kristal. Peristiwa lepasnya ion oksigen ini terjadi pada suhu tinggi [1].

Gambar 8 menunjukkan tingkat pemuaian membran dari suhu 25°C – 900 °C berbanding terbalik dengan jumlah substituen Ca^{2+} . Pola pemuaian mengikuti urutan LCCF 8282>LCCF 9182>LCCF 7382>LCCF 6482. Semakin banyak substituen Ca^{2+} koefisien muai panas semakin kecil. Itu artinya LCCF 6482 memiliki kestabilan termal paling tinggi. Hal ini bisa berhubungan dengan tingginya kerapatan membran karena ikatan kation-anion kuat sehingga cenderung stabil.



Gambar 8 Pola pemuaian membran LCCF

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa oksida BSCF 5582, 6482 dan 7382 yang disintesis dengan metode *solid state* memiliki fasa perovskit dengan kemurnian dan kekristalan yang tinggi. Teknik sintering optimum, yaitu permukaan membran yang dihasilkan rapat meskipun bagian penampang lintangnya berpori, diperoleh dengan sintering bertahap pada suhu 1150 °C. Kerapatan pada bagian penampang lintang ketiga membran hasil sintering pada suhu 1150 °C menurun seiring dengan banyaknya substituen Ba^{2+} , sedangkan kerapatan pada bagian permukaan ketiga membran hasil sintering pada suhu 1050 °C meningkat dengan banyaknya substituen Ba^{2+} . Kekerasan dan muai panas dari ketiga membran rapat (membran hasil sintering pada suhu 1150 °C) meningkat seiring dengan berkurangnya substituen Ba^{2+} .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih kepada Ibu Ir. Endang Purwanti MT. dan Bapak Hamzah Fansuri, Ph.D. selaku dosen pembimbing dan Bapak Lukman Atmaja, Ph.D. selaku kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi FMIPA ITS atas sarana dan prasarana yang telah diberikan sehingga penelitian ini bisa terlaksana dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Huang, B. X., Malzbender, J., Steinbrech. R. W., Wessel, E., Penkaila, H. J., Singheiser, L. (2010). *Journal of Membran Science* 349, pp. 183-188.

- [2] Idayati, E. (2008). Perbandingan Hasil Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ dari Tiga Variasi Metode (Sol-Gel, Solid-State, Koprinsipitasi), Kimia ITS, Surabaya
- [3] Ismunandar, (2004). Padatan Oksida Logam: Struktur Sintesis dan Sifat – Sifatnya, FMIPA-ITB, Bandung.
- [4] Ismunandar. (2006). Padatan oksida logam: Struktur, sintesis, dan sifat-sifatnya. ITB, Bandung.
- [5] Maulidah, N. (2010). Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,0 \leq x, y \leq 0,5$) dengan Metode *Solid-State*, Skripsi, Kimia FMIPA-ITS, Surabaya.
- [6] Mundscaw, M.V., Cristtopher, G.B. and David Jr, A.G. (2008). Diesel Fuel Reforming Using Catalytic Membran Reaktor, *Catalysis Today*, 136, pp. 190 – 205.
- [7] Noble, R. D. & L.Falconer, J. (1995) Direct Catalytic Conversion of CH_4 to CH_3OH in A Non-isothermal Membrane Reactor. Colorado, Department of Chemical Engineering-University of Colorado.
- [8] Reichmann, M., P.M.Geffroy., J. Fouletier., N. Richet., T. Chartier. (2014). Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semipermeation flux in $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ dense perovskite membranes with A $\frac{1}{4}$ Ca, Sr and Ba (part I).
- [9] Syafi'i, I. (2015). Optimasi teknik sintering membran rapat simetris BSCF 5582, 6482 dan 7382 beserta karakterisasi sifat mekaniknya, Skripsi, Kimia FMIPA-ITS, Surabaya.
- [10] Taheri, Z., Nazari, K., Safekordi, A.A., Seyed-Matin, N., Ahmadi, R., Esmaeili, 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, pp. 79–86.
- [11] Tan, L., Gu, X., Yang, Li, J. W., Zhang, L. dan Xu, N. (2003). Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes, *Journal of membrane science*, Vol. 212, hal. 157–165.
- [12] 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*, 3, 155-167.
- [13] Zulaicha, Vivi. (2013). Pengaruh Substitusi Ba Terhadap Kerapatan Membran Penghantar Ion Oksigen $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Skripsi, Kimia FMIPA-ITS, Surabaya
- [14] Kong, L.B., Zhang, T.S., Ma, J. dan Boey. (2008). Progress in Synthesis of Ferroelectric Ceramic Materials Via High-Energy Mechanochemical Technique, *Progress in Material Science*, Vol. 53, hal. 207-322.