



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA FISIKA
(Kode : C-08)

ISBN : 978-979-1533-85-0

INVESTIGASI SIFAT FISIK DAN MEKANIK SISTEM PEROVSKIT $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0 - 0,4$) SEBAGAI MEMBRAN KERAMIK RAPAT PENGHANTAR ION OKSIGEN

H. Setiawati¹, S. Ilmiah¹, M.L. Hariyanto¹, A. Aliyatulmuna¹, L. Mabruroh¹, H. Fansuri^{1,2*}

¹Jurusan Kimia FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

²Laboratorium Studi Energi dan Rekayasa, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

*Keperluan korespondensi, Tel: +6287861228242, email: h.Fansuri@chem.its.ac.id

Abstrak

Oksida perovskit jenis LSCF telah dikenal luas sebagai bahan membran penghantar ion oksigen. Dalam pemanfaatannya, sifat hantaran ion oksigen tersebut harus didukung oleh sifat fisik dan mekanik yang baik agar dapat bertahan dalam kondisi reaksi yang ekstrem. Pada makalah ini, membran keramik rapat turunan oksida perovskit LaCoO_3 yang disubstitusi parsial dengan Sr dan Fe yaitu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, $x=0,0 - 0,4$) disiapkan dari serbuk LSCF yang disintesis dengan metode solid state. Serbuk LSCF tersebut dianalisa fasa dan kristalinitasnya menggunakan difraktometer sinar X (XRD). Selanjutnya serbuk LSCF dicetak sebagai membran berbentuk koin berdiameter 12 mm dan ketebalan 2 mm menggunakan cetakan baja tahan karat (SS316) dengan tekanan 8 ton, kemudian disintering pada suhu 1100°C selama 8 jam. Sifat fisik dan mekanik membran dipelajari menggunakan SEM, *Vicker's microhardness tester* dan TMA. Membran keramik yang terbentuk mempunyai ukuran butiran rata-rata dan kekerasan terbesar terdapat pada sistem perovskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ yaitu 1160 nm dan 867.51 HV, sedangkan dari hasil pengukuran dengan TMA memberikan nilai koefisien ekspansi termal $15,20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ sampai $23,32 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Ukuran butiran rata-rata (*average grain size*) dan kekerasan (*hardness*) LSCF semakin besar dengan naiknya jumlah substituen Sr. Sementara itu, substitusi Sr terhadap La dapat menurunkan koefisien muai panas (*ekspansi thermal*) membran LSCF.

Kata kunci : membran keramik rapat, oksida perovskit, LSCF, penghantar ion oksigen

PENDAHULUAN

Pemakaian minyak bumi sebagai sumber energi menghasilkan emisi seperti CO_2 , NO_x , dan SO_x yang merupakan penyebab utama pencemaran lingkungan, sehingga mulai dilirik sumber energi lain yang kadar emisinya lebih rendah saat dikonsumsi dan jumlahnya melimpah di negeri kita yaitu gas alam. Gas alam mengandung gas metana sekitar 80-90% yang merupakan salah satu sumber hidrokarbon yang relatif bersih, Untuk mempermudah distribusinya gas alam harus dicairkan. Teknik perubahan atau konversi gas alam telah lama dikembangkan, antara lain melalui konversi langsung menghasilkan beberapa bentuk

seperti oksidasi parsial menjadi metanol, formaldehid atau alkena yang sangat sulit terjadi karena produk yang diinginkan dari reaksi lebih reaktif daripada reaktan awal (metana) yang menyebabkan terjadinya oksidasi lebih lanjut dan selektivitas rendah [1]. Cara tidak langsung atau teknologi gas to liquid (GTL), yang tahap-tahapnya meliputi tahapan pemurnian gas (*Gas Purification*), pembuatan gas sintesis (*Syn Gas*), tahap reaksi *Fischer-Tropsch* dan tahap peningkatan kualitas produk yang diinginkan. Meskipun teknik ini menghasilkan produk yang besar namun memerlukan waktu lama dan biaya produksi yang sangat besar [2] karena prosesnya sangat endotermis sehingga harus dioperasikan pada

suhu dan tekanan tinggi [1], sehingga diperlukan teknik lain yang juga menghasilkan produk banyak tetapi dengan waktu lebih singkat dan biaya produksi lebih kecil, salah satunya adalah dengan teknologi membran keramik rapat menggunakan udara sebagai oksidan untuk konversi metana.

Material keramik rapat yang banyak digunakan adalah oksida perovskit berbasis LaCoO_3 , Perovskit berbasis $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ merupakan material yang bagus untuk diaplikasikan sebagai pumps oksigen dan membran semipermeabel dengan konduktivitas campuran (MIEC=Mixed Ionic and Electronic Conduvcity) terutama pada oksidasi parsial metana (POM=Partial Oxydation of Methane), proses POM dengan menggunakan membran keramik rapat MIEC lebih efisien dan biayanya lebih rendah untuk menghasilkan oksigen karena tidak membutuhkan elektrode dan sirkuit listrik eksternal [3]. Untuk meningkatkan kemampuan permeasi oksigen dan perpindahan elektronnya, diperlukan modifikasi komposisi membran dengan melakukan substitusi parsial pada kation sisi A (lanthanum) dan kation sisi B (Cobalt).

LaCoO_3 yang disubstitusi parsial dengan ion-ion dari golongan logam alkali tanah (misalnya Sr, Ba dan Ca) pada kation sisi A (lanthanum) dapat meningkatkan konduktivitan ionik dan elektroniknya. Berdasarkan laporan peneliti sebelumnya [4], pada investigasi permeabilitas oksigen dan stabilitas membran tipe perovskit $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ (A=Sr, Ba, Ca) didapatkan data fluks oksigen pada sampel LSCF 2828= $0,81\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$; LBCF 2828= $0,40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$; dan LCCF= $0,12\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Dengan adanya substitusi ion stronsium (Sr^{2+}) terhadap La^{3+} maka secara otomatis muatannya akan dikompensasi dengan peningkatan bilangan oksidasi kation B dari Co^{3+} menjadi Co^{4+} , adanya valensi yang tidak umum tersebut menyebabkan terjadinya kekosongan oksigen (oxygen vacancy) sekaligus mobilitas

oksigen dan menyebabkan perubahan sifat elektronik [5]. Mobilitas ion oksigen inilah yang terukur sebagai fluks permeasi oksigen. [6] melaporkan bahwa pada sampel $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ dengan $x=0,2$ dan $0,4$ ternyata konduktivitasnya meningkat dengan pendobelan jumlah substituen Sr, yaitu konduktivitas ionik untuk LSCF 8282= $0,4\Omega\text{cm}^{-1}$ dan LSCF 6482= $1,1\Omega\text{cm}^{-1}$. Meskipun fluks oksigen cenderung meningkat dengan naiknya jumlah substitusi pada kation sisi A tetapi stabilitas fase dari komposisi yang substituenya banyak menjadi tidak stabil pada tekanan parsial oksigen rendah dan pada lingkungan suhu tinggi [7]. Sehingga jumlah ion stronsium yang disubstitusikan pada ion lanthanum tidak lebih dari $0,4$ karena solubilitas Sr pada struktur perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ terbatas pada $x\leq 0,4$ [8]. Sedangkan variasi rasio jumlah Co/Fe juga akan menghasilkan pengaruh yang signifikan pada struktur dan sifat elektrik perovskit perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [9].

Substitusi kation sisi B dengan logam-logam transisi yang stabil (misalnya:Fe, Ni dan Cu). Untuk Ni dan Cu normalnya ada dalam keadaan divalen (bilangan oksidasi=+2) sehingga substitusinya pada kation B yaitu Co akan menyebabkan peningkatan kekosongan oksigen yang jauh lebih besar daripada Fe dengan bilangan oksidasi +3, hal ini kurang bagus untuk stabilitas struktur sistem perovskit LSC yang sudah cukup mempunyai banyak vacancy ion oksigen akibat substituen Sr, dari hasil pengukuran konduktivitas elektronik sistem perovskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ ($\text{B}'=\text{Fe}, \text{Ni}$ dan Cu) ternyata konduktivitas elektronik $\text{Cu}=\text{Ni}$ tetapi lebih kecil daripada Fe dan energi aktivasi (E_a) pada konduksi ion oksida di udara untuk $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3 = 20,9\text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3 = 22,8\text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3 = 24,0\text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Teraoka et al, 1991). Sedangkan pengaruh Fe pada evolusi

struktural, sifat elektrik, dan stabilitas termokimia pada membran keramik $\text{BaCo}_{0,9-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$ (BCFN) didapatkan hasil dari difraksi sinar X bahwa adanya Fe pada perovskit BCFN menyebabkan intensitas kubik meningkat sehingga stabilitas struktur material BCFN meningkat, namun fluks oksigen menurun akibat turunnya kekosongan oksigen oleh substituen Fe, [10]. Laporan tentang konduktivitas ionik sistem $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0-1$ dengan rentang 0,1) ternyata konduktivitas menurun dengan semakin banyaknya kandungan Fe pada LSCF [11], permeabilitas oksigen tinggi ketika kation A adalah logam alkali tanah dengan La dan ketika kation B adalah kobalt dengan 20% Fe [12]. Seperti beberapa penelitian yang pernah dilakukan antara lain $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [3,4,6] $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [6]; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ dengan $x=0,1-0,6$ dengan interval 0,1 [11].

Namun demikian informasi lengkap tentang pengaruh substituen terhadap sifat fisik dan mekanik pada sistem membran rapat $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ dengan $x= 0,0 - 0,4$ belum banyak dilaporkan, sehingga perlu dicari data-data tentang sifat fisik, dan mekaniknya seperti data kristalografi, data morfologi membran yang meliputi kerapatan antar partikel dan ukuran butiran partikel (grain size), data tingkat kekerasan (*membrane hardness*), dan data tentang stabilitas membran terhadap suhu dan tekanan melalui tingkat pemuaihan membran (termal ekspansi). Pada penelitian ini dilakukan optimasi komposisi $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ dengan jumlah substituen Sr divariasikan dari 0,0 – 0,4 dengan rentang 0,1 untuk melihat perubahan sifat fisik dan mekaniknya. Metode sintesis yang digunakan adalah metode solid state.

PROSEDUR PERCOBAAN

2.1. Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit



Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8y}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ disiapkan (disintesis) dengan metode solid state, Bahan baku yang digunakan adalah serbuk oksida-oksida logam La_2O_3 , SrO, Co_3O_4 , dan Fe_2O_3 . Pembuatan oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ diawali dengan pencampuran oksida-oksida logam dengan komposisi stoikiometri. Pada setiap komposisi, seluruh oksida logam dicampur dan ditambah etanol sebagai pendispersi. Kemudian campuran itu diaduk di dalam ball mill selama 24 jam dengan kecepatan ± 400 rpm untuk mendapatkan campuran yang homogen. Campuran padatan tersebut selanjutnya dikalsinasi pada suhu 1000°C. Oksida perovskit yang dihasilkan kemudian dianalisis fasanya menggunakan difraktometer sinar-X (XRD).

2.2. Pembentukan dan Sintering Membran

Material oksida perovskit berbentuk serbuk yang sudah dikalsinasi dan diketahui fasa kristalnya akan dicetak menjadi koin berdiameter 13mm dan ketebalan 1-2mm dengan alat press bertekanan 8 ton, pemadatan serbuk ini bertujuan agar ruang-ruang kosong (voids) pada sampel yang terbentuk selama sintesis bisa diminimalkan dan didapatkan membran yang rapat (*dense membrane*), membran berbentuk koin yang sudah jadi kemudian disintering pada suhu 1100°C selama 8 jam.

2.3. Karakterisasi Membran Perovskit Berbentuk Koin

2.3.1. SEM-EDX

Analisis SEM diperoleh dengan menggunakan ZEISS EVO MA 10 dengan percepatan tegangan 15 kV. Pertama sampel yang berbentuk koin yang sudah melalui proses sintering diletakkan pada perekat pita karbon yang direkatkan pada aluminium holder dan tanpa melalui proses coating, karena membran perovskit termasuk material konduktor. Karakterisasi SEM ini untuk mengetahui morfologi dari pellet akibat proses sintering, apakah terjadi perubahan kerapatan

antar partikel dan adanya perubahan ukuran butiran partikel (grain size).

2.3.2. Ekspansi termal dengan TMA

Termal mekanik analyzer, TMA (TMA Q400 Thermal Analisis Instrument, New Castle, DE) digunakan untuk mengkarakterisasi sifat termal sampel khususnya ekspansi termal. Sampel berbentuk koin yang sudah disintering ditempatkan pada quartz dengan probe kemudian dipanaskan didalam furnace pada suhu 100-1100°C dengan laju pemanasan/pendinginan 20°C/menit,

2.3.3. Microhardness Test

Analisis pada sampel dengan alat ini menggunakan beban indentasi sebesar 1kgf atau 1 Newton dengan waktu indentasi selama 30 detik dimulai dari tepi membran melewati bagian tengah membran dan berakhir di bagian tepi yang lain untuk membandingkan tingkat kekerasan membran di bagian tepi maupun bagian tengah membran.

HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit

Oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ disintesis menggunakan metode solid state dengan penambahan ethanol sebagai zat pendispersi [13]. Hasil sintesis berupa serbuk hitam yang kemudian dikarakterisasi dengan difraksi sinar x, analisis dengan XRD dilakukan pada rentang 2θ antara 20°C sampai 100°C dengan step 0,02 dan laju 1°C/menit. Gambar 1. memperlihatkan difraktogram sinar x oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0-0,4$), pada difraktogram tersebut sudah terlihat jelas sudut 2θ karakteristik dari perovskit LaCoO_3 antara lain pada 23,16; 32,85; 40,58; 47,37; 53,43; 69,06; 73,98; 78,86; 83,42; 89,86 dan 92,14.

Gambar 2 menunjukkan difraktogram sinar X sistem perovskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ hasil pencocokan dengan JCPDS no. no.09-0418, no.02-0683, no.24-0081, no.25-1060, no.27-1304

menggunakan software search n match. Pada gambar tersebut masih terlihat adanya fasa-fasa selain fasa perovskit berupa oksida-oksida serupa bahan dasar pembentuk LSCF yaitu La_2O_3 , Co_3O_4 , SrO , dan Fe_2O_3 . Pada gambar tersebut garis berwarna biru tua menunjukkan puncak La_2O_3 , merah untuk SrO , Oranye untuk Ca_3O_4 , biru untuk Fe_2O_3 , dan biru muda untuk La_2O_3 sedangkan garis berwarna hijau menunjukkan puncak perovskit induk LaCoO_3 .

3.2 Pembentukan dan Sintering Membran

Serbuk hasil sintesis yang dicetak berbentuk koin menghasilkan membran LSCF dengan diameter 13mm kemudian setelah disintering pada suhu 1100°C selama 8 jam terjadi pengurangan ukuran diameter membran, pengurangan diameter tersebut akibat penyusutan.

Gambar 3 menunjukkan Persentase penyusutan (*Shrinkage*) Membran LSCF dengan variasi jumlah Sr dari 0.0-0.4 yang disintering pada suhu 1100°C selama 8 jam. Persentase penyusutannya dihitung dengan persamaan $(1-D/D_0)\times 100\%$, dimana D adalah diameter membran setelah disintering dan D_0 adalah diameter awal membran [14]. Dari gambar tersebut terlihat bahwa persentase penyusutan semakin besar dengan bertambahnya jumlah substituen Sr. Densifikasi membran merupakan hasil dari membesarnya ukuran butiran partikel membran yang membuat masing-masing butiran (grain) saling bergabung seperti yang terjadi pada proses penyusutan yang merupakan proses mendekatnya butiran-butiran partikel atau penggabungan butiran-butiran partikel tersebut pada membran. Jadi membran dengan persentase shrinkage besar mempunyai mikrostruktur yang sangat rapat (denser).

3.3 Karakterisasi Membran

Karakterisasi bertujuan untuk mempelajari pengaruh variasi substitusi Sr dan sifat dari oksida perovskit berbasis LaCoO_3 hasil sintesis. Karakterisasi yang dilakukan terhadap membran

LSCF dalam penelitian ini antara lain SEM, *Microhardness Tester* dan TMA.

3.3.1. SEM

Karakterisasi tahap pertama dilakukan dengan SEM. Hasil karakterisasi dengan SEM diperlihatkan dalam Gambar 3 dan 4.

Dari gambar 3 terlihat morfologi partikel LSCF, sudah terjadi penggabungan antar grain yang mengindikasikan kerapatan partikel, pada gambar 4 menunjukkan ukuran partikel rata-rata dari sistem LSCF yang semakin besar seiring bertambahnya substituen Sr, adanya pertumbuhan grain size ini serupa dengan kebiasaan sistem perovskit non stoikiometri (tersubstitusi) pada variasi suhu sintering, dimana pada suhu tinggi sistem ini cenderung kehilangan oksigen kisi penyebab vacansi oksigen (Xu, 1998), pada kasus ini ukuran butiran partikel juga semakin besar dengan semakin banyaknya vacansi oksigen karena substituen Sr mempunyai jari-jari ionik yang lebih besar dan valensi yang lebih kecil daripada La sehingga menyebabkan kekosongan oksigen.

3.2.2 Kekerasan (Hardness Test)

Kekerasan membran merupakan ukuran kekuatan membran dalam menahan beban yang diberikan selama beberapa waktu tanpa mengalami deformasi atau keretakan. Keretakan akan sulit terjadi jika membran benar-benar rapat, kuat dan kompak pada sistem LSCF perbedaan jari-jari ionik La dengan Sr sebagai substituen meningkatkan jari-jari kation A dan menyebabkan ketidakseimbangan muatan untuk menetralkan muatan listrik, beberapa ion B^{3+} teroksidasi menjadi ion B^{4+} yang menghasilkan penurunan radius rata-rata dari kation B, selanjutnya berdasarkan aturan Pauling untuk kekuatan ikatan ion tetravalen Fe (Fe^{4+}) dan ion-ion Co akan memperkuat ikatan B-O pada BO_6 building block pada kisi perovskit, hasilnya ukuran oktahedral BO_6 dan dimensi unit sel ABO_3 menurun dengan

naiknya jumlah Sr, jadi volume unit sel menurun [8] kerapatan membran juga disebabkan pertumbuhan ukuran grain (lihat hasil SEM). Hasil analisis tingkat kekerasan membran (hardness Test) ditunjukkan pada gambar 6 dan 7.

Pada gambar 7 terlihat tingkat kekerasan komposisi LSCF 6482, 7382, 8282, 9182 dan 10082 dengan 7 kali indentasi pada titik yang berbeda ternyata juga menghasilkan tingkat kekerasan yang berbeda, hal ini mungkin saja terjadi karena densitas membran kurang homogen akibat proses pencetakan dengan pemberian tekanan secara searah saja sehingga kerapatan di bagian tepi membran tidak sama dengan dibagian tengah membran. Namun pada gambar 7 memperlihatkan tingkat kekerasan rata-rata membran LSCF variasi komposisi 10082, 9182, 8282, 7382, dan 6482 sudah relatif tinggi berkisar antara 393,8 HV sampai 867,5 HV.

3.2.3. Pemuai Panas dengan TMA

Sistem yang kaya Co cenderung mempunyai koefisien ekspansi termal (TEC) kecil jika valensi ion Co pada +2 atau +3, pada sistem LSCF ini Co berada pada valensi +3 (sesuai dengan hasil penelitian Machkova, 2007) dimana hasil analisisnya menggunakan XPS memperlihatkan bahwa kation-kation B yaitu Co dan Fe dalam sampel LSCF 4682 dan LSCF 6482 ada pada biloks +3 dan tidak terdeteksi adanya valensi lebih rendah yang terdeteksi, karena Co^{4+} tidak stabil maka oksigen kisi cenderung dilepas untuk mendapatkan keadaan oksidasi Co^{2+} . Pemuai atau ekspansi terjadi karena ada *repulsion force* diantara kation-kation ketika ion-ion oksigen dilepaskan dari kisi, pada saat ion oksigen dilepas elektro-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, ini

menyebabkan atom penyusun perovskit tidak lagi stoikiometri dan jumlah atom oksigen bukan bilangan bulat lagi.

Pada sistem perovskit ABO_3 ($LaCoO_3$) efek substituen (Sr) pada kation sisi A (La) mengakibatkan BO_3 terdistorsi sehingga ikatan A dan O semakin panjang menghasilkan ekspansi kisi dan jika distorsi BO_3 terlalu besar mengakibatkan perubahan geometri kisi dari kubus menjadi ortorombik, agar tidak terjadi hal seperti ini pemilihan ion substituen harus melalui penentuan faktor toleransi dimana struktur geometri kubus mempunyai rentang faktor toleransi $0,95 < t < 1,04$ dan geometri kisi ortorombik pada $0,75 < t < 0,9$. Faktor toleransi sistem $La_{1-x}Sr_xCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ diasumsikan mirip dengan sistem $Ba_{1-x}Sr_xCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ($x=0,0-0,4$) yaitu antara 0,97 sampai 1, faktor toleransi ini meningkat secara linier seiring bertambahnya Sr [16]

Pada gambar 8 terlihat hasil pengukuran koefisien ekspansi termal sistem perovskit LSCF 10082, 9182, 8282, 7382, dan 6482 terhadap suhu 100-1100°C, pada rentang suhu tersebut pemuaiannya semua komposisi relatif stabil, tetapi pada suhu lebih tinggi dari 800°C ekspansi sebagian komposisi meningkat tajam, hal ini bisa terjadi akibat besarnya repulsion force diantara kation-kation karena pelepasan oksigen kisi cenderung terjadi pada suhu tinggi. Namun rata-rata koefisien ekspansi termal pada rentang suhu tersebut antara 15,20 ppm/°C sampai 23,32 ppm/°C, nilai koefisien termal terkecil pada saat Sr=0,4 pada sistem LSCF 6482 hal ini berhubungan juga dengan tingginya kerapatan membran, kecilnya volume unit sel karena ikatan kation-anion kuat sehingga cenderung stabil meskipun pada suhu tinggi, hasil ini hampir sama dengan penelitian Takahashi (2010) pada sistem $La_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ pada rasio Fe 0,7-1, koefisien ekspansi termal sebanding dengan penambahan Sr, namun pada saat Fe ≤ 0,6 ternyata koefisien

ekspansi berbanding terbalik dengan jumlah substituen Sr.

KESIMPULAN

Membran keramik yang terbentuk mempunyai ukuran butiran rata-rata dan kekerasan terbesar terdapat pada sistem perovskit $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ yaitu 1160 nm dan 867.51 HV, sedangkan dari hasil pengukuran dengan TMA memberikan nilai koefisien ekspansi termal 15,20 ppm/°C sampai 23,32 ppm/°C. Ukuran butiran rata-rata (*average grain size*) dan kekerasan (*hardness*) LSCF semakin besar dengan naiknya jumlah substituen Sr. Sementara itu, substitusi Sr terhadap La dapat menurunkan koefisien muai panas (*ekspansi thermal*) membran LSCF.

UCAPAN TERIMA KASIH

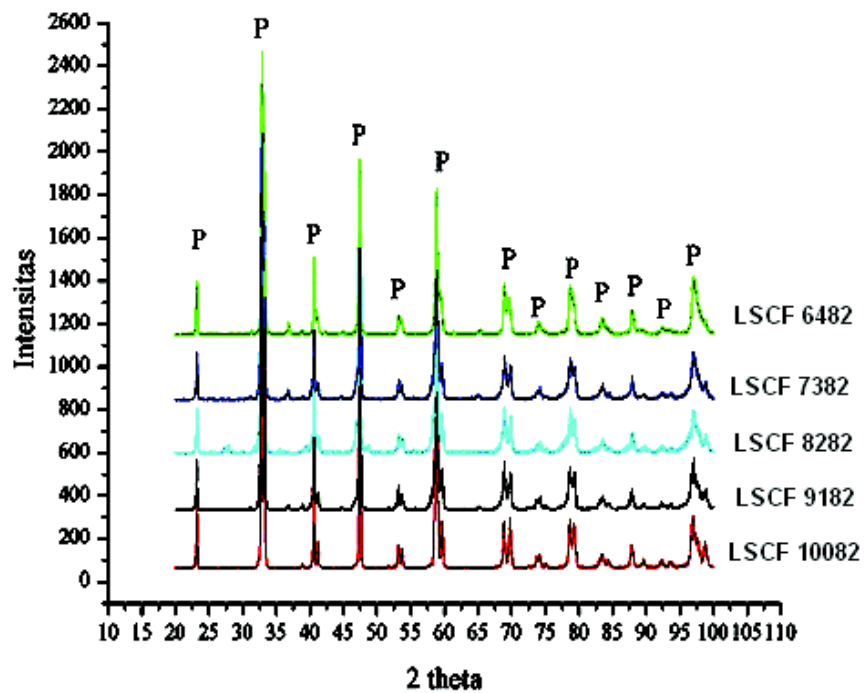
Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D sebagai dosen pembimbing, Laboratorium studi energi dan rekayasa Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya serta program Hibah Program Pasca Sarjana yang mendanai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

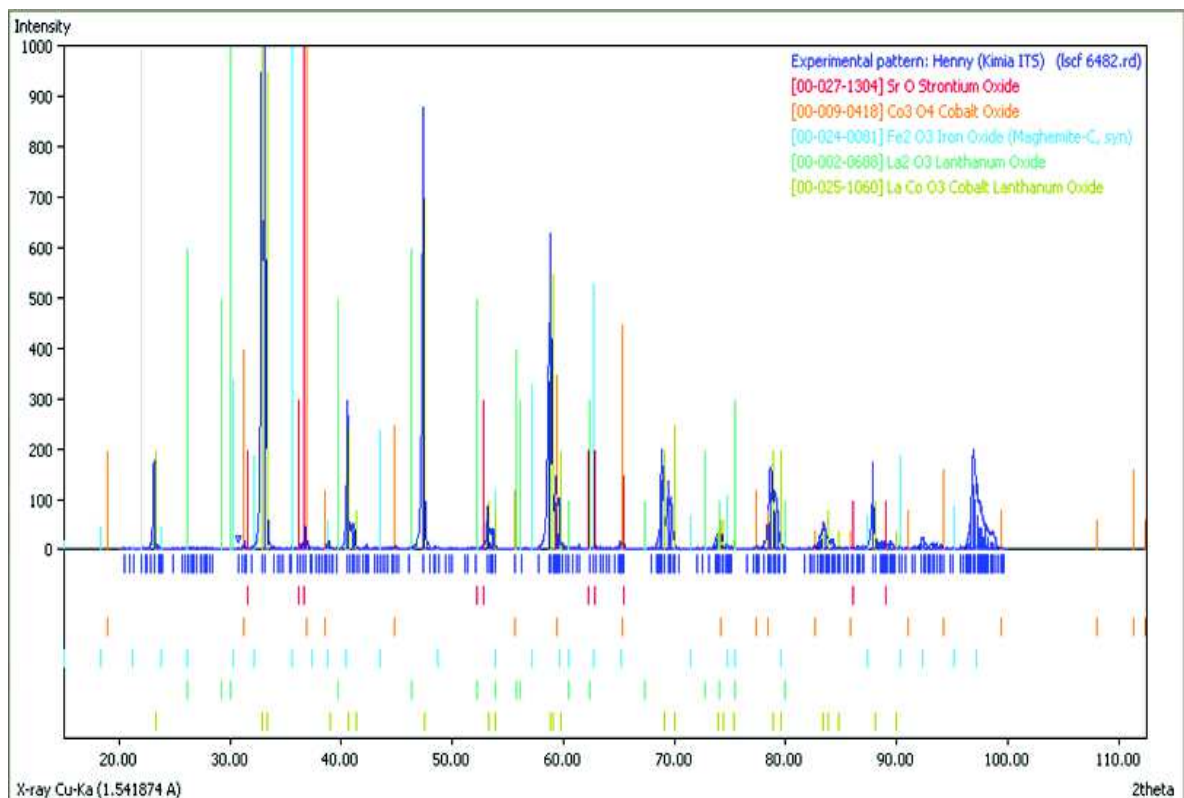
- [1] Balachandran, U., Dusek, J. T., Mievilte, R. L., Poeppel, R. B., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P., Udovich, C. A., Bose, A. C., (2005), *Applied Catalysis A: General* 133, pp. 19-29.
- [2] Witono, J. A., www.migas-indonesia.com/files/article/Artikel_GT_L+MIO.doc. Diakses tanggal 13 desember 2010.
- [3] Teraoka, Y., Nobunaga, T., Okamoto, K., Miura, N., Yamazae, N., (1991), *Solid State Ionic* 48, pp. 207-212.
- [4] Li, S., Jin, W., Huang, P., Xu, N., Shi, J., Lin, Y. S., Michael, Z., Hu, C., Payzant, E. A., (1999), *Ind. Eng. Chem. Res* 1999, 38, pp. 2963-2972.

- [5] Zawadzki, M. Grabowska, H., Trawczynski, J., (2010), *Solid State Ionic*, 181, pp. 1131-1139
- [6] Belmonte, G. G., Bisquert, J., Fabregat, F., Kozhukharof, V., Card, J. B., (1998), *Solid State Ionics* 107, pp. 203-211.
- [7] Park, J. H., Kim, J. P., Kwon, H. T., Kim, J., (2008), *Desalination* 233, pp. 73-81.
- [8] Xu, Q., Huang, D. P., Chen, W., Lee, J. H., Kim, B. H., Wang, H., Yuan, R. Z., (2004), *Ceramics International* 30, pp. 429-433.
- [9] Zhang, J., Zhao, H., X., Li, F., Li, Y., Xu, N., Ding, W., Lu, X., (2010), *International Journal of Hydrogen Energy* 35, pp. 814-820.
- [10] Teraoka, Y., Zhang, H. M., Okamoto, K., Yamazoe, N., (1988), *Mat. Res. Bull. Vol. 23*, pp. 51-58.
- [11] Vente, J. F., Haije, W. G., Rak, Z. S., (2006), *Journal of Membrane Science* 276, pp. 178-184.
- [12] Maulidah, N., Fansuri, H., *Skripsi*, FMIPA-ITS, Surabaya.
- [13] Tan, L., Gu, X., Yang, L., Zhang, L., Wang, C., Xu, N., (2003), *Separation and Purification Technology* 32, pp. 307-312.
- [14] Xu, S. J., Thomson, W. J., (1998), *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, pp. 1290-1299.
- [15] Tai, L. W., Nasrallah, M. M., Anderson, H. U., (1995), *Journal of Solid State Chemistry* 118, pp. 117-124.
- [16] Shao, Z., Xiong, G., Tong, J., Dong, H., Yang, W., (2001), *Separation and Purification Technology* 25, pp. 419-429.

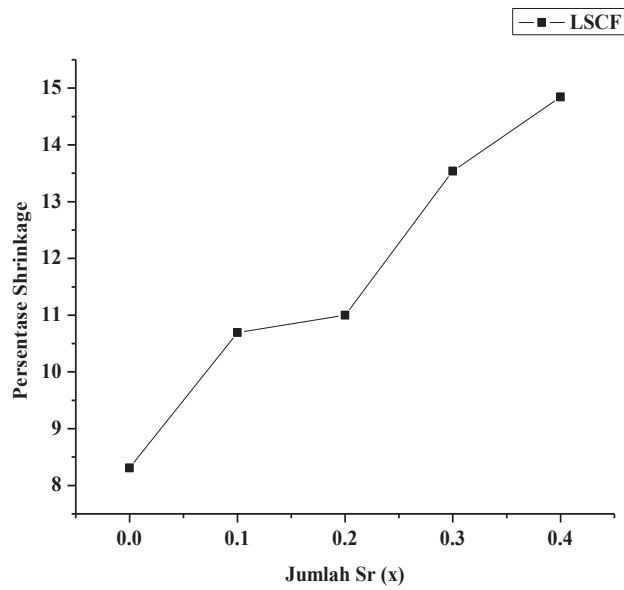
LAMPIRAN



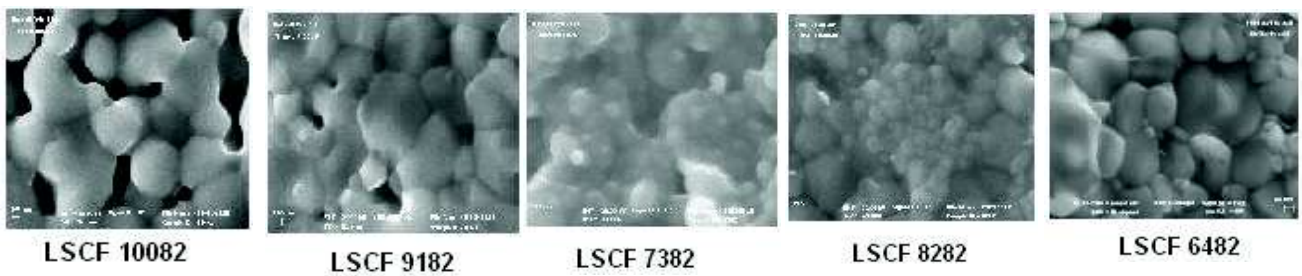
Gambar 1. Difraktogram $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0-0,4$)



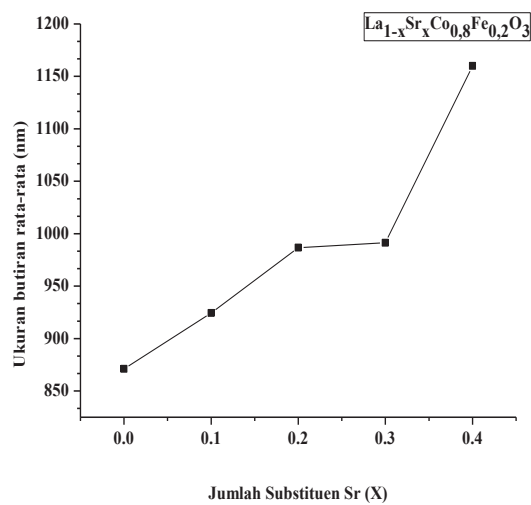
Gambar 2. Difraktogram LSCF hasil search n match JCPDS no.09-0418, no.02-0683, no.24-0081, no.25-1060, no.27-1304.



Gambar 3. Persentase penyusutan (*Shrinkage*) Membran LSCF dengan variasi jumlah Sr dari 0.0-0.4.

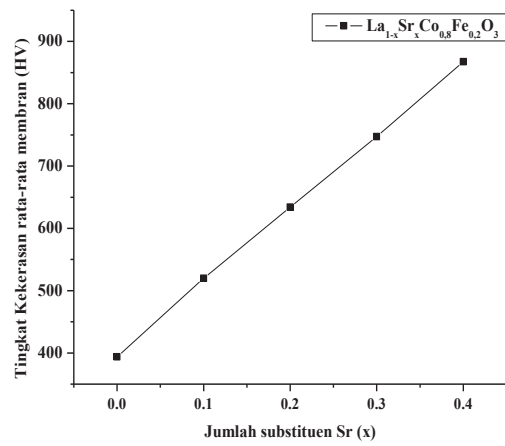


Gambar 4. Hasil foto SEM $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

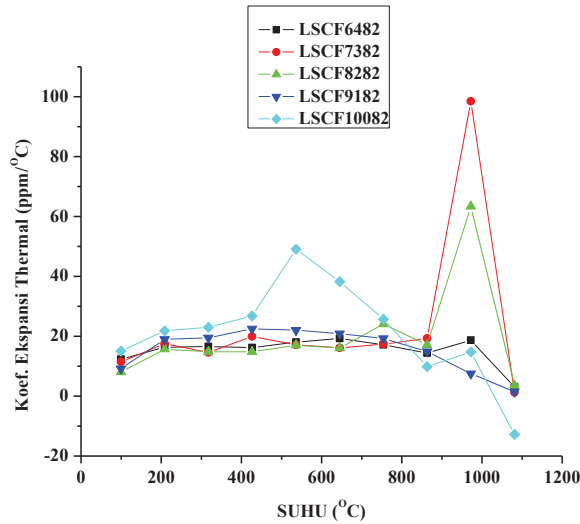


Gambar 5. Pengaruh substituen Sr terhadap ukuran butiran rata-rata (*average grain size*)

Gambar 6. Tingkat Kekerasan LSCF dengan variasi komposisi Sr pada beberapa titik indentasi



Gambar 7. Hubungan jumlah substituen Sr terhadap tingkat kekerasan (*hardness vickers*) rata-rata membran.



Gambar 8. Koefisien Ekspansi termal LSCF dengan variasi komposisi Sr pada suhu 100-1100°C