



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA V
"Kontribusi Kimia dan Pendidikan Kimia dalam
Pembangunan Bangsa yang Berkarakter"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 6 April 2013



**MAKALAH
PENDAMPING**

**KIMIA ANORGANIK
(Kode : C-06)**

ISBN : 979363167-8

PEMBUATAN MEMBRAN RAPAT $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$

Dian Nofiana dan Hamzah Fansuri*

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi
Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia*

* Korespondensi, telepon: 0878-61228242, email: h.fansuri@chem.it.ac.id

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dibuat oksida perovskit $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LCC) dengan $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ yang disiapkan dengan metode *solid state*. Suhu kalsinasi yang digunakan adalah $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Difraktogram sinar-X menunjukkan bahwa LCC yang dibuat dengan $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ memiliki struktur perovskit. Namun pada $x = 0,4$ terlihat adanya fasa lain yaitu La_2CuO_4 ($2\theta = 40^\circ, 43^\circ, 55^\circ$), Co_3O_4 ($2\theta = 31^\circ, 46^\circ$) dan CuO ($2\theta = 48^\circ$), walau demikian jumlah fasa pengotor tersebut relatif sedikit dan dapat diabaikan. LCC yang dihasilkan selanjutnya dibuat menjadi membran melalui pencetakan dengan tekanan 4 ton dan diikuti oleh sintering pada suhu $1250\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Kerapatan membran hasil sintering diuji secara cepat dengan metode tetes air. Penyerapan tetesan air dipermukaan membran hasil sintesis yang cepat merupakan indikasi bahwa membran belum rapat. Dari hasil uji tetes air terlihat bahwa semua membran yang dihasilkan adalah membran rapat. Foto *Scanning Electron Microscope* (SEM) menunjukkan bahwa membran LCC yg dibuat benar-benar rapat baik pada permukaan maupun penampang lintangnya.

Kata Kunci: LCC, Perovskit, Membran Keramik, Solid State

PENDAHULUAN

Membran *Mixed Ionic Electronic Conducting* (MIEC) merupakan membran rapat tanpa pori yang memiliki kemampuan menghantarkan ion oksigen sekaligus menghantarkan elektron. Salah satu jenis membran MIEC adalah membran rapat keramik berbahan oksida perovskit. Karena sifat hantaran ion oksigen yang dimilikinya, membran rapat

keramik mampu memisahkan oksigen dari udara. Selanjutnya, bahan tersebut diharapkan dapat digunakan dalam proses oksidasi parsial metana. Penggunaan membran keramik penghantar ion oksigen dalam oksidasi parsial metana menjadi *syngas*, ditinjau dari segi ekonomi dan teknik, lebih menguntungkan dibandingkan konversi gas metana menjadi *syngas* melalui

steam reforming yang memerlukan energi sangat besar [1].

Membran berbahan dasar oksida perovskit $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ merupakan salah satu membran yang sesuai untuk proses oksida parsial metana. Selain memiliki kemampuan menghantarkan ion oksigen dan menghantarkan elektron, oksida perovskit $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ juga mempunyai kapasitas penyimpanan oksigen yang tinggi, yaitu sekitar $194 \mu\text{mol/g}$ [2], total penyerapan hidrogen sebesar $78 \mu\text{mol/g}$, serta dapat digunakan dalam proses oksidasi parsial metana sampai suhu $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Dalam reaksi oksidasi parsial metana, membran perovskit yang bagus adalah yang mampu mempertahankan sifat hantaran ion oksigennya. Semakin tinggi hantaran ion oksigen, semakin besar pula kemampuannya memisahkan oksigen dari udara. Kemampuan menghantarkan ion oksigen dari membran dapat ditingkatkan dengan memodifikasi komposisi bahan dasarnya. Modifikasi dapat dilakukan melalui substitusi parsial pada kation-kation penyusun membran perovskit [4]. Substitusi ini tidak mengubah struktur perovskit, hanya memberikan efek pada sifat kimia ataupun sifat fisika yang baru [5]. Karena perovskit memiliki rumus umum ABO_3 , maka substitusi dapat dilakukan baik pada situs A maupun situs B. Substitusi di situs A antara lain dapat meningkatkan konduktivitas elektronik dan ionik [6]. Sedangkan substitusi situs

B berfokus untuk mengetahui perubahan cacat struktur, stabilitas fasa dan dapat meningkatkan konsentrasi kekosongan oksigen [7].

Suatu atom yang ingin disubstitusikan ke dalam kation-kation penyusun perovskit haruslah yang memberikan efek positif pada perovskit baru yang akan terbentuk. Oleh karena itu pemilihan atom yang disubstitusikan harus tepat. Dalam fokus untuk reaksi oksidasi parsial metana, tembaga merupakan kation yang diminati untuk disubstitusikan pada material perovskit. Beberapa alasannya antara lain karena tembaga tidak memiliki kecenderungan yang kuat untuk mengkatalisis dalam reaksi Fisher-Tropsch, tembaga memiliki aktivitas yang sangat lemah untuk memutus ikatan C-O menjadi ikatan C-C [8]. Studi bimetalik sistem Co-Cu untuk penggunaan langsung hidrokarbon di *solid oxide fuel cells* (SOFC) juga menyatakan bahwa adanya tembaga mengubah sifat fisika-kimia dan katalitik material [9]. Tien-Thao [10] melaporkan bahwa substitusi Cu pada kisi katalis dapat mempengaruhi stabilitas dan sifat redoksnya. Dari berbagai kontribusi yang telah dilakukan oleh tembaga, adanya substitusi Cu di situs B pada perovskit $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ diharapkan dapat membentuk interaksi Co-Cu yang kuat dan meningkatkan stabilitas struktur perovskit.

Membran perovskit yang rapat merupakan salah satu syarat yang harus

dipenuhi dalam proses oksidasi parsial metana. Membran tersebut harus rapat agar tidak terjadi pencampuran antara reaktan dan produk dengan oksigen saat reaksi berlangsung. Penelitian sebelumnya tentang membran keramik melaporkan pembuatan membran $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) berdiameter 12 mm dengan penekanan uniaksial sebesar 4 ton dan sintering membran pada suhu 1100 °C selama 4 jam. Dengan kondisi tersebut ternyata dihasilkan membran yang masih sangat berpori [11]. Selanjutnya, Setiawati [12] juga melaporkan pembuatan membran yang serupa dengan penekanan uniaksial sebesar 8 ton dan sintering membran pada suhu 1100 °C selama 8 jam. Dengan beban yang lebih besar dan waktu penahanan sintering yang lebih lama diharapkan dapat membuat membran yang lebih rapat dari sebelumnya. Ternyata membran yang dihasilkan juga masih berpori. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan membran perovskit berbentuk pelet berbahan dasar perovskit LCC yang benar-benar rapat yang sesuai untuk aplikasi reaksi oksidasi parsial metana. Selanjutnya, membran pelet yang berhasil dibuat dikarakterisasi menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan preparasi dan peralatan karakterisasi. Peralatan preparasi terdiri dari krusibel porselin, mortar agat dan pestel, neraca analitik, serta peralatan gelas umum yang digunakan untuk preparasi bahan baku. Alat-alat yang digunakan dalam proses pembuatan $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ meliputi *muffle furnace*, oven, *hydraulic press* dan cetakan membran berdiameter 12 mm. Peralatan karakterisasi yang digunakan terdiri dari *X-Ray Diffraction* (XRD) (X'Pert Pro Diffractometer, Philips) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM) (ZEISS EVO MA 10 dengan percepatan tegangan 15 kV).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Lantanum (III) Oksida (La_2O_3 , Aldrich 99,5% p.a.), Oksida Kobalt (Co_3O_4 , Aldrich 99,5% p.a.), Oksida Tembaga (CuO , Aldrich 96% p.a.).

Tahap-tahap Penelitian

Tahap-tahap dalam penelitian ini meliputi sintesis oksida perovskit, pembuatan membran berbentuk pelet dan karakterisasi membran perovskit LCC.

Sintesis Oksida Perovskit

Oksida perovskit LCC dengan $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ sebanyak 50 g disintesis dengan menggunakan metode

solid state. Metode *solid state* diawali dengan penggerusan bahan-bahan baku dengan menggunakan mortar dan alu batu agat. Oksida perovskit LCC disintesis dari oksida-oksida logam La_2O_3 , Co_3O_4 dan CuO .

Sintesis diawali dengan pencampuran bahan baku (La_2O_3 , Co_3O_4 dan CuO). Selanjutnya campuran tersebut digerus sampai homogen. Serbuk yang dihasilkan siap untuk dikalsinasi pada suhu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Oksida yang dihasilkan setelah pendinginan ke suhu kamar digerus ulang sampai homogen dan dikalsinasi ulang. Proses ini dilakukan 2 kali untuk memastikan bahwa semua oksida pereaksi telah bereaksi membentuk oksida perovskit LCC. Selanjutnya serbuk LCC yang sudah dikalsinasi dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Pembuatan Membran Perovskit LCC

Serbuk perovskit LCC yang murni selanjutnya dibentuk pelet (*disc*) berdiameter $\pm 12\text{ mm}$ dan ketebalan $\pm 2\text{ mm}$ pada cetakan dengan menggunakan *hydraulic press* memakai tekanan 4 ton dan waktu penahanan selama 15 menit.

Membran pelet yang telah jadi kemudian disinter pada suhu $1250\text{ }^\circ\text{C}$ dengan kenaikan suhu bertahap dengan laju $3^\circ/\text{menit}$. Setelah proses ini maka didapatkan membran perovskit LCC yang rapat.

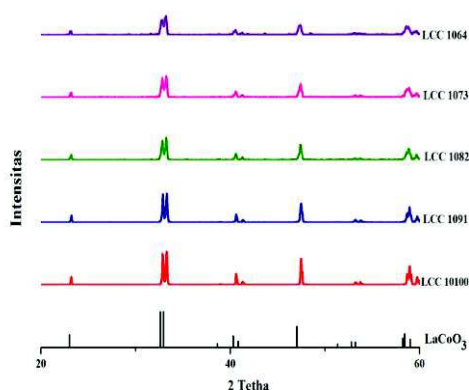
Karakterisasi Membran Perovskit LCC

Membran perovskit LCC yang berbentuk pelet selanjutnya dikarakterisasi untuk mengetahui sifat fisiknya dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Informasi yang ingin diperoleh dari karakterisasi ini meliputi kerapatan permukaan membran, batas butiran, bentuk pori dan morfologi permukaan membran yang terdiri dari ukuran dan bentuk partikel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Oksida Perovskit LCC

Sintesis oksida perovskit LCC dengan $0,0 \leq x \leq 0,4$ pada penelitian ini dilakukan dengan metode *solid state*. Perovskit LCC dikalsinasi pada suhu 1000°C dan serbuk yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Difraktogram sinar-X ditunjukkan pada Gambar 1. Selanjutnya, difraktogram sinar-X serbuk hasil sintesis dibandingkan dengan data JCPDS (*Joint Commite on Powder Diffraction Standart*) perovskit LaCoO_3 nomor 01-086-1662. Keberadaan fasa perovskit ditunjukkan oleh puncak-puncak difraksi khas LaCoO_3 , yaitu di sekitar sudut 2θ sebesar 23° , 32° , 33° , 40° , 41° , 47° , 53° , 58° dan 59° .



Gambar 1. Difraktogram oksida perovskit $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$

Berdasarkan difraktogram Gambar 1. menunjukkan kesesuaian puncak-puncak khas perovskit LaCoO_3 dengan kelima sampel pada 2θ sekitar 23° , 32° , 33° , 40° , 41° , 47° , 53° , 58° dan 59° . Pergeseran kecil posisi 2θ dimungkinkan karena substitusi Cu^{2+} terhadap Co^{3+} . Pergeseran ini terjadi karena adanya substitusi atom yang memiliki jari-jari lebih besar ($r_{\text{Cu}^{2+}}=0,73 \text{ \AA}$) ke dalam situs B yang berukuran lebih kecil ($r_{\text{Co}^{3+}}=0,61 \text{ \AA}$). Atom dengan jari-jari besar tersebut akan mendesak atom yang berukuran lebih kecil sehingga menghasilkan perubahan 2θ ke sudut yang lebih besar. Selain sesuai dengan 2θ yang dimiliki LaCoO_3 , puncak kelima sampel ini menunjukkan intensitas yang tinggi, tajam serta *base line* yang rapi. Hal ini menunjukkan bahwa serbuk oksida LCC yang disintesis memiliki kristalinitas yang tinggi.

Untuk sampel LCC 10100, LCC 1091, LCC 1082 dan LCC 1073

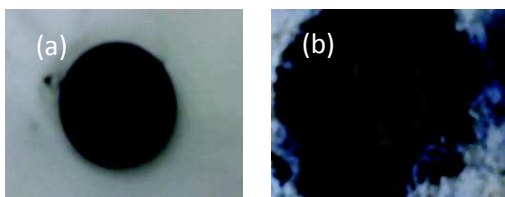
menunjukkan tidak terdapat pengotor. Fasa lain mulai terbentuk untuk substitusi Cu sebesar $x = 0,4$. Fasa lain tersebut terlihat pada $2\theta=40^\circ$, 43° , 55° yang menunjukkan fasa La_2CuO_4 . Pada $2\theta = 31^\circ$, 46° terlihat puncak lain yang menunjukkan adanya fasa Co_3O_4 yang belum bereaksi dan pada $2\theta=48^\circ$ menunjukkan fasa CuO yang belum bereaksi. Adanya fasa lain yang terbentuk mengindikasikan bahwa substitusi Cu yang bermuatan $+2$ ke dalam Co^{3+} sudah melewati batas toleransinya. Jika substitusi Cu diperbesar, fasa lain yang terbentuk akan semakin banyak. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan (Zhang dkk., 2006) bahwa pembentukan fasa La_2CuO_4 tidak dapat dihindari untuk pembuatan oksida perovskit $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,4$).

Membran Rapat LCC

Serbuk perovskit yang telah disintesis dibuat menjadi membran berbentuk pelet dengan diameter ± 12 mm dan ketebalan ± 2 mm menggunakan cetakan tahan karat dan ditekan secara uniaksial. Pembuatan membran tidak menggunakan tambahan binder organik apapun dan disinter pada suhu 1250°C selama 2 jam.

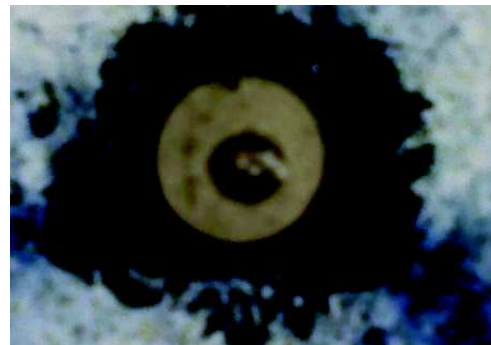
Gambar 2 (a) merupakan *green body* membran yang padat, tidak retak setelah ditekan secara uniaksial dengan tekanan 4 ton selama 15 menit. Setelah didapat *green body* membran selanjutnya dilakukan proses sintering untuk

membentuk membran rapat (tidak berpori) dan kuat. Hasilnya ditunjukkan oleh Gambar 2 (b). Jika dibandingkan, membran hasil sintering terlihat lebih mengkilap dibandingkan membran awal. Ini adalah indikasi awal bahwa membran yang dibuat telah rapat.



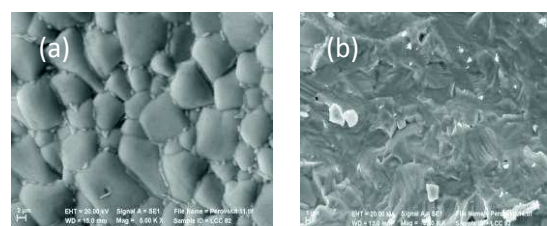
Gambar 2. (a) *Green body* membran sebelum disinter dan (b) Membran setelah disinter

Uji awal untuk mengetahui kerapatan membran dilakukan dengan uji tetes air. Air yang ditetaskan pada membran berpori akan segera terserap akibat adanya gaya kapilaritas. Dari hasil uji, membran LCC yang disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam tidak dapat menyerap air, sesuai yang ditunjukkan pada Gambar 3. Dari gambar tersebut terlihat bahwa air yang ditetaskan tidak dapat masuk ke dalam membran. Jika tidak ada jalan air untuk masuk ke dalam membran berarti permukaan membran tidak berpori.



Gambar 3. Uji kerapatan membran dengan tetes air

Analisa kualitatif yang dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan membran yaitu dengan SEM. Hasil SEM menunjukkan bahwa permukaan membran telah rapat (Gambar 4 (a)), tidak terlihat adanya pori di permukaan membran. Batas butiran yang teramati menunjukkan bahwa telah terjadi interaksi antarpartikel yang menyebabkan membran rapat. Gambar 4 (b) menunjukkan penampang melintang membran yang rapat setelah proses sintering.



Gambar 4. (a) Penampang permukaan membran LCC 82 dan (b) Penampang melintang membran LCC 82

KESIMPULAN

Oksida perovskit $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) berhasil disintesis dengan menggunakan metode *solid state*. Berdasarkan foto SEM dan uji tetes air, membran keramik berbahan dasar

oksida perovskit LCC yang terbentuk benar-benar rapat. Dengan hasil ini membran keramik yang terbentuk akan menunjukkan kinerja yang lebih baik saat digunakan untuk reaksi oksidasi parsial metana.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Bapak Hamzah Fansuri, Ph.D. selaku dosen pembimbing dalam penelitian ini, Bapak Suharjo, Pak Yanto dan tim di Laboratorium Beton Teknik Sipil ITS, Laboratorium Kimia Material dan Energi, serta Laboratorium Studi Energi dan Rekayasa ITS yang telah membantu dalam proses penelitian ini.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Silva, C.R.B., Conceicao, L., Ribeiro, N.F.P., and Souza, M.M.V.M., 2011, *Catal. Commun.*, 12, 665-668.
- [2] Royer, S., Levasseur, B., Alamdari, H., Barbier Jr, J., Duprez, D., and Kaliaguine, S., 2008, *App. Catal., B*, 80, 51-61.
- [3] Toniolo, F.S., Magalhaes, R.N.S.H., Perez, C.A.C., Schmal, M., 2012, *App. Catal., B*, 117-118, 156-166.
- [4] Teraoka, Y., Honbe, Y., Ishii, J., Furukawa, H., and Moriguchi, I., 2002, *Solid State Ionics*, 152-153, 681-687.
- [5] Tien-Thao, N., Alamdari, H., Kaliaguine, S., 2008, *J. Solid State Chem.*, 181, 2006-2019.
- [6] Xu, N., Zhao, H., Zhou, X., Wei, W., Lu, X., Ding, W., Li, F., 2010, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 7295-7301.
- [7] Oishi, M., Yashiro, K., Sato, K., Mizusaki, J., Kawada, T., 2008, *J. Solid State Chem.*, 181, 3177-3184.
- [8] Twigg, M.V., Spencer, M.S., 2003, *Topics in Catalysis*, 22, 191-203.
- [9] Lee, S.I., Ahn, K., Vohs, J.M., Gorte, R.J., 2005, *Electrochemical and Solid State Letters*, 8, A48-A51.
- [10] Tien-Thao, N., Alamdari, H., Zahedi-Niaki, M.H., Kaliaguine, S., 2006, *App. Catal. A*, 311, 204-212.
- [11] Hariyanto, M.L., Fansuri, H., 2012, *Optimasi komposisi perovskit $La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0,1 \leq y \leq 0,5$ dengan interval 0,1) sebagai membran rapat*. Tesis Jurusan Kimia FMIPA ITS, Surabaya.
- [12] Setiawati, H., Fansuri, H., 2012, *Optimasi komposisi perovskit $La_{1-x}Sr_xCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ($x = 0,0 - 0,4$) sebagai membran rapat*. Tesis Jurusan Kimia FMIPA ITS, Surabaya.