

Pelapisan Campuran NiO-CeO₂ Pada Membran Keramik La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}, La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}, dan La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3±δ}

Lia Harmelia, Wahyu Prasetyo Utomo, dan Hamzah Fansuri

Departemen Kimia, Fakultas Ilmu Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

e-mail: h.fansuri@chem.its.ac.id

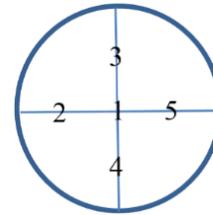
Abstrak—Oksida perovskit La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ (LSCF) dan La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (LSM) dikenal sebagai membran MIEC yang berpotensi sebagai membran penghantar ion oksigen karena fluks permeasi oksigen tinggi, dan telah terbukti kemampuannya baik sebagai katalis dalam reaksi oksidasi parsial metana (OPM). Pada penelitian ini untuk meningkatkan aktivitas katalis, material-material tersebut dilapisi oksida logam NiO dan CeO₂ menjadi membran planar lapis ganda dengan metode *dry pressing*. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui preparasi membran dan kompatibilitas antara campuran NiO-CeO₂, CeO₂ dan perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, dan LSM 7310. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa LSM 7310 memiliki nilai kerapatan tertinggi kemudian diikuti oleh LSCF 7328 dan LSCF 6428, sedangkan membran NiO-CeO₂ dan CeO₂ belum rapat. Kekerasan dan kerapatan berhubungan dengan pola muai panasnya, yaitu semakin rapat membran maka semakin tinggi nilai kekerasan membran namun semakin rendah nilai koefisien muai panasnya. Perbedaan nilai koefisien muai panas antara material-material tersebut menyebabkan delaminasi pada lapisan antarmuka perovskit dan NiO-CeO₂ atau CeO₂ ketika membran lapis ganda dibentuk. Sementara itu, penambahan agen perekat berupa amilum pada lapisan NiO-CeO₂ atau CeO₂ berhasil menyebabkan NiO-CeO₂ dapat melekat pada lapisan perovskit.

Kata Kunci—Membran Lapis Ganda, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}; La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}, NiO, CeO₂, Kompatibilitas.

I. PENDAHULUAN

MEMBRAN permeasi oksigen dengan material penghantar campuran ionik dan elektrik (MIEC) merupakan material yang sangat berpotensi untuk pemisahan oksigen dari udara karena efisiensi energi dan biaya yang terjangkau. Saat ini, penelitian material MIEC yang paling banyak dilakukan adalah oksida perovskit ABO₃ dengan situs A dan B diisi oleh kation Ln (Ln=unsur tanah jarang) dalam koodinasi 12 dan kation transisi dalam koordinasi 6, secara berurutan [1]. Oksida perovskit dengan kation-kation B yang memiliki bilangan oksidasi lebih dari satu (seperti, Co, Fe, Ti, Ce, dan Mn) dapat melepaskan ion-ion oksigen secara reversibel dari kisi kristalnya tanpa mengalami perubahan struktur yang berarti [2]. Berdasarkan kemampuan tersebut, membran oksida perovskit banyak digunakan sebagai membran penghantar ion oksigen, khususnya dalam reaksi oksidasi parsial metana (OPM) yang membutuhkan kontrol oksigen dalam reaksinya. Hantaran ion oksigen tersebut bersifat selektif karena oksigen yang dilepaskan bersumber dari kisi-kisi kristal perovskit, sehingga gas atau molekul lain tidak dapat melalui membran tersebut [3].

Oksida perovskit La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ (LSCF) merupakan salah satu jenis membran MIEC yang berpotensi sebagai



Gambar 1. Titik-titik indentasi uji kekerasan membran.

membran penghantar oksigen karena sifat konduktivitas ionik dan elektrik serta fluks permeasi oksigen tinggi [4]. Selain itu, diantara membran perovskit berbasis kobalt, lainnya, seperti Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (SCF) dan Ba_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ} (BSCF), LSCF memiliki stabilitas yang lebih baik karena sifat resistensi CO₂ yang lebih tinggi, sehingga pembentukan karbonat sulit terjadi saat reaksi berlangsung [5]. Sementara itu, komposisi LSCF yang memiliki stabilitas baik pada atmosfer tereduksi dan terpapar komponen gas CO₂, H₂O, dan SO_x, yakni komposisi 20% Co dan 80% Fe pada situs B [6].

Oksida perovskit La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (LSM) juga memiliki sifat stabilitas yang baik serta konduktivitas elektrik yang tinggi dan ionik konduktivitas yang rendah [7]. Walaupun konduktivitas ionik oksigen LSM rendah, tetapi LSM telah terbukti dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi OPM [8].

Material penghantar oksigen seperti La_{1-x}(Ba, Sr, Ca)_xCo_{1-y}(Mn, Fe, Ni, Cu)_yO_{3-δ} (0 ≤ x, y ≤ 1) pada lingkungan pereduksi dalam jangka waktu yang panjang dapat mengalami dekomposisi fasa dan penurunan stabilitas material, sehingga aktivitas katalis perovskit dalam reaksi katalitik OPM juga akan menurun [9]. Kemampuan membran perovskit (kemampuan laju permeasi oksigen, stabilitas dan katalitik) dapat ditingkatkan dengan cara pelapisan material yang berperan aktif sebagai katalis dalam reaksi OPM [10], seperti katalis berbasis logam mulia telah terbukti efektif dalam reaksi OPM dan memiliki sifat resistensi yang tinggi terhadap pembentukan endapan karbon [11]. Akan tetapi, penggunaan katalis logam mulia terbatas oleh harga yang tinggi dan keberadaannya yang jarang ditemukan. Sementara itu, katalis berbasis Ni menunjukkan aktivitas yang setara dengan katalis berbasis logam mulia memiliki harga yang lebih terjangkau. Akan tetapi, pembentukan endapan karbon dalam reaksi OPM terkatalisis nikel mudah terjadi [12]. Penelitian Bulfin dkk [13] dan York dkk [14] melaporkan bahwa penambahan oksida logam tanah jarang seperti CeO₂, dapat mengurangi proses pembentukan endapan karbon tersebut karena kapabilitas penyimpanan oksigen yang dimiliki oleh oksida CeO₂ dapat membantu proses oksidasi endapan karbon tersebut.

Tabel 1.

Data ukuran membran sebelum dan setelah sintering						
Nama Membran		LSCF 6428	LSCF 7328	LSM 7310	CeO ₂	NiO-CeO ₂
Diameter (cm)	Sebelum	1,29	1,30	1,27	1,29	1,29
	Setelah	1,10	1,10	1,10	1,20	1,26
Ketebalan (cm)	Sebelum	0,20	0,20	0,22	0,20	0,20
	Setelah	0,17	0,17	0,16	0,15	0,15
Volume (cm ³)	Sebelum	0,26	0,27	0,25	0,26	0,26
	Setelah	0,16	0,16	0,15	0,17	0,19
Susut Bakar (%)		38,19	39,14	42,74	35,10	28,45

Tabel 2.

Kekerasan membran perovskit pada 5 titik yang berbeda			
Titik Indentasi	Kekerasan (HV)		
	LSCF 6428	LSCF 7328	LSM 7310
1	691,0	1008	436,0
2	632,8	1020	399,0
3	653,6	1272	398,3
4	802,2	1457	430,4
5	875,0	1018	425,8
Rata-rata	730,9	1155	417,9

Berdasarkan uraian tersebut terlihat bahwa stabilitas membran oksida perovskit pada atmosfer tereduksi dapat ditingkatkan dengan lapisan campuran NiO-CeO₂ yang akan dilapisi pada permukaan perovskit. Pelapisan campuran oksida NiO-CeO₂ pada membran LSCF 6428, LSCF 7328 dan LSM 7310 dapat menjadi masalah yang besar apabila lapisan katalis tidak cocok dengan lapisan oksida perovskitnya. Ketidakcocokan tersebut terutama disebabkan oleh perbedaan sifat muai panas antara campuran NiO-CeO₂ dan oksida perovskit. Akibat ketidakcocokan tersebut, lapisan katalis NiO-CeO₂ dapat terkelupas (*delaminated*) saat digunakan pada kondisi reaksi yang membutuhkan suhu tinggi (antara 700 sampai 1000 °C). Oleh karena itu, diperlukan informasi tentang sifat fisik membrane.

II. METODE PENELITIAN

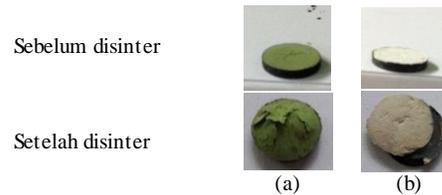
A. Pembuatan Membran

1. Membran Lapis Tunggal

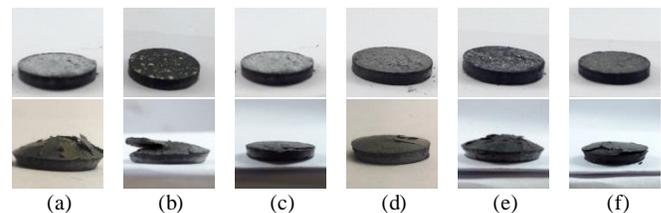
Bahan baku pembuatan membran berupa serbuk oksida perovskit hasil sintesis, dan serbuk NiO-CeO₂ serta CeO₂. Semua serbuk tersebut terlebih dahulu diayak dengan ayakan 400 mesh kemudian dibuat menjadi membran berbentuk pellet dengan dimensi 13 mm x 2 mm. Selanjutnya, serbuk tersebut dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan dengan penekanan sebesar 8 ton selama 15 menit.

2. Membran Lapis Ganda CeO₂/perovskit dan NiO-CeO₂/perovskit

Membran ini terdiri atas lapisan dasar perovskit dengan lapisan atas berupa NiO-CeO₂ atau CeO₂. Perbandingan massa lapisan atas dan perovskit sebesar 7:3, sehingga dibutuhkan serbuk oksida perovskit sebesar 0,657 gram dan campuran NiO-CeO₂ atau CeO₂ sebesar 0,279 gram. Serbuk perovskit dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan dengan tekanan sebesar 4 ton dan ditahan selama 15 menit. Setelah itu, serbuk NiO-CeO₂ atau CeO₂ dimasukkan dan diratakan, kemudian ditekan dengan tekanan sebesar 6 ton dan ditahan selama 20 menit.



Gambar 2. Membran lapis ganda oksida perovskit/campuran: (a) NiO-CeO₂ dan (b) oksida perovskit/CeO₂ murni.



Gambar 3. Membran lapis ganda sebelum (atas) dan sesudah (bawah) sintering (a) LSCF 6428-CeO₂/LSCF 6428 (b) LSCF 6428-NiO-CeO₂/LSCF 6428 (c) LSCF 7328-CeO₂/LSCF 7328 (d) LSCF 7328-NiO-CeO₂/LSCF 7328 (e) LSM 7310-CeO₂/LSM 7310 (f) LSM 7310-NiO-CeO₂/LSM 7310.

3. Membran Lapis Ganda perovskit-NiO-CeO₂/perovskit atau perovskite-CeO₂/perovskit

Bahan baku lapisan atas membran ini terdiri dari campuran serbuk oksida perovskit dan serbuk NiO-CeO₂ atau CeO₂ dengan perbandingan 1:1, yaitu serbuk perovskit sebanyak 0,1395 gram dan serbuk NiO-CeO₂ atau CeO₂ sebanyak 0,1395 gram. Bahan baku lapisan dasar dan atas ditimbang, kemudian dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan dengan alat cetakan membran. Setelah itu, serbuk NiO-CeO₂ atau CeO₂ dimasukkan ke dalam cetakan dan diratakan, kemudian cetakan ditekan dengan tekanan 6 ton selama 20 menit.

4. Membran Lapis Ganda NiO-CeO₂/perovskit atau CeO₂/perovskit dengan penambahan agen perekat

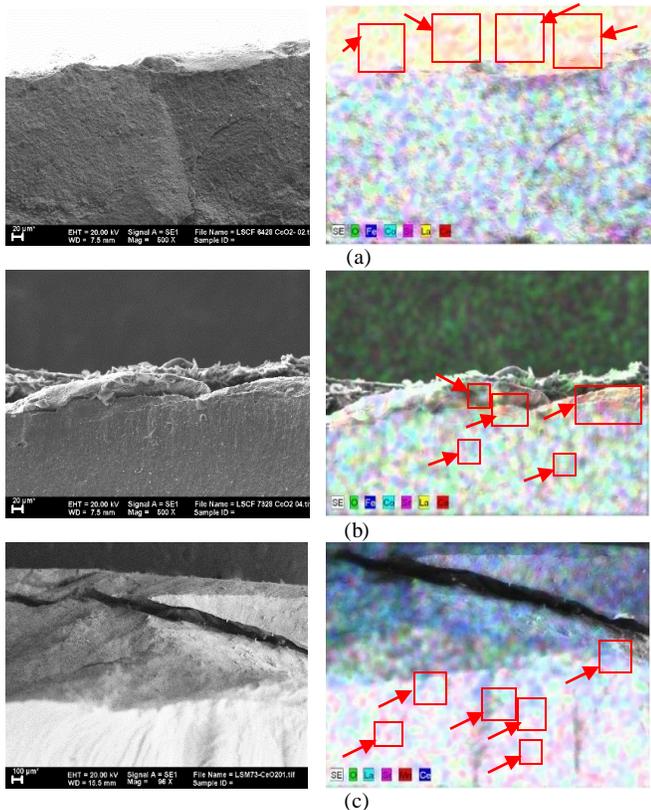
Bahan baku lapisan atas adalah serbuk oksida logam NiO-CeO₂ atau CeO₂. Serbuk dicampurkan ke dalam cairan amilum kentel. Campuran tersebut diaduk diatas *hot plate* hingga campuran membentuk suspensi. Suspensi dioleskan ke atas permukaan membran keramik perovskit dan diratakan. Setelah itu, membran dibiarkan beberapa saat hingga suspensi lapisan atas tersebut mengering. Selanjutnya, amilum diuapkan dengan kalsinasi pada suhu 800 °C selama 3 jam dengan laju kenaikan suhu sebesar 2 °C/menit.

Seluruh membran mentah baik membran lapis tunggal dan lapis ganda yang dihasilkan kemudian diukur dimensinya dengan jangka sorong, kemudian disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam dengan laju kenaikan suhu 3 °C/menit. Membran yang telah disinter disebut sebagai membran keramik

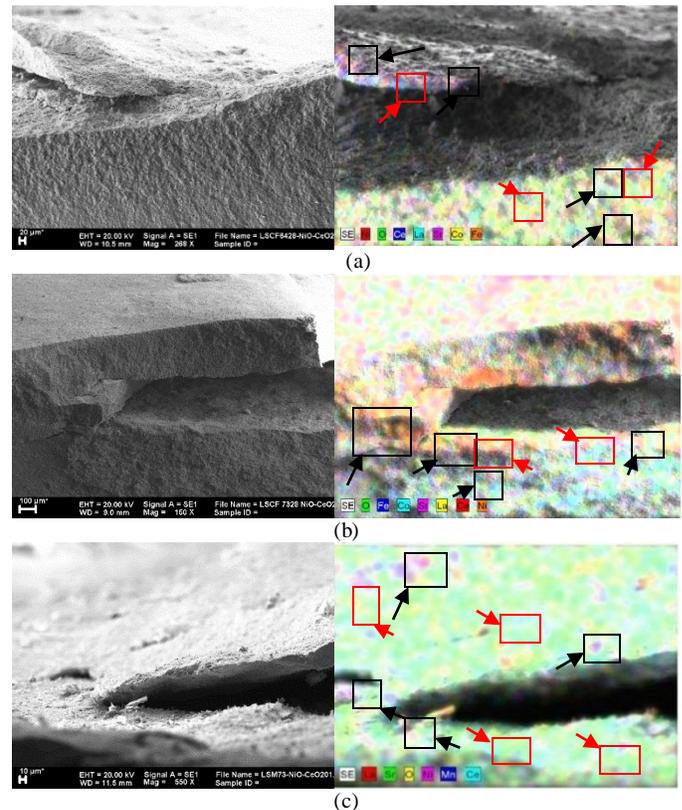
B. Uji Membran Keramik

1. Analisa Distribusi Unsur Membran Lapis Ganda

Membran lapis ganda yang telah disinter dilakukan analisis sebaran atau perpindahan unsur di daerah perbatasan antara lapisan perovskit dan lapisan katalis (NiO-CeO₂ atau CeO₂) dengan pemetaan *Scanning Electron Microscopy (SEM)-Energy Dispersive X-Ray (EDX)* yang dilakukan di Laboratorium Energi dan Lingkungan ITS.



Gambar 4. Hasil *mapping* SEM EDX pada membran (a)LSCF 6428-CeO₂/LSCF 6428; (b) LSCF 7328-CeO₂/LSCF 7328; (c) LSM 7310-CeO₂/LSM 7310.



Gambar 5. Hasil *mapping* SEM-EDX pada membrane (a) LSCF 6428-NiO-CeO₂/LSCF 6428; (b)LSCF 7328-NiO-CeO₂/LSCF 7328; (c)LSM 7310-NiO-CeO₂/LSM 7310.

2. Analisis Difraksi Sinar X pada Membran Lapis Ganda

Analisis difraksi sinar-X dilakukan di jurusan Material dan metalurgi ITS. Sampel berupa permukaan membran lapis ganda NiO-CeO₂/perovskit atau CeO₂/perovskit dengan penambahan agen perekat. Sampel diukur difraksi sinar-X pada rentang sudut 2θ antara 5° hingga 85°. Difraktogram yang terbentuk selanjutnya dicocokkan dengan data standar dari kartu PDF (*Powder Diffraction File*) yang dikeluarkan oleh JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*).

3. Uji Kekerasan Membran

Uji kekerasan membran dilakukan dengan *Micro Vickers Hardness*. Membran diindentasi dengan gaya 0,5 kgf dan dipertahankan selama 10 detik pada 5 titik permukaan membran, seperti yang terlihat pada Gambar 1.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Pembuatan Membran

1. Pembuatan Membran Tunggal Perovskit, CeO₂ dan NiO-CeO₂.

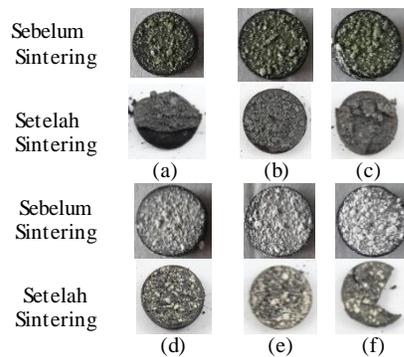
Proses pembuatan membran lapis tunggal dilakukan dengan metode *dry pressing*. Metode ini dipilih karena mampu menghasilkan membran dengan kerapatan tinggi. Membran mentah yang telah terbentuk, kemudian disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam. Pemilihan suhu sintering berdasarkan pada penelitian pengaruh sifat sintering material La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}FeO_{3-δ} (0.3 ≤ x ≤ 0.8) yang telah dilakukan oleh Möbius dkk [15].

Membran lapis tunggal hasil sintering mengalami perubahan ukuran. Perubahan ukuran membran tersebut diketahui sebagai

data penyusutan membran. Hasil pengukuran (terlihat pada Tabel 1) menunjukkan bahwa membran perovskit mengalami penyusutan yang lebih besar dibandingkan membran CeO₂ dan NiO-CeO₂. Penyusutan volume membran terbesar terjadi pada membran perovskit LSM 7310, yaitu sebesar 42,74% dan terendah adalah membran campuran NiO-CeO₂, yaitu sebesar 28,45%. Adanya penyusutan menunjukkan peningkatan kerapatan membran perovskit.

Setelah itu, membran perovskit rapat diuji sifat kekerasannya dengan *Vicker's Microhardness* yang terlihat dalam Tabel 2. Hasil tersebut menunjukkan bahwa masing-masing membran memiliki nilai kekerasan yang bervariasi. Menurut Setiawati dkk [16], nilai kekerasan yang bervariasi dikarenakan densitas membran yang kurang homogen akibat proses pencetakan dengan pemberian tekanan secara searah sehingga kerapatan membran pada bagian tengah dan tepi berbeda.

Dari hasil uji kekerasan tersebut dapat diketahui bahwa membran perovskit lapis tunggal memiliki sifat kekerasan yang tinggi, yaitu pada rentang 417,9-1155 HV dengan beban gaya indenter sebesar 0,5 kgf. Nilai kekerasan yang paling tinggi dimiliki oleh LSCF 7328, sedangkan nilai kekerasan terendah adalah membran LSM 7310. Umumnya kekerasan sebanding dengan kerapatan. Semakin rapat suatu bahan maka semakin keras bahan tersebut [16]. Sementara itu, kekerasan membran LSM 7310 tidak sebanding dengan kerapatannya yang lebih tinggi dibandingkan LSCF 7328 dan LSCF 6428, namun kekerasannya justru yang paling rendah. Kemungkinan, hal ini dikarenakan kondisi membran LSM 7310 yang digunakan dalam pengujian kekerasan telah mengalami sedikit keretakan. Hasil ini menunjukkan bahwa keberadaan retakan pada



Gambar 6. Hasil membran perovskit terlapis NiO-CeO₂ dan CeO₂ dengan agen perekat amilum (a) NiO-CeO₂/LSCF6428 (b) NiO-CeO₂/LSCF6428 (c) NiO-CeO₂/LSCF6428 (d) CeO₂/LSCF6428 (e) CeO₂/LSCF6428 (f) CeO₂/LSCF6428.

membran dapat menurunkan tingkat kekerasan dari membran tersebut.

2. Pembuatan Membran Lapis Ganda CeO₂/perovskit dan NiO-CeO₂/perovskit dengan metode Dry Pressing

Membran lapis ganda hasil sintering mengalami delaminasi atau retak pada bagian antarmuka antara lapisan perovskit dan lapisan katalis (NiO dan CeO₂), seperti yang terlihat pada Gambar 2. Oleh karena itu, pembuatan membran NiO-CeO₂/LSCF dan membran NiO-CeO₂/LSM serta CeO₂/LSM tidak dilanjutkan. Sridharan [17] mengatakan bahwa delaminasi yang terjadi antara lapisan membran dihasilkan dari ketidakcocokan muai panas material, sehingga uji koefisien muai panas dilakukan.

Menurut Iqbal dkk [18] ada perbedaan pola kurva dan nilai koefisien muai panas yang sangat signifikan antara kurva CeO₂ dan NiO-CeO₂ dengan perovskit. Nilai koefisien muai panas LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 7310, NiO-CeO₂, dan CeO₂ secara berurutan adalah 22,16, 9,31, 10,14, 12,21, dan 21,11 ppm/°C. Berdasarkan penelitian tersebut, muai panas NiO-CeO₂ dan CeO₂ terhadap perovskit adalah sesuai pada suhu dibawah 500 °C. Namun, perbedaan muai panas antara perovskit dan CeO₂ mulai terlihat pada suhu diatas suhu 500 °C dengan peningkatan persentase muai panas yang besar.

Sementara itu, koefisien muai panas NiO-CeO₂ lebih rendah dibandingkan dengan koefisien muai panas CeO₂. Hasil ini menunjukkan bahwa pencampuran NiO pada CeO₂ dapat menurunkan nilai koefisien muai panas CeO₂ hingga hampir sesuai dengan pola muai panas perovskit LSCF 7328 dan LSM 7310. Walaupun tingkat perbedaan nilai koefisien muai panas membran NiO-CeO₂ lebih kecil daripada CeO₂, tetapi NiO-CeO₂ memiliki peningkatan muai panas yang sangat fluktuatif. Kemungkinan hal tersebut dikarenakan NiO dan CeO₂ masih mempertahankan struktur kristalnya masing-masing [18].

Dari perbedaan pola kurva muai panas antara material penyusun lapisan katalis dan perovskit tersebut, dapat diketahui bahwa delaminasi terjadi akibat proses pemuaihan yang tidak terjadi secara bersamaan.

3. Pembuatan Membran Lapis Ganda Perovskit-NiO/Perovskit dengan metode Dry Pressing

Metode pembentukan membran pada lapisan atas (katalis CeO₂ dan NiO-CeO₂) dimodifikasi agar tidak terjadi keretakan akibat perbedaan koefisien muai panas perovskit dan katalis yang terlalu besar. Modifikasi ini dilakukan dengan

mencampurkan perovskit dan NiO-CeO₂ atau CeO₂ dengan perbandingan massa 1:1. Sementara itu, lapisan dasar membran lapis ganda merupakan perovskit yang sejenis dengan perovskit pada lapisan atas. Perbandingan massa antara lapisan atas dan bawah adalah 7:3.

Membran lapis ganda perovskit-NiO-CeO₂/perovskit atau perovskit-CeO₂/perovskit sebelum dan sesudah sintering terlihat pada Gambar 3. Dari hasil tersebut terlihat bahwa membran lapis ganda masih mengalami keretakan. Keretakan/delaminasi yang masih terjadi menunjukkan bahwa pencampuran perovskit-CeO₂ atau perovskit-NiO-CeO₂ dengan perbandingan 1:1 belum dapat mengurangi perbedaan pemuaihan yang cukup besar.

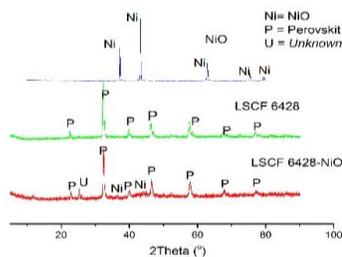
Membran lapis ganda perovskit-NiO-CeO₂/perovskit atau perovskit-CeO₂/perovskit kemudian dianalisis sebaran unsur-unsur penyusunnya. Analisis ini bertujuan untuk mengetahui distribusi unsur-unsur Ce dan Ni pada lapisan perovskit. Hasil analisis sebaran unsur dengan SEM-EDX terlihat pada Gambar 4-5. Sebaran unsur-unsur penyusun perovskit dapat dilihat telah tersebar secara merata, baik pada membran perovskit-CeO₂/perovskit maupun pada membran perovskit-NiO-CeO₂/perovskit. Sementara untuk unsur penyusun katalis, yakni Ce atau Ni, sebagian besar sudah terdistribusi pada lapisan perovskit. Namun ada pula unsur Ce yang hanya tersebar pada lapisan atas (lapisan campuran CeO₂ dan perovskit), seperti yang terlihat pada membran LSCF 6428-CeO₂/LSCF 6428 (Gambar 4 a) dimana unsur Ce yang berwarna merah terlihat tidak terdistribusi pada lapisan perovskit. Sementara itu, unsur Ce pada membran LSCF 7328-CeO₂/LSCF 7328 dan LSM 7310-CeO₂/LSM 7310 yang berwarna merah dan biru secara berurutan terlihat pada Gambar 4 d dan c, sudah terdistribusi ke dalam lapisan perovskit. Distribusi unsur Ce ditandai dengan anak panah merah.

Sebaran unsur Ni dan Ce dari lapisan campuran NiO-CeO₂ dalam membran perovskit-NiO-CeO₂/perovskit terlihat pada Gambar 5. Gambar tersebut menunjukkan bahwa unsur Ni yang berwarna merah pada membran LSCF 6428, oranye pada perovskit LSCF 7328, dan warna ungu pada perovskit LSM 7310 tampak telah terdistribusi ke dalam lapisan perovskit. Distribusi unsur Ce dan Ni ditunjukkan oleh anak panah warna merah dan hitam, secara berurutan.

4. Pembuatan Membran Lapis Ganda NiO-CeO₂/Perovskit NiO-CeO₂/Perovskit dengan Penambahan Agen Perekat

Modifikasi pada bahan penyusun lapisan atas yakni berupa campuran perovskit dan katalis (CeO₂ atau NiO-CeO₂) ternyata belum mampu mengurangi perbedaan muai panas antara lapisan perovskit dan lapisan katalis. Hal ini terbukti dari membran campuran perovskit dan NiO-CeO₂ atau CeO₂ yang masih retak setelah proses sintering berlangsung.

Oleh karena itu dilakukan pembuatan membran lapis ganda dengan bantuan perekat (lem) dalam proses pelapisan NiO-CeO₂ atau CeO₂ pada permukaan membran rapat perovskit. Sebelum dilakukan pelapisan pada membran perovskit, serbuk NiO-CeO₂ atau CeO₂ didispersikan terlebih dahulu pada perekat, kemudian bubur NiO-CeO₂ atau CeO₂ dilapiskan pada permukaan membran perovskit tunggal yang sudah disinter. Perekat yang digunakan adalah amilum. Perekat organik ini akan terurai menjadi gas-gas CO₂ dan H₂O melalui proses sintering. Setelah membran perovskit terlapis NiO-CeO₂ atau CeO₂ terbentuk, dilakukan sintering pada suhu 800 °C selama



Gambar 7. Analisis difraksi sinar X membran NiO/LSCF 6428.

dua jam dengan laju kenaikan suhu $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. Pemilihan suhu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ didasari oleh penelitian Das [19].

Membran lapis ganda yang disiapkan dengan bantuan perekat amilum pada sebelum dan setelah kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 6. Lapisan NiO-CeO₂ dan CeO₂ terlihat menempel pada permukaan perovskit rapat, namun retakan terjadi pada membran NiO-CeO₂/LSCF 6428, CeO₂/perovskit LSM 7310. Patahan tersebut dikarenakan selisih nilai koefisien muai panas antara LSCF 6428 dengan NiO-CeO₂ dan antara CeO₂ dan LSM 7310 yang sangat besar, yaitu $16,28\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ dan $12,01\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ (NiO-CeO₂/LSCF 6428), $24,14\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ dan $11,44\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ (CeO₂/LSM 7310) pada rentang suhu $800\text{--}820\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Selain itu, membran perovskit dengan lapisan NiO-CeO₂ setelah sintering menunjukkan perubahan warna dari hijau tua menjadi hitam pekat, sedangkan perubahan warna ini tidak terjadi pada membran lapis ganda CeO₂/perovskit. Oleh karena itu, analisis difraksi sinar X dilakukan pada membran NiO/LSCF 6428 tanpa adanya campuran CeO₂. Hasil difraktogram terlihat pada Gambar 7, dimana pada $2\theta = 25\text{--}27^{\circ}$ terdapat puncak yang diberi label *unknown*. Puncak tersebut tidak berasal dari puncak difraktogram NiO maupun LSCF 6428 sehingga dapat diperkirakan bahwa puncak *unknown* merupakan puncak fasa lain yang terbentuk dari interaksi partikel NiO dan perovskit saat sintering berlangsung.

IV. KESIMPULAN

Kesimpulan dari penelitian ini adalah lapisan CeO₂ dan NiO-CeO₂ sebagai pelapis membran perovskit yang disiapkan dengan metode *dry pressing* tidak kompatibel sebagai pelapis membran perovskit. Perbedaan muai panas antara perovskit dengan CeO₂ dan NiO-CeO₂ tersebut yang menyebabkan keretakan dan/atau delaminasi pada membran perovskit terlapisi CeO₂ atau NiO-CeO₂. Lapisan NiO-CeO₂ dan CeO₂ dapat menempel pada membran perovskit dengan bantuan agen perekat berupa amilum. Namun, hasil analisis difraksi sinar-X menunjukkan bahwa terjadi reaksi antara NiO dengan perovskit pada membran lapis ganda NiO-CeO₂/perovskit yang disiapkan dengan agen perekat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada LPPM ITS atas pendanaan penelitian ini melalui sekam *hibah* Penelitian Pemula 2017. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Beton dan Bahan Bangunan Departemen Teknik Sipil dan Laboratorium Energi ITS atas dukungan sarana dan peralatan untuk menunjang penelitian ini

DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. Song, P. Zhang, X. Zhang, and M. Han, "Partial Oxidation of Methane Reaction in Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3- δ} Oxygen Permeation Membrane with Three-Layer Structure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 10894–10901, 2015.
- [2] N. Maulidah and H. Fansuri, "Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3- δ} ($0.0 \leq x, y \leq 0.5$) Dengan Metode Solid-State," in *Proceedings of The 9 th Joint Conference on Chemistry*, 2010.
- [3] S. J. Ningrum, H. Fansuri, and A. Rosyidah, "Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3- δ} ($0 \leq x, y \leq 0.5$) dengan Metode Sol Gel," in *Prosiding Skripsi Semester Gasal 2009/2010*, 2009.
- [4] L. W. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, D. Sparlin, and S. Sehlin, "Structure and Electrical Properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The System La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃," *Solid State Ionics*, vol. 76, pp. 273–283, 1995.
- [5] A. A. Asadi, A. Behrouzifar, M. Iravaninia, T. Mohammadi, and A. Pak, "Preparation and Oxygen Permeation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} (LSCF) Perovskite-Type Membranes: Experimental Study and Mathematical Modeling," *Industrial dan Engineering Chemistry Research*, *Ind. dan Eng. Chem. Res.*, vol. 51, p. 3069–3080, 2012.
- [6] X. Tan, N. Liu, B. Meng, J. Sunarso, K. Zhang, and S. Liu, "Oxygen Permeation Behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Hollow Fibre Membranes With Highly Concentrated CO₂ Exposure," *J. Memb. Sci.*, vol. 389, pp. 216–222, 2012.
- [7] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, F. Tietz, H. Bouwmeester, and W. Meulenbergh, "Towards The Fabrication of La_{0.98}xSr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} Perovskite-type Oxygen Transport Membranes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 3741–3748, 2014.
- [8] X. Zhu and W. Yang, "Composite Membrane Based on Ionic Conductor and Mixed Conductor for Oxygen Permeation," *AIChE J.*, vol. 54, no. 3, pp. 665–672, 2008.
- [9] H. Wei, Y. Cao, W. Ji, and C. Au, "Lattice Oxygen of La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Mn, Ni) and LaMnO_{3- α} Perovskite Oxides for The Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas," *Catal. Commun.*, vol. 9, pp. 2509–2514, 2008.
- [10] H. Cheng, X. Lu, D. Hu, Y. Zhang, W. Ding, and H. Zhao, "Hydrogen Production by Catalytic Partial Oxidation of Coke Oven Gas in BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3- δ} Membranes With Surface Modification," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, pp. 528–538, 2011.
- [11] V. Choque, P. R. D. L. Piscina, D. Molyneux, and N. Homs, "Ruthenium Supported on New TiO₂-ZrO₂ Systems as Catalysts for The Partial Oxidation of Methane," *Catal. Today*, vol. 149, pp. 248–253, 2010.
- [12] Y. J. Asencios, P. A. Nascente, and E. M. Assaf, "Partial Oxidation of Methane on NiO-MgO-ZrO₂ Catalysts," *Fuel*, vol. 97, pp. 630–637, 2012.
- [13] B. Bulfin, K. Keogh, B. Murphy, O. Lubben, S. Krasnikov, and I. Shvets, "Analytical Model of CeO₂ Oxidation and Reduction," *J. Phys. Chem.*, vol. 117, pp. 24129–24137, 2013.
- [14] A. P. York, T. Xiao, and M. L. Green, "Brief Overview of The Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas," *Top. Catal.*, vol. 22, pp. 3–4, 2003.
- [15] A. Möbius and T. M. D. Henriques, "Sintering Behaviour of La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} ($0.3 \leq x \leq 0.8$) Mixed Conducting Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 2831–2839, 2009.
- [16] H. Setiawati and S. Ilmiah, "Investigasi sifat fisik dan Mekanik Sistem Perovskit La_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} ($x=0,0.4$) Sebagai Membran Keramik Rapat Penghantar Ion Oksigen," in *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia (SNKPK)*, 2011, pp. 320–329.
- [17] S. Sridharan, *Delamination behaviour of composite*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [18] R. I. Iqbal *et al.*, "The Compatibility of NiO, CeO₂, and NiO-CeO₂ as a Coating on La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} , La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} , La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 \pm δ} Ceramic Membranes and Their Mechanical Properties," *ICAMST*, 2017.
- [19] S. Das, "Study of Decomposition Behaviour of Binders and The Effect of Binder Type on Strength and Density of Alumina Samples," *National Institute of Technology*, 2011.