

Preparasi dan Karakterisasi Membran Serat Berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ yang Disiapkan dengan Kombinasi Metode Ko-Ekstrusi dan *Dip-Coating*

Safira Habiba Nuhaa, Hamzah Fansuri, dan Wahyu Prasetyo Utomo
Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
e-mail: h.fansuri@chem.its.ac.id

Abstrak—Membran serat berongga (asimetris) NiO-YSZ/LSM-YS berhasil dipreparasi menggunakan kombinasi metode ko-ekstrusi dan *dip-coating* dengan tiga langkah utama yaitu: pertama membuat membran pendukung NiO-YSZ sebagai lapisan dalam dengan komposisi NiO (60%) dan YSZ (40%) menggunakan metode ko-ekstrusi, selanjutnya melapiskan LSM-YSZ sebagai lapisan luar dengan komposisi LSM (30%) dan YSZ (70%) menggunakan metode *dip-coating* dan dilanjutkan proses sintering dengan kenaikan suhu bertahap hingga 1400 °C. Membran NiO-YSZ/LSM-YSZ yang telah berbentuk *compact* selanjutnya dikarakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi struktur makro dari penampang melintang, permukaan lapisan luar dan lapisan dalam membran. Serbuk membran dikarakterisasi menggunakan XRD. Membran juga di uji kuat tekan dengan menggunakan metode *Three-point Bending* dan menghasilkan nilai kuat tekan sebesar 219,43 MPa.

Kata Kunci—*Dip-Coating*, Ko-Ekstrusi, Membran Serat Berongga, MIEC, Oksida Perovskit LSM.

I. PENDAHULUAN

OKSIGEN murni merupakan komponen penting dalam industri kimia yang berbasis ramah lingkungan [1]. Juga merupakan komponen dalam penangkapan dan penyimpanan karbon [2]. Serta penangkapan dan penyimpanan bahan bakar sel oksida padat [3]. Proses Oksidasi Parsial Metana (OPM) menjadi bahan kimia yang bernilai tinggi [4]. Hal ini menyebabkan peneliti mengembangkan metode yang lebih efisien untuk menggantikan metode produksi oksigen murni konvensional sebelumnya. Salah satu metode yang dikembangkan untuk memisahkan oksigen dari udara bebas yaitu menggunakan teknologi membran MIEC (*Mixed Ionic-Electronic Conducting*) jenis perovskit. Material Perovskit telah diteliti memiliki permeabilitas dan stabilitas yang tinggi [5]. Aktivitas dan selektivitas tinggi serta dapat mempertahankan strukturnya ketika tereduksi dan dapat kembali ke struktur asalnya ketika direoksidasi [6]. Dalam aplikasi pada industri, material perovskit memerlukan ketahanan fisik dan mekanik yang baik, yang sangat dipengaruhi oleh desain modul membran. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Han dkk, bentuk modul membran serat berongga yang tipis lebih efektif diterapkan untuk mekanisme permeasi oksigen [1].

Diantara berbagai jenis material MIEC, oksida perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) dikenal sebagai material yang memiliki stabilitas termal dan kimia yang baik pada suhu tinggi dan memiliki kestabilan mikrostruktur yang baik [7].

Oksida perovskit LSM berperan sebagai lapisan pemisah pada membran dan menghantarkan oksigen ke lapisan reaksi dalam bentuk ionik. Penggunaan katalis non logam mulia seperti Ni yang berasal dari reduksi NiO akan membentuk lapisan dengan porositas tinggi bahkan tanpa menambahkan agen pembentuk pori. Kombinasi NiO dan YSZ yang memiliki konduktivitas termal rendah dan kompatibilitas kimia yang baik dianggap mampu menjadi katalis pendukung dan meningkatkan kinerja membran [8]. Material perovskit LSM sebagian penyusun lapisan luar dan NiO pada lapisan dalam membran serat berongga pada penelitian ini memiliki perbedaan muai panas yang dapat menyebabkan keretakan pada membran [9]. Penambahan material *Yttria-stabilized zirconia* (YSZ) dapat berperan sebagai konduktor ion yang mencegah penyumbatan ion oksigen diantara lapisan perovskit LSM dan NiO [10]. Selain itu, penambahan YSZ pada material LSM tanpa membentuk lapisan antarmuka juga dapat mengurangi terjadinya potensi keretakan atau pengelupasan (delaminasi) pada membran [11].

Membran serat berongga dengan lapisan ganda dapat dibuat melalui beberapa metode, dua metode yang sering diterapkan adalah ko-ekstrusi dan *dip-coating*. Lapisan luar yang tipis akan membuat laju permeasi oksigen lebih tinggi [12]. Sehingga metode preparasi *dip-coating* dianggap lebih menarik karena relatif cepat, sederhana, murah dan memungkinkan untuk membuat lapisan yang tipis, padat, serta memiliki ukuran pori lebih kecil dari 200 nm [13].

Pada penelitian ini, membran perovskit serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ dipreparasi menggunakan kombinasi dari kedua metode ko-ekstrusi dan *dip-coating*. Dalam beberapa referensi telah disebutkan bahwa metode preparasi akan mempengaruhi morfologi yang terbentuk serta kekuatan mekanik membran, sehingga diperlukan informasi lebih lanjut terkait pengaruh kombinasi kedua metode preparasi membran tersebut terhadap morfologi struktur, kekuatan mekanik (kuat tekan) membran.

II. METODE PENELITIAN

A. Preparasi Membran Serat Berongga

Preparasi diawali dengan membuat larutan *spinning dope* untuk NiO-YSZ. Untuk persiapan preparasi membran serat berongga, masing masing serbuk NiO dan YSZ digiling dalam media etanol menggunakan *planetary ball mill* selama 24 jam agar homogen kemudian diayak untuk memisahkan gumpalan (Gambar 1). Masing-masing komponen

Tabel 1.

Komposisi dan parameter sintesis modul membran serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ

| Komposisi Suspensi Koagulan NiO-YSZ | % Wt |
|---|---------------------|
| NiO | 24 |
| YSZ | 36 |
| PESf | 9 |
| NMP | 30 |
| Arlacel P135 | 1 |
| Parameter Proses Ekstrusi | |
| <i>Bore Solution</i> | Air: Etanol (90:10) |
| Suhu | 20 |
| <i>Extrusion rate</i> (mL.min ⁻¹) | 8 |
| Komposisi Suspensi Koagulan LSM-YSZ | |
| LSM | 25 |
| YSZ | 25 |
| Polietilen Glikol | 50 |

Tabel 2.

Analisis unsur (% berat) pada sampel menggunakan EDX pada saat sebelum dan sesudah permeasi oksigen

| No. | Unsur | % Berat |
|-----|-------|---------|
| 1. | La | 26,10 |
| 2. | Sr | 9,13 |
| 3. | Mn | 0,48 |
| 4. | O | 17,59 |
| 5. | Y | 2,31 |
| 6. | Zr | 43,19 |
| 7. | Ni | 1,19 |

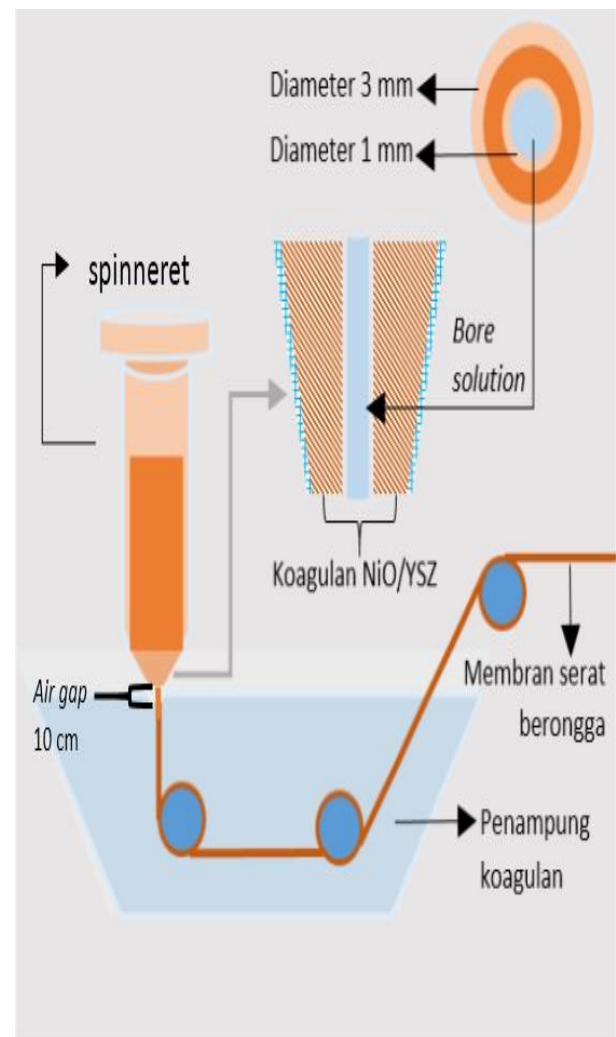
pembentuk suspensi *spinnig dope* NiO-YSZ yang disajikan dalam Tabel 1. dicampur dan diaduk menggunakan *magnetic stirer* selama 24 jam.

Membran NiO-YSZ ini dicetak dengan metode koekstruksi menggunakan *spinneret*. Pencetakan membran serat berongga dilakukan dengan teknik *wet spinning* dengan *air gap* antara *spinneret* dengan cairan penampung koagulan sebesar 10 cm seperti diilustrasikan pada Gambar 2. Membran serat berongga yang keluar dari *spinneret* selanjutnya dimasukkan ke dalam *coagulant bath* berisi aqua DM kemudian dibiarkan terendam selama 24 jam sehingga terjadi pertukaran fasa *solvent* dan *non-solvent*. Selanjutnya membran yang dihasilkan dikeringkan dengan cara diangin-anginkan di udara terbuka, dilanjutkan dengan sintering secara bertahap pada suhu 600 °C selama 3 jam dan dilanjutkan pada suhu 1600 °C selama 8 jam (Gambar 3).

B. Pelapisan Permukaan Membran Serat Berongga

Proses pelapisan dilakukan dengan metode *dip-coating*. Dengan parameter suspensi yang telah disajikan pada Tabel 1. Suspensi perovskit LSM-YSZ sebagai larutan *coating* telah disiapkan melalui proses pengadukan dengan *magnetik stirer* selama 5 hari agar mendapatkan suspensi homogen. Suspensi yang akan digunakan dalam proses *dip-coating* dimasukan ke dalam *batch* tabung berukuran panjang menyesuaikan panjang membran (± 30 cm). Proses pelapisan LSM-YSZ dilakukan secara manual.

Membran yang telah dilapisi LSM-YSZ selanjutnya digantung dan dikeringkan pada suhu ruang untuk menguapkan pelarut polietilen glikol sebelum memasuki proses sintering secara bertahap. Setelah melalui proses *dip-coating* maka terbentuklah membran asimetris serat berongga. Membran selanjutnya disinter (*co-sintering*) dengan kenaikan suhu secara bertahap pada suhu 600 °C selama 3 jam selanjutnya secara teratur naik (3 °C.min⁻¹)



Gambar 1. Ilustrasi proses pencetakan modul membran serat berongga melalui *spinneret*.

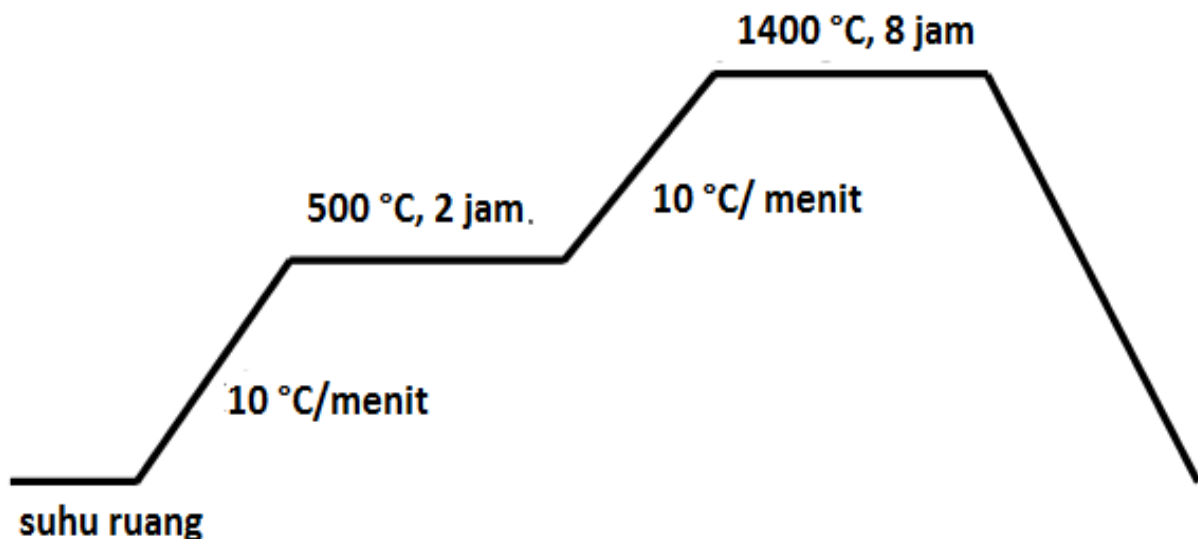
hingga 1400 °C selama 6 jam sehingga membentuk membran asimetris NiO-YSZ/LSM-YSZ yang padat (*compact*).

C. Karakterisasi Membran Asimetris NiO-YSZ/LSM-YSZ

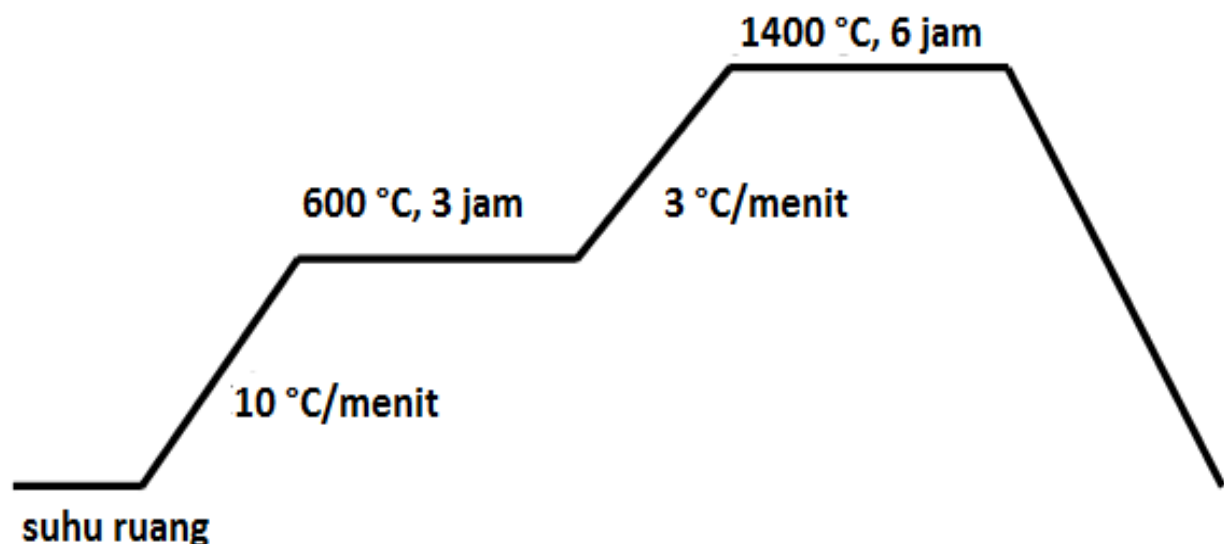
Fasa kristal membran asimetris NiO-YSZ/LSM-YSZ diidentifikasi menggunakan XRD dengan radiasi sinar-X dari sumber Cu-K α ($\lambda = 1,5406$ Å). Pengukuran difraksi dilakukan pada 2θ mulai dari 5° hingga 90° karena puncak puncak khas dari komponen penyusun membran yaitu LSM, YSZ, dan NiO akan muncul pada rentang tersebut.

Morfologi dari membran asimetris NiO-YSZ/LSM-YSZ diamati dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Dalam prosedur pengambilan gambar melalui *Scanning Electron Microscopy*, bagian membran yang akan diamati perlu dilapisi dengan *ultra thin coating* dari emas-paladium. Pelapisan sampel diperlukan untuk mengaktifkan atau meningkatkan pencitraan sampel.

Kekuatan mekanik (kuat tekan) dari membran asimetris serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ diuji menggunakan metode *Three-point Bending*. Sampel (6 cm) ditempatkan di tengah-tengah dua pencengkram dengan panjang 43 cm, selanjutnya beban diturunkan sedekat mungkin. Setelah itu, beban diset menekan sampel pada laju 1 mm/menit dengan tekanan 25 kN. Pengujian ini dilakukan menggunakan Instron model 5567 dengan metode yang telah dilakukan oleh Mohamed [14].



Gambar 2. Diagram proses sintering membran serat berongga NiO-YSZ hingga suhu target.



Gambar 3. Diagram proses sintering membran serat berongga NiO-YSZ hingga suhu target.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

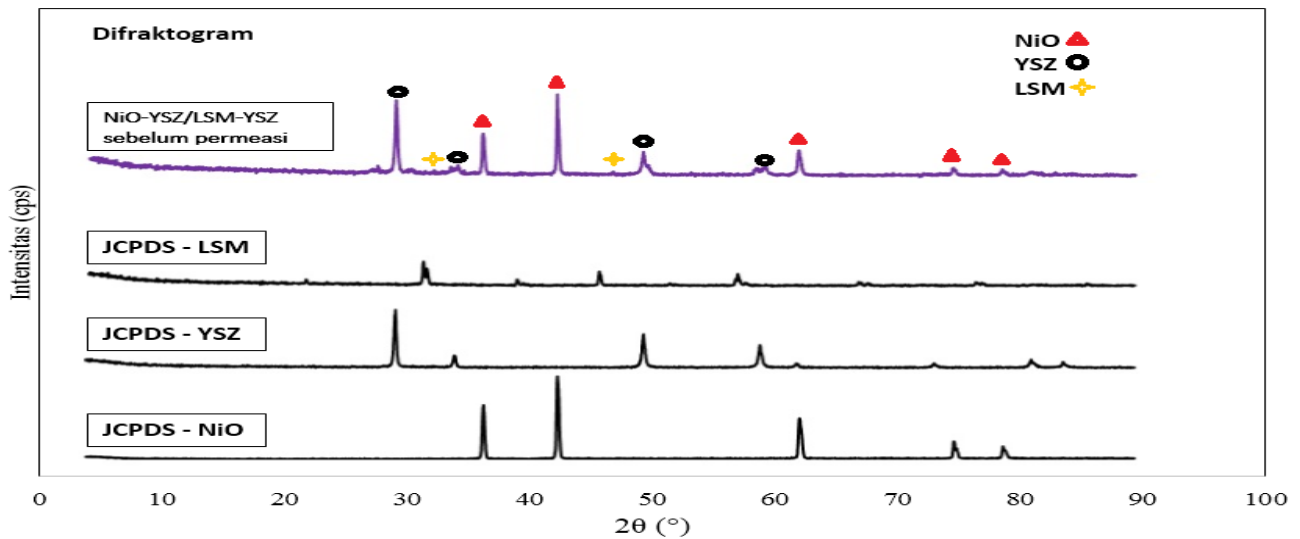
A. Hasil Analisa XRD

Analisa serbuk multi komponen membran serat berongga telah dikarakterisasi dengan XRD ditunjukkan oleh difraktogram pada Gambar 4 yang menunjukkan membran yang terbentuk memiliki kristalinitas tinggi yang ditunjukkan dengan adanya puncak difraktogram yang tajam dan tinggi. Pada difraktogram terlihat bahwa intensitas puncak-puncak difraksi NiO dan YSZ lebih tinggi jika dibandingkan dengan puncak-puncak difraksi LSM sebagai konstituen penyusun membran serat berongga. Hal ini dapat terjadi karena lapisan LSM yang sangat tipis, sehingga tidak cukup banyak fasa kristal LSM yang tersedia untuk menghasilkan intensitas yang tinggi karena intensitas puncak-puncak difraksi merupakan fungsi dari konsentrasi. Semakin tinggi konsentrasi fasa yang diamati, semakin tinggi puncak-puncak difraksinya. Pergeseran minor puncak difraksi LSM ke 2θ yang lebih besar dapat disebabkan oleh jarak antar bidang kisi yang lebih rapat jika dibandingkan dengan LSM referensi.

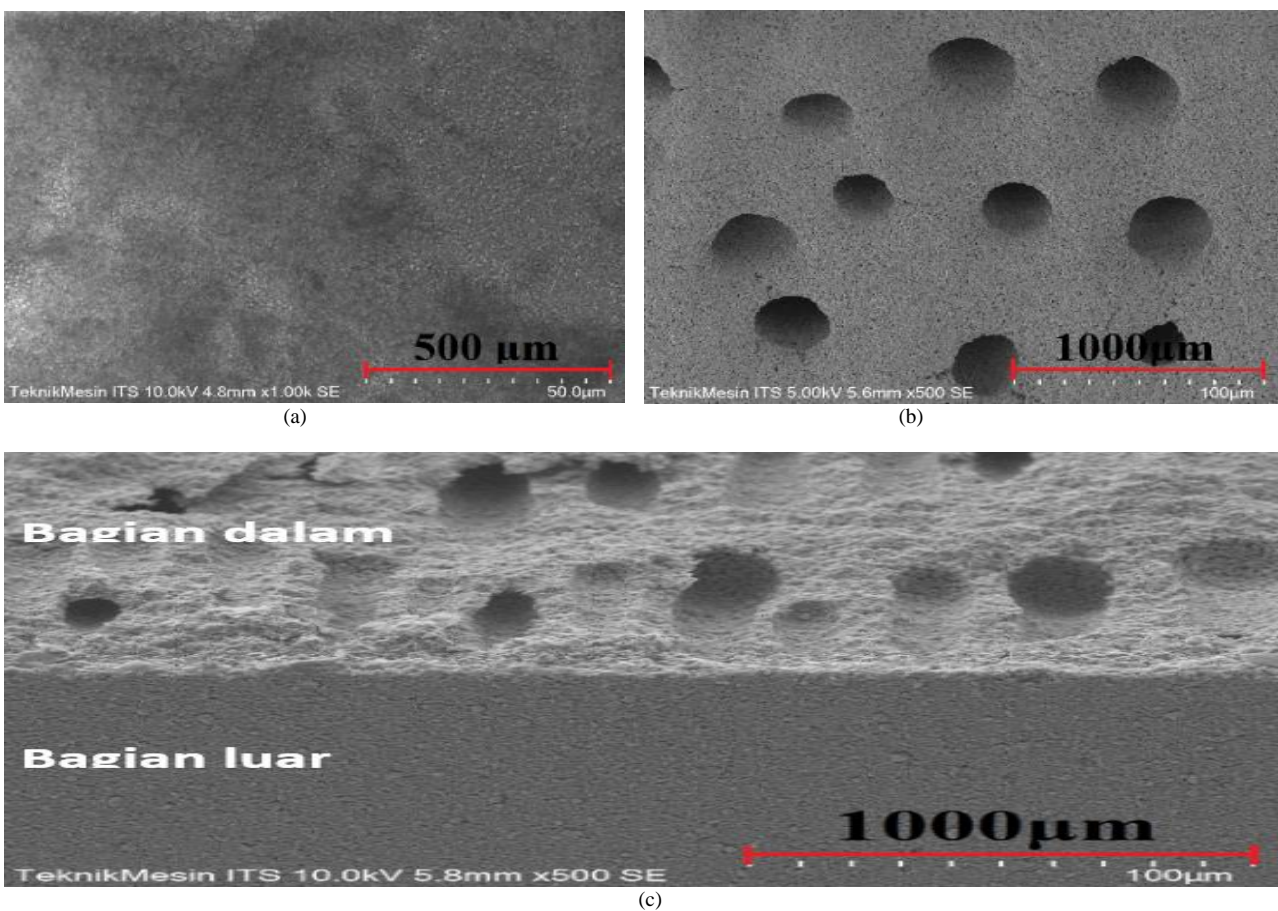
Pada Gambar 4 juga terlihat perbandingan struktur kristal membran sebelum permeasi oksigen dengan referensi JCPDS dari komponen-komponen penyusunnya (LSM, YSZ, dan NiO). Terlihat bahwa puncak-puncak khas yang tajam muncul pada rentang 5° hingga 90° . Difraktogram sinar-X yang menunjukkan puncak khas NiO pada memiliki puncak yang serupa dengan NiO bunsenite (alam) menurut data referensi JCPDS No. 000711179. Selain itu, pengujian XRD juga dilakukan untuk analisis struktur kristal YSZ dan LSM yang masing-masing memiliki puncak serupa dengan $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ (JCPDS no. 000301468) dan $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (JCPDS No. 000401100).

B. Kuat Tekan dan Morfoogi Membran NiO-YSZ/LSM-YSZ

Kekuatan mekanik (kuat tekan) dari membran asimetris serat berongga ditentukan melalui uji *Three-point Bending*. Uji ini dilakukan agar mengetahui stabilitas fisik membran. Membran asimetris serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ pada penelitian ini memiliki kekuatan lentur 219,43 MPa. Berdasarkan penjelasan dari Geffroy, salah satu kriteria membran perovskit adalah memiliki kuat tekan minimal 200



Gambar 4. Difraktogram serbuk NiO-YSZ/LSM-YSZ.



Gambar 5. Foto SEM membran asimetris serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ. (a) lapisan luar, (b) lapisan dalam, dan (c) penampang melintang.

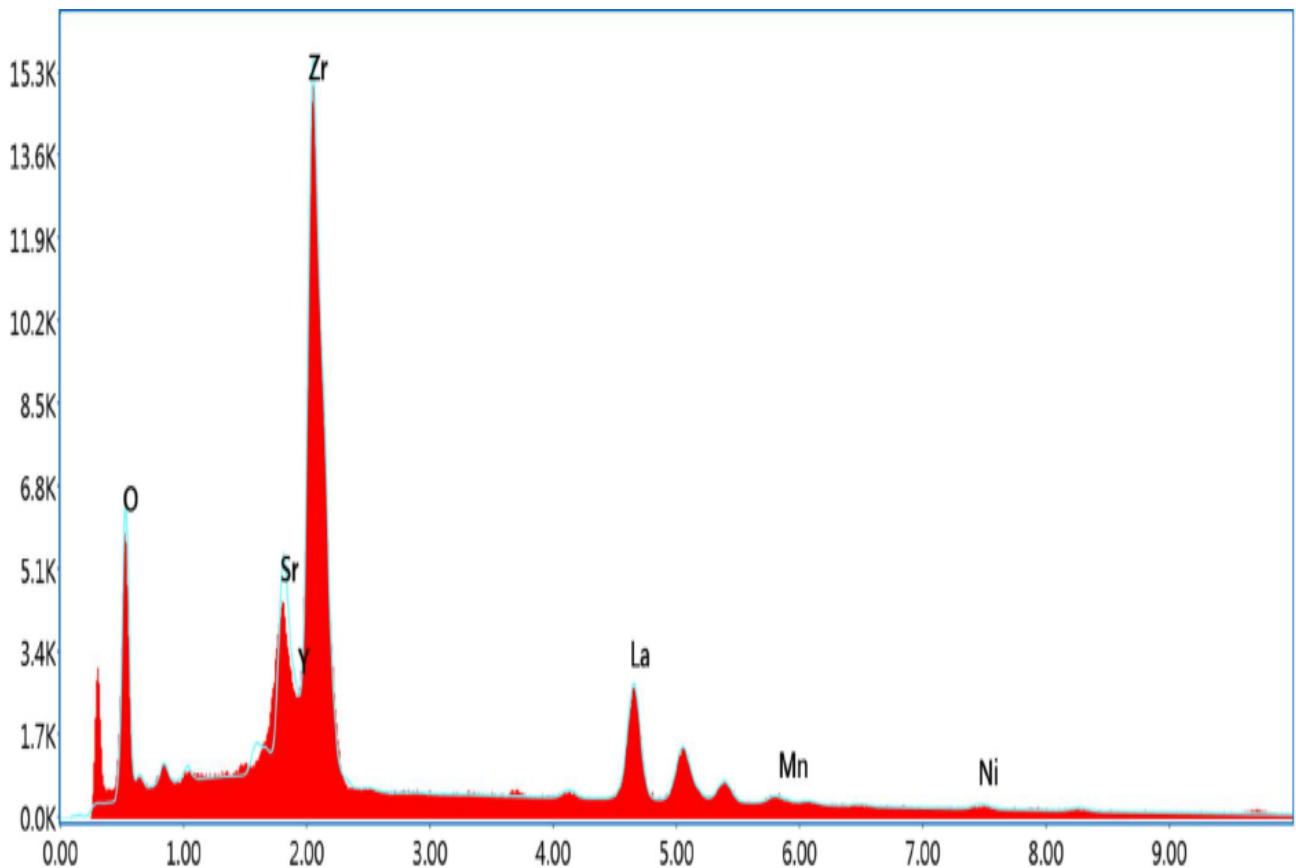
MPa. Sehingga nilai kekuatan mekanik membran asimetris serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ relatif tinggi dan cukup kuat untuk digunakan sebagai reaktor membran OPM yang bereaksi pada suhu tinggi [15].

Selektifitas dan kekuatan mekanik membran didukung oleh morfologi membran padat dan rapat yang dapat diamati melalui gambar SEM (Gambar 5 (a)). Dalam gambar morfologis membran terlihat bahwa membran memiliki permukaan yang relatif rapat karena telah disinter dengan pada suhu 1400 °C sehingga stabilitas mekanik juga meningkat.

Gambar 5 menunjukkan citra permukaan dari membran serat berongga dengan lapisan ganda setelah melalui proses

co-sintering. Saat membran serat berongga dicetak menggunakan *spinneret* dan inversi fasa, terdapat celah udara (*air gap*) sebesar 10 cm antara *spinneret* dan bak koagulan eksternal sehingga, suspensi harus melewati jarak vertikal 10 cm sebelum menyentuh aqua DM pada bak koagulan. Celah udara kecil ini digunakan untuk membuat membran dengan struktur asimetris yang khas, yaitu membentuk pori seperti spons pada permukaannya dan berbentuk seperti saluran yang terbuka jika dilihat dari potongan melintang membran bagian dalam (NiO-YSZ) yang dapat dilihat pada Gambar 5 (b).

Lapisan tipis LSM-YSZ (bagian pemisahan oksigen) dengan struktur rapat dan padat yang seragam yang dibentuk akibat proses *dip-coating* dapat diamati pada bagian luar



Gambar 6. Profil energi dari karakterisasi EDX yang menunjukkan persebaran elemen permukaan luar membran asimetris serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ.

membran. Pori-pori permukaan hanya ditemukan di lapisan dalam (Gambar 5 (c)) sedangkan lapisan luar sangat ketat dan tanpa pori-pori (Gambar 5 (a)). Pori-pori pada lapisan dalam tersebut merupakan kombinasi dari *macrovoid*, *finger like*, dan pori seperti spons seperti yang dapat diamati pada penampang melintang membran (Gambar 5 (c)). Berdasarkan penjelasan di atas dapat diketahui bahwa proses *co-sintering* pada saat preparasi relatif baik untuk membentuk morfologi membran asimetris serat berongga.

Pada Gambar 5 (c) dapat dilihat bahwa lapisan luar yang tipis terikat erat dengan lapisan dalam tanpa ada sesuatu yang memisahkan. Hal ini menunjukkan adanya adhesi yang baik antara dua lapisan pada suhu tinggi. Keseragaman pada kedua bagian membran asimetris serat berongga juga didukung oleh data EDX yang menunjukkan semua atom tersebar secara merata pada permukaan luar seperti yang dapat dilihat pada Gambar 6 yang menunjukkan distribusi elemen sepanjang 200-300 μm pada membran lapisan luar (LSM-YSZ). Pada hasil analisis EDX ini dapat dilihat bahwa unsur-unsur La, Sr, Mn, Y, dan Zr terdistribusi secara merata di permukaan luar. Hal ini menunjukkan bahwa YSZ yang juga mengandung sebagian unsur-unsur tersebut sangat cocok untuk diintegrasikan dengan LSM sebagai bahan pendukung konduktor ionik dan menginisiasi difusi oksigen dari LSM. Untuk mengetahui nilai sebaran unsur pada permukaan membran serat berongga yang telah disintesis yang direpresentasikan melalui Tabel 2.

Berdasarkan Gambar 6 diketahui bahwa adanya puncak energi dispersif Ni pada karakterisasi EDX, yang mana unsur Ni seharusnya tidak ada pada permukaan luar membran karena bukan bagian dari komponen penyusun membran lapisan luar. Hal ini menunjukkan bahwa unsur-unsur Ni

telah menyebar dari lapisan dalam ke lapisan luar yang kemungkinan terjadi akibat proses sintering pada saat preparasi membran.

IV. KESIMPULAN

Membran asimetris (lapisan ganda) serat berongga NiO-YSZ/LSM-YSZ telah berhasil dipreparasi dengan menggunakan kombinasi metode ko-ekstrusi dan *dip-coating*. Lapisan dalam membran (NiO-YSZ) membentuk pori-pori dengan konfigurasi saluran terbuka (*open channel*) asimetris, yang mana pori-pori tersebut merupakan kombinasi dari *macrovoid*, *finger like*, dan pori seperti spons. Lapisan luar membran memiliki morfologi yang padat serta adhesi yang baik dengan membran lapisan dalam yang menyebabkan nilai kekuatan mekanis (kuat tekan) tinggi, yaitu 219,43 MPa.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] N. Han, B. Meng, N. Yang, J. Sunarso, Z. Zhu, and S. Liu, "Enhancement of oxygen permeation fluxes of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ hollow fiber membrane via macrostructure modification and $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{CoO}_{4+\delta}$," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 134, pp. 487–496, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2018.04.038.
- [2] X. Zhu, H. Liu, Y. Cong, and W. Yang, "Novel dual-phase membranes for CO₂ capture via an oxyfuel route.," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 48, no. 2, pp. 251–253, Jan. 2012, doi: 10.1039/c1cc16631j.
- [3] Z. Shao and S. M. Haile, "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells.," *Nature*, vol. 431, no. 7005, pp. 170–173, Sep. 2004, doi: 10.1038/nature02863.
- [4] O. MHD, W. ZT, N. Droushiotis, G. Kelsall, and K. Li, "Morphological studies of macrostructure of Ni-CGO anode hollow fibres for intermediate temperature solid oxide fuel cells.," *J. Memb. Sci.*, vol. 360, no. 1–2, pp. 410–417, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.05.040.
- [5] R. Wang *et al.*, "Highly stable $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow

- fibre membrane for air separation swept by steam or steam mixture," *J. Memb. Sci.*, vol. 479, pp. 232–239, 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.01.006.
- [6] A. Thoriyah and F. Hamzah, "Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{BaxCoO}_{3-\delta}$ dengan Metode Kopersipitasi dan Karakterisasinya," *Prosiding Skripsi Institut Teknologi Sepuluh Nopember*. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, p. 9, 2010.
- [7] X. Yin, L. Hong, and Z. Liu, "Integrating air separation with partial oxidation of methane—A novel configuration of asymmetric tubular ceramic membrane reactor," *J. Memb. Sci.*, vol. 311, no. 1–2, pp. 89–97, 2008.
- [8] S. M. Sahasrikirana, "Uji Kompatibilitas Membran Lapis Ganda $\text{NiO/La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428), $\text{NiO/La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328), $\text{NiO/La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM 73)," *Repository ITS*. Departemen Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, p. 101, 2017.
- [9] S. D. Nurherdiana, W. P. Utomo, H. B. N. Sajidah, S. M. Jamil, M. H. D. Othman, and H. Fansuri, "Comprehensive study of morphological modification of dual-layer hollow fiber membrane," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 44, no. 12, pp. 10041–10055, 2019.
- [10] K. MS, X. XY, J. Zhao, R. Knibbe, and Z. ZH, "A porous yttria-stabilized zirconia layer to eliminate the delamination of air electrode in solid oxide electrolysis cells," *J. Power Sources*, vol. 359, pp. 104–110, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.049.
- [11] S. J. Xu and W. J. Thomson, "Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 17, pp. 3839–3850, 1999.
- [12] J. Sunarso *et al.*, "Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 13–41, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.074.
- [13] K. Z. Swe *et al.*, "Layered perovskite with compact morphology and reduced grain size via vacuum assisted crystallization for luminescence applications," *Opt. Mater. Express*, vol. 10, no. 5, pp. 1182–1192, 2020, doi: 10.1364/OME.390077.
- [14] M. H. Mohamed *et al.*, "Structural control of $\text{NiO--YSZ/LSCF--YSZ}$ dual-layer hollow fiber membrane for potential syngas production," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 13, no. 5, pp. 799–809, 2016.
- [15] P.-M. Geffroy, E. Blond, N. Richet, and T. Chartier, "Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 162, no. C, pp. 245–261, 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.01.006.