

SKRIPSI

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI MATERIAL *DOUBLE PEROVSKITE*
 $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{6-\delta}$ SEBAGAI *OXYGEN TRANSPORT CERAMIC*
MEMBRANES (OTCM)**

**ARHAM
H21114017**



**DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN**

MAKASSAR

2019



**SINTESIS DAN KARAKTERISASI MATERIAL *DOUBLE PEROVSKITE*
 $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{6-\delta}$ SEBAGAI *OXYGEN TRANSPORT CERAMIC*
*MEMBRANES (OTCM)***



**DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2019



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Arham

NIM : H211 14 017

Program Studi : Fisika

Judul Skripsi : Sintesis dan Karakterisasi Material *Double*

Perovskite $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{6-\delta}$ sebagai *Oxygen*

Transport Ceramic Membranes (OTCM)

Makassar, 25 Januari 2019


Disahkan oleh

UNIVERSITAS HASANUDDIN

Pembimbing Utama

Pembimbing Pertama


Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si.
NIP. 19750907 200003 1 006


Dr. Eng. Deni Shidqi Khaerudini
NIP. 19800614 200502 1 002



PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi ini merupakan karya orisinal saya dan sepanjang pengetahuan saya tidak memuat bahan yang pernah dipublikasi atau telah ditulis oleh orang lain dalam rangka tugas akhir untuk suatu gelar akademik di Universitas Hasanuddin atau di lembaga pendidikan lainnya dimanapun, kecuali bagian yang telah dikutip sesuai kaidah ilmiah yang berlaku. Saya juga mengatakan bahwa skripsi ini merupakan hasil karya saya sendiri dan dalam batas tertentu dibantu oleh pihak pembimbing.

Penulis

Arham



ABSTRAK

Material *Double Perovskite* $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{6-\delta}$ (BiSCF-D) telah disintesis menggunakan metode *solid state reaction* dan *ditreatment nanosizing*. Material BiSCF-D dikalsinasi pada temperatur 900 °C dan dilakukan *treatment nanosizing*, disimbolkan sebagai BiSCF-D ori, BiSCF-D nano 10:1, BiSCF-D nano 15:1 dan BiSCF-D nano 20:1 dan dianalisa sifat struktur, termal, listrik dan desorpsi gas O_2 untuk aplikasi *Oxygen Transport Ceramic Membranes* (OTCM). Struktur kristal BiSCF-D dianalisa menggunakan *software HighScore Plus* TM dan ditentukan dengan metode Rietveld refinement. *PSA analyzer* digunakan untuk mengetahui ukuran partikel. Sifat termal diuji pada temperatur 50-500 °C dengan menggunakan metode *comparative cut bar*. Sifat listrik diketahui dengan menggunakan metode *two point probe*, serta uji TG-DTA dan TPD O_2 untuk mengetahui kemampuan material dalam mendesorpsi gas O_2 . Dari hasil penelitian didapatkan bahwa material BiSCF-D nano 15:1 yang memiliki *impurity* paling sedikit, ukuran partikel yang paling kecil setelah *treatment nanosizing*, sifat termal dan listrik yang paling baik dan kemampuan desorpsi gas O_2 yang baik dibandingkan BiSCF-D ori, BiSCFD nano 10:1 dan BiSCF-D nano 20:1.

Kata kunci: *Double perovskite, Solid state reaction, nanosizing, Oxygen Transport Ceramic Membranes*



ABSTRACT

Double perovskite $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{6-\delta}$ (BiSCF-D) material has been synthesized by solid state reaction method and nanosized treatment has carried out. BiSCF-D material calcined at 900 °C and nanosized, assigned as BiSCF-D ori, BiSCF-D nano 10:1, BiSCF-D nano 15:1, BiSCF-D nano 20:1 and analyzed on their structure, thermal, electrical and oxygen desorption properties for Oxygen Transport Ceramic Membranes (OTCM) application. The crystal structure was analyzed by Rietveld refinement. PSA analyzer has conducted for particle size. Electrical and thermal properties was carried out by using comparative cut bar method at 50-500 °C and two point probe method, respectively. TG-DTA and TPD- O_2 applied for desorption ability on O_2 . The results show that BiSCF-D nano 15:1 has lower impurity, the smallest particle size by nanosizing treatment, good electrical and thermal properties and excellent O_2 desorption than BiSCF-D ori, BiSCFD nano 10:1, and BiSCF-D nano 20:1.

Keywords: Double perovskite, Solid state reaction, nanosizing, Oxygen Transport Ceramic Membranes



KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirabbil'alamin, puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT, yang telah memberikan rahmat dan hidayah kepada umat-Nya, khususnya kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan Proposal Penelitian dengan judul **“Sintesis dan Karakterisasi Material *Double Perovskite* $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{6-\delta}$ sebagai *Oxygen Transport Ceramics Membranes* (OTCM)”** Penelitian ini dilaksanakan di Kelompok Penelitian Teknologi *Fuel Cell* dan Hidrogen, Pusat Penelitian Fisika LIPI Serpong pada tanggal 6 Agustus 2018 hingga 30 September 2018.

Penulisan proposal penelitian ini tidak lepas dari dukungan beberapa pihak, baik langsung maupun tidak langsung. Atas kerjasama dan bantuan dari pihak-pihak terkait, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Orang tua dan keluarga yang memberikan doa dan dukungan kepada penulis.
 2. Bapak Prof. Dahlang Tahir, M.Sc, Ph.D. selaku Dosen Pembimbing Utama dan Bapak Dr. Eng. Deni Shidqi Khaerudini selaku Dosen Pembimbing Pertama.
 3. Bapak Prof.rer.nat. Wira Bahari Nurdin selaku Penasehat Akademik.
 4. Bapak Dr. Arifin, M.T. selaku Ketua Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.
 5. Seluruh dosen dan jajarannya yang telah memberikan ilmu untuk bekal melakukan Tugas Akhir.
 6. Rekan-rekan yang tergabung dalam penelitian di Kelompok Penelitian Fuel Cell dan Kelompok Penelitian HRM yang saling berbagi ilmu dalam menyelesaikan Tugas Akhir.
 7. Pusat Penelitian Fisika LIPI yang telah memberikan izin untuk melaksanakan Tugas Akhir, serta seluruh pimpinan staf yang telah membantu selama Tugas Akhir.
- Seluruh teman-teman Fisika 2014 yang memberi semangat dalam penyusunan Proposal Penelitian.



9. Semua pihak yang telah membantu dan tidak dapat disebut satu persatu.

Penulis menyadari masih terdapat banyak kekurangan dalam penyusunan laporan ini, untuk itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun dari para pembaca. Penulis mengharapkan agar laporan ini bermanfaat bagi penulis, pembaca pada umumnya.

Makassar, Desember 2018

Penulis



DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR.....	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Rumusan masalah.....	3
I.3 Tujuan Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
II.1 Material <i>Perovskite</i>	4
II.1.1 Faktor Goldsmith	5
II.2 Teknologi Produksi O ₂	5
II.2.1 <i>Cyrogenic Destilation</i>	5
II.2.2 <i>Pressure Swing Adsorbtion (PSA)</i>	6
II.2.3 Oxygen Transport Membran	7
a. Membran Berbasis Polimer	9
b. OTCM Berbasis <i>Ionic Conductor</i>	11
c. OTCM Berbasis MIEC.....	12
d. Aplikasi <i>Oxygen Transport Membranes</i>	13



II.3 Defect dan Difusi Ion	15
II.4 X-Ray Diffraction (XRD).....	17
II.5 Crystallite Size	18
II.6 Konduktivitas Listrik	18
II.7 Konduktivitas Termal	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	21
III.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	21
III.2 Alat dan Bahan Penelitian	21
III.2.1 Alat Penelitian	21
III.2.2 Bahan Penelitian.....	22
III.3 Diagram Alir Penelitian.....	22
III.3.1 Diagram Alir Preparasi material.....	23
III.3.2 Diagram Alir Karakterisasi Material BiSCF-D	24
III.4 Prosedur Penelitian.....	25
III.4.1 Preparasi Sampel	25
III.4.2 Karakterisasi dan Pengujian Sifat Material BiSCF-D.....	26
a. Karakterisasi XRD	26
b. Pengujian Porositas dan Densitas.....	26
c. Pengujian Konduktivitas Termal	27
d. Pengujian Konduktivitas Listrik	28
a. Pengujian PSA-mikro (<i>Particle Size Analyzer</i> -mikro)	30
b. Pengujian <i>Oxygen Chemisorption</i>	30
c. Pengujian TG-DTA (<i>Thermogravimetric- Dilatometer Thermal Analysis</i>).....	30



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	41
IV.1 Karakterisasi XRD BiSCF-D	41
IV.2 Crystallite size	35
IV.2.1 Metode Scherrer	35
IV.2.2 Metode Williamson- Hall	36
IV.3 Struktur Kristal BiSCF-D.....	37
IV.4 Particle Size Analyzer (PSA)	38
IV.5 Densitas dan Porositas	40
IV.5.1 Pengujian densitas dan porositas menggunakan metode	
Archimedes	40
a. Densitas.....	40
b. Porositas	41
IV.6 Pengujian Konduktivitas Termal	42
IV.7 Pengujian Konduktivitas Listrik BiSCF-D	45
IV.8 Pengujian TG-DTA	46
IV.9 Pengujian Oxygen Chemisorption	49
BAB V PENUTUP	52
V.1 Kesimpulan	52
V.2 Saran	52
DAFTAR PUSTAKA.....	54
LAMPIRAN	



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Kelebihan material <i>single perovskite</i> dan <i>double perovskite</i>	5
Tabel 2.2 Beberapa tipe pori membran keramik	8
Tabel 2.3 Beberapa jenis <i>oxygen selectivity membrane</i> berbasis polimer	9
Tabel 2.4 Kebutuhan gas O ₂ untuk memproduksi bahan kimia	14
Tabel 2.5 Beberapa nilai konduktivitas termal keramik	19
Tabel 4.1 Parameter kisi dan volume BiSCF <i>double perovskite</i> pra dan pasca <i>treatment nanosizing</i>	34
Tabel 4.2 Parameter pemfittingan data BiSCF-D	38



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur kristal material <i>perovskite</i>	4
Gambar 2.2 Skema produksi O ₂ menggunakan teknologi cryogenic	6
Gambar 2.3 Skema produksi O ₂ menggunakan metode PSA	7
Gambar 2.4 Skema difusi gas pada membran berpori	9
Gambar 2.5 Beberapa konfigurasi modul membran berbasis polimer, (a) model <i>flat sheet</i> , (b) <i>spiral wound</i> , (c) <i>hollow fiber</i>	10
Gambar 2.6 Konfigurasi membran berbasis keramik <i>ionic conductor</i>	11
Gambar 2.7 Skema transpor gas O ₂ pada membran keramik MIEC	13
Gambar 2.8 Klasifikasi cacat pada material berdasarkan struktur	15
Gambar 2.9 Difusi pada solid material (a) difusi vakansi, (b) difusi <i>interstitial</i> (<i>hopping</i>), (c) difusi <i>interstitial (squeezing)</i>	16
Gambar 2.10 Mekanisme kerja XRD.....	17
Gambar 2.11 Perbandingan konduktivitas listrik beberapa material solid	19
Gambar 3.1 Diagram alir preparasi sampel.....	22
Gambar 3.2 Diagram alir karakterisasi dan pengujian material	23
Gambar 3.3 Alur preparasi material BiSCF-D.....	24
Gambar 3.4 Setup pengujian porositas dan densitas material BiSCFD.....	26
Gambar 3.5 Setup pengujian konduktivitas termal metode <i>comparative</i> <i>cut bar</i> (a) real, (b) skema	27
Gambar 3.6 Setup pengujian konduktivitas listrik	28
Gambar 3.7 Setup pengujian PSA-mikro.....	29
Gambar 3.8 Setup pengujian <i>oxygen chemisorption</i>	29



Gambar 3.9 Setup pengujian TG-DTA.....	30
Gambar 4.1 Pola XRD BiSCF-D yang dikalsinasi pada T = 900 °C selama 8 jam (ori) dan pasca <i>treatment</i> nanosizing (nano 20:1, 15:1 dan 10:1)....	31
Gambar 4.2 Perbesaran pola XRD BiSCF-D yang dikalsinasi pada T = 900 °C selama 8 jam (ori) dan pasca <i>treatment</i> nanosizing (nano 20:1, 15:1 dan 10:1) di $2\theta \approx 32^\circ$	33
Gambar 4.3 <i>Crystallite size</i> BiSCF-D pada $2\theta \approx 32^\circ$ menggunakan metode Scherrer.....	35
Gambar 4.4 <i>Crystallite size</i> BiSCF-D menggunakan metode Williamson- Hall	36
Gambar 4.5 Model struktur kristal BiSCF-D	37
Gambar 4.6 <i>Particle size</i> BiSCF-D menggunakan PSA-mikro	39
Gambar 4.7 Densitas BiSCF-D menggunakan metode Archimedes	40
Gambar 4.8 Porositas BiSCF-D menggunakan metode Archimedes	41
Gambar 4.9 Fenomena <i>shrinkage</i> material	42
Gambar 4.10 Konduktivitas termal BiSCF-D, (a) Ori, (b) nano 20:1, (c) nano 15:1,(d) nano 10:1	43
Gambar 4.11 (a) Fenomena <i>cracking</i> material BiSCF-D nano 20:1 (yang dilingkari merah), (b) mekanisme <i>cracking</i>	44
Gambar 4.12 Konduktivitas listrik BiSCF-D pada temperatur ruang	45
Gambar 4.13 Pengurangan massa material (a)BiSCF-D ori, (b)BiSCF-D nano, (c) BiSCF-D nano 20:1 15:1	47
Gambar 4.14 Pengurangan massa material BiSCF-D terhadap waktu	49
Gambar 4.15 Profil TPD-O ₂ BiSCFD terhadap kenaikan temperatur	50



BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Salah satu molekul yang paling penting bagi kehidupan manusia adalah gas oksigen (O_2). Dari beberapa unsur yang ada di Bumi, gas O_2 merupakan gas terbanyak kedua yang ditemukan di atmosfer setelah gas N_2 yaitu 78.08%, di mana gas O_2 sebanyak 20,95% dan 0.97% adalah gas lain [1].

Eksistensi gas O_2 dalam kehidupan tidak hanya berperan secara biologis tetapi juga di berbagai sektor industri, seperti baja dan aluminium, *oil and gas*, keramik, *pulp* dan kertas, *welding*, bahan bakar roket, medis, pengolahan limbah, dll. Perkembangan teknologi yang sangat pesat membuat kebutuhan gas O_2 semakin meningkat. Dalam 20 tahun terakhir, produksi gas O_2 dunia diprediksi meningkat. Pasar gas O_2 dunia hingga pada tahun 2006 tumbuh sebesar 5-6 % atau setara 0.75 – 1.2 juta ton [2]. Dalam satu dekade terakhir diprediksi terjadi peningkatan produksi yang sangat drastis yaitu mencapai ratusan juta ton gas atau setara US\$6 juta pada tahun 2018, sehingga industri gas O_2 didaulat sebagai sektor permintaan terbesar pada industri gas [3].

Oleh karena itu, untuk memenuhi permintaan pasar dunia diperlukan produksi gas O_2 yang lebih massif dengan biaya produksi yang rendah. Sampai saat ini terdapat beberapa metode yang digunakan untuk memproduksi gas O_2 secara komersil, yaitu metode *cryogenic distillation* (distilasi temperatur rendah), *polymeric membrane permeation* dan *gas adsorption/ Pressure Swing Adsorption* (PSA) [4-6]. Teknologi *cryogenic distillation* dapat menghasilkan O_2 murni dengan konsentrasi >95%, sementara PSA dan *polymeric membrane permeation* dapat menghasilkan 95-97% dan 50% volume O_2 , secara berurutan [7].

Produksi gas O_2 murni dengan skala yang besar memerlukan energi dan biaya yang sangat besar, seperti teknologi *cryogenic distillation*. Oleh karena itu

an alternatif teknologi lain. Pengembangan material merupakan salah
ode untuk meng-*upgrade* teknologi sehingga dapat mereduksi biaya
dan meningkatkan efektivitas produksi. Teknologi material berbasis



transpor ionik - elektronik merupakan alternatif yang sangat menjanjikan untuk menjawab tantangan tersebut.

Membran *dense* keramik dengan sifat MIEC (*Mixed Ionic and Electronic Conductivity*) menjadi solusi yang memiliki prospek yang besar karena pada temperatur tinggi, dapat mendifusikan gas O₂ dengan cepat melalui perbedaan tekanan parsial, dapat mereduksi biaya produksi dan menawarkan efektivitas produksi yang tinggi karena dapat memurnikan gas O₂ hingga 100% (vol.) [7-9]. Membran merupakan bagian yang sangat penting dalam proses separasi gas O₂. Oleh karena itu pengembangan material membran yang memiliki sifat MIEC dan mampu bekerja pada *intermediate temperature* merupakan hal yang sangat diharapkan. Hal ini didasarkan pada keunggulannya jika dibandingkan material yang hanya memiliki sifat eksklusif elektronik atau ionik saja. Material MIEC yang digunakan sebagai OTM (*Oxygen Transporting Membranes*) dapat memperluas daerah aktif ORR (*Oxygen Reaction Reduction*) pada permukaan membran, sehingga dapat mempercepat reaksi reduksi gas O₂ ketika terjadi difusi dari perbedaan gradient tekanan atmosfer [9,10].

Material *perovskite oxides* memiliki struktur ABO₃ dan menghadirkan sifat fisika dan kimia yang sangat baik, sehingga pengaplikasiannya terbilang luas, seperti pada material piezoelektrik, superkonduktor, magnetik, katalis pada membran dan elektroda SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*) [11-15]. *Perovskite oxide* menghadirkan sifat MIEC yang sangat diharapkan pada proses produksi gas O₂ murni dengan memanfaatkan vakansi O₂ yang ada pada struktur kristal material.

Material berstruktur *perovskite* terdiri dari dua tipe, yaitu *single* dan *double perovskite*. Material berstruktur *double perovskite* memiliki beberapa keunggulan dibandingkan *single perovskite*, antara lain: konduktivitas listrik yang tinggi, performa elektrokimia yang bagus, dan kemampuan difusi ion oksigen yang sangat baik [16,17]. Dari hasil penelitian Zeng dkk (2015) [18] tentang material

perovskite oxide sebagai membran di mana dihasilkan flux penyerapan O₂ yang sangat tinggi dan menurunkan energi aktivasinya. Penggunaan material *perovskite* untuk meningkatkan mobilitas oksigen telah dilakukan.



Material LSCF (Lanthanum Strontium Cobalt Ion mixed oxides) menawarkan sifat kimia dan mekanik yang baik, tetapi mobilitas oksigen masih sangat rendah [19]. Lebih lanjut, substitusi A-site pada LSCF dilakukan pada material BSCF (Barium Strontium Cobalt Ion mixed oxides) memberikan sifat mobilitas oksigen yang tinggi, tetapi adanya ion Ba^{2+} mengakibatkan kerusakan struktur kristal sehingga bertransformasi menjadi struktur hexagonal *perovskite* dan mempengaruhi vakansi oksigen [20,13]. Deni dkk (2014) [13] melakukan penelitian dengan mensubstitusi A-site pada BSCF dengan Bismut (BiSCF) berbasis *single perovskite* menghasilkan struktur kristal yang berbentuk kubik sehingga dapat meningkatkan kestabilan struktur dan menawarkan vakansi oksigen yang lebih banyak serta mobilitas ion oksigen yang sangat tinggi.

Berdasarkan uraian di atas, penelitian ini menfokuskan pada pengembangan material *dense* membran selektivitas oksigen berbasis MIEC yang baru dengan struktur *double perovskite* BiSCF-D ($Bi_{0.7}Sr_{1.3}Co_{0.5}Fe_{1.5}O_{6-\delta}$).

I.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dari penelitian ini, yaitu:

1. Bagaimana pengaruh ukuran partikel terhadap kestabilan struktur kristal material BiSCF *double perovskite*?
2. Bagaimana pengaruh ukuran partikel terhadap sifat adsorpsi material *double perovskite* BiSCF?
3. Bagaimana pengaruh porositas dan densitas terhadap konduktivitas termal dan elektrik material *double perovskite* BiSCF?

I.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini, yaitu:

1. Menganalisa struktur kristal *double perovskite* BiSCF.
2. Menganalisa pengaruh ukuran partikel terhadap sifat adsorpsi material *double perovskite* BiSCF terhadap gas O_2 .
3. Mengetahui pengaruh porositas dan densitas terhadap konduktivitas termal dan elektrik material *double perovskite* BiSCF.

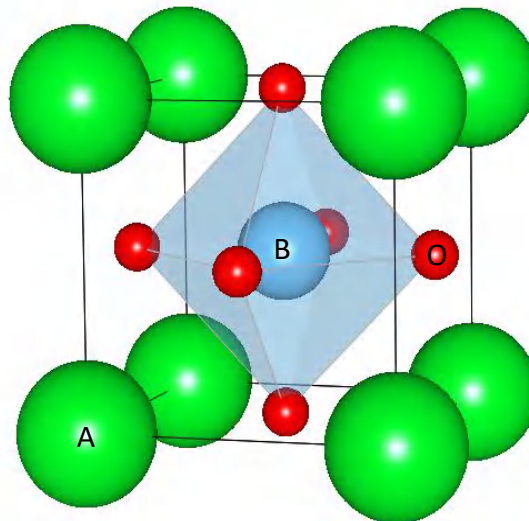


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Material *Perovskite*

Material *perovskite* merupakan struktur material yang paling sering dijumpai pada material kimia inorganik. Struktur ini memiliki keunggulan sendiri dibandingkan stuktur lain karena kemampuannya untuk mengikat hampir semua unsur metal pada tabel periodik. Idealnya, material ini memiliki struktur kristal ABO_3 . *Perovskite* memiliki tiga elemen, yaitu kation A memiliki 12 atom koordinasi dan kation B memiliki 6 atom koordinasi dan Oksigen sebagai anion [21]. Kation A merupakan unsur alkali tanah dan kation B merupakan unsur logam transisi. Struktur ABO_3 menawarkan sifat magnetoresistansi, konduktivitas listrik, dan ionik yang sangat baik [23,24]. karena memiliki struktur yang superior, maka material ini digunakan di berbagai bidang seperti, elektroda pada *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC), katalis, katoda baterai aluminium, sensor oksigen dan membran transpor oksigen [13,23-25].



Gambar 2.1 Struktur kristal material *perovskite* [27]

ain *single perovskite*, terdapat struktur yang lebih kompleks, yaitu *doubel perovskite* dengan struktur $A'A''B_2O_6$ dan $A'A''B''O_6$,



$A_2B'B''O_6$ [27-29]. Struktur ini memiliki beberapa kelebihan dibandingkan *single perovskite* terutama pada konduktivitas dan sifat magnetiknya.

Tabel 2.1 Kelebihan material *single perovskit* dan *double perovskit* [30]

Parameter	<i>Single Perovskite</i>	<i>Double Perovskite</i>
Konduktivitas listrik	Baik	Sangat baik
Sifat magnetik	Baik	Sangat baik

II.1.1 Faktor Goldsmith

Struktur *perovskite* yang ideal memiliki struktur kristal kubik dengan *space group* Pm-3m. Struktur ini memiliki kation 'A' dan 'B' serta anion 'O'. Relasi antara kation dan anion direpresentasikan melalui pendekatan faktor Goldsmith (t), yaitu sebagai berikut [31]:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Di mana r_A , r_B dan r_O adalah jari-jari kation A dan B, jari-jari anion A, secara berurutan. Secara umum, nilai t adalah 1. Berdasarkan struktur kristalnya, nilai t bervariasi yaitu $0,9 \leq t \leq 1$ untuk struktur kubik, $0,75 \leq t \leq 1,09$ untuk struktur orthorombic atau rombohedral, dan $1 \leq t \leq 1,13$ untuk struktur heksagonal [31].

II.2 Teknologi Produksi O_2

II.2.1 Cryogenic Destilation

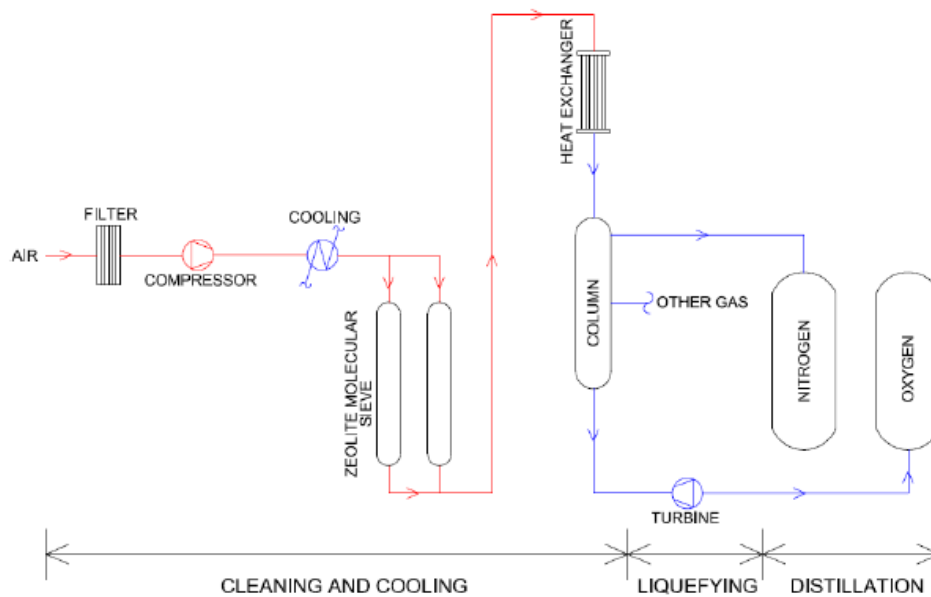
Metode *cryogenic* merupakan salah teknologi produksi gas O_2 berskala besar. Teknologi ini beroperasi pada temperatur yang rendah dan membutuhkan tekanan yang sangat besar untuk *meliquidkan* udara yang kemudian diseparasikan

metode destilasi. Proses yang sangat sulit ini, membutuhkan energi yang besar untuk *meliquidkan* udara karena membutuhkan temperatur hingga dan investasi biaya yang cukup besar, meskipun kemurnian O_2 yang



dihasilkan sangat besar (99%) dengan kapasitas produksi hingga >1000 ton/hari [32].

Proses *cryogenic* membutuhkan beberapa divais seperti kompresor, turbin, insulator, *heat exchanger* dan setup destilasi dan tentunya memerlukan maintenens yang cukup sulit. Pada awalnya udara dikompresi melalui beberapa tahap kemudian dipurifikasi melalui filter udara untuk menghilangkan partikel pengotor udara, seperti debu, asap dll. Setelah itu, temperatur sistem direduksi untuk menghilangkan CO₂, hidrokarbon dan uap air melalui proses liquifikasi. Udara yang telah diliquidkan ditransfer ke *column* distilasi yang selanjutnya melalui proses resirkulasi untuk menghasilkan gas O₂ murni [32].



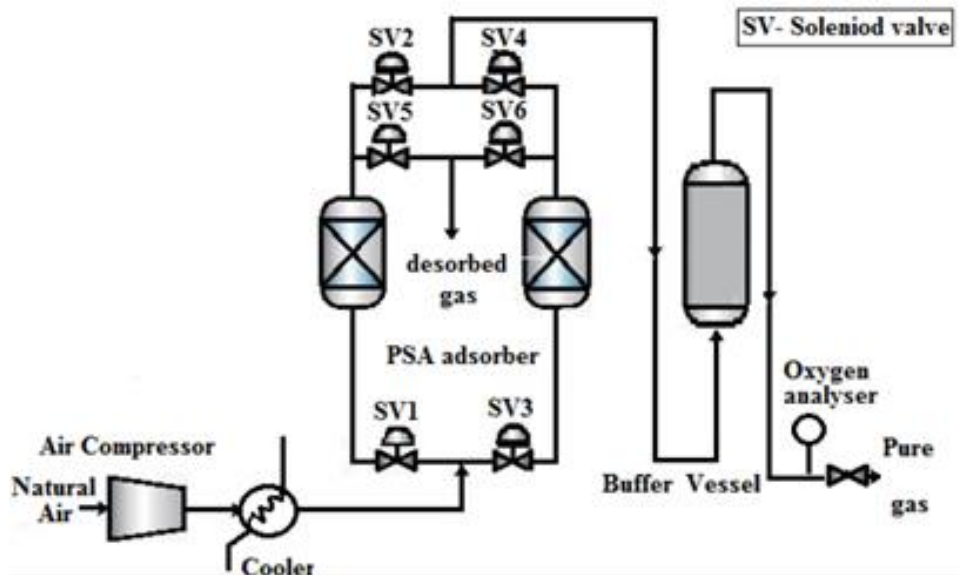
Gambar 2.2 Skema produksi O₂ menggunakan teknologi *cryogenic* [32]

II.2.2 Pressure Swing Adsorbtion (PSA)

PSA merupakan teknologi produksi gas O₂ dengan memanfaatkan perbedaan tekanan udara [33]. Konsep ini lahir pada tahun 1932 tetapi dianlikasikan kemudian pada tahun 1962. Pada dasarnya, PSA digunakan untuk memisahkan udara, di mana gas yang diseparaasi melalui proses adsorpsi menggunakan material Zeolite, Karbon aktif. Teknologi ini mampu menghasilkan gas O₂ murni hingga 97%. Untuk mengoperasikan sistem ini, dibutuhkan



beberapa partisi, seperti kompresor, *cooler*, PSA *adsorber* dan *tank* penampung gas O₂ murni. Pertama, kompresor akan menaikkan tekanan udara sampai pada batas yang diinginkan, kemudian udara akan dialirkan ke *cooler* untuk menghilangkan embun. PSA *adsorber* berfungsi menyerap Nitrogen melalui jebakan yang dibuat oleh *adsorbent*. Pada umumnya, *adsorbent* yang digunakan adalah Zeolit dan bekerja pada tekanan 150 KPa. Gas O₂ kemudian diizinkan melewati adsorbent kemudian menuju *tank* penampung O₂ murni [34]. Untuk lebih jelasnya, dapat dilihat pada gambar 2.3.



Gambar 2.3 Skema produksi O₂ menggunakan metode PSA [34]

Proses produksi O₂ pada teknologi PSA membutuhkan energi dan biaya yang sedikit lebih murah dibandingkan teknologi *cryogenic*, tetapi volume udara yang hilang selama proses produksi masih cukup besar dan tingkat kemurnian oksigen rendah.

II.2.3 Oxygen Transport Membrane

Selain metode *cryogenic* dan PSA, telah berkembang produksi gas O₂ membran yang dibagi menjadi dua klaster yaitu *dense ceramic* dan *ceramic membrane*. Membran berbasis *dense ceramic* merupakan yang terbuat dari material keramik berstruktur kristal, seperti *perovskite*



ataupun *fluorite* yang memungkinkan oksigen menetralkan masuk ke dalam kisi kristal. Prinsip ini sangat menentukan sifat permeabilitas membran terhadap gas O₂ dan bersifat impermeabel terhadap gas lain.

Membran keramik berpori sangat ditentukan oleh ukuran pori dan porositas permukaan membran. Ukuran pori membran menentukan aplikasinya. Untuk lebih jelasnya, dapat dilihat pada tabel 2.3.

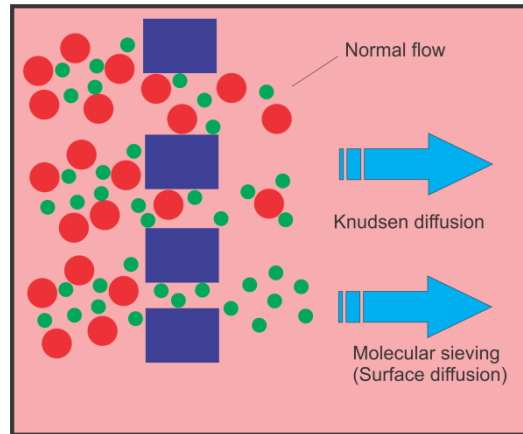
Tabel 2.2 Beberapa tipe pori membran keramik [19]

Tipe	Ukuran pori (nm)	Mekanisme	Aplikasi
Makropori	>50	<i>Sieving</i>	UltraFiltrasi, Mikrofiltrasi
Mesopori	2-50	Difusi Knudsen	UltraFiltrasi, mikrofiltrasi dan Separasi gas
Mikropori	<2	Difusi mikropori	Separasi gas
Padat	-	Difusi	Separasi gas

Secara teoritis, membran *perovskite oxide* memiliki kemampuan selektivitas gas O₂ yang sangat baik. Pada membran keramik berukuran mikropori, difusi gas didominasi oleh difusi Knudsen, difusi permukaan, difusi *multilayer*, kondensasi kapiler atau filter molekul dan tentunya sangat bergantung pada ukuran pori dan distribusi pori pada membran dan temperatur operasi. Ukuran pori sangat mempengaruhi permissivitas membran. Untuk pori yang ukurannya relatif lebih besar dibandingkan ukuran molekul, difusi Knudsen berperan untuk mengontrol kecepatan transport gas. Jika gas dengan sangat mudah teradsorpsi menuju pori membran, difusi permukaan akan meningkatkan adsorpsi relatif terhadap difusi Knudsen. Ketika ukuran pori membran hampir sama dengan ukuran molekul, yang berperan adalah filtrasi molekul [19]. Untuk



lebih jelasnya, sekema difusi molekul pada membran dapat diperhatikan pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema difusi gas pada membran berpori [19]

a. Membran Berbasis Polimer

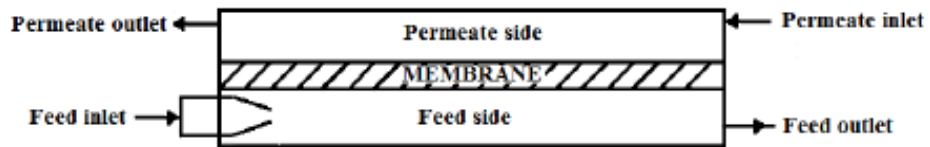
Teknologi separasi gas berbasis membran muncul untuk mereduksi biaya dan konsumsi energi selama proses produksi. Membran separator O_2 berbasis polimer telah dikembangkan pada awal 1970-an [32]. Meskipun memiliki beberapa kelebihan, membran berbasis polimer memiliki beberapa kelemahan seperti kemampuan yang terbatas untuk mendapatkan gas O_2 yang murni (~ 40%) serta kemampuan polimer yang mudah rapuh membuat teknologi ini masih sangat terbatas. Berikut beberapa jenis membran berbasis polimer yang telah dikembangkan.

Tabel 2.3 Beberapa jenis *oxygen selectivity membrane* berbasis polimer [32]

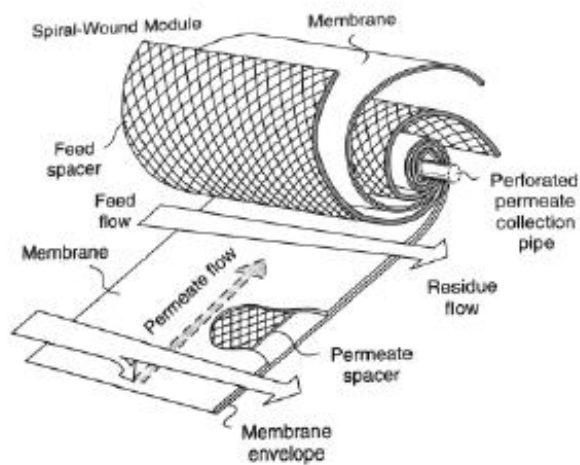
Type Membran	O_2/N_2 Permeabilty (Barrer)	O_2/N_2 Selectivity
PSU/CNF <i>mixed matrix</i>	2,20	3,86
PSU <i>with 20% silica nanoparticles</i>	5,00	4,0
SBA15/ O_3	10,20	8,30
5% μ CX	15,30	7,03



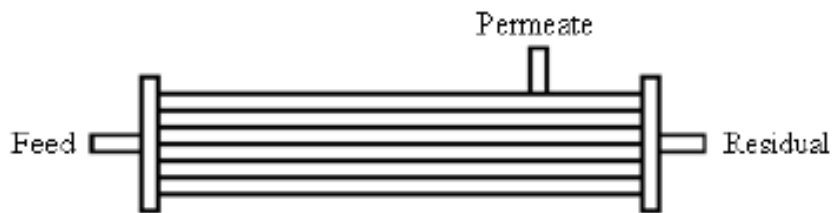
Selain itu, telah dikembangkan juga beberapa konfigurasi modul membran berbasis polimer, untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 2.4.



(a)



(b)



(c)

Gambar 2.5 Beberapa konfigurasi modul membran berbasis polimer, (a) model *flat sheet*, (b) *spiral wound*, (c) hollow fiber [32]

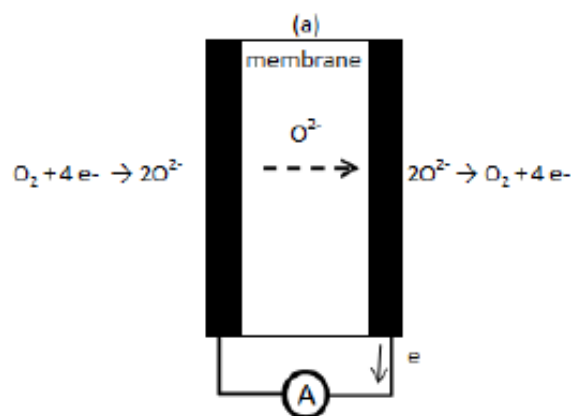
Membran berbasis polimer pada umumnya diklasifikasikan atas membran nonpori. Membran polimer berpori memiliki rentang ukuran pori 10^2 nm dan untuk membrane non-pori memiliki gap ikatan 0.3 hingga 1 nm. Membran polimer berpori mengalami getaran mekanis dan getaran akustik serta getaran termal. Membran polimer berpori mengalami getaran mekanis ketika diberikan energi termal [35].



b. OTCM Berbasis *Solid Electrolyte Dense Ceramic*

Selain membran berbasis polimer, telah berkembang membran berbasis keramik. Hal ini dikarenakan tuntutan untuk meningkatkan efisiensi produksi gas O_2 . Membran keramik berbasis *ionic conductor* memiliki karakteristik yaitu hanya mampu berperan sebagai konduktor ion sehingga masih membutuhkan arus listrik eksternal agar reaksi reduksi O_2 terjadi seperti pada gambar 2.5. Material berstruktur *fluorite* memiliki sifat murni konduktor ionik. Beberapa *fluorite oxide* seperti *yttria-stabilized zirconia (YSZ)*, *Samarium doped Ceria (SDC)* atau *Godolinium doped Ceria (GDC)* memiliki kestabilan sifat kimia yang baik pada OTCM sebagaimana material ini diaplikasikan pada *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*. Secara umum fluks O_2 yang melewati membran masih cukup rendah ($<0.05 \text{ ml/min}^{-1}\text{cm}^2$) [36].

Membran ini memungkinkan banyak gas O_2 yang lewat karena besarnya jumlah vakani O_2 yang terbentuk akibat doping dan pasangan *electron-hole* yang dihasilkan dari cacat pada *solid electrolyte dense ceramics*. Dengan memanfaatkan perbedaan tekanan parsial pada temperatur yang cukup tinggi, ion oksigen kemudian bermigrasi melewati hole dari tekanan tinggi ke tekanan rendah. Proses ini dapat terjadi jika ada stimulasi arus listrik ke sistem. Untuk lebih jelasnya, dapat dilihat pada gambar 2.5.



Gambar 2.6 Konfigurasi membran berbasis keramik *solid electrolyte dense ceramics* [36]



c. OTCM Berbasis *Mixed Ionic and Electronic Conductivity* (MIEC)

Membran separator oksigen berbasis keramik MIEC merupakan salah satu tipe membran yang sangat baik dalam hal performanya. MIEC memiliki sifat unik, yaitu keramik yang memiliki struktur kristal *perovskite oxide*. Sifat ini dapat meningkatkan efektivitas difusi gas O₂ karena tidak hanya menghantarkan ion tetapi juga elektron. Membran MIEC dapat menfilter udara menjadi gas O₂ murni secara spontan pada temperatur tinggi (>500 °C). Tipikal membran ini dapat menyeleksi gas O₂ hingga 100% melalui mekanisme transpor ion sehingga mampu mereduksi biaya produksi hingga 35%. Selain itu, OTCM berbasis MIEC memberikan peluang pada pembangkit energi terutama pada pembangkit listrik tenaga uap (PLTU) yang notabene mengandalkan batubara dan O₂ murni untuk membakar batubara dan menghasilkan polutan CO₂ dan H₂O. Sehingga dengan mudah CO₂ ditangkap dan ditampung dan emisinya bisa diminimalisir [37,38].

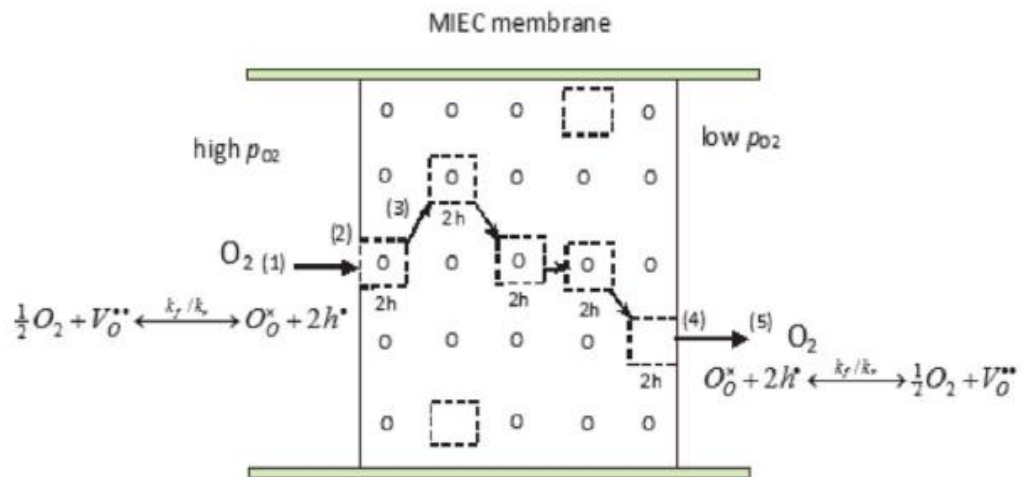
Proses permeabilitas gas O₂ pada membran MIEC sangat dipengaruhi oleh tekanan parsial gas di sekitar membran. Secara singkat, proses permeasi gas O₂ melalui membran melewati tiga proses, yaitu [19]:

1. Transfer massa gas O₂ dari aliran gas menuju permukaan membran (bagian bertekanan tinggi)
2. Reaksi antara molekul gas O₂ dan vakansi O₂ pada permukaan membran
3. Difusi *bulk* melewati membran.

Secara sistematis, gas O₂ murni yang dihasilkan melalui membran MIEC melalui beberapa tahapan, yaitu: (1) molekul O₂ berdifusi melalui permukaan membran, (2) molekul O₂ bereaksi dengan vakansi oksigen pada permukaan membran membentuk ion oksigen, (3) ion oksigen melintas di sepanjang membran, (4) reaksi antara kisi oksigen dan *electron-hole* pada permukaan membran menuju permukaan tempat keluarnya gas O₂ [9]. Proses permeasi gas O₂ pada membran *perovskite oxide* dikontrol oleh mekanisme difusi *bulk* dan laju O₂ menuju ke permukaan membran. Ketebalan membran sangat menentukan output yang dihasilkan, umumnya berkisar antara 20-300 µm tetapi bergantung juga material keramik yang digunakan dan tekanan parsial gas O₂ [19,39].



Proses permeasi gas O₂ melewati membran dapat diperhatikan pada gambar 2.6.



Gambar 2.7 Skema transpor gas O₂ pada membran keramik MIEC [9]

Sebagaimana diketahui bahwa banyaknya vakansi oksigen yang terbentuk pada *solid oxide*, sangat dipengaruhi oleh material penyusun membran. Dengan adanya gas O₂, vakansi oksigen akan diisi oleh atom oksigen dan akan membentuk formasi dua pasangan *electron-hole* pada temperatur yang tinggi sebagai kompensasi muatan. Dapat dilihat pada gambar 2.5, yaitu notasi Kröger–Vink, untuk menjelaskan prinsip permeasi gas O₂ ke membran, di mana V_O merupakan vakansi oksigen dalam kristal, O_O^x adalah kisi oksigen dan 2h[•] adalah positif *electron-hole* [19].

d. Aplikasi Oxygen Transport Membrane

Produksi O₂ berbasis membran memberikan kontribusi yang sangat besar pemenuhan kebutuhan akan gas O₂ yang kian hari semakin meningkat. Berikut merupakan beberapa aplikasi *oxygen transport membrane* [37]:

1. Produksi gas O₂ oleh industri gas berskala medium hingga kecil tentunya dapat membantu karena produksi gas hingga 100 % dengan harga yang lebih rendah dan lebih ekonomis.



2. Dapat diaplikasikan pada *Carbon Capture and Storage* (CCS). Dengan menyuplai gas O_2 pada *combustion chamber*, memungkinkan polutan yang dihasilkan hasnya CO_2 dan air, kemudian CO_2 ditampung. CO_2 bisa digunakan sebagai penambah komoditas. Beberapa digunakan sebagai *concrete curing*, konversi biomassa (budidaya alga), meningkatkan *recover* minyak dan gas, dll.
3. Menyentuh hampir semua proses kimia. Reaksi kimia *oxygen tranport membrane* menyediakan ion O^{2-} , yang umumnya digunakan pada produksi *synthetic gas* (syngas) dan *ethylene*. Berikut beberapa kebutuhan gas O_2 untuk beberapa produk kimia yang bisa memanfaatkan OTMC.

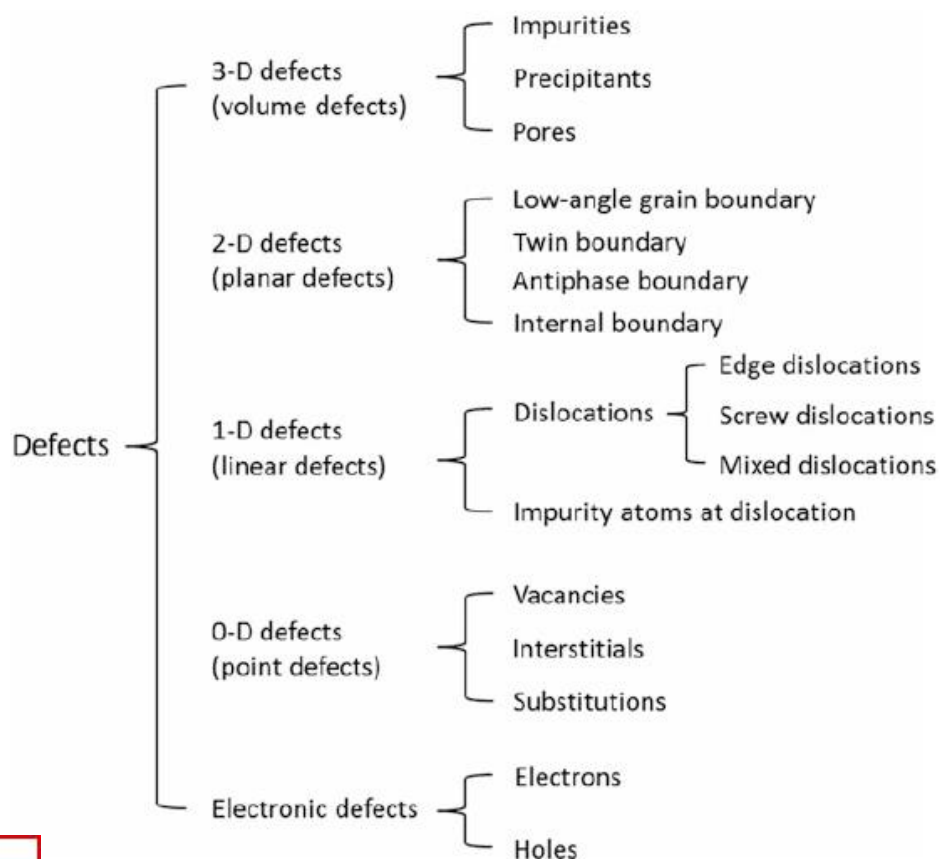
Tabel 2.4 Kebutuhan gas O_2 untuk memproduksi bahan kimia [32]

Produk	Produksi (Juta ton/thn)	Penggunaan O_2 (Juta ton/thn)
<i>Steel</i>	1.241,0	104,0
<i>Ethylene oxide</i>	15,1	7,2
<i>Ethylene dichloride</i>	49,1	4,0
<i>Propylene oxide</i>	5,8	2,0
<i>Acetic acid</i>	8,1	1,6
<i>Titanium oxide</i>	4,3	0,9
<i>Vynil acetate</i>	5,0	0,8
<i>Acetaldehyde</i>	2,4	0,7
<i>Prchloroethylene</i>	0,7	0,1
<i>Acetic anhydride</i>	1,9	0,1
<i>ene</i>	18,7	0,01
<i>hanol</i>	0,01	0,02
Total		121,4



II.3 Defect dan Difusi Ion

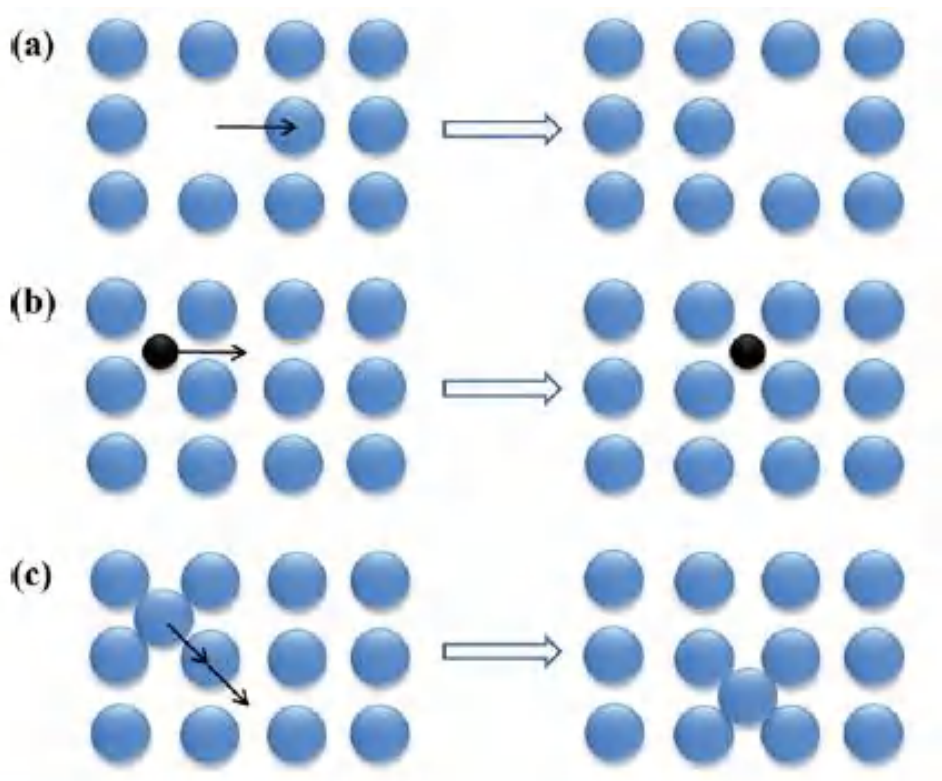
Material berstruktur *perovskite*, khususnya *perovskite oxide* memiliki karakteristik berupa kehadiran *defect* pada struktur kristalnya. Keberadaan *defect* ini karena adanya stimulan energi dari luar sistem kristal, seperti temperatur. Secara umum, *defect* atau cacat pada material terbagi menjadi dua klaster besar, yaitu cacat struktur dan cacat elektrik. Cacat pada struktur kristal terbagi lagi menjadi empat bagian berdasarkan dimensinya, yaitu *point defect* (dimensi-0), *line defect* (dimensi-1) dan *planar defect* (dimensi-2) dan *volume defect* (dimensi-3). Sedangkan cacat elektrik disebabkan karena adanya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan meninggalkan jejak yang disebut sebagai *hole* (positron) [40]. Untuk lebih jelasnya, klasifikasi cacat berdasarkan strukturnya dapat diperhatikan pada gambar 2.6.



2.8 Klasifikasi cacat pada material berdasarkan struktur dan elektrik [40]



Cacat terjadi karena atom yang berdifusi. Difusi merupakan perpindahan atom, ion atau molekul dari keadaan awalnya karena adanya perbedaan potensial. Adanya perpindahan atom ini akan mengeleminasi perbedaan gradien potensial. Pada *solid state* material, pergerakan atom atau *defect* terjadi karena perbedaan potensial kimia. Umumnya, material membran MIEC memiliki struktur kristal *perovskite* ataupun *fluorite* dengan rentang koefisien difusi vakansi dari 10^{-9} hingga $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ seiring meningkatnya temperatur operasi. Untuk lebih jelasnya, dapat diperhatikan pada gambar 2.6.



Gambar 2.9 Difusi pada solid material (a) difusi vakansi, (b) difusi *interstitial (hopping)*, (c) difusi *interstitial (squeezing)* [40]

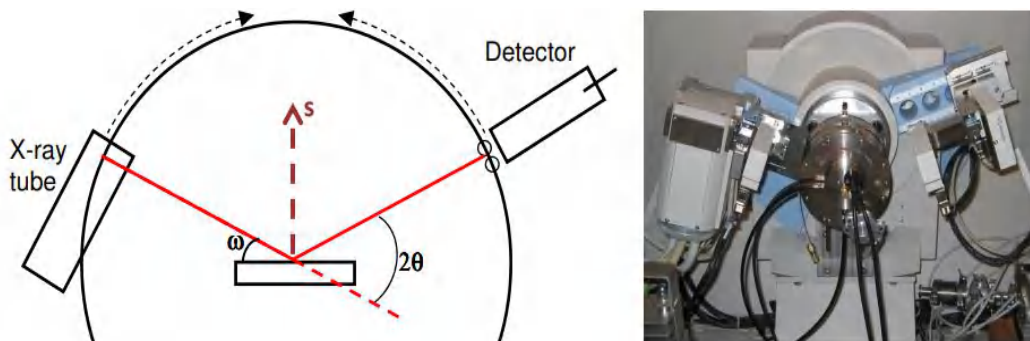
Pada gambar 2.8 dapat dilihat beberapa tipe difusi pada solid material. Pada gambar 2.8 (a) merupakan difusi vakansi ke atom yang terdekat. Atom akan mengisi kekosongan pada kisi kristal. Untuk material MIEC, ion oksigen bergerak melalui kisi dan didominasi oleh mekanisme vakansi, tetapi mekanisme difusi interstitial bukanlah satu-satunya mekanisme yang mendominasi difusi ion pada



material MIEC. Beberapa material MIEC menunjukkan sifat difusi *interstitial*, misalnya $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$. Pada gambar 2.8 (b) dilihat bahwa atom *interstitial* melompat ke sisi *interstitial* atom tetangganya. Selain melompat (*hopping*), difusi interstitial bisa terjadi jika atom *interstitial* bergerak pada kisi dengan mekanisme *squeezing* atau secara sederhana “menendang” atom tetangganya pada sisi *interstitial*. Durasi difusi *interstitial* lebih cepat dibandingkan difusi vakansi karena ikatan antar atom *interstitial* dan atom di sekitarnya lebih lemah dan jumlah sisi *interstitial* atom tetangga lebih besar dibandingkan vakansi atom tetangga, sehingga hanya membutuhkan sedikit energi untuk mengaktivasi difusi ion oksigen [41].

II.4 X-Ray Diffraction (XRD)

XRD merupakan salah satu uji non-destruktif (*non-destructive testing*, NDT) untuk menentukan struktur kristal dan parameter kisi (*lattice parameter*) dari material. Mekanismenya, dapat dilihat pada gambar 2.6.



Gambar 2.10 Mekanisme kerja XRD [42]

Mekanisme uji XRD yaitu dengan memanfaatkan cahaya monokromatik yang dibangkitkan dari tabung katoda yang kemudian dikonsentrasikan dan diteruskan ke sampel. Hasil difraksi inilah yang membawa informasi kristalografi

Interaksi antara cahaya yang datang dengan sampel menimbulkan interferensi konstruktif dan difraksi cahaya yang memenuhi persamaan Bragg yaitu [42] :



$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

di mana n adalah bilangan bulat, λ (nm) adalah panjang gelombang sumber (seperti Cu-K α), d adalah jarak antar celah kisi difraksi dan θ adalah sudut difraksi.

II.5 Crystallite Size

Ukuran kristal atau *crystallite size* merupakan salah satu parameter penting dalam kristalografi. *X-ray diffractometer* merupakan metode yang sangat baik dalam menentukan ukuran kristal. *Crystallite size* dan *lattice strain* merupakan sifat utama yang dapat ditentukan dari analisa puncak pola XRD. Ada beberapa metode yang digunakan untuk menentukan ukuran kristal, yaitu metode Scherrer, Williamson dan Hall serta integral breadth. Dari persamaan Williamson dan Hall dapat ditentukan ukuran Kristal, yaitu [43,44]:

$$\beta(hkl) = \beta_s + \beta_D \quad (2.3)$$

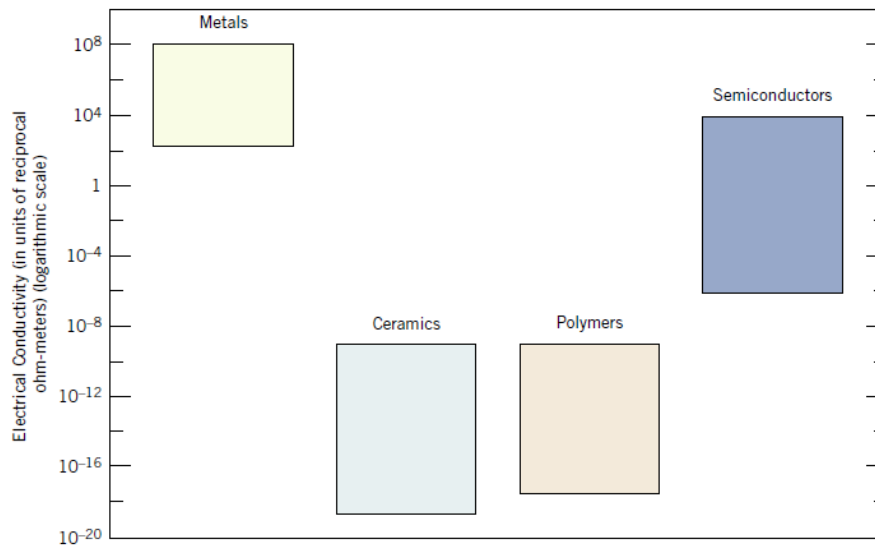
$$\beta(hkl) = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (2.4)$$

di mana K adalah konstanta Scherrer yang merepresentasikan bentuk kristal ($0.62 \leq K \leq 2.08$), λ (nm) adalah panjang gelombang difraksi, $\beta(hkl)$ adalah nilai *full width at half maximum* (FWHM) dalam radian, $\cos\theta$ (rad) adalah sudut difraksi, D (nm) adalah ukuran kristal serta ε adalah *lattice strain*.

II.6 Konduktivitas Listrik

Konduktivitas listrik merupakan salah satu karakteristik material yang sangat penting dalam menunjukkan respon material terhadap stimulasi arus listrik [40]. Material solid memiliki rentang konduktivitas listrik yang bervariasi hingga orde 27 (skala ohmik). Konduktivitas listrik (dalam satuan logaritmik) beberapa material solid dapat dilihat pada gambar 2.10.





Gambar 2.11 Perbandingan konduktivitas listrik beberapa material solid [40]

II.7 Konduktivitas Termal

Sifat termal material merupakan parameter penting yang dapat menunjukkan respon material terhadap energi panas. Konduktivitas termal dapat menunjukkan kemampuan material dalam mentransfer panas dari bagian yang bertemperatur tinggi menuju ke temperatur rendah [40]. Untuk lebih jelasnya, beberapa nilai konduktivitas termal keramik dapat dilihat pada tabel 2.4.

Tabel 2.5 Beberapa nilai konduktivitas termal keramik [40]

Material	K (W/m.K)
Alumina (Al_2O_3)	39.0
Magnesia (MgO)	37.7
Spinel ($MgAl_2$) ₄	15.0
<i>Fused Silica</i> (SiO_2)	1.4
<i>Soda-lime glass</i>	1.7
<i>Borosilicate glass</i>	1.4

