

Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,5$) Dengan Metode Sol-Gel**Sekar Jati Ningrum*, Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D, Dr. Afifah Rosyidah, M.Si**Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**Abstrak**

Oksida-oksida perovskit (ABO_3) telah lama dikenal sebagai bahan yang dapat disubstitusi isomorfis pada unsur A-nya maupun pada unsur B-nya. Mobilitas oksigen kisi pada oksida perovskit bergantung pada struktur kisinya yang dapat dimodifikasi dengan melakukan substitusi isomorfis, baik pada posisi kisi yang ditempati oleh ion A-nya maupun B-nya dengan ion-ion sejenis. Pada penelitian ini ion La^{3+} pada oksida perovskit akan disubstitusi dengan Sr^{2+} dan ion Co^{3+} akan disubstitusi dengan Fe^{3+} sehingga dihasilkan oksida perovskit dengan komposisi $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, dimana $x, y = 0, 0 \leq x, y \leq 0,5$. Oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ disintesis dengan metode sol-gel menggunakan asam sitrat sebagai agen pengompleks. Substitusi Sr^{2+} dan Fe^{3+} akan mempengaruhi intensitas puncak perovskit pada difraktogram.

Kata kunci : perovskit, Sol-Gel, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ **Abstract**

Perovskite oxides (ABO_3) have been known as material which may be isomorphically substituted for either the A element or the B element. Oxygen Mobility of perovskite oxides depend on its lattice structure which may be modified by isomorphic substitution on either the A ions or B ions position with ions of a kind. In this research La^{3+} and Co^{2+} on perovskite oxide substituted by Sr^{2+} and Fe^{3+} with result $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, which $x, y = 0, 0 \leq x, y \leq 0,5$. Perovskite oxides $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ could be synthesized by sol-gel method with citric acid as complex agent. Sr^{2+} and Fe^{3+} substitution influence on peak intensity XRD pattern of perovskite.

Keywords: Perovskite, Sol-Gel, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ **1. Pendahuluan**

Oksida Perovskit memiliki banyak kegunaan yang salah satunya adalah sebagai katalis. Salah satu contoh adalah oksida perovskit $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ yang digunakan pada reaksi oksidasi gas alam menjadi alkohol yang beratom karbon rendah (Tien-Thao et al., 2007). Contoh lain yakni perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$) yang dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi oksidasi parsial metana menjadi *syngas* (Wei et al., 2008).

Perovskit merupakan oksida logam yang memiliki rumus umum ABO_3 . A adalah ion-ion logam blok s-, d-, f- yang berukuran lebih besar daripada B. B merupakan ion-ion logam transisi dengan ukuran yang lebih kecil dari pada A (Tien-Thao et al., 2007). Muatan total ion-ion oksigen dalam struktur oksida perovskit adalah negatif 6, oleh karena itu jumlah muatan total ion-ion A dan B haruslah 6 agar terjadi kesetimbangan muatan.

Ion-ion oksigen penyusun oksida perovskit (oksigen kisi) dapat dilepaskan (oksida perovskit mengalami reduksi) dari kerangka strukturnya tanpa menyebabkan perubahan struktur yang berarti.

Pelepasan ion oksigen ini menyebabkan ion-ion B tereduksi dan meninggalkan kekosongan yang harus diisi kembali melalui reaksi oksidasi. Reaksi reoksidasi ini dapat berjalan sama mudahnya dengan reaksi reduksi. Dengan sifat seperti ini, maka pelepasan oksigen dari kerangka struktur oksida perovskit bersifat reversible. Sehingga oksida perovskit dapat berperan sebagai oksidator, sekaligus juga sebagai reduktor (Tien-Thao et al., 2007).

Mobilitas oksigen kisi pada oksida perovskit bergantung pada struktur kisinya yang dapat dimodifikasi dengan melakukan substitusi isomorfis, baik pada posisi ion A maupun ion B dengan ion-ion sejenis. Substitusi ion A dengan menggunakan ion sejenis yang berukuran lebih besar dapat melemahkan kuat ikat ion logam dengan oksigen sehingga oksigen tersebut lebih mudah lepas dari ikatan. Substitusi ion B dengan ion logam transisi yang dapat memiliki beberapa bilangan oksidasi seperti Cr^{3+} dan Mn^{3+} juga dapat meningkatkan aktivitas oksidatif oksida perovskit. Oksigen-oksigen kisi pada oksida perovskit menjadi lebih mudah bergerak dan digunakan untuk reaksi. Hal ini yang menyebabkan oksida perovskit mudah direduksi dan dioksidasi kembali.

Karena sifatnya yang mudah direduksi dan dioksidasi maka oksida perovskit banyak digunakan sebagai membran penghantar ion oksigen. Penghantaran oksigen

* Corresponding author Phone : +6285655081979,
e-mail: katty_swet@chem.its.ac.id

¹ Alamat sekarang : Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
e-mail: h.fansuri@chem.its.ac.id

tidak terjadi melalui mekanisme difusi molekul oksigen di dalam pori melainkan melalui difusi ion-ion oksigen melalui ion-ion oksigen kisi kristal oksida perovskit. Dengan sifat seperti ini, membran penghantar ion oksigen ini sangat selektif dan hanya menghantarkan ion oksigen saja sementara ion-ion gas lainnya seperti nitrogen dan argon, sama sekali tidak dapat melewati oksida perovskit. Oleh karena itu, oksida perovskit banyak digunakan dalam pemurnian gas oksigen (Galasso, 1969)

Oksida perovskit yang digunakan sebagai membran penghantar ion oksigen haruslah berupa bahan yang rapat, tidak berpori dan tidak ada celah bagi terjadinya difusi gas melalui retakan-retakan pada membrannya. Untuk menjaga selektivitas hantaran oksigen yang tinggi maka oksida perovskit yang digunakan haruslah rapat (*dense*) dan tidak retak serta kuat. Namun berbagai penelitian melaporkan bahwa menunjukkan bahwa membran penghantar oksigen berbasis oksida perovskit mudah pecah atau retak jika terpapar oleh perubahan suhu dan tekanan yang mendadak (Tong et al., 2002; Wang et al., 2003; Hamakawa et al., 2005). Keretakan sekecil apapun tidak diperkenankan terjadi pada membran penghantar ion oksigen karena hal ini dapat menyebabkan perpindahan massa melalui pori-pori yang muncul pada retakan-retakan yang terjadi. Dengan demikian, maka hilanglah sifat rapat (*dense*) dari membran rapat penghantar ion oksigen tersebut.

Selain mudah pecah, fluks oksigen pada membran oksida perovskit masih relatif rendah. Oleh karena itu, penggunaan membran penghantar ion oksigen masih terbatas pada proses pemurnian gas hidrogen. Jika fluks oksigen dapat ditingkatkan maka oksida perovskit akan memiliki potensi yang sangat besar untuk digunakan sebagai katalis pada proses-proses konversi hidrokarbon yang memerlukan kontrol oksigen yang ketat. Contoh dari reaksi tersebut adalah konversi gas metana menjadi *syn* gas ataupun metanol. Pada reaksi tersebut, konsentrasi oksigen yang terlibat dalam reaksi harus dikontrol dengan ketat karena jika terdapat oksigen berlebih maka yang dihasilkan bukanlah *syn* gas atau metanol, melainkan gas karbon dioksida yang kurang bermanfaat. Oleh karena itu membran penghantar ion oksigen masih sangat jarang digunakan sebagai katalis membran katalis dalam proses konversi bahan kimia yang memerlukan kontrol oksigen yang ketat seperti konversi gas alam menjadi metanol.

Untuk mengatasi beberapa masalah yang disebutkan diatas maka perlu dilakukan upaya-upaya untuk meningkatkan fluks oksigen sekaligus kekuatan mekanik dari bahan. Fluks oksigen sangat dipengaruhi oleh mobilitas oksigen kisi. Sebagaimana telah disebutkan sebelumnya, mobilitas oksigen kisi tersebut dapat berubah jika ion A atau ion B disubstitusi dengan ion lain yang sejenis. Selain itu kekuatan mekanik dari oksidaperovskit juga dipengaruhi oleh substitusi tersebut.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sejauh mana substitusi oleh Sr^{2+} dan Fe^{3+} dapat dilakukan tanpa menyebabkan terbentuknya fasa-fasa non perovskit. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk mendapatkan informasi mengenai bagaimana mengatur komposisi pereaksi pada sintesis oksida perovskit menggunakan metode sol gel dengan asam sitrat sebagai bahan pengompleksnya.

2. Metode Penelitian

2.1 Pemilihan alat dan Bahan

2.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat yang diperlukan untuk menyiapkan dan mengkarakterisasi oksida perovskit. Alat-alat tersebut meliputi peralatan dari gelas, pengaduk magnetik, *furnace*, oven, neraca analitik, DTA-TGA untuk mengetahui suhu kalsinasi, difraksi sinar-X untuk mengetahui fasa kristal, serta ICPS untuk mengetahui komposisi kimia dari oksida perovskit.

2.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk La_2O_3 p.a 99,5% (Merck), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a 99,0% (Merck), Serbuk $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a 99,0% (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.a 99,0-100% (Merck), HNO_3 p.a 68% (Mallinckrodt), $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100% (Mallinckrodt), dan aqua DM (aquademini).

2.2 Prosedur Kerja

2.2.1 Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Oksida perovskit yang disintesis adalah $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ dengan nilai x dan y antara 0,0 sampai 0,5 dengan interval 0,1. Pembuatan oksida perovskit dilakukan dengan metode sol gel. Pada metode ini, padatan La_2O_3 dengan jumlah tertentu dilarutkan dalam larutan HNO_3 1M. Selanjutnya larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan larutan asam sitrat 1M ditambahkan ke dalam larutan La_2O_3 tersebut. Untuk membuat oksida perovskit yang tersubstitusi maka larutan $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ juga ditambahkan ke dalam larutan La_2O_3 . Campuran komponen tersebut lalu dipanaskan pada suhu 80°C sambil diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik dengan laju 350 rpm hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk dipanaskan di dalam oven pada suhu 100°C hingga kering (selanjutnya disebut sebagai prekursor), kemudian dikalsinasi selama 2 kali 2 jam.

Analisis DTA-TGA dilakukan di Balai Besar Keramik Bandung. Analisis ini dilakukan terhadap prekursor untuk mendapatkan suhu kalsinasi yang tepat agar dihasilkan oksida perovskit. Suhu tersebut dicirikan oleh adanya perubahan fasa dari oksida logam biasa menjadi oksida perovskit yang dapat berupa reaksi eksotermik maupun endotermik pada suhu di atas 600 °C. Analisis DTA-TGA dilakukan dalam atmosfer udara dengan laju kenaikan suhu 10 °C per menit, mulai suhu kamar sampai suhu 1000 °C.

2.2.2 Karakterisasi oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Karakterisasi yang dilakukan meliputi penentuan fasa dan komposisi kimia. Fasa ditentukan dengan metode XRD sedangkan komposisi kimia ditentukan dengan ICP-AES.

Analisis XRD dilakukan di Riset Center ITS menggunakan Philipps PN-1830 X-ray Diffractometer. Sumber sinar-X yang digunakan adalah Cu. Radiasi yang digunakan adalah $\text{Cu K}\alpha_1$ dengan panjang gelombang 1,54056 Å. Analisis dilakukan pada 2θ antara 10 sampai 40°.

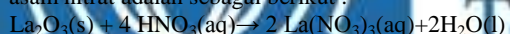
Analisa ICP-AES dilakukan di Pusat Analisa Obat dan Makanan Fakultas Farmasi Universitas Surabaya menggunakan ICP-AES ARL Fision + . Preparasi cuplikan dilakukan dengan menimbang $\pm 0,055$ gram cuplikan, kemudian dilarutkan dalam 10 mL HNO_3 encer, diaduk hingga larut sempurna, diambil 1 mL dan diencerkan 100 mL sehingga didapatkan cuplikan dengan konsentrasi ± 50 ppm.

3. Hasil dan Diskusi

3.1 Sintesis (pembuatan) oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Sintesis oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ dilakukan dengan cara mencampurkan larutan lantanum nitrat, kobalt nitrat, besi nitrat dan stronsium nitrat dengan asam sitrat. Perbandingan mol antara total ion logam dengan mol asam sitrat adalah 1:1. Campuran tersebut selanjutnya diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan laju 350 rpm selama 30 menit dalam suhu ruang kemudian diaduk dengan kecepatan yang sama pada suhu 80°C di dalam penangas air sampai terbentuk gel.

Larutan lantanum nitrat dibuat dengan melarutkan La_2O_3 yang berupa serbuk putih dalam larutan asam nitrat (HNO_3) 1M. Dihilangkan Larutan bening (larutan I). Reaksi antara lantanum dan asam nitrat adalah sebagai berikut :



Larutan kobalt nitrat (larutan II) dibuat dengan melarutkan garam $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam ± 30 mL aquademin. Larutan yang diperoleh berwarna merah pekat. Garam kobalt nitrat bersifat higroskopis sehingga sangat mudah menyerap uap air yang terkandung di dalam udara yang lembab. Larutan besi nitrat dibuat dengan cara yang sama dengan kobalt nitrat karena memiliki kelarutan yang serupa. Sementara itu larutan stronsium nitrat dibuat dengan cara meneteskan aquademin ke serbuk garam stronsium sitrat tetes demi tetes hingga mencapai ± 40 tetes sehingga terbentuk larutan bening dan tidak berwarna.

Untuk mensintesis oksida perovskit LaCoO_3 maka kedua larutan (Larutan I dan II) dicampur di dalam gelas Beaker, kemudian larutan asam sitrat 1 M ditambahkan ke dalamnya. Oksida perovskit LaCoO_3 yang tersubstitusi oleh Sr^{2+} dan Fe^{3+} disiapkan dengan cara yang sama dengan LaCoO_3 . Selain larutan I dan II, ke dalam larutan prekursor yang disiapkan juga ditambahi dengan larutan besi(III) dan/atau stronsium(II) nitrat dengan jumlah tertentu sesuai dengan komposisi yang diharapkan.

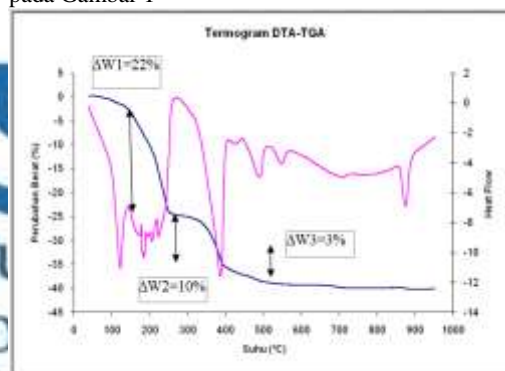
Larutan prekursor tersebut selanjutnya dipanaskan dan diupkan pada suhu 80°C sehingga

menghasilkan gel yang berwarna coklat kemerahan. Gel yang terbentuk dikeringkan dalam oven sekitar 12 jam, selanjutnya dikalsinasi pada suhu 850°C selama 2 kali 2 jam. Suhu kalsinasi ditentukan dengan analisa DTA-TGA

3.2 Penentuan suhu kalsinasi prekursor oksida perovskit

Penggunaan suhu kalsinasi yang tepat akan sangat berpengaruh kepada sifat akhir dari oksida perovskit yang dihasilkan. Sebagai contoh, jika suhu kalsinasi yang digunakan terlalu tinggi, maka akan dihasilkan oksida perovskit dengan kerapatan yang tinggi dan luas permukaan rendah. Sifat seperti ini tidak cocok jika oksida perovskit yang dihasilkan hendak digunakan sebagai katalis. Sebaliknya, jika suhu kalsinasinya terlalu rendah maka dimungkinkan masih adanya fasa-fasa oksida non perovskit yang tidak menjadi oksida perovskit. Keberadaan fasa-fasa tersebut menyebabkan sifat-sifat oksida perovskit hasilnya tidak sesuai dengan oksida perovskit murni, karena ada bahan-bahan lain yang mengotorinya.

Analisis DTA-TGA pada penelitian ini dilakukan dalam atmosfer udara dengan laju kenaikan 10°C.men⁻¹ dengan rentang suhu pengukuran 0 sampai 1000°C. Hasil analisis DTA-TGA dari cuplikan prekursor LaCoO_3 ditunjukkan pada Gambar 1



Gambar 1 Termogram prekursor perovskit LaCoO_3

Termogram DTA-TGA pada Gambar 1 menunjukkan adanya lembah-lembah endotermis pada 100°C, sekitar 200°C, 500°C, 570°C dan 875°C serta puncak eksotermis kecil pada 730°C. Lembah endotermis pada 100°C merupakan ciri khas dari penguapan air yang berubah dari fasa cair ke fasa gas pada suhu 100°C. Molekul air yang berubah fasa dalam hal ini adalah molekul air bebas atau hanya terikat secara fisik pada prekursor oksida perovskit. Berdasarkan perubahan massa cuplikan dalam rentang suhu hingga 100°C ini, dapat disimpulkan bahwa kandungan air bebas pada prekursor oksida perovskit LaCoO_3 adalah sebesar 22% ($\Delta W1$). Selanjutnya, lembah endotermis pada suhu sekitar 200°C yang diikuti dengan penurunan berat, $\Delta W2$, sebesar 10% merupakan hasil dari pelepasan air kristal dan air yang teroklusi pada padatan.

Banyaknya lembah endotermis yang terdeteksi pada Gambar 1 dalam daerah 200 °C ini

menunjukkan bahwa terdapat air kristal dan air teroklusi dengan kuat ikat yang beragam. Hal ini menunjukkan heterogenitas kristal serta morfologinya. Heterogenitas kristal merupakan konsekuensi dari terdapatnya berbagai macam ion logam pada prekursor. Kristal-kristal tersebut tentunya juga memiliki morfologi permukaan maupun pori yang berbeda pula. Analisis kristalografi (menggunakan difraksi sinar-X), morfologi dan mikroskopi elektron kemungkinan besar dapat menunjukkan keragaman kristal dan morfologi dari prekursor tersebut,

Peristiwa termal berikutnya terdeteksi pada suhu sekitar 400 sampai 600 °C. Reaksi endotermis yang terjadi pada suhu ini diperkirakan sebagai reaksi penguapan dan penguraian sebagian dari asam sitrat. Reaksi penguapan, sebagaimana pada penguapan air, adalah reaksi yang menyerap panas sehingga pada termogram DTA-TGA tercatat sebagai suatu peristiwa endotermis. Pada saat yang sama, dapat pula terjadi penguraian asam sitrat menjadi menjadi CO₂ dan H₂O (pembakaran) yang bersifat eksotermal. Munculnya lembah endotermis pada rentang suhu tersebut menunjukkan bahwa kejadian/reaksi endotermis menutupi kejadian eksotermis, sehingga termogram yang tercatat merupakan termogram endotermis dari penguapan asam sitrat, bukan eksotermis dari pembakaran asam sitrat. Kemungkinan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

Perubahan campuran oksida logam menjadi oksida perovskit merupakan suatu reaksi yang bersifat eksotermis. Oleh karena itu, pembentukan fasa perovskit diperkirakan terjadi pada suhu sekitar 730°C yang ditandai oleh munculnya puncak kecil eksotermis pada suhu tersebut. Pada suhu yang lebih tinggi, oksida perovskit yang terbentuk itu kemungkinan mulai meleleh, di mana peristiwa pelelehan (perubahan fasa dari padat ke cair) adalah suatu perubahan yang bersifat endotermis. Oleh karena itu, lembah endotermis yang terdeteksi pada suhu sekitar 850°C diperkirakan sebagai proses pelelehan dari oksida perovskit. Perkiraan terjadinya peristiwa pelelehan ditunjang oleh tidak adanya perubahan massa yang terdeteksi oleh TGA.

Oksida perovskit yang dibuat pada penelitian ini nantinya akan digunakan sebagai membran rapat keramik yang sekaligus berfungsi sebagai katalis dalam reaksi oksidasi parsial. Sebagai membran rapat yang hendak dipelajari sifat-sifat kimia dan fisiknya, maka oksida tersebut lebih baik dipelajari dalam keadaan kristal sempurna. Kristal sempurna akan dapat dihasilkan dari rekristalisasi lelehan prekursor kristal. Oleh karena itu, maka oksida perovskit pada penelitian ini disiapkan pada suhu lelehnya, yaitu 850°C yang ditandai oleh adanya puncak endotermis. Puncak tersebut diperkirakan sebagai akibat dari pembentukan oksida perovskit yang bersifat endotermik sehingga menghasilkan kurva DTA endotermik. Perubahan tersebut terjadi tanpa diikuti perubahan berat. Ini berarti bahwa perubahan yang terjadi hanya merupakan penyusunan ulang struktur kristal dari oksida logam biasa menjadi oksida perovskit. Berdasarkan

ulasan tersebut maka sintesis oksida perovskit pada penelitian ini dilakukan pada suhu 850°C.

3.3 Karakterisasi oksida perovskit

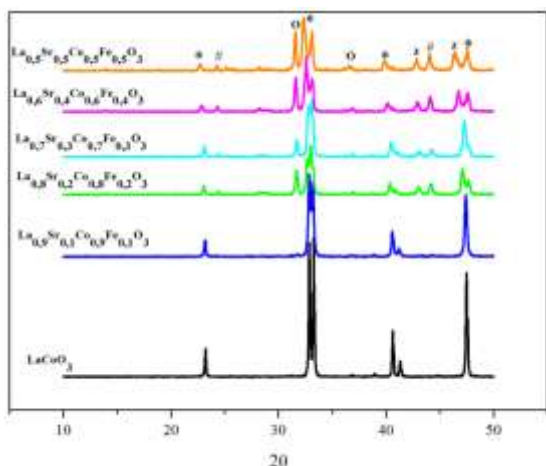
Berdasarkan penentuan suhu kalsinasi dengan menggunakan metode DTA-TGA, padatan prekursor perovskit dikalsinasi pada suhu 850°C. Walaupun memiliki komposisi yang berbeda, seluruh oksida perovskit yang diteliti merupakan turunan dari oksida perovskit LaCoO₃ dan disiapkan dengan cara yang sama pula. Oleh karena itu, maka pada penelitian ini digunakan anggapan bahwa suhu dan proses kalsinasi yang paling tepat pada pembuatan oksida perovskit LaCoO₃ adalah sesuai pula untuk digunakan dalam penyiapan oksida perovskit La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}. Untuk meningkatkan kekristalan oksida perovskit yang terbentuk maka proses kalsinasi dilakukan dalam dua tahap. Pada tahap pertama, serbuk prekursor dikalsinasi selama 2 jam. Selanjutnya serbuk tersebut digerus dan dikalsinasi ulang pada suhu yang sama selama 2 jam lagi

3.3.1 Karakteristik fasa oksida perovskit

Analisis difraksi sinar-X dilakukan pada rentang sudut 2θ antara 10 dan 50°. Pada rentang sudut tersebut, puncak-puncak khas oksida perovskit LaCoO₃ sudah tampak dengan jelas Difraktogram sinar-X oksida perovskit yang dihasilkan disajikan pada Gambar 2.

Puncak-puncak difraksi yang khas dimiliki oleh LaCoO₃ pada Gambar 2 tersebut berada pada 2θ sekitar 23°, 32°, dan 33°. Teramati pergeseran kecil pada garis difraksi XRD puncak perovskit (*) karena adanya substitusi Sr²⁺ dan Fe³⁺, hal ini dapat dijelaskan karena adanya perbedaan kecil jari-jari antara atom lantanum (1,87 Å) dan strontium (2,15 Å) yang menghasilkan perubahan kecil pada unit sel kisi kristal perovskit (Tien-Thao et al., 2006), sehingga terjadi pergeseran sudut puncak 2θ perovskit seperti yang ditunjukkan dalam tabel 1. Difraksi sinar-X menunjukkan puncak kembar pada 2θ 32,86° dan 33,28° untuk LaCoO₃ dan bergeser ke sudut difraksi yang lebih kecil yaitu 32,83 dan 33,25 untuk La_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Fe_{0,1}O₃.

Selain fasa oksida perovskit, Gambar 2 juga menunjukkan adanya fasa-fasa lainnya. Beberapa fasa yang terdeteksi adalah La₂O₃ dan Co₃O₄ sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 1.



Gambar 2 Difraktogram sinar-X oksida perovskit $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ (* = perovskit, # = La_2O_3 , o = Co_3O_4 , Z = Fe_2O_3)

Tabel 1. Puncak-puncak difraktogram karakteristik dari oksida perovskit $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ hasil sintesis

Cuplikan	2θ	Fase selain oksida perovskit
$LaCoO_3$	23,22; 32,86; 33,28; 33,38	-
$La_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_3$	23,22; 32,83; 33,25	-
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	23,04; 32,61; 33,01; 33,26	La_2O_3 ; Co_3O_4
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,7}Fe_{0,3}O_3$	23,11; 32,74; 33,14	La_2O_3 ; Co_3O_4
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	22,88; 32,58; 33,23	La_2O_3 ; Co_3O_4
$La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	22,71; 23,93; 32,25; 32,34	La_2O_3 ; Co_3O_4

Kemunculan fasa selain oksida perovskit terjadi jika nilai y dan x pada $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ lebih dari 0,2. Co_3O_4 dan La_2O_3 terbentuk karena ada ion Co^{3+} dan La^{3+} yang tidak bereaksi dengan ion O^{2-} . Sebaliknya, ion-ion tersebut bereaksi sendiri-sendiri dengan ion O^{2-} membentuk oksida logam masing-masing. Hal ini dapat terjadi karena prekursor yang dihasilkan memiliki homogenitas yang tidak sempurna sehingga ion-ion logam yang ada tidak berada cukup berdekatan untuk bereaksi membentuk oksida perovskit. Proses penggerusan dan kalsinasi berulang (lebih dari dua kali) dapat membuat prekursor lebih homogen sehingga dapat mengurangi terbentuknya oksida-oksida logam secara individu.

Ketidakhomogenan dapat pula disebabkan pula oleh keberadaan ion-ion Sr^{2+} dan/atau Fe^{3+} . Ion-ion tersebut memiliki kelarutan dan kondisi pembentukan gel yang berbeda dibandingkan dengan Co^{3+} . Perbedaan ini menyebabkan terjadinya inhomogenitas dari gel yang terbentuk pada saat pembentukan prekursor oksida perovskit. Akan tetapi, pada penelitian ini belum dapat diketahui bagaimana ion-ion Sr^{2+} dan Fe^{3+} tersebut berpengaruh terhadap homogenitas prekursor oksida perovskit.

Puncak-puncak perovskit pada Gambar 2 menunjukkan intensitas yang berbeda-beda, bergantung pada jumlah substituenya. Intensitas

puncak perovskit menurun seiring dengan bertambahnya substituen. Intensitas tertinggi dimiliki oleh oksida perovskit $LaCoO_3$ tanpa adanya substitusi, sedangkan untuk oksida perovskit dengan substitusi Sr^{2+} dan Fe^{3+} intensitas tertinggi dimiliki oleh $La_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_3$.

3.3.2 Komposisi kimia oksida perovskit

Komposisi kimia dari cuplikan perovskit dianalisis menggunakan ICP di Pusat Analisa Obat dan Makanan Fakultas Farmasi Universitas Surabaya (UBAYA). Analisis ICP merupakan analisis cara basah, sehingga cuplikan analat harus dalam fasa larutan. Oleh karena itu maka cuplikan oksida perovskit yang hendak dianalisis, yang berupa serbuk, harus dilarutkan terlebih dahulu.

Pelarutan cuplikan dilakukan dengan larutan HNO_3 1M. Larutan tersebut selanjutnya diencerkan agar berada pada jangkauan analisis ICP yang dapat mendeteksi cuplikan dengan konsentrasi hingga orde ppb (*part per billion*/bagian per semilyar). Aqua DM digunakan pada pembuatan setiap larutan untuk meminimalkan kesalahan sistemik pengukuran. Untuk menguji kepadat-diterimaan hasil-hasil pengukuran, maka dilakukan pula pengukuran konsentrasi menggunakan ICP pada larutan yang sengaja dibuat dan diketahui dengan pasti konsentrasinya atau disebut pula sebagai larutan uji.

Hasil dari analisis ICP dapat dilihat pada Tabel 2. Pada analisis ICP ini juga dicantumkan hasil analisis dari cuplikan larutan uji. Larutan tersebut terdiri dari larutan La^{3+} $6,2 \cdot 10^{-4}$ mol dan larutan Co^{3+} $5,24 \cdot 10^{-4}$ mol.

Tabel 2 Mol ion-ion La^{3+} , Sr^{2+} , Co^{3+} dan Fe^{3+} pada cuplikan analat oksida perovskit hasil sintesis berdasarkan hasil analisis ICP.

Cuplikan	Fraksi mol logam			
	La	Sr	Co	Fe
$LaCoO_3$	0,35	-	1,07	-
$La_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_3$	0,87	0,15	1,00	0,19
$La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	0,28	0,13	0,90	0,12
$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,7}Fe_{0,3}O_3$	0,67	0,50	0,95	0,50
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_3$	0,23	0,25	0,65	0,25
$La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	0,20	0,36	0,67	0,32

Hasil analisis ICP menunjukkan bahwa fraksi mol ion-ion logam pada oksida perovskit tidak sesuai dengan fraksi mol dari oksida perovskit yang hendak dibuat. Sebagai contoh, pada $La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,5}Fe_{0,5}$ seharusnya memiliki fraksi mol ion La^{3+} , Sr^{2+} , Co^{3+} dan Fe^{3+} berturut-turut adalah 0,5, 0,5, 0,5 dan 0,5. Akan tetapi, hasil analisis ICP menunjukkan bahwa fraksi mol oksida perovskit tersebut adalah 0,2, 0,36, 0,67 dan 0,32.

Satu-satunya oksida perovskit yang memiliki komposisi kimia yang sama antara rumus yang disiapkan dengan hasil analisis ICP ditunjukkan oleh cuplikan $La_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_3$. Selain memiliki komposisi yang konsisten, data difraksi sinar-X pada Gambar.2 juga menunjukkan tidak adanya fasa-fasa lain selain oksida perovskit yang terdeteksi. Hal ini menunjukkan bahwa perbandingan antara ion-ion A (La^{3+} dan Sr^{2+})

dengan ion B (Co^{3+} dan Fe^{3+}) sudah tepat sehingga fasa oksida lainnya tidak terbentuk.

Akan tetapi, pengaitan antara ketepatan perbandingan ion-ion A dengan B dengan komposisi kimia tidak didukung oleh hasil yang ditunjukkan oleh LaCoO_3 . Difraktogram LaCoO_3 pada Gambar 2 juga menunjukkan bahwa tidak ada fasa lain selain LaCoO_3 yang terbentuk dan hal ini berarti bahwa perbandingan mol ion-ion La^{3+} dengan Co^{3+} adalah 1:1. Namun, hasil analisis ICP menunjukkan bahwa perbandingan tersebut adalah sekitar 1:3, sangat jauh dari 1:1.

Keditaksesuaian komposisi logam antara cuplikan target dan cuplikan yang terealisasi dapat disebabkan karena ketidaktepatan dari hasil analisis ICP, hal ini didukung dengan data bahwa mol cuplikan uji pada hasil ICP untuk La^{3+} sebesar $3,5 \times 10^{-4}$ sedangkan untuk Co^{3+} sebesar $9,9 \times 10^{-4}$, seharusnya mol untuk cuplikan uji La^{3+} adalah sebesar $6,2 \times 10^{-4}$ mol dan $5,24 \times 10^{-3}$ mol untuk Co^{3+} .

4. Kesimpulan

Oksida perovskit LaCoO_3 dengan substitusi Sr^{2+} terhadap logam La dan Fe^{3+} terhadap logam Co dapat disintesis menggunakan metode sol-gel dengan asam sitrat sebagai agen pengompleks. Substitusi ion Sr^{2+} dan Fe^{3+} yang dapat menghasilkan oksida perovskit tanpa adanya pengotor dari oksida logam penyusunnya adalah $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$. Pengaruh substitusi oksida perovskit dapat diamati dengan menurunnya intensitas puncak oksida perovskit seiring dengan bertambahnya substituen.

Ucapan terimakasih

1. Hamzah Fansuri, Ph.D dan Dr. Afifah Rosyida M.Si atas dukungan, bimbingan dan motivasi yang diberikan
2. Ibu dan Ayahanda atas dukungannya dan doanya
3. Semua pihak yang mendukung yang tidak dapat saya sebutkan satu persatu hingga terselesainya penelitian ini

Daftar Pustaka

- Day, R.A., A.L. Underwood, (1986), **Quantitative Analysis**, 5th edition, Prentice Hall
- Doyle, G., (1981), **The Reductive Carbonylation of Methanol with Homogeneous Iron-Cobalt**, *Catalysts. J. Catal.*, 13, pp. 237-247.
- Fansuri, H., (2008), **Pengembangan Bahan Penghantar Ion Oksigen Berbasis Oksida Perovskit LaCoO_3 Sebagai Membran Katalis Pada Reaksi Oksidasi Parsial Gas Metana**, SENAKI. Surabaya, Jurusan Kimia FMIPA-ITS
- Fogler, H. S., (1999), **Element of Chemical Reaction Engineering**, Third edition., Prentice-Hall Inc., New Jersey

Galasso, F.S., (1969), **Structure, Properties and Preparation of perovskite Type Compounds**, Pergamon Press, Oxford

Goodenough, J., J.-S. Zhou, (2001), **Thermal, Mechanical and Phase Stability of LaCoO_3 in Reducing and Oxidizing Environments**, *Struct. Bond.* 98, pp. 17–113

Haiyun, Shen, Qihua, Yang, (2008), **Study On Reaction Mechanism of Low Temperature Preparation of Nanocrystalline LaCoO_3** , *J. Rare Earths*, 26, pp 681

Hamakawa, S., Hayakawa, T. dan Mizukami, F. (2005) **Research on a Ceramics Membrane Reactor for Natural Gas Conversion**. *Catalysis Surveys from Asia*, 9, 95-101.

Homs, J.A.B., Bourzutschky, (1990), **Conversion of Syngas to Higher Alcohols over Nanosized $\text{LaCo}_0.7\text{Cu}_0.3\text{O}_3$ Perovskite Precursors**, *J. Catal.* 12, pp. 52–72

Ismunandar, (2004), **Padatan Oksida Logam: Struktur Sintesis dan Sifat – Sifatnya**, Kimia FMIPA-ITB, Bandung

Luminata, P. Barbara, Malic, (2007), **Charaterization of LaCoO_3 Powder Obtained by Water-Based Sol-Gel Method with Citric Acid**, *J. Cer.*, 27, pp 4407-4411

Mark, L., (2003), **Dictionary of Chemist**, second edition, McGraw Hill, New York

Martinez, A.A., Rida, (2008), **Effect of Strontium and Cerium Doping on Struktural Characteristics and Activity for C3H6 Combustion of Perovskit LaCrO_3 Prepared By Sol-Gel**, *Applied Catalysis B: Environmental*

Merck Chemical Database. (2004) **Cobalt (II) Nitrate Hexahydrate GR for Analysis**, 102536.

Merck Chemical Database. (2004) **Lanthanum (III) Oxide LAB**, 112220

Merck Chemical Database. (2004) **Nitric Acid 65% GR for Analysis ISO**, 100456.

Merino, Nora A., Bibiana P. Barbero, Paul Grange, dan Luis E. Cadús, (2008), **$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Perovskite-Type Oxides: Preparation, Characterisation, Stability, and Catalytic Potentiality for the Total Oxidation of Propane**, *Journal of Catalysis*, 231, pp. 232–244

Mundscha, M.V., C.G. Burk, Gribble Jr., D.A. (2008), **Diesel Fuel Reforming using Catalytic Membrane Reactors**, *Catalysis Today*, 136, pp. 190–205

- Nur, H., (2006), **Heterogeneous Chemocatalysis: Catalysis by Chemical Design**, *Ibnu Sina Institute for Fundamental Science Studies Universiti Teknologi Malaysia*, Johor Bahru
- Park, H. Jung dan Kim, P. Jung, (2007), **Oxygen Permeability, Electrical Property and Stability of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$** , *Desalination*, 233, pp73-81
- Qing, Xu, Duan-ping, H. Dan Wen, Chen, (2003), **Citrate Method Synthesis, Characterization and Mixed Electronic Ionic of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ Perovskite-type Complex Oxide**, *Scripta Materialia*, 50, pp 165-170
- Schubert, U. dan Husing N., (2005), **Synthesis of Inorganics Material**, Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim
- Setyawan, D., (2003), **Aktivitas Katalis Cr/zeolit dalam Reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Metil Isobutil Keton**, *Jurnal Ilmu Dasar 4*, Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember
- Sibilia, John P. (ed.), (1996), **Materials Characterization and Chemical Analysis**, 2nd edition, Wiley-VCH, New York
- Tien-Thao N., H. Alamdari, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, (2007), **Conversion of Syngas to Higher Alcohols over Nanosized $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ Perovskite Precursors**, *Appl.Catal. A* 245, 348-357
- Tong, J., Yang, W., Cai, R., Zhu, B. dan Lin, L. (2002) **Novel and Ideal Zirconium-based Dense Membrane Reactors for Partial Oxidation of Methane to Syngas**. *Catalysis Letters*, 78, 129-137.
- Wang, H., Cong, Y., Zhu, X. dan Yang, W. (2003) **Oxidative Dehydrogenation of Propane in a Dense Tubular Membrane Reactor**. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 79, 351-356.
- Wei, H.J. Cao, W.J.Ji dan C.T.Au, (2008), **Lattice oxygen of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M=Mn, Ni) and $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ Perovskite Oxides for The Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas**, *Catalysis Communications*, 9, pp. 2509–2514
- Yang, W., H. Wang, X. Zhu, dan L. Lin, (2005), **Development and Application of Oxygen Permeable Membrane in Selective Oxidation of Light Alkanes**, *Topics in Catalysis*, 3, pp. 155-167
- Yaremchenko, A. A., Valente, A. A., Kharton, V. V., Tsipis, E. V., Frade, J. R., Naumovich, E. N., Rocha, J. dan Marques, F. M. B. (2003), **Oxidation of Dry Methane on the Surface of Oxygen Ion-conducting Membranes**, *Catalysis Letters*, 91, 169-174.
- Zeng, P., Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao dan S. Liu, (2007) **Re-evaluation of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite as Oxygen Semi-permeable Membrane**, *Journal of Membrane Science*, 291, pp. 148-156