

Impregnasi dan Karakterisasi Struktur Padatan Co_3O_4 pada Pendukung CaF_2

Qurrota A'yuni dan Irmina K. Murwani

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: irmina@chem.its.ac.id

Abstrak—Pada penelitian ini dilakukan sintesis padatan berpendukung $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$ melalui metode impregnasi dengan variasi *loading* Co pada CaF_2 adalah 2,5; 5; 7,5; 10 dan 15% w/w. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi strukturnya menggunakan difraktometer sinar-X (XRD). Struktur padatan CaF_2 adalah sistem kubik. Struktur kobalt oksida yang muncul pada difraktogram padatan berpendukung sesuai dengan PDF 01-1152 yaitu Co_3O_4 heksagonal. Seiring dengan meningkatnya *loading* Co_3O_4 pada CaF_2 maka intensitas puncak-puncak khas Co_3O_4 semakin tinggi misalnya pada 2θ $36,87^\circ$, hal ini merupakan kebalikan dari intensitas CaF_2 yang semakin menurun seperti yang terlihat pada 2θ $46,97^\circ$.

Kata Kunci— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$, Impregnasi, Difraksi sinar-X, Struktur

I. PENDAHULUAN

KOBALT oksida dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang diantaranya sebagai elektroda film dalam superkapasitor [1], aplikasi sensor [2], sebagai superkonduktor [3] dan lain sebagainya. Begitu juga kalsium florida juga mempunyai berbagai macam kegunaan misalnya sebagai bahan optik [4]. Untuk kegunaan tertentu misalnya sebagai katalis, kobalt oksida yang dihasilkan mempunyai luas permukaan yang kecil sehingga perlu memperbesar luas permukaan katalis dengan penambahan pendukung. CaF_2 merupakan salah satu yang dapat digunakan sebagai pendukung karena luas permukaannya yang relatif besar yaitu $\pm 60 \text{ m}^2/\text{g}$ [5], oleh karena itu pada penelitian ini CaF_2 disintesis khusus yang mempunyai luas permukaan besar yaitu dengan metode sol-gel.

Luas permukaan katalis merupakan salah satu faktor yang sangat mempengaruhi aktivitas katalis, tetapi sisi aktif katalis adalah faktor yang lebih penting dibandingkan dengan luas permukaan katalis. Cara yang digunakan untuk memperbanyak jumlah sisi aktif yaitu dengan melakukan penambahan pendukung pada katalis. Metode penambahan pendukung pada katalis yang umum digunakan yaitu impregnasi dan doping [6]. Metode impregnasi meliputi tiga tahap: (1) kontak pendukung dengan larutan dalam jangka waktu tertentu, (2) pengeringan pendukung, dan (3) aktivasi katalis dengan kalsinasi, reduksi atau perlakuan yang lain yang sesuai.

Pendukung katalis merupakan suatu material dimana fasa aktif tersebar pada permukaannya. Penyebaran fasa aktif ini sangat penting, karena fasa aktif yang berperan dalam proses

katalisis akan lebih mudah untuk berinteraksi dengan reaktan, sehingga memberikan efisiensi hasil yang lebih besar [6].

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis Padatan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$

Padatan CaF_2 dibuat terlebih melalui metode sol-gel seperti yang dilakukan oleh Murthy dkk. [7] dan Murwani dkk. [8] yaitu dengan cara mereaksikan secara stoikiometri $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol dan HF dengan diaduk pada suhu kamar hingga terbentuk sol, kemudian pengadukan dilanjutkan hingga terbentuk gel. Agar gel yang diperoleh sempurna maka dilakukan pemeraman, selanjutnya gel disaring dan dicuci dengan aquades, kemudian gel dikeringkan dan dikalsinasi pada 400°C .

Padatan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$ merupakan katalis berpendukung yang diperoleh melalui metode impregnasi. Impregnasi dilakukan dengan cara padatan CaF_2 dicampurkan dalam larutan CoCl_2 dan diaduk pada suhu dibawah titik didih pelarut hingga terbentuk bubur, kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada 400°C , sehingga diperoleh padatan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$. Metode impregnasi ini dilakukan sebanyak lima variasi *loading* Co, yaitu 2,5; 5; 7,5; 10; dan 15% w/w, untuk masing-masing Co pada CaF_2 .

B. Karakterisasi Padatan CaF_2 dan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$

Padatan yang telah disintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X. Karakterisasi dilakukan dengan cara sampel katalis sebanyak ± 1 gram ditumbuk hingga halus, lalu diletakkan dalam sampel holder dan diratakan permukaannya. Selanjutnya dikarakterisasi menggunakan Difraktometer Sinar-X dengan sumber radiasi $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) dengan sudut 2θ antara 20 - 90° dan interval sebesar $0,05^\circ$. Difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan dengan *database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 1997.

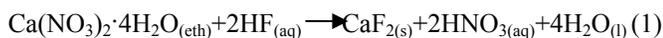
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Padatan CaF_2

Pada penelitian ini dilakukan sintesis CaF_2 dengan metode sol-gel. Pemilihan metode sol-gel berdasarkan pada laporan

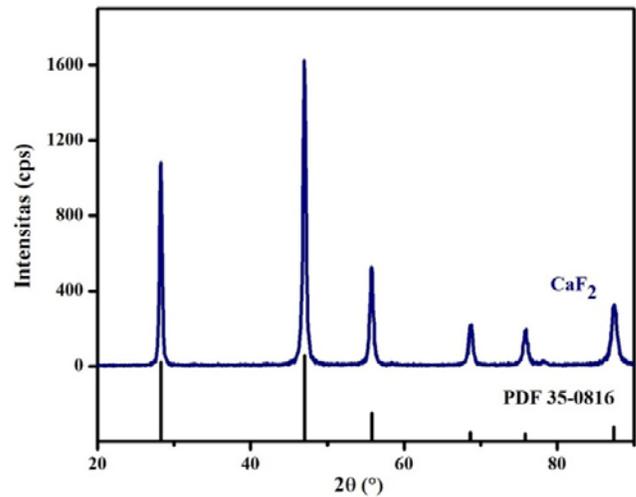
Perego dan Villa [6] yang menyatakan bahwa sintesis dengan metode sol-gel dapat menghasilkan material yang mempunyai luas permukaan besar. Sintesis dengan metode sol-gel diawali dengan pembentukan larutan sol yang diproduksi melalui reaksi kimia hidrolisis dan polimerisasi kondensasi. Retikulasi dari larutan sol menghasilkan suatu jaringan tiga dimensi yang menahan molekul air yang disebut hidrogel. Proses ini juga disebut gelas yang dipengaruhi oleh konsentrasi misel, suhu, kekuatan ionik larutan, dan pH. Secara umum, sintesis sol-gel terjadi melalui dua tahap, yaitu 'pre-gelation' terjadi pembentukan larutan sol yang merupakan reaksi hidrolisis reaktan dalam pelarut hingga pembentukan gel dan 'post-gelation' meliputi pencucian, pengeringan dan kalsinasi.

Pada penelitian ini teknik sol-gel untuk sintesis padatan CaF_2 diadopsi dari laporan Murwani dkk. [8] pada sintesis MgF_2 . Prekursor yang digunakan pada penelitian ini adalah $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan HF dalam pelarut etanol. Sintesis CaF_2 dengan teknik sol-gel diawali dengan proses pelarutan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol kemudian ditambahkan HF secara perlahan-lahan sambil diaduk terus menerus hingga terbentuk sol berwarna putih. Penambahan HF dilakukan secara perlahan-lahan dengan tujuan agar partikel-partikel terdispersi secara merata dalam larutan. Pada penelitian ini dipilih pelarut yang dapat membantu terjadinya proses hidrolisis dan kondensasi. Supaya proses hidrolisis dan kondensasi berlangsung dengan sempurna maka dipilih pelarut yang memiliki titik didih tidak terlalu rendah dan masih dibawahnya air karena air merupakan pelarut dari prekursor HF. Oleh karena itu dalam penelitian ini dipilih pelarut etanol. Menurut laporan Murthy [9], pelarut yang sesuai untuk sintesis sol-gel adalah alkohol atau dietil eter, namun dietil eter (35°C) memiliki titik didih yang lebih rendah dibandingkan dengan etanol (79°C). Titik didih pelarut yang rendah mengakibatkan pelarut cepat menguap pada suhu kamar, padahal keberadaan pelarut diperlukan selama reaksi berlangsung untuk proses polimerisasi. Selain itu, agar proses polimerisasi berlangsung sempurna maka dilakukan pemeraman selama beberapa saat sampai terbentuk gel yang sempurna. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut



Padatan putih hasil kalsinasi kemudian dikarakterisasi dengan XRD, difraktogram yang diperoleh terlihat pada Gambar 1. Difraktogram CaF_2 yang telah diperoleh dicocokkan dengan dengan database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data PCPDFWIN tahun 1997. Hasil pencocokkan menunjukkan kesesuaian antara difraktogram padatan putih hasil kalsinasi dengan standar PDF 35-0816 yang merupakan CaF_2 dengan sistem kubik.

Selain dicocokkan dengan database produk target, difraktogram juga dicocokkan dengan database prekursor yaitu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dan CaO yang kemungkinan merupakan hasil reaksi antara Ca^{2+} dengan udara. Hasil pencocokkan dengan difraktogram padatan hasil sintesis ternyata tidak memunculkan puncak karakteristik dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ maupun CaO . Berdasarkan analisis tersebut dapat disimpulkan bahwa padatan hasil sintesis merupakan CaF_2 dengan struktur fasa tunggal.

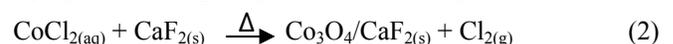


Gambar. 1. Difraktogram CaF_2

B. Padatan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$

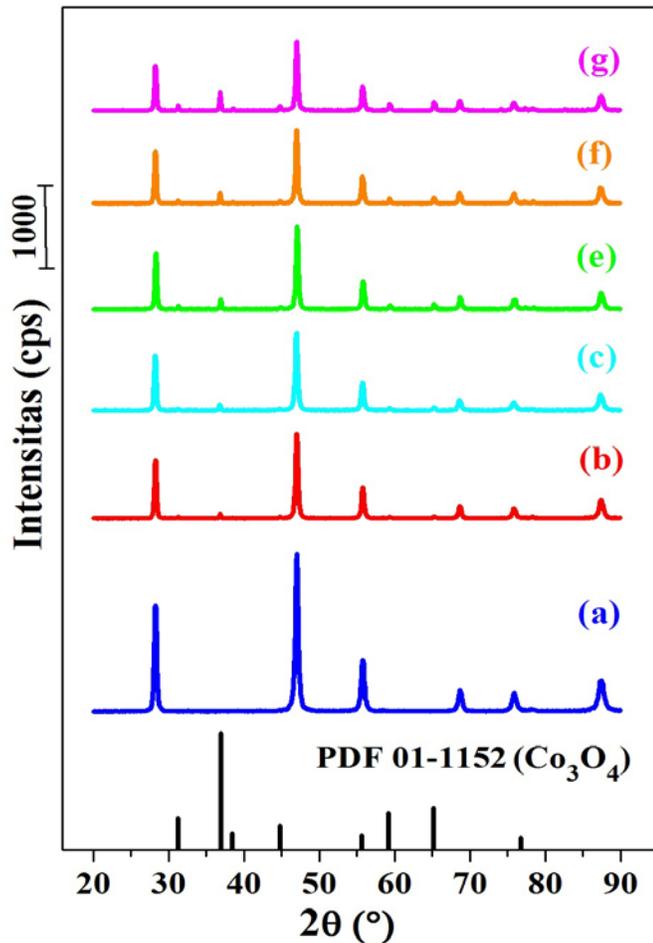
Katalis $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$ dipersiapkan melalui metode impregnasi dengan prekursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan CaF_2 hasil sintesis. Metode ini dipilih karena lebih sederhana dan mampu menghasilkan produk yang diinginkan [6]. Impregnasi dilakukan dengan cara pelarutan kobalt klorida heksahidrat dalam aquades. Hal ini dilakukan untuk melarutkan air kristal yang terdapat pada prekursor. Proses pelarutan senyawa $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam aquades menghasilkan larutan berwarna ungu yang berasal dari campuran ion kompleks heksaakwakobalt(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ yang berwarna merah muda pucat dan ion kompleks tetrakloro $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ yang berwarna biru gelap. Spektroskopi absorpsi optik menyatakan bahwa 98% Co(II) ditemukan dalam kompleks heksaakwa merah muda dan 2% sisanya ada dalam kompleks tetrakloro biru [10].

Selanjutnya padatan pendukung CaF_2 dicampurkan kedalam larutan kobalt klorida dan larutan diaduk pada suhu dibawah titik didih pelarut hingga menjadi bubur, bubur berwarna ungu hingga merah muda sesuai dengan variasi *loading* yang diberikan. Berdasarkan pengamatan secara visual, semakin besar *loading* Co yang ditambahkan maka campuran semakin keunguan. Hal ini menunjukkan bahwa ion logam telah melapisi padatan putih CaF_2 , kemudian bubur dikeringkan dalam oven untuk menghilangkan molekul pelarut. Hasil yang diperoleh berupa padatan berwarna ungu muda. Padatan tersebut kemudian dikalsinasi pada 400°C dan dihasilkan padatan berwarna abu-abu. Warna abu-abu ini menandakan hilangnya kompleks Co dengan terbentuknya logam oksida. Berdasarkan pengamatan secara visual ternyata semakin besar *loading* Co warna abu-abu semakin pekat. Proses yang terjadi selama masa kalsinasi ialah dekomposisi CoCl_2 dengan melepaskan klor menjadi kobalt oksida Co_3O_4 seperti yang dilaporkan oleh Garavaglia [11]. Reaksi impregnasi Co_3O_4 pada padatan CaF_2 sebagai berikut



Padatan abu-abu hasil kalsinasi dikarakterisasi dengan XRD. Difraktogram yang telah diperoleh disajikan pada Gambar 2. Berdasarkan difraktogram tersebut dapat dikatakan

bahwa masih terdapat struktur CaF_2 dan Co_3O_4 PDF 01-1152 yang menandakan bahwa Co_3O_4 tidak masuk ke dalam kerangka CaF_2 . Bukti ini menunjukkan bahwa impregnasi telah terjadi sehingga dapat dinotasikan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$.



Gambar. 2. Difraktogram Katalis Hasil Impregnasi: (a) CaF_2 , (b)2,5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$, (c)5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$, (d)7,5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$, (e)10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$, (f)15% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$.

Berdasarkan pengamatan difraktogram pada Gambar 2, dapat dilihat bahwa seiring dengan meningkatnya *loading* Co maka intensitas puncak-puncak khas Co_3O_4 semakin tinggi misalnya pada 2θ $36,87^\circ$. Namun berbeda dengan intensitas CaF_2 , semakin meningkatnya *loading* Co_3O_4 yang diberikan maka intensitas CaF_2 semakin menurun seperti yang terlihat pada 2θ $46,97^\circ$.

IV. KESIMPULAN

Padatan CaF_2 dan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$ telah berhasil disintesis. Karakterisasi struktur padatan CaF_2 menggunakan difraksi sinar-X sesuai dengan nomor PDF 35-0816 dengan struktur sistem kubik. Difraktogram padatan $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaF}_2$ memunculkan puncak karakteristik Co_3O_4 dan CaF_2 . Puncak Co_3O_4 sesuai dengan PDF 01-1152 dengan struktur heksagonal. Puncak-puncak khas Co_3O_4 semakin tinggi dan intensitas CaF_2 semakin menurun seiring dengan meningkatnya *loading* Co pada padatan terimpregnasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis Q.A. dan I.K.M. menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada tim penelitian katalis, Laboratorium Material dan Energi dan Jurusan Kimia FMIPA ITS, serta semua pihak yang turut membantu.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kandalkar, S. G., Dhawale, D. S., Kim, C., Lokhande, C. D., "Chemical Synthesis of Cobalt Oxide thin film Electrode for Supercapascitor", *Synthetic Metals*, 160, (2010) 1299-1302.
- [2] Liu, C., Chen, C., Leu, J., "Tunable Interconnectivity of Mesostucture Cobalt Oxide Materials for Sensing Applications", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137, (2009) 700-703.
- [3] Mierzejewski, M., Maska, M. M., "Reentrant Superconductivity on a Triangular Lattice: Application to Cobalt Oxide Superconductor", *Physica B: Condensed Matter*, 359, (2005) 600-602.
- [4] Benzuidenhout, "Handbook of Optical Constants of Solid II", Academic Press, Republic of South Africa, (1991) 815.
- [5] Quan, H., Tamura, M., Sekiya, A., Gao, R., "Preparation and Application of Porous Calcium Fluoride, A Novel Fluorinating Reagent and Support Catalyst", *Journal of Fluorine Chemistry*, 116, (2002) 65-69.
- [6] Perego C., Villa, P., "Catalyst Preparation Method", *Catalysis Today*, 34, (1997) 281-305.
- [7] Murthy, J. K., Gross, U., Rüdiger, S., Kemnitz, E., " $\text{FeF}_3/\text{MgF}_2$: Novel Lewis Acidic Catalyst System", *Applied Catalysis*, 278, (2004) 133-138.
- [8] Murwani, I, K dan Kemnitz, E., "Mechanism Investigation of Hydrodechlorination of 1,1,1,2 Tetrafluoro-dichloroethane on Metal Fluoride-Supported Pd and Pd", *Catalysis Today*, Vol. 88 (2004) Hal. 153-168.
- [9] Murthy, J. K., Gross, U., Rüdiger, S., Üneveren, S., Unger, W., Kemnitz, E., "Synthesis and Characterization of Chromium(III)-doped Magnesium Fluoride Catalysis" *Applied Catalysis*, 282, (2005) 85-91.
- [10] Oxtoby, D.W., Gillis, H.P., Nachtrieb, N.H., "Prinsip-prinsip Kimia Modern" Edisi keempat, Jilid1, Erlangga, Jakarta, (2001).
- [11] Garavaglia, R., Mari, C. M., and Trasatti, "Physicochemical Characterization of Co_3O_4 Prepared by Thermal Decomposition: Phase Composition and Morphology", *Surface Technology*, 19 (1983) 215.