

Pengamatan Struktur CuO/CaF₂ dengan Berbagai *Loading* Cu

Citra A.A. Kinanti 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 telah disintesis padatan CaF₂ dan CuO/CaF₂. Padatan CaF₂ disintesis menggunakan metode sol-gel sedangkan padatan CuO/CaF₂ disintesis menggunakan metode impregnasi. Semua padatan yang telah disintesis kemudian dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui strukturnya. Impregnasi CuO pada pendukung CaF₂ dengan variasi *loading* CuO 2,5; 5; 7,5; 10 dan 15 %w/w ternyata tidak mengubah struktur awal CaF₂. Seiring dengan bertambahnya *loading* Cu yang diimpregnasikan pada pendukung CaF₂, intensitas puncak karakteristik CuO semakin meningkat sedangkan puncak karakteristik dari CaF₂ menurun.

Kata Kunci—CuO, CuO/CaF₂, Impregnasi

I. PENDAHULUAN

OKSIDA tembaga (II) (CuO) merupakan semikonduktor tipe-p dengan bandgap yang sempit, yaitu 1,2 eV. Karakteristik ini sangat menarik dalam bidang elektrokimia dan sifat katalitik [1]. CuO mendapat perhatian yang besar karena dapat diaplikasikan dalam banyak bidang, seperti katalis, sensor gas dan superkonduktor [2]-[4]. CuO mempunyai keuntungan dalam hal struktur yang bervariasi, seperti *nanowires*, *nanoribbons*, *hollow*, *dendrites*, *dandelions*, *pricky*, *flowers* dan *film* [5]-[15]. Ada beberapa metode yang dapat digunakan untuk mendapatkan partikel CuO *ultrafine*, yaitu metode presipitasi [16], *freeze-drying* [17] dan sol-gel [18]. Selain diaplikasikan pada penggunaan katalis secara tunggal, CuO juga dapat diaplikasikan sebagai katalis dengan didukung oleh suatu pendukung.

Xiaoyuan [19] telah berhasil melakukan sintesis dan karakterisasi CuO yang berpendukung CeO₂ dan menyatakan bahwa terdapat kemiripan struktur antara CeO₂ dengan CaF₂. Menurut Stevenson [20], persenyawaan fluorida memiliki beberapa macam bentuk antara lain bentuk kristal tunggal, keramik dan glass-keramik yang diaplikasikan pada bidang optik. Menurut Quan [21], CaF₂ memiliki beberapa karakteristik, yaitu permukaan yang luas, kekerasan yang tinggi dan stabilitas termal yang bagus. Berdasarkan karakteristik tersebut, CaF₂ berpotensi digunakan sebagai pendukung. Selain sebagai optik dan pendukung, CaF₂ juga memiliki beberapa aplikasi antara lain pada bidang kesehatan gigi [22] dan antibakterial [23].

Menurut Hai-liang [24], struktur dan keberadaan prekursor suatu logam dalam larutan impregnasi memiliki dampak terhadap sifat fisiknya, seperti difusi komponen logam pada

pendukung, interaksi antara logam dengan pendukung selama proses kalsinasi dan struktur-kuantitas-dispersi dari fasa aktif. Zou [25] mengatakan jika suatu padatan hasil impregnasi akan diaplikasikan sebagai katalis, maka perbedaan *loading* dapat berdampak pada struktur dan pendispersian dari fasa aktif. Selain itu, ada suatu hubungan antara struktur fasa aktif dan aktivitas katalitik [26]. Oleh karena itu, pada penelitian ini perlu dilakukan pengamatan mengenai struktur padatan CuO/CaF₂ dengan *loading* CuO yang divariasikan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh jumlah *loading* CuO pada struktur CuO/CaF₂.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis

Pendukung CaF₂ dibuat dengan mengadopsi metode sol-gel yang telah dilakukan oleh Murwani [27]. Ca(NO₃)₂•4H₂O dalam etanol (Merck) direaksikan secara stoikiometri dengan HF (Merck) hingga terbentuk gel dan diperam. Selanjutnya gel disaring, dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400°C.

Sintesis CuO/CaF₂ dilakukan menggunakan metode impregnasi. Padatan CaF₂ dicampur dengan larutan CuCl₂ dan diaduk hingga terbentuk bubuk. Bubuk lalu dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400°C. Banyaknya larutan CuCl₂ yang digunakan bergantung pada *loading* CuO, yaitu 2,5; 5; 7,5; 10 dan 15 %w/w.

B. Karakterisasi

Semua padatan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD) X'pert Philips dengan sumber sinar-X Cu-K_α dan sudut 2θ 20-80° lalu dicocokkan dengan database JCPDS-*Internal Centre of Diffraction Data* PCPDFWIN tahun 1997 untuk mengetahui strukturnya.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

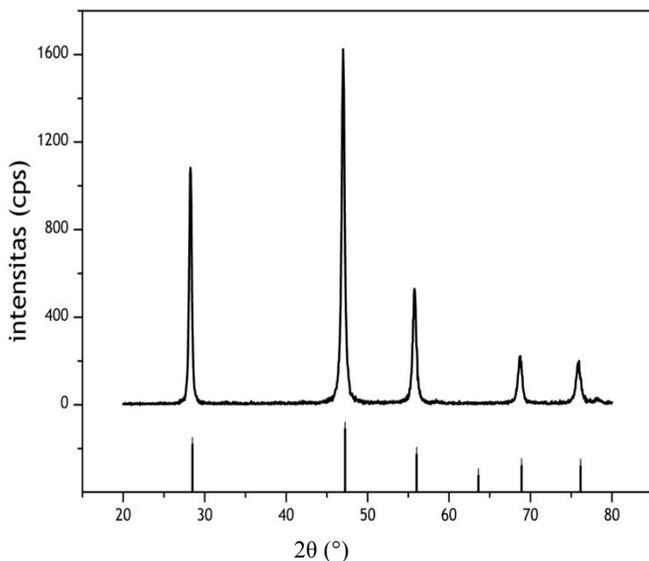
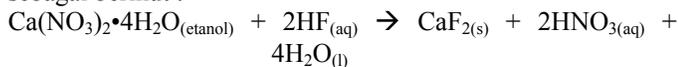
A. Padatan CaF₂ dan Karakterisasi

Padatan CaF₂ disintesis menggunakan metode sol-gel. Metode sol-gel adalah metode yang didasarkan pada hidrolisis dan polimerisasi kondensasi dari prekursor. Reaksi hidrolisis dan polimerisasi yang sempurna dapat diperoleh dari pemilihan pelarut yang mempunyai titik didih tidak terlalu rendah dan tidak melebihi titik didih dari pelarut air karena air merupakan pelarut dari HF. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipilih pelarut etanol. Pemilihan pelarut etanol ini

diharapkan agar reaksi hidrolisis dapat berlangsung sempurna. Selain itu, keberadaan pelarut juga dipertimbangkan untuk reaksi polimerisasi kondensasi. Jika reaksi polimerisasi terjadi sempurna, maka pembentukan gel juga akan sempurna.

Tahapan awal adalah reaksi antara prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan HF. Reaksi tersebut menghasilkan sol berwarna putih. Sol tersebut semakin lama akan membentuk gel dengan adanya pengadukan yang homogen. Gel yang sudah terbentuk kemudian diperam selama beberapa saat sampai pembentukan gel sempurna. Gel yang sudah terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan. Proses pengeringan ini bertujuan untuk menghilangkan sisa pelarut yang masih ada pada gel. Oleh karena pelarut yang digunakan pada sintesis ini adalah pelarut etanol dan air, maka pengeringan. Proses pengeringan ini menghasilkan gel kering (*xerogel*) berwarna putih. *Xerogel* yang dihasilkan kemudian dikalsinasi untuk mendekomposisi sisa pengotor dari padatan. Oleh karena padatan yang disintesis ini akan diaplikasikan sebagai katalis, maka adanya sedikit pengotor dapat mempengaruhi sifat katalitik dari katalis itu sendiri [28].

Reaksi yang terjadi pada sintesis CaF_2 ini yang melibatkan adanya reaksi hidrolisis dan polimerisasi kondensasi adalah sebagai berikut :



Gambar. 1. Difraktogram CaF_2 .

Padatan CaF_2 hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan XRD dan difraktogram yang diperoleh dari hasil karakterisasi disajikan pada Gambar 1. Difraktogram CaF_2 yang diperoleh dicocokkan dengan dengan *database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 1997. Database yang sesuai adalah PDF No.35-0816, yaitu kristal CaF_2 memiliki sistem kubus berpusat muka. Puncak utama terletak pada 2θ 28,27; 47,01 dan 55,76°. Difraktogram tersebut juga dicocokkan dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 07-0204) agar diketahui muncul tidaknya prekursor dan CaO (PDF 82-1691). Pada difraktogram hasil sintesis sudah tidak muncul puncak kedua senyawa tersebut. Berdasarkan analisis tersebut dapat

dinyatakan bahwa pada hasil sintesis ini hanya terdapat fasa tunggal CaF_2 .

B. Padatan CuO/CaF_2 dan Karakterisasi

CuO/CaF_2 disintesis dengan metode impregnasi mirip seperti yang telah dilakukan oleh Ali [29]. Jika padatan akan diaplikasikan sebagai katalis, maka perlu diamati pengaruh *loading* katalis. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Shen [30] yang mengatakan bahwa *loading* katalis akan mempengaruhi aktivitas dari katalis itu sendiri. Pada penelitian ini diamati pengaruh *loading* CuO yang diimpregnasikan pada pendukung CaF_2 .

Impregnasi dilakukan dengan cara merendam padatan CaF_2 dalam larutan CuCl_2 sambil diaduk terus menerus pada suhu 80°C hingga terbentuk bubuk. Sebelum menjadi bubuk, larutan CuCl_2 berwarna biru. Warna biru ini mengindikasikan terbentuknya ion tetraakuokuprat(II), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [31]. Larutan CuCl_2 yang ditambahkan sesuai dengan *loading* Cu , yaitu 2,5; 5; 7,5; 10 dan 15 % w/w pada CaF_2 .

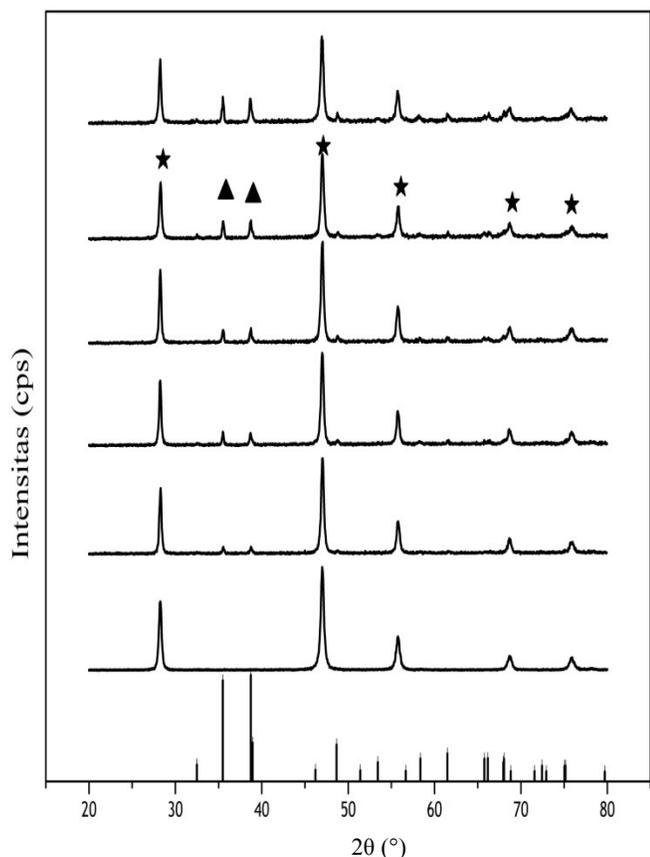
Keberhasilan dari proses impregnasi yang dilakukan pada penelitian ini bergantung pada suhu reaksi. Pemilihan suhu reaksi ini penting karena keberadaan pelarut pada proses impregnasi diupayakan berkurang secara bertahap. Pelarut dihilangkan secara bertahap bertujuan untuk pembentukan bubuk yang sempurna. Jika pelarut dihilangkan secara spontan, maka dikhawatirkan bubuk yang terbentuk tidaklah homogen atau tidak sempurna. Setelah menjadi bubuk, bubuk dikeringkan pada suhu dimana pelarut yang ada pada larutan CuCl_2 hilang. Pelarut yang dimaksud adalah air sehingga pengeringan dilakukan pada suhu dimana air dapat dihilangkan. Proses pengeringan ini menghasilkan padatan berwarna abu-abu. Warna abu-abu ini berasal dari warna asal padatan CuO , yaitu hitam [32]. Berdasarkan pengamatan, ternyata besarnya *loading* CuO tidak mempengaruhi intensitas warna dari padatan tersebut.

Padatan CuO/CaF_2 yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD. Difraktogram CuO/CaF_2 yang diperoleh dicocokkan dengan dengan *database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 1997. Difraktogram hasil impregnasi CuO pada pendukung ditampilkan pada Gambar 2. Difraktogram tersebut menunjukkan bahwa muncul puncak-puncak dari kedua senyawa, baik CaF_2 maupun CuO . Puncak CuO yang mulai muncul pada 2θ 32,5 dan 38,7° pada *loading* Cu 2,5% w/w menandakan bahwa pada *loading* tersebut sudah terdapat CuO yang terdispersi pada permukaan pendukung CaF_2 . Hal ini mirip seperti yang dilaporkan oleh Zhang [33] yang menyatakan bahwa munculnya puncak CuO dari senyawa $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ karena CuO sudah terdispersi pada permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Puncak karakteristik dari CaF_2 dan CuO ditunjukkan dengan tanda (▲) dan (★) secara berturut-turut.

Pada Gambar 2 terlihat bahwa semakin besar *loading* CuO pada pendukung katalis CaF_2 , maka semakin tinggi intensitas puncak-puncak karakteristik dari CuO . Intensitas puncak karakteristik CuO yang semakin tinggi menunjukkan bahwa semakin banyak kristal CuO yang terdispersi pada permukaan

padatan CaF_2 tersebut dan sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang [33].

teman-teman satu team Katalis dan *Fast-track Germany* atas bantuan dan kerja samanya selama ini.



Gambar 2. Difraktogram CuO/CaF_2 : (a) CaF_2 , CuO/CaF_2 dengan variasi loading Cu (b) 2,5%, (c) 5%, (d) 7,5%, (e) 10% dan (f) 15% w/w.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan pengamatan yang telah dilakukan, impregnasi oksida logam CuO pada pendukung CaF_2 dapat mempengaruhi struktur dan luas permukaan padatan CaF_2 . Pada data XRD menunjukkan bahwa semakin bertambahnya loading CuO yang diberikan pada pendukung CaF_2 , semakin tinggi pula intensitas puncak karakteristik dari CuO . Namun, tetap mempertahankan struktur awal dari CaF_2 , yaitu kubus. Penelitian ini penting untuk mengetahui pengaruh loading dari oksida tembaga (II) pada pendukung jika material tersebut nantinya akan diaplikasikan misalnya sebagai katalis. Pengaruh yang diinginkan biasanya tentang peningkatan aktivitas katalitik terhadap suatu reaksi tertentu. Penelitian selanjutnya diharapkan dapat mengembangkan lagi dan mempelajari lebih lanjut tentang efek impregnasi terhadap aplikasi tertentu.

UCAPAN TERIMA KASIH

C.A.A.K. mengucapkan terima kasih pada Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi Jurusan Kimia FMIPA ITS yang telah memberikan fasilitas pada penulis selama melakukan penelitian disana. Terima kasih pada

DAFTAR PUSTAKA

- [1] F. Teng, W. Yao, Y. Zheng, Y. Ma, Y. Teng, T. Xu, S. Liang, and Y. Zhu, "Synthesis of flower-like CuO nanostructure as a sensitive sensor for catalysis", *Sens. and Actuat. B*, Vol. 134 (2008) 761-768.
- [2] K. Nagase, Y. Zhang, Y. Kodama, and J. Kakuta, "Dynamic study of the oxidation over powdered CuO and Cu_2O ", *J. Catal.*, Vol. 187 (1999) 123-130.
- [3] M. Frietsh, F. Zudock, J. Goschnick, and M. Bruns, "CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors", *Sens. Actuat. B*, Vol. 65 (2000) 379-381.
- [4] P.C. Dai, H.A. Mook, G. Aeppli, S.M. Hayden, and F. Dogan, "Resonance as a measure of pairing correlation in the high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ", *Nature*, Vol. 406 (2000) 965-968.
- [5] X. Jiang, T. Herricks, Y.N. Xia, "CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air", *NanoLett.*, Vol. 2 (2002) 1333-1338.
- [6] M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Deshpande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma, S.K. Gupta, and J.V. Yakhmi, "Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper", *J. Cryst. Growth*, Vol. 289 (2006) 680-675.
- [7] Y. He, "A novel solid-stabilized emulsion approach to CuO nanostructured microspheres", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 42 (2007) 190-195.
- [8] C. Yan and D. Xue, "General spontaneous ion replacement reaction for the synthesis of micro- and nanostructured metal oxide", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110 (2006) 1581-1586.
- [9] S. Li, H. Zhang, Y. Ji, and D. Yang, "CuO nanodendrites synthesis by a novel hydrothermal route". *Nanotechnology*, Vol. 15 (2004) 1428-1432.
- [10] B. Liu, and H.C. Zeng, "Mesoscale organization of CuO nanoribbons: formation of "dandelions", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126 (2004) 8124-8125.
- [11] Y. Xu, D. Chen, X. Jiao, "Fabrication of CuO prickly microspheres with tunable size by a simple solution route", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109 (2005) 13561-13566.
- [12] W. Zhang, S. Ding, Z. Yang, A. Liu, Y. Qian, S. Tang, and S. Yang, "Growth of novel nanostructured copper oxide (CuO) films on copper foil", *J. Cryst. Growth*, Vol. 291 (2006) 479-484.
- [13] Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu and S. Tang, "Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple route", *J. Solid State Chem.*, Vol. 180 (2007) 1390-1396.
- [14] W. Zhang, X. Wen, and S. Yang, "Controlled reactions on copper surface: synthesis and characterization of nanostructured copper compound films", *Inorg. Chem.*, Vol. 42 (16) (2003) 5005-5014.
- [15] L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Liu, and S.Z. Shi, "Preparation of largescale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method", *J. Cryst. Growth*, Vol. 260 (2004) 130-135.
- [16] D. Hai-Yan, C. Yu-Ling, L. Jing-Kui, and X.J. Si-Shen, *Mater. Sci.*, Vol. 28 (1993) 5176-5178.
- [17] D. Walsh, T. Arcelli, J. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann, *Nat. Mater.*, Vol. 2(2003) 386-388.
- [18] T. Yokota, Y. Kubota, Y. Takahara, T. Katsuyama, and Y. MATSUDA, *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 37 (2004) 238-244.
- [19] J. Xioyuan, L. Liping, C. Yingxu, and Z. Xiaoming, "Effects of CuO/CeO_2 and $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts on NO + CO reaction", *J. Mol. Catal. A : Chemical*, Vol. 197 (2003) 193-205.
- [20] A.J. Stevenson, H. Serier-Braukt, P. Gredin dan M. Mortier, "Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics". *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 132 (2011) 1165-1173.
- [21] Heng-Dao Quan, M. Tamura, Ren-Xiao Gao and A. Sekiya, "Preparation and application of porous calcium fluoride—a novel fluorinating reagent and support of catalyst", *J. Fluor. Chem.*, Vol. 116 (2002) 65-69.
- [22] L. Sun dan L.C. Chov, "Preparation and properties of nano-sized calcium fluoride for dental applications", *Dental Materials*, Vol. 24 (2008) 111-116.
- [23] L. Cheng, M.D. Well, H.H.K. Xu, A.M. Kraigsley, N.J. Lin, S. Lin-Gibson dan X. Zhou, "Antibacterial and physical properties of calcium-phosphate and calcium-fluoride nanocomposite with chlorhexidine", *Dental Materials*, Vol. 28 (2012) 573-583.

- [24] Y. Hai-liang, Z. Tong-na, L. Yun-qi, C. Yong-ming, and L. Chen-guang, "Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman Spectroscopy: 1. Effect of phosphorous content", *J. of Fuel Chem. And Tech.*, Vol. 38 (2010) 705-709.
- [25] T.N. Zhou, H.L. Yin, Y.M. Chai, Y.Q. Liu, and C.G. Liu, "Effect of differential phosphorous contents on NiMoP/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts", *J. of Fuel Chem. and Tech.*, Vol. 37 (2009) 330-334.
- [26] H.L. Yin, T.N. Zhou, Y.Q. Liu, S.N. Han, Y.M. Chai and C.G. Liu, "Effect of phosphorous content on the active phase structure of NiMo/Al₂O₃ Catalysts", *J. of Fuel Chem. And Tech.*, Vol. 38 (2010) 69-74.
- [27] I.K. Murwani, E. Kemnitz, T. Skapin, M. Nickkho-Amiry, and J.M. Winfield, "Mechanistic investigation of the hydrodechlorination of 1,1,1,2-tetrafluorodichloroethane on metal fluoride-supported Pt and Pd", *Catal. Today*, Vol. 88 (2004) 153-168.
- [28] M. Wojciechowska, M. Zieliński, W. Przystajko dan M. Pietrowski, "NO decomposition and reduction by C₂H₆ over transition metal oxides supported on MgF₂", *Catalysis Today*, Vol. 119 (2007) 44-47.
- [29] I.O. Ali, "Preparation and characterization of copper nanoparticles encapsulated inside ZSM-5 zeolite and NO adsorption", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 459 (2007) 294-302.
- [30] W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen and J. Shi, "Mesoporous CeO₂ and CuO-loaded mesoporous CeO₂: Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property", *Micro. Meso. Mater.*, Vol. 85 (2005) 157-162.
- [31] Vogel, "Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis". London: Longman Group Limited, (1979), 229-235.
- [32] I.Y. Erdoğan dan O. Güllü, "Optical and structural properties of CuO nanofilm: Its diode application", *J. All. Comps.*, Vol. 492, (2010) 378-383.
- [33] Zhang, H., Lv, Y., Cao, Y., Dong, L., Zhang, L., Yao, K. Dan Gao, F., 2012. Investigation of The Physicochemical Properties of CuO-CoO Binary Metal Oxide Supported on γ -Al₂O₃ and Their Activity for NO Removal by CO. *Journal of Colloid and Interface Science*, Article in Press.