

Pengaruh Variasi *Loading* Zn pada CaF_2 terhadap Struktur ZnO/CaF_2

I.F. Ulfindrayani dan I. 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 dilakukan sintesis CaF_2 dan ZnO/CaF_2 dengan variasi *loading* ZnO. Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi strukturnya menggunakan difraksi sinar-X. Difraktogram hasil sintesis CaF_2 menunjukkan adanya puncak-puncak yang sesuai dengan data base JCPDS- International Centres for Diffraction Data Tahun 1997 PDF nomor 35-0816. Sedangkan difraktogram ZnO/CaF_2 menunjukkan difraktogram gabungan antara ZnO dan CaF_2 dimana semakin besar *loading* Zn yang diimpregnasikan maka intensitas puncak ZnO semakin meningkat.

Kata Kunci— CaF_2 , impregnasi, *loading*, CaF_2 dan ZnO.

I. PENDAHULUAN

BARU-BARU ini semikonduktor berbasis reaksi fotokatalitik banyak menarik perhatian. Diantara berbagai macam semikonduktor, ZnO merupakan semikonduktor anorganik yang tidak bersifat toksik yang dapat memberikan mobilitas tinggi dan stabilitas termal. Padatan ZnO selain sebagai katalis dapat diaplikasikan sebagai bahan semikonduktor karena jarak pita 3,37 eV dengan energi ikatan 60 meV pada suhu ruang [1]. Aplikasi tersebut sangat berpotensi dalam penggunaannya sebagai dioda, pH meter, sensor dan deteksi sinar UV. Selain sebagai semikonduktor, ZnO juga dapat diaplikasikan sebagai katalis heterogen pada beberapa sintesis senyawa organik. Pemilihan ZnO sebagai katalis didasarkan pada beberapa hal antara lain karena ZnO ramah lingkungan, ekonomis, dan *reusable* [2]. Selain itu ZnO memiliki sifat permukaan yang memungkinkan banyak reaksi senyawa organik terjadi pada permukaannya [3]. Sifat permukaan tersebut yaitu keasaman sehingga ZnO banyak digunakan pada reaksi katalisis yang membutuhkan katalis bersifat asam, misalnya reaksi *Friedel Crafts*. Beberapa reaksi sintesis senyawa organik yang menggunakan ZnO sebagai katalis yaitu asilasi ferrocenes, asilasi alkohol, fenol dan amina. Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Wang [4], asilasi ferrocenes dengan asil klorida dapat mencapai *yield* sebesar 96% dengan adanya ZnO.

Padatan CaF_2 merupakan padatan yang diaplikasikan sebagai material laser dan bahan optik [3]. Untuk kegunaan tertentu, misalnya sebagai katalis, Penggunaan CaF_2 sebagai pendukung katalis menghasilkan perubahan yang sangat signifikan terhadap fasa aktif katalis.

Seperti halnya oksida logam yang memiliki luas permukaan yang kecil, padatan ZnO sehingga dibutuhkan modifikasi agar dapat digunakan sebagai katalis heterogen. Luas permukaan

katalis heterogen dapat ditingkatkan dengan cara diberi pendukung. Seperti pada penelitian yang telah dilakukan Yosephine [6], penggunaan katalis ZnO berpendukung MgF_2 dapat meningkatkan luas permukaan. Pendukung lain yang dapat digunakan yaitu CaF_2 dengan luas permukaan $60 \text{ m}^2/\text{gram}$ dan yang memiliki stabilitas termal baik [7]. Oleh karena itu, pada penelitian kali ini akan dilakukan sintesis -tokoferol dengan menggunakan katalis ZnO berpendukung CaF_2 .

Oleh karena itu, pada penelitian disintesis ZnO dan ZnO berpendukung CaF_2 dengan variasi *loading*. Katalis tersebut kemudian dikarakterisasi strukturnya dengan menggunakan difraktometer sinar-X untuk dapat melihat pengaruh variasi *loading* ZnO.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis CaF_2 dan ZnO/CaF_2

Pendukung CaF_2 dibuat sesuai dengan metoda yang dilakukan oleh Murwani dkk [8] yaitu dengan cara mereaksikan secara stoikiometri $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol, dan HF sambil diaduk hingga terbentuk gel. Gel yang diperoleh disetimbangkan, selanjutnya disaring dan dicuci dengan akuades. Gel yang telah dicuci kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400°C .

Padatan ZnO/CaF_2 diperoleh melalui impregnasi dengan variasi *loading* Zn 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 dan 15 % w/w. Padatan CaF_2 dicampur dengan larutan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dan diaduk sambil dipanaskan hingga terbentuk bubur, kemudian dikeringkan hingga diperoleh padatan kering. Padatan kering yang terbentuk dikalsinasi pada suhu 400°C .

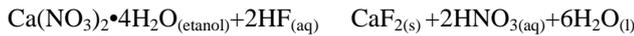
B. Karakterisasi Struktur dengan X-Ray Diffraction

Karakterisasi struktur dilakukan pada masing-masing padatan yaitu CaF_2 dan ZnO/CaF_2 dengan variasi *loading* Zn 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 dan 15 % w/w. Karakterisasi struktur dilakukan dengan difraktometer sinar-X. Pengukuran dilakukan pada 2θ sebesar $20-90^\circ$ dengan interval $0,05^\circ$. Sumber sinar yang digunakan yaitu Cu K ($1,54056\text{\AA}$). Difraktogram yang didapatkan, selanjutnya akan dicocokkan dengan standar dari program PCPDFWIN dengan database JCPDS-International Center for Diffraction Data tahun 1997.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Pendukung Katalis CaF₂

Tahap awal penelitian ini, padatan Ca(NO₃)₂•4H₂O dilarutkan dalam etanol. Setelah padatan Ca(NO₃)₂•4H₂O larut sempurna, ditambahkan HF tetes demi tetes sambil diaduk hingga terbentuk gel. Gel tersebut kemudian diperam pada suhu kamar agar pertumbuhan gel dapat berlangsung optimal. Reaksi keseluruhan dari proses pembuatan pendukung katalis CaF₂ ini adalah sebagai berikut :

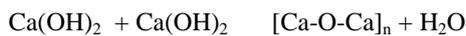


Menurut Wuttke [8], reaksi tersebut merupakan gabungan dari beberapa tahapan reaksi yaitu :

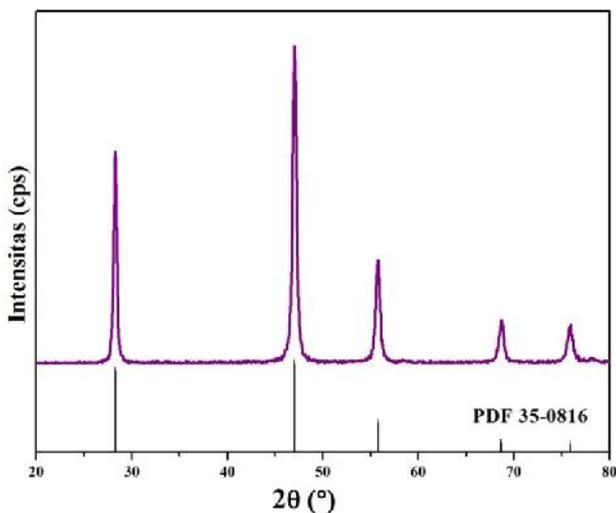
- Reaksi hidrolisis :



- Reaksi kondensasi :



- Reaksi fluorolisis :



Gambar. 1. Difraktogram CaF₂.

Setelah proses pemeraman, gel dipisahkan dari kelebihan pelarut dan dicuci dengan akuades agar terbebas dari sisa-sisa prekursor seperti asam nitrat dan etanol. Selanjutnya gel dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C untuk menghilangkan sisa pelarut hingga diperoleh xerogel putih. Selanjutnya xerogel dikalsinasi pada suhu 400°C agar padatan dapat terdekomposisi sehingga CaF₂ terbentuk. Proses kalsinasi ini merupakan tahap penting karena air dan zat lain

yang bukan CaF₂ terdekomposisi. Setelah proses kalsinasi diperoleh padatan putih.

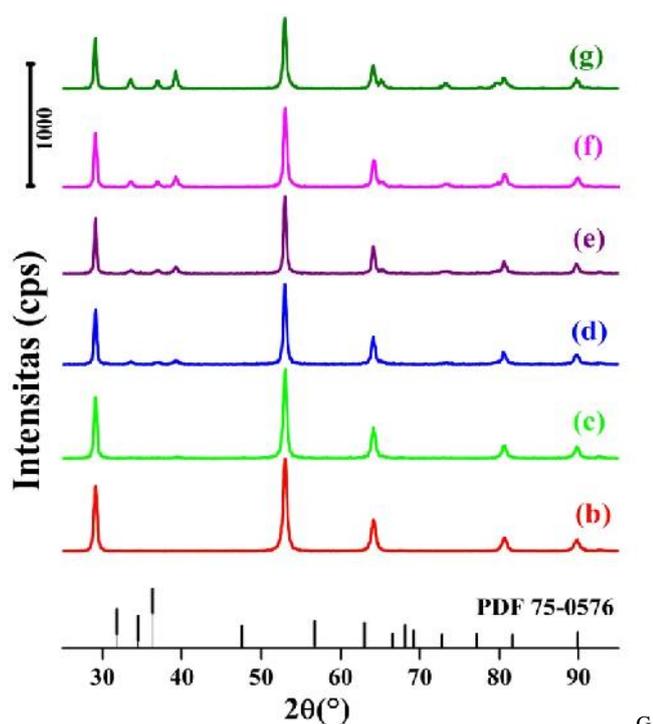
Padatan putih hasil sintesis dikarakterisasi strukturnya dengan instrumen XRD. Hasil difraktogram dapat dilihat pada Gambar 1. Difraktogram padatan hasil sintesis yang diperoleh dicocokkan dengan dengan *database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 1997. Setelah dilakukan proses pencocokan, ternyata difraktogram yang diperoleh sesuai dengan database PDF No.35-0816. Pada Gambar 1 dapat diketahui bahwa puncak-puncak utama terletak pada 28,24; 46,98; dan 55,75°. Selain dicocokkan dengan database produk target, difraktogram juga dicocokkan dengan database prekursor yaitu Ca(NO₃)₂ dan CaO yang kemungkinan terbentuk jika Ca bereaksi dengan udara. Hasil pencocokan menunjukkan bahwa difraktogram CaF₂ tidak memunculkan puncak yang sesuai dengan Ca(NO₃)₂ maupun CaO. Berdasarkan hasil tersebut, maka dapat dikatakan bahwa padatan hasil sintesis merupakan CaF₂ dengan struktur fasa tunggal.

B. Padatan ZnO/CaF₂

ZnO/CaF₂ dengan variasi *loading* Zn 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 dan 15% w/w telah disintesis pada penelitian ini. Sintesis katalis ini dengan metode impregnasi. Pemilihan metode ini karena mudah dilakukan dan mampu menghasilkan produk yang baik. Metode yang digunakan sesuai prosedur yang dilakukan oleh Carlo Perego [10] dalam tulisannya tentang metode preparasi katalis.

Proses impregnasi dilakukan dengan cara melarutkan prekursor Zn(CH₃COO)₂•2H₂O dimana Zn merupakan logam transisi yang memiliki orbital d penuh sehingga hasil pelarutannya membentuk kompleks yang tidak berwarna atau bening. Larutan Zn(CH₃COO)₂ kemudian ditambahkan padatan katalis pendukung hasil sintesis yaitu CaF₂. Campuran diaduk pada suhu dibawah titik didih pelarut sehingga pelarut tidak cepat menguap dan dapat terbentuk bubuk yang homogen. Bubur yang dihasilkan kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 100°C untuk menghilangkan molekul pelarut. Pengeringan ini dilakukan agar semua bagian dari padatan tidak mengandung pelarut. Hasil yang diperoleh berupa padatan putih. Padatan putih tersebut dikalsinasi pada suhu 400°C. Setelah melalui proses kalsinasi padatan berubah warna menjadi abu-abu.

Padatan tersebut dikarakterisasi strukturnya dengan instrumen XRD. Difraktogram hasil karakterisasi dapat dilihat pada Gambar 2. Pada gambar tersebut, difraktogram hasil impregnasi dibandingkan dengan *database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 1997 dengan nomor PDF 75-0576 untuk mengetahui puncak-puncak ZnO yang kemungkinan muncul setelah proses impregnasi. Dari pengamatan, ternyata puncak-puncak yang ditunjukkan oleh padatan ZnO/CaF₂ yang dominan adalah puncak-puncak CaF₂ sedangkan puncak ZnO yang dibandingkan dengan *database* standar tidak menunjukkan intensitas yang tinggi. Munculnya puncak-puncak dari ZnO standar terjadi pada impregnasi dengan *loading* Zn 7,5% yang semakin tinggi seiring dengan bertambahnya *loading* ZnO yang diberikan. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa padatan ZnO dapat terdispersi dipermukaan padatan CaF₂.



Gambar 2. Difraktogram Katalis Hasil Impregnasi: (a) PDF 75-0576, (b) CaF_2 , (c) 2,5% ZnO/CaF_2 , (d) 5% ZnO/CaF_2 , (e) 7,5% ZnO/CaF_2 , (f) 10% ZnO/CaF_2 , (g) 15% ZnO/CaF_2 .

IV. KESIMPULAN

Padatan CaF_2 dan ZnO/CaF_2 telah disintesis. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi strukturnya dengan *X-Ray Diffraction*. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa CaF_2 memiliki sistem kristal kubus. Sedangkan hasil karakterisasi ZnO/CaF_2 menunjukkan semakin meningkatnya intensitas puncak ZnO seiring dengan meningkatnya *loading* Zn yang ditambahkan pada difraktogram yang dihasilkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis I.F.U mengucapkan terima kasih kepada Prof.Dr.rer.nat. Irmira Kris Murwani selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dengan baik, Laboratorium PPLH ITS dan Laboratorium Kimia Material dan Energi, Jurusan Kimia FMIPA, ITS.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Han Z., Liao L., Wu Y., Pan H., Shen S., Chen J., "Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures", *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, (2010), 100-106.
- [2] Tamaddon F., Amrollahi M.A., dan Sharafat L., "A green protocol for chemoselective O-acylation in the presence of zinc oxide as a heterogeneous, reusable and eco-friendly catalyst", *Tetrahedron Letters*, 46, (2005), 7841-7844.
- [3] Sarvari M.H. dan Sharghi H., "Zinc oxide (ZnO) as a new, highly efficient, and reusable catalyst for acylation of alcohols, phenols and amines under solvent free conditions", *Tetrahedron*, 61, (2005), 10903-10907.
- [4] Wang R., Hong X., Shan Z., "A novel, convenient access to acylferrocenes: acylation of ferrocene with acyl chlorides in the presence of zinc oxide", *Tetrahedron Letters*, 49, (2005), 636-639. Lin, C. dan Li,

- Y., "Synthesis of ZnO nanowires by Thermal Decomposition of Zinc Acetate Dihydrate", *Materials Chemistry and Physics*, 113, (2009) 334-337.
- [5] Pandurangappa C., Lakshminarasappa B.N., dan Nagabhusahana B.M., "Synthesis and characterization of CaF_2 nanocrystals", *Alloy and Compounds*, 489, (2010), 592-595.
- [6] Yosephine, "Aktivitas Katalis NiO dan NiO/MgF_2 Pada Reaksi Sintesis Vitamin E", (2011) *Tugas Akhir*, Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- [7] Quan, Heng-Dao, dkk., "Preparation and application of porous calcium fluoride a novel fluorinating reagent and support of catalyst", *Journal of Fluorine Chemistry*, 116, (2002) 65-69.
- [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*, 88, (2004) 153-168.
- [9] Wuttke S., Coman S.M., Kröhnert J., Jentoft F.C. dan Kemnitz E., "Sol-gel prepared nanoscopic metal fluorides – a new class of tunable acid-base catalysts", *Catalysis*, 152, (2010), 2-10.
- [10] Perego, C., dan Villa, P., Catalyst Preparation Methods, *Catalysis Today*, 34, (1997), 281-305.