

Pengaruh Impregnasi NiO pada $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ terhadap Kristalinitas $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

Estu Kanthi Wilujeng dan Irminda Kris Murwani

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

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

Abstrak—Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis padatan katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ dengan metode sol-gel. Struktur kristal padatan katalis hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ memiliki puncak seperti MgF_2 dan berstruktur tetragonal. Difraktogram padatan katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ menunjukkan adanya pengaruh impregnasi NiO terhadap intensitas puncak difraktogram. Intensitas puncak $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ semakin rendah seiring dengan bertambahnya persentase loading NiO, sedangkan puncak NiO muncul pada loading 7,5; 10; 15% w/w NiO.

Kata Kunci—Impregnasi, kristalinitas, $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

I. PENDAHULUAN

KATALIS berbahan dasar nikel sangat menarik karena selain harganya murah dan ketersediaannya yang berlimpah, katalis berbahan dasar nikel menunjukkan aktivitas katalitik yang sama baiknya dengan katalis berbahan dasar logam mulia seperti Ru, Re, Rh, Pd, Pt dan Ir yang harganya jauh lebih mahal dan ketersediaannya yang terbatas [1, 2]. Katalis logam oksida salah satunya dapat diperoleh dari kalsinasi logam nikel pada suhu tinggi. Nikel oksida atau NiO berwarna hijau hingga hijau keabu-abuan dan memiliki aktivitas katalitik yang tinggi sebagai katalis asam karena memiliki keasaman yang tinggi [3]. Namun, NiO memiliki kristalinitas yang tinggi serta luas permukaan yang rendah [4]. Menurut Cocke (1986) material yang bersifat amorf memiliki banyak sifat yang mendukung kinerjanya sebagai katalis, salah satunya adalah tingginya reaktivitas permukaan, sehingga pada prakteknya banyak ditemukan katalis heterogen yang bersifat amorf [5]. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan upaya untuk menurunkan kristalinitas dan meningkatkan luas permukaan NiO serta tetap menjaga keasaman dari NiO. Kristalinitas katalis dapat diturunkan dan luas permukaan katalis dapat ditingkatkan dengan penambahan pendukung katalis [6]. $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ merupakan katalis yang juga dapat berfungsi sebagai pendukung katalis. Magnesium oksida/hidroksida fluorida merupakan hasil pengembangan dari katalis berbasis logam fluorida yang memiliki permukaan yang hampir inert, stabilitas termal yang baik dan kekerasan yang tinggi [7, 8, 9]. Logam hidroksida fluorida dapat disintesis dengan metode sol-gel berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Kemnitz pada tahun 2015 [7]. Metode sol-gel memiliki banyak kelebihan, seperti produk yang dihasilkan memiliki kemurnian yang tinggi, reaksi terjadi pada suhu rendah, mudahnya pengontrolan kinetika dari berbagai reaksi kimia, nukleasi dan pertumbuhan koloid yang dapat dikontrol sehingga memungkinkan untuk mengontrol bentuk, ukuran dan distribusi ukuran partikel, serta struktur keramik sol-gel yang mudah dikontrol [10]. Katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

disintesis dengan cara impregnasi. Istilah impregnasi merujuk pada prosedur dimana larutan yang mengandung prekursor unsur aktif katalis pada volume tertentu diinteraksikan dengan padatan pendukung [11].

Struktur kristal padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X. Pola difraksi sinar-X kristal padatan hasil sintesis dialurkan pada aluran sudut (2θ) terhadap intensitas. Melalui impregnasi NiO diharapkan terjadi penurunan kristalinitas katalis serta dapat diketahui jumlah optimum impregnasi loading NiO pada padatan pendukung katalis yang didasarkan pada variasi loading NiO pada $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis Pendukung Katalis $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

Sintesis pendukung katalis diawali dengan pembuatan $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ melalui reaksi antara Mg turning dan metanol kering. Reaksi dilakukan dengan refluks pada suhu 65°C hingga campuran bereaksi secara sempurna dan terbentuk emulsi putih. HF ditambahkan kedalam emulsi putih sambil diaduk hingga terbentuk sol. Sol diaduk terus menerus pada suhu ruang hingga terbentuk gel. Gel diperam hingga stabil pada suhu ruang. Gel yang terbentuk kemudian dikeringkan dengan vakum dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 325°C .

B. Sintesis Katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

Sintesis katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ dengan $x = 2,5; 5; 7,5; 10$ dan 15% w/w dilakukan dengan cara impregnasi. Sintesis dilakukan dengan mencampur serbuk padatan $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ dengan larutan NiCl_2 yang kemudian diaduk pada suhu 80°C . Campuran terus diaduk hingga pelarut habis dan padatan kering halus terbentuk.

C. Karakterisasi Struktur Kristal dengan Difraksi Sinar-X

Padatan yang diperoleh yaitu $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ dan $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Karakterisasi diawali dengan penggerusan serbuk katalis hingga halus menggunakan mortar agat, yang kemudian diletakkan dalam *sample holder* dan diratakan. Sumber sinar yang digunakan adalah radiasi sinar $\text{CuK}\alpha$ dengan panjang gelombang $1,54 \text{ \AA}$. Pengukuran dilakukan pada 2θ sebesar $5-60^\circ$. Difraktogram sinar-X yang diperoleh dicocokkan dengan standar dari program PCPDFWIN database JCPDS-International Centre for Diffraction Data Tahun 2001.

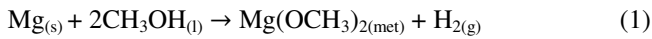
III. HASIL DAN DISKUSI

A. Pendukung Katalis $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

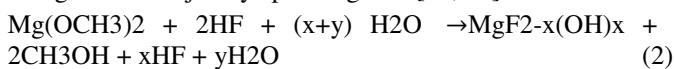
Sintesis katalis $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ diadopsi dari penelitian yang telah dilakukan oleh Wuttke (2008) [8]. Padatan

pendukung katalis disintesis dengan metode sol-gel karena padatan hasil sintesis memiliki tingkat homogenitas yang tinggi, volume pori dan luas permukaan yang besar, serta distribusi ukuran pori yang merata [10, 12].

Prekursor yang digunakan pada penelitian ini adalah magnesium metoksida dan HF. Magnesium metoksida diperoleh dari hasil reaksi antara logam Mg *turning* dan metanol kering. Reaksi antara logam Mg *turning* dengan metanol dihasilkan emulsi putih yang merupakan magnesium metoksida [8, 13].



Selanjutnya ditambahkan HF (sebagai sumber anion F^-) dan diaduk dengan *stirrer* sampai terbentuk sol. Pada saat penambahan HF terjadi kompetisi antara reaksi fluorolisis dan hidrolisis pada logam alkoksida. Namun yang lebih dominan terjadi adalah reaksi fluorolisis. Pengadukan dilanjutkan hingga larutan berubah menjadi lebih kental sebagai tanda terjadinya proses gelasi [14, 15].



Gel stabil berwarna putih yang didapat dari proses pemeraman kemudian dikeringkan dengan cara vakum. Kemudian didapatkan padatan putih (xerogel) yang kemudian digerus halus dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu 325°C [16]. Pada saat kalsinasi terjadi pembentukan senyawa baru serta dekomposisi senyawa lain yang bukan merupakan senyawa target [12]. Dari proses kalsinasi diperoleh padatan berupa serbuk putih.

B. Katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

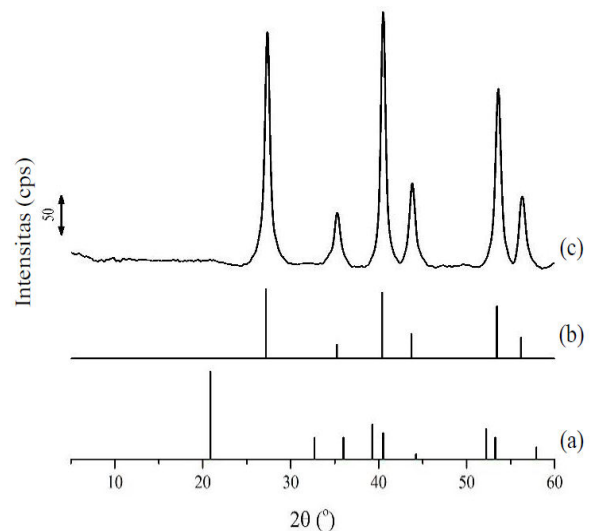
Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ dengan cara impregnasi. Menurut Tanabe dkk. (1983) NiO memiliki keasaman yang tinggi [3]. Namun, NiO memiliki kristalinitas yang tinggi serta luas permukaan yang rendah [4]. Salah satu cara untuk menurunkan kristalinitas dan meningkatkan luas permukaan adalah dengan menambahkan pendukung katalis [6].

Variasi *loading* NiO pada pendukung $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$, didasarkan pada fakta bahwa variasi *loading* pada katalis dapat berpengaruh pada kinerja katalis [17] karena menurut Murthy dkk., (2004) konsentrasi logam yang diimpregnasikan pada permukaan padatan pendukung tertentu dapat mempengaruhi sifat suatu katalis [18].

Impregnasi padatan katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ dilakukan dengan cara mencampurkan larutan NiCl_2 sesuai kebutuhan dengan padatan pendukung $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$. Pencampuran ini dilakukan pada suhu 80°C sembari diaduk agar air yang terdapat dalam campuran menguap secara perlahan sehingga NiO dapat terdispersi secara merata pada permukaan $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$. Hasil pencampuran ini berupa bubuk putih kehijauan, yang mana semakin tinggi konsentrasi Ni yang diberikan maka warna hijau yang dihasilkan semakin tua atau pekat. Serbuk padatan yang didapat kemudian dikalsinasi pada suhu 325°C untuk mendapatkan katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$. Kalsinasi dilakukan karena menurut Tanabe dkk., 1989, nikel oksida dapat diperoleh dengan cara kalsinasi senyawa nikel pada suhu tinggi [3]. Proses kalsinasi diperoleh padatan katalis berupa serbuk berwarna hijau keabu-abuan, yang mana semakin tinggi kadar NiO maka semakin tua warna hijau yang dihasilkan.

C. Karakterisasi Pendukung Katalis $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

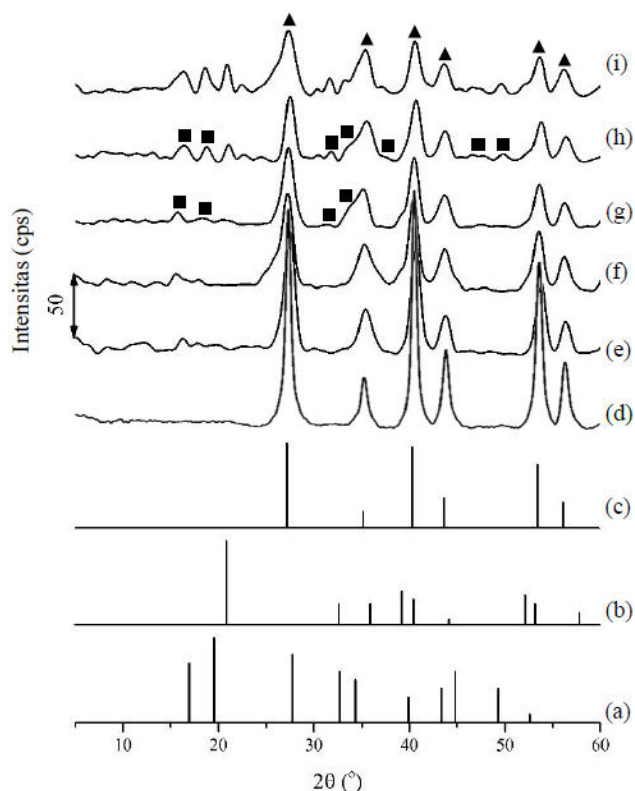
Kristal padatan hasil kalsinasi kemudian dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD). Difraktogram padatan putih hasil kalsinasi kemudian dicocokkan dengan *database JCPDS-International Centre for Diffraction Data* tahun 2001. Hasil pencocokan menunjukkan bahwa difraktogram hasil sintesis telah sesuai dengan difraktogram *database* MgF_2 No. 06-0290. Jika dilihat dari pola difraktogramnya, hasil sintesis $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ mengikuti pola difraktogram MgF_2 , dimana masih muncul tiga puncak utama pada $27,34^\circ$; $40,46^\circ$ dan $53,56^\circ$. Hal ini kemungkinan terjadi karena rasio jumlah hidroksida terhadap jumlah fluorida yang sangat kecil dalam $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$, sehingga tidak terjadi banyak perubahan pada strukturnya. Sementara puncak-puncak yang tajam, sempit dan berintensitas tinggi mengindikasikan bahwa $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ merupakan padatan kristalin. Selain dicocokkan dengan difraktogram *database* MgF_2 dan MgFOH , difraktogram hasil sintesis juga dicocokkan dengan difraktogram standar senyawa lain yang mungkin terbentuk pada saat proses sintesis, seperti MgO dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pencocokan yang dilakukan menunjukkan bahwa difraktogram kedua senyawa lain tersebut tidak sesuai dengan puncak-puncak difraktogram padatan hasil sintesis.



Gambar 1. Difraktogram (a) standar PDF *database* MgF_2 No. 06-0290, (b) standar PDF *database* $\text{MgF}(\text{OH})$ No. 22-0703 dan (c) $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ hasil sintesis.

D. Karakterisasi Katalis $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$

Hasil pencocokan menunjukkan bahwa masing-masing *loading* telah memunculkan puncak $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$, sementara puncak NiO baru muncul pada *loading* 7,5, 10 dan 15% NiO. Hasil pencocokan juga menunjukkan bahwa tidak terdapat perubahan nilai 2θ pada masing-masing *loading*. Pada Gambar 2, puncak untuk NiO ditandai dengan simbol (■) dan puncak MgF_2 ditandai dengan (▲). Kesesuaian puncak-puncak ini menunjukkan bahwa proses impregnasi tidak merusak struktur kristal padatan $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$. Seiring dengan bertambahnya *loading* Ni, intensitas puncak $\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$ mengalami penurunan, namun intensitas puncak NiO mengalami peningkatan, sehingga dapat disimpulkan bahwa *loading* Ni mempengaruhi kristalinitas padatan $x\text{NiO}/\text{MgF}_{1,985}(\text{OH})_{0,015}$.



Gambar 2. Difraktogram katalis (a) standar PDF database NiO No. 02-1216, (b) standar PDF database MgF(OH) No. 22-0703, (c) standar PDF database MgF₂ No. 06-0290, (d) MgF_{1.985}(OH)_{0.015}; (e) 2.5% NiO/MgF_{1.985}(OH)_{0.015}; (f) 5% NiO/MgF_{1.985}(OH)_{0.015}; (g) 7.5% NiO/MgF_{1.985}(OH)_{0.015}; (h) 10% NiO/MgF_{1.985}(OH)_{0.015} dan (i) 15% NiO/MgF_{1.985}(OH)_{0.015}.

IV. KESIMPULAN

Padatan pendukung katalis MgF_{1.985}(OH)_{0.015} serta padatan katalis xNiO/MgF_{1.985}(OH)_{0.015} dapat disintesis dengan metode sol-gel. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa MgF_{1.985}(OH)_{0.015} memiliki puncak seperti MgF₂ dan berstruktur tetragonal. Difraktogram katalis xNiO/MgF_{1.985}(OH)_{0.015} menunjukkan bahwa kristalinitas padatan katalis semakin rendah dengan bertambahnya loading NiO.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Asencios, Y. J. O. and Assaf, E. M. (2013), "Combination of Dry Reforming and Partial Oxidation of Methane on NiO-MgO-ZrO₂ Catalyst: Effect of Nickel Content", *Fuel Processing Technology*, 106, hal. 247-252.
- [2] Zieliński, M. and Wojciechowska, M. (2011), "Studies of New Magnesium Fluoride Supported Nickel Catalyst for Toluene Hydrogenation", *Catalysis Today*, 169, hal. 175-180.
- [3] Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. and Hattori. (1989), "New Solid Acids and Bases", Elsevier Science Publisher B. V., The Netherlands.
- [4] Arifiyana, D. (2015), "Sintesis dan Karakterisasi NiO/MgF₂ serta Aktivitas Katalitiknya pada Reaksi Asetilasi Gliserol", Jurusan Kimia ITS, Surabaya.
- [5] Cocks, D. L. (1986), "Heterogeneous Catalysis by Amorphous Materials", *Journal of Metals*, February, hal. 70-74.
- [6] Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. and Turek, T. (2009), "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysis", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [7] Kemnitz, E. (2015), "Nanoscaled Metal Fluorides: A New Class of Heterogeneous Catalysis", *Catalysis Science and Technology Accepted Manuscript*.
- [8] Wuttke, S., Coman, S. M., Scholz, G., Kirmse, H., Vimont, A., Daturi, M., Schroeder, S. L. M. and Kemnitz, E. (2008), "Novel Sol-Gel Synthesis of Acidic MgF_{2-x}(OH)_x Materials", *European Journal*, 14, hal. 11488-11499.
- [9] Wojciechowska, M., Czajka, B., Pietrowski, M. and Zieliński, M. (2000), "MgF₂ as a Non-Conventional Catalytic Support Surface and Structure Characterization", *Catalysis Letter*, 66, hal. 147-153.
- [10] Pierre, A. C. (1998), "Introduction to Sol-Gel Processing", Springer Science+Business Media, LLC., New York.
- [11] Schwarz, J. A., Contescu, C., and Contescu, A. (1995), "Methods for Preparation of Catalytic Materials", *Chemistry Review*, 95, hal. 477-510.
- [12] Perego, C. and Villa, P. (1997), "Catalyst Preparations Methods", *Catalyst Today*, 34, hal. 281-305.
- [13] Scholz, G., Stosiek, C., Feist, M. and Kemnitz, E. (2012), "Magnesium Hydroxide Fluorides – New Materials with Adjustable Composition and Properties", *European Journal of Inorganic Chemistry*, hal. 2337-2340.
- [14] Rahayu, I. S. (2016), "Sintesis, Karakterisasi dan Aktivitas Katalis Mg_{1-x}Zn_xF_{0.66}(OH)_{1.34} pada Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol", Jurusan Kimia ITS, Surabaya.
- [15] Sartika, G. (2014), "Sintesis, Karakterisasi dan Aktivitas Katalis Mg_{1-x}Ni_xF₂ pada Reaksi Metilasi Minyak Kelapa Sawit", Jurusan Kimia ITS, Surabaya.
- [16] Muralidharan, P., Prakash, I., Venkateswarlu, M. and Satyanarayana, N. (2004), "Sol-Gel Synthesis and Structural Characterization of Nanocomposite Powder: NiAl₂O₄:SiO₂", *NSTI-Nanotech*, 3, hal. 327-329.
- [17] Kareem, S. A. (2001), "Effect of Support Treatment and Synergic Promotion of MoO₃ by NiO on Oil Hydrogenation", *J. Sci. Engr. Tech.*, 8, hal. 3273-3278.
- [18] Murthy, J. K., Groß, U., Rüdiger, S. and Kemnitz, E. (2004), "FeF₃/MgF₂: Novel Lewis Acidic Catalyst Systems", *Applied Chemistry A: General*, 278, hal. 133-138.