

# Pengaruh *Doping* Logam Fe pada $\text{CaF}_2$ terhadap Struktur $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$

Djamilah Arifiyana 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  $\text{CaF}_2$  dan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  ( $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$  dan  $0,15$ ) melalui metode sol-gel dan dikarakterisasi struktur padatan dengan difraksi sinar-X. Difraktogram  $\text{CaF}_2$  hasil sintesis menunjukkan bahwa katalis  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  memiliki struktur kristal  $\text{CaF}_2$ , yaitu kubus. Difraktogram padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  menunjukkan adanya pengaruh *doping* logam Fe terhadap intensitas puncak dan adanya kapasitas *doping* pada  $\text{CaF}_2$  yang ditandai dengan munculnya puncak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pada *doping* 0,15 mol Fe.

**Kata Kunci**— $\text{CaF}_2$ , *Doping*, Difraksi sinar-X

## I. PENDAHULUAN

BESI (Fe) adalah logam yang beragam penggunaannya serta melimpah keberadaannya. Hal ini disebabkan kelimpahan besi di kulit bumi cukup besar, selain itu pengolahannya juga relatif mudah, murah serta dapat dimodifikasi.  $\text{CaF}_2$  merupakan salah satu katalis yang bersifat asam,  $\text{CaF}_2$  memiliki luas permukaan yang tinggi, yaitu  $32,8 \text{ m}^2/\text{g}$  dan stabilitas termal yang baik [1]. Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) dimaksudkan untuk mengidentifikasi fasa bulk suatu padatan dan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu padatan. XRD menjadi teknik yang cukup handal dan mendasar untuk mengevaluasi sifat-sifat fasa kristal and ukuran kristal [2].

Metode sol-gel merupakan metode yang tepat untuk sintesis katalis dan memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan metode kopresipitasi. Secara umum melalui metode sol-gel dapat diperoleh luas permukaan yang besar [3]. *Doping* merupakan salah satu proses sintesis yang dilakukan dengan cara mencampurkan secara langsung prekursor yang digunakan dengan perbandingan komposisi tertentu yang bertujuan untuk mengubah atau memperbaiki sifatnya. Melalui proses *doping*, dengan metode sol-gel, penyebaran sisi aktif logam dapat ditingkatkan. *Doping* logam Fe pada  $\text{CaF}_2$  diharapkan dapat menghasilkan luas permukaan yang lebih besar. Variasi *doping* logam Fe pada  $\text{CaF}_2$  dilakukan untuk mengetahui jumlah optimum *doping* logam sebagai padatan katalis.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Sintesis Padatan $\text{CaF}_2$ dan $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$

Sintesis padatan  $\text{CaF}_2$  dibuat sesuai dengan metode yang dilakukan oleh Murwani dkk. [4], 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 kemudian diperam pada temperatur kamar hingga

stabil, selanjutnya didekantasi. Gel yang diperoleh selanjutnya dicuci dengan aquades. Gel tersebut kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $100^\circ\text{C}$  dan dikalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$ .

Sintesis  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  juga dilakukan dengan metode yang sama seperti diatas, namun sejumlah mol prekursor Fe ditambahkan sebagai pendoping pada saat pelarutan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dalam etanol. Jumlah mol Fe untuk sintesis katalis  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  disesuaikan kebutuhan dengan variasi *doping* Fe yaitu 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 dan 0,15 mol.

### B. Karakterisasi Struktur dengan X-Ray Diffraction

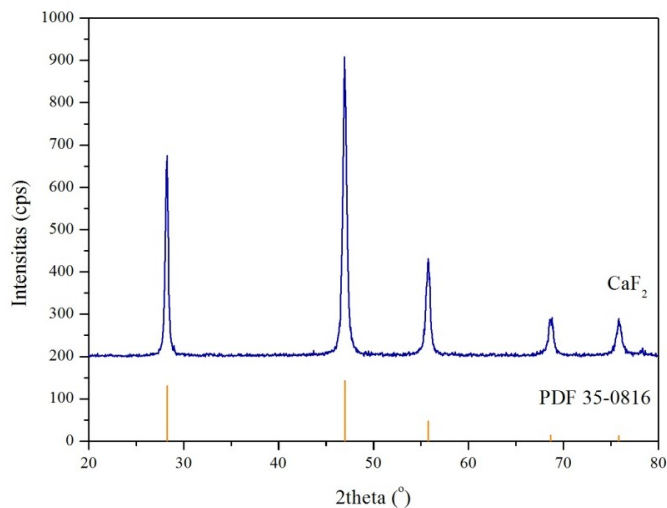
Padatan yang diperoleh yaitu  $\text{CaF}_2$  dan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  dikarakterisasi strukturnya menggunakan difraktometer sinar-X. Sebelum dilakukan karakterisasi, serbuk katalis digerus hingga halus dengan menggunakan mortar agat. Pengukuran dilakukan pada  $2\theta$  sebesar  $20-90^\circ$  dengan interval  $0,05^\circ$ . sumber sinar yang digunakan adalah radiasi sinar  $\text{CuK}\alpha$  dengan panjang gelombang  $1,54 \text{ \AA}$ . Difraktogram sinar-X yang diperoleh dibandingkan dengan standar dari program PCPDFWIN database JCPDS-International Centre for Diffraction Data Tahun 2001 untuk mengetahui apakah katalis yang terbentuk telah murni atau masih terdapat kontaminan lain.

## III. HASIL DAN DISKUSI

### A. Padatan $\text{CaF}_2$

Sintesis katalis  $\text{CaF}_2$  dalam penelitian ini dilakukan dengan metode sol-gel. Keuntungan yang diperoleh melalui sintesis dengan metode ini menurut Perego dan Villa [3] meliputi padatan hasil sintesis memiliki tingkat homogenitas yang lebih tinggi, luas permukaan, volume pori dan distribusi ukuran pori yang merata, serta luas permukaan yang besar.

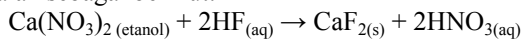
Metode sintesis ini diadopsi dari penelitian yang telah dilakukan oleh Murwani dkk. [4] pada sintesis  $\text{MgF}_2$ . Padatan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  berperan sebagai prekursor kation  $\text{Ca}^{2+}$ , sedangkan etanol berperan sebagai pelarut. Dalam jurnalnya, Murthy [5] mengungkapkan bahwa dalam metode sol-gel pemilihan pelarut sangat penting, harus dipilih pelarut yang sesuai dengan reaksi, selain itu juga tidak menyebabkan terjadinya pengurangan jumlah pelarut selama reaksi berlangsung. Dalam jurnal tersebut Murthy menggunakan alkohol dan dietil eter sebagai pelarut, namun dalam penelitian ini dipilih pelarut alkohol yaitu etanol, karena dietil eter memiliki titik didih yang lebih rendah ( $35^\circ\text{C}$ ) dibandingkan dengan etanol ( $79^\circ\text{C}$ ). Titik didih yang rendah menyebabkan pelarut cepat menguap pada suhu ruang, padahal pelarut dibutuhkan selama reaksi berlangsung pada tahap polimerisasi.

Gambar. 1. Difraktogram  $\text{CaF}_2$ 

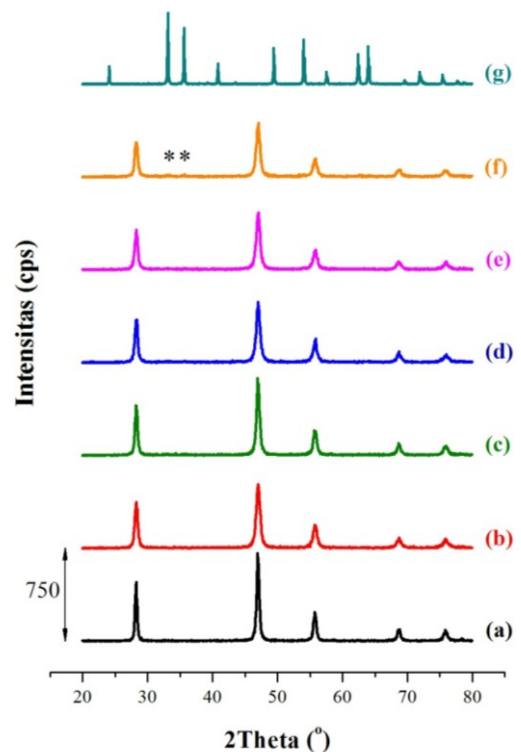
Langkah selanjutnya adalah penambahan HF, pada penambahan HF ini larutan berubah menjadi putih keruh dari sebelumnya larutan jernih tak berwarna, HF berperan sebagai sumber anion  $\text{F}^-$  dan pembentuk sol. Gel yang terbentuk kemudian *diaging* sehingga diperoleh gel dengan jaringan yang lebih rapat dari sebelumnya, selanjutnya gel dipisahkan dari cairan.

Langkah selanjutnya adalah pengeringan (*drying*) hingga diperoleh serbuk padatan putih yang disebut dengan gel kering atau *xerogel*. *Xerogel* adalah gel yang mempunyai kadar air <50% [3]. *Xerogel* ini kemudian dikalsinasi pada temperatur  $400^\circ\text{C}$ , hasil dari proses kalsinasi ini berupa padatan serbuk berwarna putih. Menurut Perego dan Villa [3] pada proses kalsinasi ini terjadi dekomposisi jaringan pada *xerogel* untuk membentuk struktur partikel kristal  $\text{CaF}_2$ . Selain itu kalsinasi juga berfungsi untuk menghilangkan sisa nitrat dan molekul air yang terikat secara kimia.

Reaksi yang terjadi pada sintesis  $\text{CaF}_2$  ini keseluruhan adalah sebagai berikut:



Padatan hasil kalsinasi dikarakterisasi struktur kristalnya dengan *X-Ray Diffraction* (XRD). Hasil dari karakterisasi ini seperti ditampilkan pada Gambar 1. Hasil ini kemudian dicocokkan dengan *database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 2001 dan hasilnya menunjukkan bahwa terdapat kesesuaian dengan *database* PDF No. 35-0816 yang merupakan kristal  $\text{CaF}_2$  dengan sistem kubus. Puncak-puncak  $\text{CaF}_2$  pada difraktogram terletak pada  $2\theta$ : 28.25; 47; 55.78; 68.59; 75.91 dan  $78.35^\circ$ . Selain itu difraktogram  $\text{CaF}_2$  juga dicocokkan dengan *database* prekursor  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (PDF No. 07-0204) dan produk lain yang mungkin terbentuk selama kalsinasi, misalnya  $\text{CaO}$  (PDF No. 82-1691). Ternyata hasil pencocokan tidak menunjukkan adanya puncak dari  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dan  $\text{CaO}$ , hal ini dapat menjadi indikasi bahwa tidak ada prekursor lagi pada padatan hasil sintesis dan tidak terbentuk hasil samping  $\text{CaO}$ . Difraktogram tersebut menunjukkan bahwa hasil sintesis merupakan  $\text{CaF}_2$  yang memiliki fasa tunggal karena tidak terdapat puncak kedua senyawa tersebut.

Gambar. 2. Difraktogram Katalis: (a)  $\text{CaF}_2$ , (b)  $\text{Ca}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{F}_2$ , (c)  $\text{Ca}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{F}_2$ , (d)  $\text{Ca}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{F}_2$ , (e)  $\text{Ca}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{F}_2$ , (f)  $\text{Ca}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{F}_2$  dan (g)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [7]

### B. Padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$

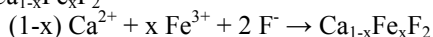
Padatan hasil sintesis ini nantinya akan diaplikasikan sebagai katalis padat. Oleh karena itu, dilakukan cara agar aktivitas padatan sebagai katalis dapat meningkat. Pada penelitian ini dilakukan sintesis padatan *doping*. Menurut Cai [6] aktivitas katalis dapat ditingkatkan melalui metode *doping*, oleh karena itu dalam penelitian ini disintesis katalis  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi *doping* logam Fe terhadap aktivitas katalis. Metode sintesis katalis  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  ( $x = 0.025; 0.05; 0.075; 0.1$  dan  $0.15$ ) sama dengan metode sol-gel untuk sintesis  $\text{CaF}_2$ , namun pada saat pelarutan dalam etanol tidak hanya prekursor  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  yang dilarutkan tetapi juga logam *dopant*, yaitu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dan diperoleh larutan berwarna kuning bening. Mol logam *dopant* yang dimasukkan ditambah mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sama dengan jumlah mol Ca pada saat sintesis  $\text{CaF}_2$ . Kemudian dilakukan penambahan HF dan diperoleh sol berwarna putih keruh dari sebelumnya berupa larutan kuning bening. Hingga proses pencucian tidak terjadi perubahan warna gel, diperoleh gel padat berwarna putih.

Pengamatan secara visual setelah dilakukan pengeringan menghasilkan padatan berwarna putih, sedangkan setelah dilakukan kalsinasi warna padatan berubah menjadi merah bata. Semakin besar *doping* logam yang dimasukkan, maka intensitas warna merah bata pada padatan semakin kuat, hal ini disebabkan karena semakin banyak logam Fe yang ditambahkan. Seperti ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar. 3. Warna padatan katalis hasil kalsinasi pada variasi doping logam: (a) 0,025 mol Fe, (b) 0,05 mol Fe, (c) 0,075 mol Fe, (d) 0,10 mol Fe dan (e) 0,15 mol Fe

Berikut merupakan reaksi yang terjadi pada pembentukan katalis  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$



dengan  $x = 0.025; 0.05; 0.075; 0.1$  dan  $0.15$  mol.

Padatan hasil kalsinasi yang diperoleh kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan *X-Ray Diffraction* (XRD). Seluruh difraktogram dicocokkan dengan database  $\text{CaF}_2$  (PDF No. 35-0816), dan diperoleh data bahwa pada masing-masing difraktogram doping logam Fe dari 0,025-0,15 mol muncul puncak seperti  $\text{CaF}_2$ .

Difraktogram  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  menunjukkan adanya pengaruh *doping* logam Fe terhadap intensitas puncak, hal ini terlihat jelas pada puncak dengan nilai  $2\theta : 28.25, 47$  dan  $55.78^\circ$ . Hasil ini telah sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang [8] yang menyatakan bahwa *doping* logam mempengaruhi intensitas puncak senyawa yang *didoping*. Difraktogram juga dicocokkan dengan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{CaO}$  yang mungkin terbentuk selama reaksi terjadi, dan diperoleh data bahwa tidak terdapat kecocokan dengan puncak difraktogram  $\text{CaO}$ , sedangkan pada difraktogram *doping* 0,15 mol Fe terdapat dua puncak kecil yang sesuai dengan dua puncak difraktogram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang intensitasnya paling tinggi. Hasil ini kemungkinan disebabkan oleh sebagian logam Fe tidak *terdoping* dalam kerangka  $\text{CaF}_2$  sehingga membentuk Fe dalam bentuk oksidanya, hasil ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Yang [9]. Yang dalam penelitiannya mengenai pengaruh *doping* Bismuth terhadap struktur  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  menyatakan bahwa pada  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$  memiliki kapasitas doping tertentu ( $x = 0,05$  dan  $0,08$ ) sehingga ketika *doping* Bi meningkat ( $x = 0,12$  dan  $0,2$ ) muncul puncak baru yaitu puncak barium bismuth oksida pada difraktogram. Berdasarkan hasil karakterisasi dan pencocokan diperoleh difraktogram pada Gambar 2 yang menunjukkan bahwa hasil sintesis yang dilakukan telah terjadi *doping* terhadap  $\text{CaF}_2$  dan mulai terbentuk besi oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pada *doping* 0,15 mol Fe, ditandai dengan munculnya dua puncak dari  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tanda \*) yang sudah terlihat meskipun intensitasnya rendah.

#### IV. KESIMPULAN

Padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  ( $x = 0; 0.025; 0.05; 0.075; 0.1$  dan  $0.15$ ) telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel. Data difraktogram menunjukkan bahwa padatan  $\text{CaF}_2$  hasil sintesis sesuai dengan No. 35-0816 dengan sistem kubus. Difraktogram padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  ( $x = 0.025; 0.05; 0.075; 0.1$  dan  $0.15$ ) telah memunculkan puncak untuk  $\text{CaF}_2$  dan menunjukkan adanya pengaruh *doping* logam Fe terhadap intensitas puncak, selain itu pada *doping* 0,15 mol Fe mulai terbentuk besi oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) karena kemungkinan besar telah melampaui kapasitas *doping*  $\text{CaF}_2$ .

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih yang sebesar-besarnya disampaikan kepada tim penelitian katalis, Laboratorium Kimia Material dan Energi dan Jurusan Kimia FMIPA ITS, serta semua pihak yang turut membantu.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] H.-D. Quan, M. Tamura, R.-X. Gao, and A. Sekiya, "Preparation and application of porous calcium fluoride—a novel fluorinating reagent and support of catalyst," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 116, no. 1, pp. 65–69, Jul. 2002.
- [2] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, and A. Zecchina, "Catalyst characterization: applications," *Catalysis Today*, vol. 34, no. 3–4, pp. 329–352, Feb. 1997.
- [3] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catalysis Today*, vol. 34, no. 3–4, pp. 281–305, Feb. 1997.
- [4] 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," *Catalysis Today*, vol. 88, no. 3–4, pp. 153–168, Feb. 2004.
- [5] J. Krishna Murthy, U. Groß, S. Rüdiger, E. Ünveren, and E. Kemnitz, "Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 125, no. 6, pp. 937–949, Jun. 2004.
- [6] Z. Cai, J. Li, K. Liew, and J. Hu, "Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doping on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 330, no. 1–2, pp. 10–17, Sep. 2010.
- [7] N. Rohmah, "Selektivitas Katalis  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$  pada Reaksi Sintesis Vitamin E," Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 2011.
- [8] S. Zhang, C. Deng, B. L. Fu, S. Y. Yang, and L. Ma, "Effects of Cr doping on the electrochemical properties of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode material for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8482–8489, Dec. 2010.
- [9] J. Yang, H. Zhao, X. Liu, Y. Shen, and L. Xu, "Bismuth doping effects on the structure, electrical conductivity and oxygen permeability of  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12694–12699, Sep. 2012.