

# Sintesis dan Karakterisasi Struktur Kristal Padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dengan Difraksi Sinar-X

Mardya Indyana dan Irminda Kris Murwani

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

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

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

**Abstrak**— Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis padatan  $\text{CaF}_2$  dan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ . Padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$  disintesis dengan cara doping logam Cu ke dalam padatan  $\text{CaF}_2$  ( $x=0,025; 0,05; 0,075; 0,1$  dan  $0,15$  mol). Padatan hasil sintesis kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Difraktogram  $\text{CaF}_2$  hasil sintesis menunjukkan kesesuaian puncak dengan standar JCPDS-Internal Centre for Diffraction Data PCPDFWIN tahun 2001 dengan nomor PDF 35-0816. Difraktogram padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$  menunjukkan puncak-puncak yang sesuai dengan  $\text{CaF}_2$ . Semakin besar mol doping logam Cu maka intensitas puncak  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$  semakin turun.

$\text{CaF}_2$ . Variasi doping Cu yaitu  $0,025; 0,05; 0,075; 0,10$  dan  $0,15$  mol.

## B. Karakterisasi Padatan dengan Difraktometer Sinar-X

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X *X'pert Philips* (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,54$  Å). Padatan ditumbuk halus dan tempat sampel dibersihkan agar terhindar dari pengotor yang mengganggu pengukuran. Sampel diletakkan pada sampel holder dan dipres, setelah itu dilakukan pengukuran. Pengukuran dilakukan pada  $2\theta$  sebesar  $20-90^\circ$  dengan interval  $0,05$ .

**Kata Kunci**—  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ; Doping; Difraktometer sinar-X

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

### I. PENDAHULUAN

TEMBAGA atau Cu merupakan salah satu logam yang memiliki banyak manfaat, misalnya dijadikan sebagai logam aditif. Secara termodinamika, Cu memiliki sifat kelistrikan dan konduktansi termal yang tinggi [1]. Cu juga dapat digunakan sebagai material pembentuk katalis. Saat ini, Cu mulai dikembangkan sebagai material pembentuk katalis heterogen yang digunakan untuk berbagai reaksi. Namun, Cu biasanya digunakan bersamaan dengan material lainnya agar spesi Cu dapat terdispersi dengan baik dan untuk menghindari *sintering* Cu pada suhu tinggi [2]. Di sisi lain, material fluorida juga banyak diteliti karena aplikasinya yang luas di bidang teknologi, salah satunya sebagai katalis [3],[4]. Salah satu material alkali fluorida tersebut adalah  $\text{CaF}_2$ , yang memiliki kestabilan tinggi dan tidak higroskopis [4].

Pada penelitian ini dilakukan sintesis padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$  dengan cara doping logam Cu ke dalam padatan  $\text{CaF}_2$ . Doping logam Cu ke dalam padatan  $\text{CaF}_2$  diharapkan dapat meningkatkan kristalinitas, luas permukaan dan keasaman padatan. Variasi mol doping logam Cu juga dilakukan untuk mengetahui pengaruh doping terhadap struktur padatan.

### II. METODOLOGI PENELITIAN

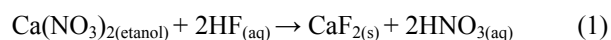
#### A. Sintesis Padatan $\text{CaF}_2$ dan $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$

Semua padatan disintesis dengan bahan yang tersedia secara komersial.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , HF dan etanol. Sintesis padatan  $\text{CaF}_2$  didapat dari penelitian terdahulu dengan metode sol gel oleh Murwani, dkk. [5].

Sintesis padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$  dilakukan dengan metode yang sama dengan sintesis  $\text{CaF}_2$ . Perbedaan terdapat saat pelarutan dalam etanol, tidak hanya Ca yang ditambahkan tetapi juga doping (Cu). Jumlah mol total doping (Cu) dan Ca yang ditambahkan sama dengan jumlah mol Ca dalam

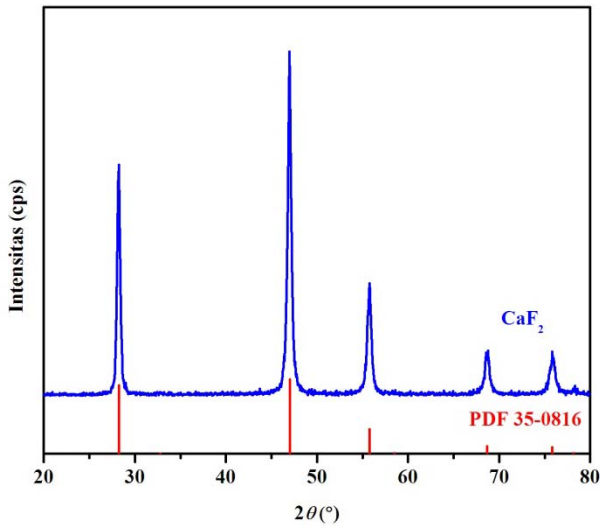
#### A. Padatan $\text{CaF}_2$

Sintesis padatan  $\text{CaF}_2$  dilakukan dengan metode sol gel memiliki keuntungan yaitu dapat menghasilkan material dengan luas permukaan besar [6]. Pada penelitian ini, etanol dipilih sebagai pelarut karena etanol memiliki titik didih yang tidak terlalu rendah dibandingkan dengan pelarut lain seperti dietil eter. Selama reaksi berlangsung terjadi proses polimerisasi yang membutuhkan pelarut. Pelarut dengan titik didih rendah akan cepat menguap pada suhu kamar sehingga proses polimerisasi tidak berjalan sempurna. Setelah pelarutan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  berlangsung sempurna, ditambahkan HF hingga terbentuk sol. Penambahan HF dilakukan secara perlahan agar terbentuk partikel-partikel seragam yang terdispersi secara merata. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

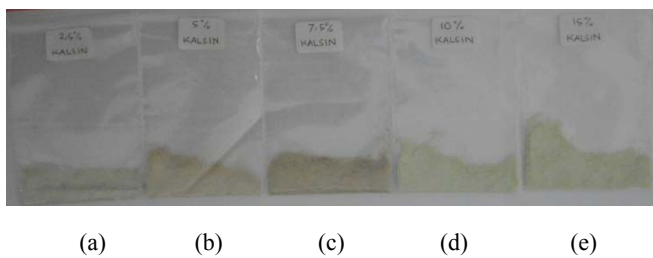


Sol yang telah terdispersi diaduk terus menerus hingga terbentuk gel. Gel kemudian diperam (*aging*) agar polimerisasi berlangsung sempurna. Campuran dua fasa yaitu gel padat dan cairan terbentuk setelah proses pemeraman. Gel padat kemudian dipisahkan dari cairan dan dicuci dengan akuades. Gel yang telah dicuci dikeringkan pada suhu  $100^\circ\text{C}$  agar pelarut yang tersisa hilang. Proses pengeringan menghasilkan xerogel (gel kering) berupa padatan serbuk berwarna putih. Padatan putih yang diperoleh dikalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$ . Pada proses kalsinasi ini, air yang terikat secara kimia dan zat lain yang tidak diinginkan akan terdekomposisi sehingga hanya diperoleh  $\text{CaF}_2$ .

Hasil kalsinasi berupa padatan putih kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Difraktogram ditampilkan pada Gambar 4.1. Difraktogram  $\text{CaF}_2$  yang diperoleh dicocokkan dengan *database JCPDS-Internal Centre of Diffraction Data*



Gambar 1. Difraktogram CaF<sub>2</sub>



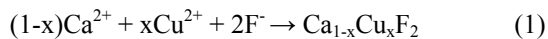
Gambar 2. Warna Padatan Hasil Kalsinasi: (a) 0,025 mol Cu, (b) 0,05 mol Cu, (c) 0,075 mol Cu, (d) 0,1 mol Cu, (e) 0,15 mol Cu

PCPDFWIN tahun 2001. Hasil pencocokkan menunjukkan kesesuaian antara difraktogram hasil kalsinasi dengan standar PDF No. 35-0816 yang merupakan CaF<sub>2</sub> dengan sistem kubus. Puncak-puncak CaF<sub>2</sub> terletak pada 2θ: 28,25; 47; 55,75; 68,6; 75,85 dan 78,35°

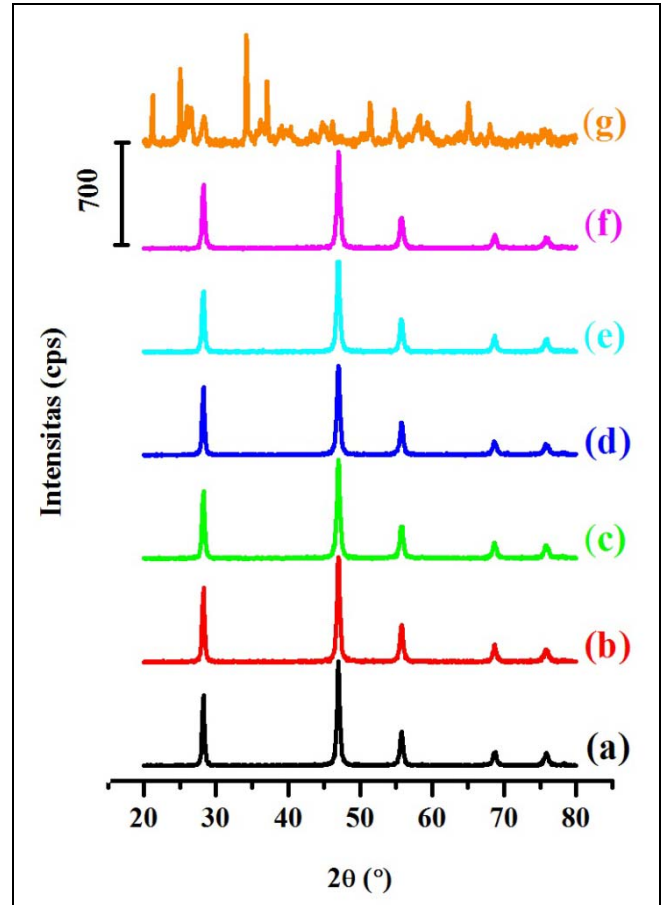
Selain itu difraktogram yang diperoleh dicocokkan juga dengan *database* prekursor (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dan kemungkinan produk lain (CaO). Hasil pencocokkan dengan *database* tidak ditemukan puncak yang berasal dari Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> maupun CaO. Berdasarkan analisis difraktogram yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa CaF<sub>2</sub> hasil sintesis mempunyai fasa tunggal struktur kubus.

**B. Padatan Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>F<sub>2</sub>**

Sintesis Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>F<sub>2</sub> ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi doping logam Cu pada struktur kristal. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Mula-mula padatan putih Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dilarutkan dalam etanol. Larutan jernih tersebut kemudian ditambah larutan biru Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Setelah ditambahkan HF terbentuk sol kebiruan. Sol yang telah terdispersi diaduk terus menerus hingga terbentuk gel kebiruan. Setelah proses pemeraman, didapatkan gel padat berwarna kebiruan namun lebih pudar dibanding sebelum pemeraman. Gel kemudian dikeringkan hingga terbentuk padatan berwarna putih. Padatan putih dikalsinasi menjadi padatan seperti ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 3. Difraktogram Katalis: (a) CaF<sub>2</sub>, (b) Ca<sub>0,975</sub>Cu<sub>0,025</sub>F<sub>2</sub>, (c) Ca<sub>0,95</sub>Cu<sub>0,05</sub>F<sub>2</sub>, (d) Ca<sub>0,925</sub>Cu<sub>0,075</sub>F<sub>2</sub>, (e) Ca<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>F<sub>2</sub>, (f) Ca<sub>0,85</sub>Cu<sub>0,15</sub>F<sub>2</sub>, (g) CuO

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Difraktogram ditampilkan pada Gambar 3. Semua difraktogram yang diperoleh kemudian dicocokkan dengan *database* CaF<sub>2</sub>. Hasil pencocokkan dengan *database* hanya ditemukan puncak-puncak yang sesuai dengan CaF<sub>2</sub>. Semua difraktogram dicocokkan pula dengan *database* kemungkinan produk lain (CuO).

Hasil pencocokkan tidak ditemukan puncak-puncak dari CuO. Hal ini menunjukkan bahwa besar mol doping logam Cu dengan variasi x= 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 dan 0,15 mol tidak berpengaruh pada struktur kristal CaF<sub>2</sub>.

Salah satu indikator terjadinya doping dapat dilihat dari nilai 2θ. Daftar 2θ dan intensitas puncak padatan Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>F<sub>2</sub> ditampilkan pada Tabel 1. Pada Tabel 1. terlihat bahwa 2θ tiap puncak difraktogram bergeser untuk x yang berbeda. Hal ini merupakan salah satu indikator bahwa doping logam Cu ke dalam CaF<sub>2</sub> telah terjadi.

Intensitas puncak difraktogram pada Tabel 1. menunjukkan bahwa semakin besar mol doping logam Cu maka intensitas puncak CaF<sub>2</sub> semakin menurun. Pengamatan perubahan intensitas puncak difraktogram dalam hal ini diambil pada 2θ: 47° karena pada 2θ tersebut perubahan intensitas puncak mudah diamati. Hal ini sesuai dengan penelitian Zhi, dkk. [7] yang mengamati tentang doping Er pada partikel nano CaF<sub>2</sub> bahwa semakin besar doping ion (Er) maka intensitas puncak senyawa yang didoping (CaF<sub>2</sub>) semakin menurun dan doping ion (Er) mempengaruhi nilai 2θ.

Tabel 1.  
Intensitas Puncak Katalis pada Difraktogram XRD

	Katalis $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ (x)					
	0	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	28,245	28,264	28,261	28,253	28,256	28,247
<b>Int (cps)</b>	452,68	491,17	445,98	461,84	409,26	412,60
<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	47,008	47,003	47,013	47,027	46,989	47,045
<b>Int (cps)</b>	657,13	688,85	652,57	594,86	570,42	639,36
<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	55,789	55,773	55,779	55,797	55,762	55,730
<b>Int (cps)</b>	224,03	241,77	203,47	188,90	212,15	187,86
<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	68,595	68,670	68,661	68,705	68,627	68,732
<b>Int (cps)</b>	84,96	112,30	100,58	82,01	80,70	76,01
<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	75,913	75,824	75,862	75,870	75,844	75,94
<b>Int (cps)</b>	75,99	75,35	82,89	67,19	73,46	58,55

#### IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$  dapat disintesis dengan cara doping logam Cu ke dalam  $\text{CaF}_2$ . Difraktogram hasil karakterisasi struktur kristal padatan  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$  menunjukkan sistem kubus. Difraktogram juga menunjukkan bahwa semakin besar mol doping logam Cu maka semakin turun intensitas puncak  $\text{CaF}_2$ .

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis M.I. mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada tim peneliti katalis, Laboratorium Kimia Material dan Energi, Jurusan Kimia FMIPA ITS dan semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Lee Y. C. and Chiang C. S., "High dielectric constant of  $(\text{Ba}_{0,96}\text{Ca}_{0,04})(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$  multilayer ceramic capacitors with Cu doped Ni electrodes", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011) 6973–6979.
- [2] Dixit, M., Mishra, M., Joshi P. A. and Shah D. O., "Study on the Catalytic Properties of Silica Supported Copper Catalysts", *Procedia Engineering*, 51, (2013), 467–472.
- [3] Murthy, J. K., Größ U., Rüdiger S., Ünveren E. and Kemnitz E., "Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides", *Journal of Fluorine Chemistry*, 125, (2004), 937–949.
- [4] Pandurangappa C. and Lakshminarasappa B. N., "Optical studies in gamma irradiated Mg doped  $\text{CaF}_2$  single crystals", *Optics Communications*, 284, (2011), 1259–1261.
- [5] Murwani, I. K. and Kemnitz, E., "Mechanism Investigation of Hydrodechlorination of 1,1,1,2-Tetrafluorodichloroethane on Metal Fluoride-Supported Pd and Pd", *Catalysis Today*, 88, (2004), 153–168.
- [6] Perego C. and Villa P., "Catalyst preparation methods", *Catalysis Today*, 34, (1997), 281–305.
- [7] Zhi G., Song J., Mei B. and Zhou W., "Synthesis and characterization of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{CaF}_2$  nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011), 9133–9137.