

Doping dan Karakterisasi Struktur Padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ dengan *X-Ray Diffraction*

Yufita Eftiana dan Irmina Kris 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 *doping* $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ dengan metode sol gel. Variasi *doping* untuk ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$ mol). Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD). Difraktogram hasil karakterisasi muncul puncak pada 2θ 28,25; 47 dan 55,79°. Hasil menunjukkan bahwa difraktogram cocok dengan data PDF nomor 35-0816 dan menunjukkan telah terbentuk fasa tunggal CaF_2 dan $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ dengan sistem kubus. Pergeseran nilai 2θ dan intensitas puncak difraktogram hasil *doping* merupakan indikasi telah terjadi *doping* kobalt dalam CaF_2 .

Kata Kunci—*doping*; sol gel; CaF_2 .

I. PENDAHULUAN

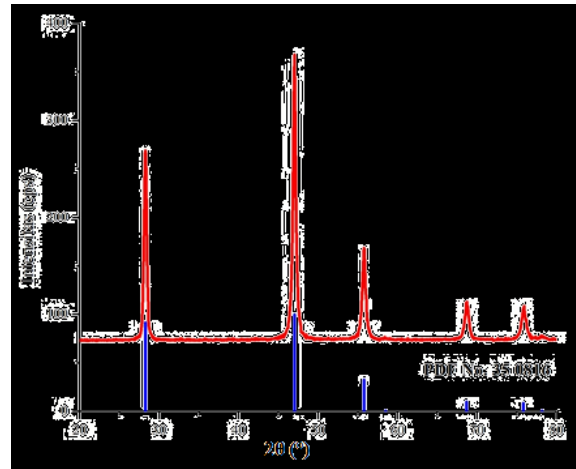
KOBALT dalam bidang industri diaplikasikan sebagai katalis pada proses hidrotreating dan desulfurisasi untuk minyak dan gas. Kobalt dalam bentuk kobalt asetat digunakan sebagai katalis homogen untuk produksi asam tereptalik dan dimetiltereptalik yang digunakan dalam industri plastik. Kobalt juga digunakan sebagai katalis untuk produksi alkohol dan aldehyd. Aplikasi kobalt dalam berbagai bidang tersebut disebabkan kemampuan kobalt mengalami oksidasi dan reduksi menghasilkan variasi elektron valensi +2, +3. Kobalt memiliki kemampuan membentuk kompleks dengan menerima atom dari molekul lain. Larutan kobalt memiliki kemampuan terpolimerisasi dan terdekomposisi menjadi beberapa ion yang berperan dalam katalisis [4].

Kalsium fluorida juga merupakan material yang memiliki banyak aplikasi, seperti material untuk pembuatan laser, material optik [2]. Kalsium fluorida diaplikasikan sebagai pendukung katalis dan agen fluorinasi dalam reaksi organik [7]. Kalsium fluorida sebagai suatu logam fluorida juga dapat digunakan sebagai katalis asam Lewis. *Doping* logam terhadap senyawa logam fluorida dapat meningkatkan keasaman Lewis [9]. Jumlah *doping* maksimum yang efektif meningkatkan keasaman Lewis 15-20% [10].

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis Padatan CaF_2

Sintesis padatan CaF_2 dilakukan dengan mengadopsi metode yang telah dilakukan oleh Murwani dkk. [8], yaitu dengan mereaksikan secara stoikiometri $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol dengan HF hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk diperam (*aging*), dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400°C. Padatan



Gambar 1. Difraktogram CaF_2 hasil sintesis

$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$ mol) juga disiapkan dengan metode yang sama. Prekursor yang digunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan HF.

B. Karakterisasi

Semua padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD *X'pert Philips* untuk mengetahui struktur kristal. Sampel padatan ditumbuk halus dan dimasukkan ke dalam sample holder hingga padat dan rata. Kemudian sampel dimasukkan ke dalam difraktometer sinar-X dengan sumber radiasi $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), sudut 2θ antara 20–80°, dan interval 0,05°. Difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan standar pada database JCPDS-*International Centre of Diffraction Data* PCPDFWIN tahun 2001.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Sintesis dan Karakterisasi Padatan CaF_2

Pada penelitian ini padatan CaF_2 dibuat dengan metode sol gel. Metode sol gel dipilih karena metode yang cocok untuk menghasilkan material berpori [12]. Pelarut yang cocok untuk metode sol gel yaitu pelarut dari golongan alkohol atau eter [9]. Sintesis dengan metode sol gel diawali dengan pembentukan sol dan reaksi lebih lanjut menghasilkan gel. Gel yang diperoleh dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400 °C.

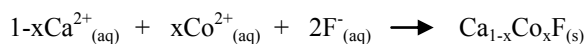
Padatan CaF_2 hasil sintesis berupa serbuk putih, selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD. Difraktogram hasil karakterisasi ditampilkan Gambar 1. Difraktogram tersebut menunjukkan

puncak CaF_2 berada pada 2θ 28,25; 47 dan 55,79°. Data ini dicocokkan dengan *database JCPDS-International Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 2001. Difraktogram menunjukkan kecocokan dengan PDF nomor 35-0816. Selain dicocokkan dengan CaF_2 standar, difraktogram juga dicocokkan dengan prekursor yang digunakan ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) dan kemungkinan produk lain yang terbentuk (CaO). Hasil pencocokan menunjukkan bahwa puncak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pada 2θ 41,186° (100) dan CaO pada 2θ 37,468° (999) tidak muncul pada difraktogram CaF_2 . Hal ini menunjukkan telah terbentuk fasa tunggal kristal CaF_2 .

B. Hasil Sintesis dan Karakterisasi Padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$

Doping dapat meningkatkan keasaman Lewis pada katalis logam fluorida [9]. Keberhasilan *doping* ditentukan oleh sifat elektronegativitas dan jari-jari ion logam *doping*, serta metode sintesis yang digunakan [5]. Pada penelitian ini sintesis *doping* kobalt dalam CaF_2 yang dinotasikan $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ dengan variasi x sebesar 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 dan 0,15 mol. Sintesis diawali dengan pelarutan prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol absolut.

Reaksi yang terjadi pada sintesis ini sebagai berikut:

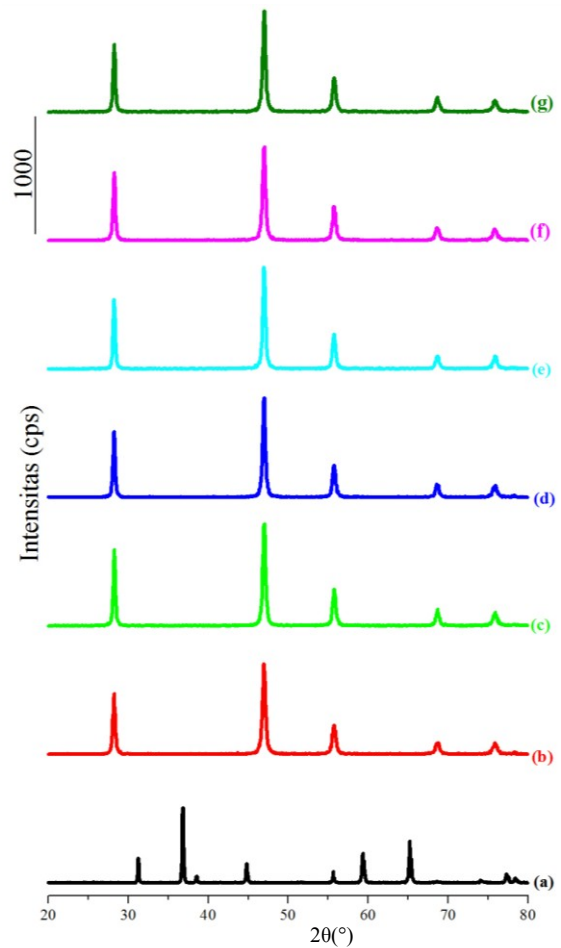


Sol dan gel yang terbentuk berwarna kemerahan, sedangkan gel hasil pengeringan berwarna putih. Selanjutnya gel kering dikalsinasi suhu 400°C, diperoleh $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ berwarna keabu-abuan. Padatan abu-abu tersebut dihaluskan untuk memperkecil ukuran partikel. Selanjutnya katalis dikarakterisasi dengan XRD. Difraktogram hasil karakterisasi ditunjukkan Gambar 2.

Hasil difraktogram menunjukkan ada puncak pada 2θ 28,25; 47 dan 55,79°. Difraktogram menunjukkan kecocokan dengan PDF nomor 35-0816 yang merupakan kristal CaF_2 dengan sistem kubus. Selain dicocokkan dengan CaF_2 standar, difraktogram juga dicocokkan dengan prekursor yang digunakan yaitu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dengan puncak 2θ 41,186° dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ dengan puncak 2θ 20,687°. Kemungkinan produk lain yang terbentuk yaitu CaO dengan puncak 2θ 37,468°, CoO dengan puncak 2θ 36,962°, dan Co_3O_4 hasil penelitian A'yuni, (2012) pada puncak 2θ 36,867° juga dicocokkan terhadap difraktogram hasil karakterisasi.

Hasil pencocokan menunjukkan puncak-puncak prekursor dan kemungkinan produk lain yang terbentuk tidak ada pada difraktogram $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ hasil sintesis. Selanjutnya, difraktogram hasil *doping* diamati pergeseran 2θ dan perubahan intensitas puncak sebagaimana disajikan pada Tabel 1.

Data dalam Tabel 1. diamati pergeseran nilai 2θ pada kelima puncak difraktogram. Nilai 2θ padatan hasil *doping* mengalami pergeseran dari 2θ CaF_2 . Selain diamati pergeseran nilai 2θ , juga diamati perubahan intensitas puncak difraktogram. Intensitas puncak menunjukkan perubahan dengan adanya *doping*. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Fujihara dan Sato, (2011) yaitu *doping* CeO_2 dalam CaF_2 yang



Gambar 2. (a) Difraktogram Co_3O_4 (b) CaF_2 (c) $\text{Ca}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{F}_2$ (d) $\text{Ca}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{F}_2$ (e) $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{F}_2$ (f) $\text{Ca}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{F}_2$ (g) $\text{Ca}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{F}_2$ hasil sintesis

Tabel 1. Data 2θ dan intensitas puncak katalis $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$

	Nilai x (mol) pada Katalis $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$					
	0	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
2θ (°)	28,245	28,271	28,251	28,259	28,275	28,758
Int (cps)	452,68	590,34	512,54	540,69	525,25	523,68
2θ (°)	47,008	47,030	46,990	47,012	47,012	47,032
Int (cps)	657,13	785,83	759,92	766,81	709,6	775,14
2θ (°)	55,789	55,810	55,790	55,776	55,772	55,781
Int (cps)	224,03	262,15	245,10	267,71	253,55	266,06
2θ (°)	68,595	68,702	68,641	68,690	68,666	68,671
Int (cps)	84,96	125,18	102,35	92,38	98,14	106,74
2θ (°)	75,914	75,911	75,857	75,923	75,858	75,892
Int (cps)	75,99	102,11	75,83	93,30	80,09	82,09

menunjukkan terjadinya perubahan intensitas puncak pada

padatan hasil *doping*. Hal serupa juga dilaporkan oleh Bensalah dkk, (2006) pada penelitian *doping* logam tanah jarang Yb^{3+} dan Er^{3+} dalam CaF_2 sebesar 10% menaikkan intensitas puncak CaF_2 . Pergeseran nilai 2θ dan perubahan intensitas puncak padatan hasil *doping* pada penelitian ini merupakan salah satu indikasi terjadinya *doping* Co^{2+} dalam CaF_2 . Difraktogram katalis dihitung kristalinitasnya dengan membandingkan jumlah intensitas relatif puncak padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ terhadap jumlah intensitas relatif puncak standar CaF_2 PDF No. 35-0816. Kristalinitas relatif dapat diurutkan sebagai berikut $\text{Ca}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{F}_2 > \text{Ca}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{F}_2 > \text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{F}_2 > \text{CaF}_2 > \text{Ca}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{F}_2 > \text{Ca}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{F}_2$. *Doping* logam Co 0,025 mol ke dalam CaF_2 menunjukkan kristalinitas terbesar.

IV. KESIMPULAN

Padatan *doping* $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ telah berhasil disintesis dengan metode sol gel. Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan terbentuk fasa tunggal padatan yang cocok dengan CaF_2 dengan sistem kubus. Pergeseran nilai 2θ dan intensitas puncak difraktogram hasil *doping* merupakan indikasi telah terjadi *doping* kobalt dalam CaF_2 .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada tim penelitian katalis yang telah bekerja sama menyelesaikan penelitian ini. Terima kasih kepada seluruh anggota Laboratorium Kimia Material dan Energi Jurusan Kimia FMIPA ITS.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. Bensalah, M.Mortier, G. Patriarche, P. Gredin and D. Vivien, "Synthesis and optical characterization of undoped and rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles". *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. **179** (2006) 2636-2644.
- [2] C. Pandurangapapa, B. N. Lakshminarasappa, and B. M. Nagabhushana, "Synthesis and characterization of CaF_2 nanocrystals", *Journal of Alloy Compounds*, Vol. 498 (2010) 592-595.
- [3] C. Perego and P. Villa, "Catalyst Preparation Methods". *Catalysis Today*, Vol. 34 (1997) 281-305.
- [4] CDI. 2006. *Chemicals Cobalt Facts*.
- [5] D. Jung, "Synthesis and characterizations of transition metal-doped ZnO ". *Solid State Sciences*, Vol. 12 (2010) 466-470.
- [6] F. Pinna, "Supported metal catalyst preparation". *Catalysis Today*, Vol. 41(1998) 129-137.
- [7] H. Quan, M. Tamura, A. Sekiya, and R. Gao, "Preparation and Application of Porous Calcium Fluoride", *A Novel Fluorinating Reagent and Support Catalyst. Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 116 (2002) 65-69.
- [8] 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.
- [9] J. K. Murthy, G. Udo, R. Stephan, Ercan, U. Wolfgang, and E. Kemnitz, "Synthesis and characterization of chromium (III)-doped magnesium fluoride catalysts". *Applied Catalysis A: General*, Vol. 292 (2005) 85-91.
- [10] J. K. Murthy, U. Gross, S. Rüdiger, dan E. Kemnitz, " MgF_2 : novel Lewis acidic catalyst systems", *Applied Catalysis A : General*, Vol. 278 (2004) 133-138.
- [11] S. Fujihara dan H. Sato, "Synthesis and luminescent properties of rare-earth-doped CeO_2 - CaF_2 solid solution via chemical solution routes". *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 132 (2011) 1095-1101.

- [12] S. Wuttke, S. M. Coman, J. Kröhnert, F. C. Jentoft and E. Kemnitz, "Sol-gel prepared nanoscopic metal fluorides – a new class of tunable acid–base catalysts". *Catalysis Today*, Vol. 152 (2010) 2–10.
- [13] U. Groß, S. Rüdiger, dan E. Kemnitz, "Alkaline earth fluorides and their complexes : A Sol-gel fluorination study". *Solid State Sciences*, Vol. 9 (2007) 838-842.