

Keteraturan Struktur Kristal Padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$

Septiana Rahmawati dan Irmina K. 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 Ni doping ke dalam CaF_2 yang dinotasikan $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$). Padatan dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD). Hasil menunjukkan bahwa padatan doping hasil sintesis telah memunculkan puncak yang sama dengan CaF_2 dan pergeseran 2θ menunjukkan adanya pengaruh doping logam Ni terhadap intensitas puncak.

Kata Kunci— CaF_2 ; doping Ni; struktur kristal.

I. PENDAHULUAN

OKSIDA nikel (II) dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang, yaitu sebagai semikonduktor bertipe-p, katalis, material elektronik, sensor gas dan magnet. NiO memiliki banyak keuntungan dalam hal morfologi dan dimensi yang beragam, seperti satu dimensional *nanowires/rods/tubes*, dua dimensional *nanosheets* dan tiga dimensional *nanoflowers/urchins* [1]. Selain itu diketahui bahwa padatan fluorida dapat diaplikasikan sebagai material optik dan laser seperti elemen anti radiasi.

Doping merupakan metode penambahan mol logam dengan jumlah tertentu dalam suatu katalis.

Oleh karena itu, pada penelitian ini disintesis padatan doping $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ dengan variasi mol logam Ni dengan metode doping menggunakan teknik sol-gel. Padatan kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X sehingga dapat diamati perubahan struktur padatan terhadap penambahan mol doping Ni.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis Padatan CaF_2 dan $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$

Sintesis CaF_2 diperoleh dengan metode yang dilaporkan dari penelitian Murwani dkk. [10], yaitu mereaksikan secara stoikiometri $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol absolut dengan HF hingga terbentuk gel. Gel kemudian diperam (*aging*) pada suhu kamar, lalu disaring dan dicuci dengan akuades. Gel yang telah dicuci selanjutnya dan dikalsinasi pada suhu 400°C .

Padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ dengan nilai x yaitu $0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ dan $0,15$ disintesis dengan metode yang sama dengan preparasi CaF_2 , yaitu menggunakan dua prekursor, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Masing-masing prekursor ditambahkan dengan dengan variasi berdasarkan kebutuhan ke dalam etanol hingga larut.

B. Karakterisasi Struktur Kristal dengan Difraktometer Sinar-X

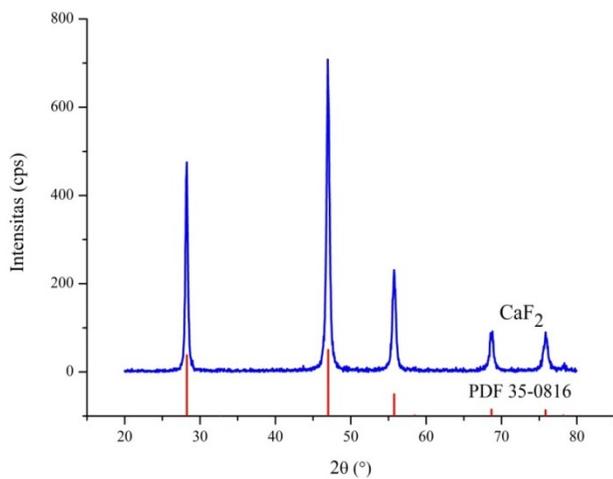
Padatan hasil sintesis $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X. Karakterisasi dengan XRD dilakukan dengan menumbuk halus padatan sebanyak ± 1 gram dan diletakkan dalam sampel holder kemudian diratakan permukaannya. Pengukuran dilakukan pada 2θ sebesar 20 - 80° . Sumber sinar yang digunakan adalah radiasi sinar $\text{CuK}\alpha$ dengan panjang gelombang $1,54 \text{ \AA}$. Difraktogram yang diperoleh selanjutnya dicocokkan dengan *database* pada JCPDS-ICDD PCPDFWIN tahun 2001.

III. HASIL DAN DISKUSI

A. Sintesis dan Karakterisasi Padatan CaF_2

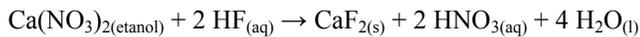
Sintesis padatan CaF_2 dalam penelitian ini dilakukan dengan metode sol-gel. Metode ini banyak diaplikasikan untuk mendapatkan suatu material dengan luas permukaan yang tinggi dibandingkan dengan metode fluorinasi plasma dan dekomposisi oksidatif dengan suatu pelarut organik [2, 3, 4]. Pada metode ini campuran partikel (koloid) dalam larutan (sol) terbentuk dari reaksi antara $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dan HF yang kemudian berubah menjadi sebuah jaringan (gel) dengan berdasarkan dua reaksi dasar yaitu reaksi hidrolisis dan kondensasi [5].

Menurut Wuttke dkk. [6], sintesis sol gel didasarkan pada reaksi logam alkoksida yang dilarutkan dalam larutan alkohol dan air. Pada penelitian ini dipilih pelarut etanol karena memiliki titik didih 78°C dimana suhunya tidak terlalu rendah sehingga tidak mudah menguap pada suhu kamar dan tidak melebihi titik didih air (100°C) sehingga akan lebih mudah menguap pada proses pengeringan (*drying*). Langkah selanjutnya adalah penambahan larutan HF dan larutan membentuk sol yang ditandai dengan perubahan warna dari larutan bening tak berwarna menjadi putih keruh. Sol yang terbentuk semakin lama semakin bertambah dan membentuk jaringan gel. Proses ini kemudian dikenal dengan proses polimerisasi. Namun, jaringan ini masih belum terbentuk secara sempurna sehingga diperlukan proses pemeraman (*aging*) pada suhu kamar yang berfungsi untuk memantapkan jaringan gel sampai diperoleh gel yang lebih rapat dan stabil. Setelah proses *aging* berlangsung, terlihat bahwa larutan terpisah menjadi dua fasa yaitu fasa gel dan sedikit cairan. Larutan lalu dipisahkan antara cairan dan gel yang terbentuk dengan cara dekantasi. Gel dicuci dengan akuades karena

Gambar 1 Difraktogram CaF_2

kemungkinan masih terdapat ion nitrat, ion fluorida serta etanol yang tersisa. Pada tahapan ini terbentuk gel basah yang biasanya mengandung hampir 85% pelarut dan maksimum 15% padatan [2]. Gel basah yang telah dicuci kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400°C . Kalsinasi merupakan tahap pemanasan lebih lanjut karena dalam proses ini air yang terikat secara kimia terlepas dan terjadi dekomposisi gel [7, 8], sehingga terbentuk padatan CaF_2 berupa padatan berwarna putih.

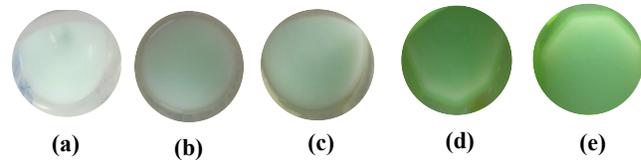
Reaksi yang terjadi :



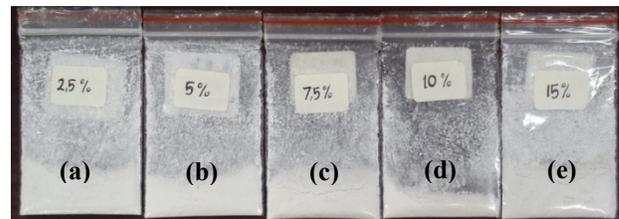
Padatan CaF_2 yang diperoleh kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD). Difraktogram ditampilkan pada Gambar 1. Hasil ini kemudian dicocokkan dengan standar *database* pada JCPDS-ICDD PCPDFWIN tahun 2001. Hasil pencocokan memiliki kesesuaian dengan *database* pada PDF No. 35-0816, yaitu kristal CaF_2 dengan sistem kubus dengan puncak karakteristik CaF_2 pada 2θ : 28,24; 47,00; 55,79; 68,59; dan $75,91^\circ$. Difraktogram juga dicocokkan dengan standar *database* dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ serta hasil lain yang dimungkinkan terbentuk yaitu CaO . Hasil pencocokan tidak menunjukkan adanya puncak khas dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan CaO yang muncul, sehingga dapat disimpulkan terbentuk kristal CaF_2 berfasa tunggal.

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

Metode sol gel untuk sintesis CaF_2 juga diaplikasikan dalam sintesis padatan doping Ni dalam CaF_2 yang dinotasikan sebagai $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ dengan nilai x yaitu 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 dan 0,15. Sintesis dimulai dengan pelarutan serbuk putih $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol dilanjutkan dengan penambahan larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dan diperoleh larutan berwarna hijau bening. Jumlah mol total logam *dopant* Ni^{2+} dan Ca^{2+} adalah sama



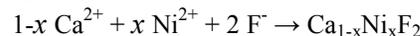
Gambar 1 Warna sol yang terbentuk pada proses doping: (a) Ni 0,025 (b) Ni 0,05 (c) Ni 0,075 (d) Ni 0,1 (e) Ni 0,15



Gambar 2 Warna padatan hasil doping: (a) Ni 0,025 (b) Ni 0,05 (c) Ni 0,075 (d) Ni 0,1 (e) Ni 0,15

dengan jumlah mol Ca^{2+} pada saat sintesis CaF_2 . Kemudian ditambahkan HF tetes demi tetes sehingga terbentuk sol yang berwarna hijau keruh.

Reaksi yang terjadi dalam sintesis ini adalah sebagai berikut:

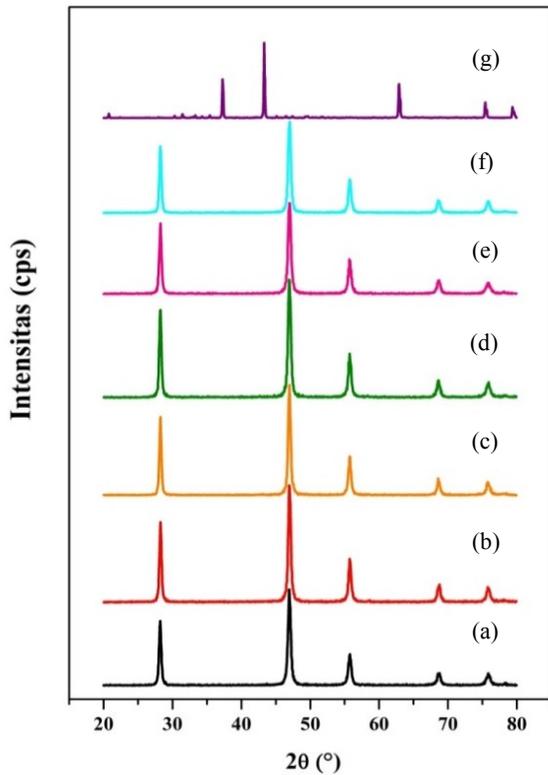


Larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ yang berwarna hijau ketika dicampurkan dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{eth})$ akan menghasilkan warna hijau yang lebih muda. Setelah melalui tahap pengeringan dan kalsinasi, diperoleh padatan berwarna putih.

Karakterisasi padatan $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ dilakukan dengan instrumen XRD untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk. Hasil karakterisasi tersaji pada Gambar 4. Difraktogram menunjukkan bahwa padatan hasil doping memiliki kecocokan puncak serta struktur dengan CaF_2 PDF No. 35-0816. Perbedaan hanya terlihat pada intensitas yang muncul yaitu pada puncak dengan nilai 2θ : 28,24; 47,00 dan $55,78^\circ$.

Selain itu tidak terlihat munculnya puncak-puncak khas NiO dan CaO yang mungkin terbentuk dari reaksi ataupun prekursor awal yaitu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Hal ini mengindikasikan bahwa doping logam Ni yang dilakukan masih dalam tahap kapasitas yang dapat diterima oleh CaF_2 . Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kobayashi dkk., [11], doping logam NiO dalam Al_2O_3 hanya bisa muat sampai 0,25 mol. Terbukti dari munculnya puncak difraktogram NiO (JCPDS No. 44-1159) pada 2θ : 37, 43 dan 63° pada padatan $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ dengan doping NiO sebesar 0,25 mol.

Difraktogram $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ menunjukkan adanya pengaruh doping logam Ni terhadap intensitas puncak. Intensitas puncak pada semua nilai 2θ mengalami kenaikan dengan adanya doping Ni 0,025 dan 0,05 kecuali pada 2θ 55,68, dan 75° ,



Gambar 4 Difraktogram $Ca_{1-x}Ni_xF_2$ (a) $x=0$ (b) $x=0,025$ (c) $x=0,05$ (d) $x=0,075$ (e) $x=0,1$ (f) $x=0,15$ dan (g) Difraktogram NiO [13]

Tabel 1
Intensitas dan Pergeseran Puncak Padatan $Ca_{1-x}Ni_xF_2$ pada pola difraksi sinar-X

	Padatan $Ca_{1-x}Ni_xF_2$ (x)					
	0	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
$2\theta(^{\circ})$	28,245	28,280	28,265	28,255	28,272	28,264
Int(cps)	452,68	533,05	578,11	540,58	534,63	515,71
$2\theta(^{\circ})$	47,008	47,019	46,993	46,990	47,021	47,024
Int(cps)	657,13	763,86	768,90	717,56	681,94	732,77
$2\theta(^{\circ})$	55,788	55,796	55,773	55,804	55,749	55,784
Int(cps)	224,03	289,21	279,99	238,98	247,16	270,76
$2\theta(^{\circ})$	68,594	68,805	68,672	68,646	68,700	68,679
Int(cps)	84,96	113,04	98,34	101,53	96,72	95,81
$2\theta(^{\circ})$	75,913	75,882	75,796	75,898	75,916	75,847
Int(cps)	75,99	91,09	87,80	77,70	80,84	88,01

namun mengalami ketidakteraturan pada doping Ni 0,075 sampai 0,15. Data intensitas dan pergeseran 2θ dari puncak difraktogram tersaji pada Tabel 1. Adanya pergeseran pada 2θ menunjukkan telah terjadi doping dalam CaF_2 . Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk. [13] yang menyatakan bahwa adanya doping logam mempengaruhi 2θ dan intensitas puncak senyawa yang didoping.

IV. KESIMPULAN

Padatan $Ca_{1-x}Ni_xF_2$ dengan nilai $x=0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ dan $0,15$ telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel. Data difraktogram menunjukkan bahwa padatan CaF_2 memiliki struktur kubus. Difraktogram padatan $Ca_{1-x}Ni_xF_2$ dengan $x=0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ dan $0,15$ telah memunculkan puncak yang sama dengan CaF_2 dan menunjukkan adanya pengaruh *doping* logam Ni terhadap intensitas puncak.

UCAPAN TERIMA KASIH

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

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. Bai, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, and K. Ji, "Porous NiO nanoflowers and nanourchins: Highly active catalysts for toluene combustion," *Catalysis Communications*, vol. 27, pp. 148–153, Oct. 2012.
- [2] S. Rüdiger, U. Groß, and E. Kemnitz, "Non-aqueous sol-gel synthesis of nano-structured metal fluorides," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, no. 4, pp. 353–368, Apr. 2007.
- [3] C. Bluthardt, C. Fink, K. Flick, A. Hagemeyer, M. Schlichter, and A. Volpe Jr., "Aqueous synthesis of high surface area metal oxides," *Catalysis Today*, vol. 137, no. 1, pp. 132–143, Aug. 2008.
- [4] T. Skapin, G. Tavčar, A. Benčan, and Z. Mazej, "Recent developments in the preparation of high surface area metal fluorides," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 130, no. 12, pp. 1086–1092, Dec. 2009.
- [5] C. H. Su, C. R. Lin, C. H. Hung, C. Y. Chang, and L. Stobinski, "Novel process to synthesize the well-size-controlled carbon nanotubes using Fe/TiO₂ as catalyst by sol-gel method," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 10, pp. 3211–3214, Feb. 2006.
- [6] 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, no. 1–4, pp. 2–10, Jul. 2010.
- [7] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catalysis Today*, vol. 34, no. 3–4, pp. 281–305, Feb. 1997.
- [8] A. Valentini, N. L. V. Carreño, L. F. D. Probst, P. N. Lisboa-Filho, W. H. Schreiner, E. R. Leite, and E. Longo, "Role of vanadium in Ni:Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 255, no. 2, pp. 211–220, Dec. 2003.
- [9] 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.
- [10] X. Wang, M. Zhao, F. Liu, J. Jia, X. Li, and L. Cao, "C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers," *Ceramics International*, vol. 39, no. 3, pp. 2883–2887, Apr. 2013.
- [11] Y. Kobayashi, J. Horiguchi, S. Kobayashi, Y. Yamazaki, K. Omata, D. Nagao, M. Konno, and M. Yamada, "Effect of NiO content in mesoporous NiO–Al₂O₃ catalysts for high pressure partial oxidation of methane to syngas," *Applied Catalysis A: General*, vol. 395, no. 1–2, pp. 129–137, Mar. 2011.
- [12] A. Z. Wathoni, "Sintesis, Aktivitas dan Selektivitas Katalis NiO, CaF₂ dan NiO/CaF₂ pada Reaksi Pembentukan Vitamin E," *Jurnal Sains dan Seni ITS*, vol. 1, Sep. 2012.
- [13] S. Zhang, C. Deng, B. L. Fu, S. Y. Yang, and L. Ma, "Effects of Cr doping on the electrochemical properties of Li₂FeSiO₄ cathode material for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 8482–8489, Jul. 2010.