

Eksplorasi Peran Logam Transisi (Fe, Cu, Mn) dalam Sintesis In-situ dan Pertumbuhan Kristal Zeolit Aluminofosfat: Analisis Struktural dan Termal

Muhammad Fadil Athar^{a,1,*}, Siti Khumaira^b, Ahmad Fahrizal^c

^a Departemen Kimia, Universitas Gadjah Mada, Indonesia

^b Program Studi Kimia, Universitas Indonesia, Indonesia

^c Departemen Kimia, Institut Teknologi Bandung, Indonesia

¹ Email: mfadil.athar@gmail.com*

*Corresponding author

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article history Received April 20, 2025 Revised May 24, 2025 Accepted June 12, 2025 Published June 17, 2025 Keywords aluminophosphate zeolite transition metals in-situ synthesis crystallinity structural analysis thermal stability  License by CC-BY-SA Copyright © 2025, The Author(s).	This study aims to explore the role of transition metals (Fe, Cu, Mn) in the in-situ synthesis and crystal growth of aluminophosphate zeolites through structural and thermal analysis approaches. Crystal structure modification was carried out by incorporating transition metal cations into the aluminophosphate framework to observe their effects on morphology, pore distribution, thermal stability, and potential catalytic properties. The synthesis process was conducted using the hydrothermal method with varying metal concentrations, followed by characterization through XRD, FTIR, SEM, EDX, and thermal analysis (TGA/DSC). The results show that the presence of Fe, Cu, and Mn plays a significant role in directing crystal growth with distinct patterns. Fe enhances framework ordering and improves thermal stability, Cu influences crystal size and surface properties, while Mn contributes to the formation of framework defects that increase the specific surface area. Overall, transition metal doping improves the structural properties and enhances the catalytic potential of aluminophosphate zeolites in oxidation reactions and biomass conversion. These findings contribute to the fundamental understanding of aluminophosphate-based porous material synthesis as well as opportunities for their development in environmentally friendly industrial applications.

How to cite: Athar, M. F., Khumaira, S., & Fahrizal, A. (2025). Eksplorasi Peran Logam Transisi (Fe, Cu, Mn) dalam Sintesis In-situ dan Pertumbuhan Kristal Zeolit Aluminofosfat: Analisis Struktural dan Termal. *Pure Chemistry Research*, 1(1), 1-4. <https://doi.org/10.70716/purechem.v1i1.264>

PENDAHULUAN

Salah satu aspek penting dalam pengembangan material ini adalah kemampuan memasukkan logam transisi (Fe, Cu, Mn) ke dalam kerangka aluminofosfat. Kehadiran logam transisi tidak hanya berperan sebagai pusat aktif dalam reaksi katalitik, tetapi juga dapat memengaruhi mekanisme pertumbuhan kristal, ukuran pori, dan sifat permukaan (Chen et al., 2021). Hal ini membuka peluang aplikasi dalam oksidasi selektif, konversi biomassa, serta pengolahan limbah berbahaya (Jiang et al., 2018).

Namun, sebagian besar studi sebelumnya masih berfokus pada satu jenis logam transisi tunggal. Misalnya, Fe-substituted aluminophosphates terbukti efektif dalam oksidasi benzena menjadi fenol, sementara Cu-modified aluminophosphates lebih banyak dieksplorasi dalam reaksi redoks CO dan Mn-modified aluminophosphates dalam konversi hidrokarbon ringan (Zhang et al., 2020). Studi yang secara sistematis membandingkan efek Fe, Cu, dan Mn dalam kondisi sintesis in-situ masih terbatas, sehingga penelitian ini berusaha mengisi gap tersebut.

Dengan demikian, penelitian ini bertujuan: (1) mensintesis aluminophosphate dengan doping logam Fe, Cu, dan Mn melalui metode hidrotermal in-situ; (2) mengkarakterisasi hasil menggunakan analisis XRD,

FTIR, SEM-EDX, dan TGA/DSC; (3) membandingkan peran masing-masing logam terhadap pertumbuhan kristal, kestabilan termal, serta sifat struktural.

Zeolit aluminofosfat merupakan kelas material berpori dengan kerangka tetrahedral yang tersusun dari unit AlO_4 dan PO_4 . Material ini dikembangkan pertama kali oleh Union Carbide pada tahun 1980-an dan sejak saat itu menarik perhatian luas karena kestabilan termalnya yang tinggi serta keasaman Brønsted yang dapat disesuaikan (Lok et al., 1984). Berbeda dengan zeolit aluminosilikat, aluminofosfat memiliki sifat kimia yang lebih netral, sehingga doping logam transisi dapat memberikan sifat katalitik yang lebih selektif (Li et al., 2019).

Modifikasi zeolit aluminofosfat dengan logam transisi (Fe, Cu, Mn) telah menjadi salah satu strategi yang banyak dieksplorasi. Penelitian terdahulu menunjukkan bahwa Fe dapat memperbaiki keteraturan kerangka kristal serta memperluas kemampuan redoks (Zhang et al., 2017). Sementara itu, Cu dikenal sebagai pusat aktif dalam reaksi oksidasi selektif, seperti pada proses SCR-NOx dan konversi metana (Pérez-Ramírez et al., 2008). Mn, di sisi lain, memiliki kapasitas penyimpanan oksigen yang tinggi, sehingga meningkatkan stabilitas material terhadap kondisi termal ekstrem (Kim et al., 2016).

Studi terbaru juga menyoroti bahwa metode sintesis memainkan peran kunci dalam menentukan sifat akhir material. Sintesis in-situ memungkinkan distribusi logam yang lebih homogen dalam kerangka aluminofosfat, dibandingkan metode impregnasi atau pertukaran ion (Wang et al., 2020). Karakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM, dan TGA/DSC digunakan untuk memahami keteraturan struktur, komposisi fungsional, morfologi, dan stabilitas termal zeolit hasil modifikasi (Liu et al., 2019).

Meskipun banyak penelitian telah dilakukan, pemahaman komprehensif mengenai kontribusi spesifik Fe, Cu, dan Mn pada zeolit aluminofosfat masih terbatas. Penelitian ini bertujuan untuk memberikan analisis struktural dan termal yang mendalam, sekaligus membandingkan efek ketiga logam transisi tersebut dalam sistem yang seragam melalui pendekatan sintesis hidrotermal in-situ.

METODE PENELITIAN

Bahan

Al_2O_3 , H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) sebagai SDA.

Prosedur Sintesis

Larutan gel disiapkan dengan perbandingan molar Al:P = 1:1, dengan variasi logam transisi 0,05–0,2 mol. Campuran dipanaskan pada 180 °C dalam autoklaf teflon selama 48 jam. Produk dicuci dengan aquades, dikeringkan pada 100 °C, dan dikalsinasi pada 550 °C selama 6 jam.

Karakterisasi

- XRD: menentukan kristalinitas dan fase.
- FTIR: mengidentifikasi ikatan Al–O–P dan pergeseran akibat logam.
- SEM-EDX: menganalisis morfologi kristal dan distribusi logam.
- BET: mengukur luas permukaan.
- TGA/DSC: menguji kestabilan termal.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis XRD

Data XRD menunjukkan bahwa zeolit aluminofosfat murni memperlihatkan puncak karakteristik pada sudut 2θ sekitar 7,5°, 13,2°, 21, dan 24°, menandakan keteraturan kerangka kristal. Setelah penambahan logam transisi, intensitas puncak berubah secara signifikan. Pada sampel dengan Fe, pola difraksi menunjukkan kristalinitas yang lebih baik dibandingkan kontrol, menandakan bahwa Fe berperan sebagai stabilisator struktur. Sebaliknya, doping Cu memperlihatkan sedikit pelebaran puncak, yang mengindikasikan peningkatan cacat kisi dan penyebaran ion Cu^{2+} dalam kerangka. Mn memberikan pola difraksi yang lebih lemah pada beberapa puncak utama, namun dengan tambahan puncak minor yang konsisten dengan fase

Mn-aluminofosfat. Hal ini menegaskan bahwa setiap logam transisi memiliki peran unik dalam menentukan morfologi kristal.

Spektrum FTIR

Hasil FTIR memperlihatkan pita khas vibrasi P–O–Al pada daerah 1100–600 cm^{-1} , yang mengindikasikan terbentuknya kerangka aluminofosfat. Penambahan logam Fe memberikan pergeseran kecil pada pita sekitar 1040 cm^{-1} , yang dikaitkan dengan substitusi ion Fe dalam kerangka. Cu memberikan tambahan pita pada 570 cm^{-1} , berkorelasi dengan getaran Cu–O. Sedangkan Mn menunjukkan pita tambahan di sekitar 480 cm^{-1} , yang menandakan keterikatan Mn pada oksigen kerangka. Data ini memperkuat analisis XRD bahwa ketiga logam transisi masuk ke dalam struktur dan bukan sekadar terdeposit di permukaan.

Morfologi SEM

Hasil pengamatan SEM menunjukkan bahwa zeolit aluminofosfat murni berbentuk kristal kubus homogen dengan ukuran partikel rata-rata 1–2 μm . Setelah doping logam, morfologi berubah signifikan. Fe menghasilkan kristal yang lebih teratur dengan permukaan lebih halus, menunjukkan peran Fe dalam memfasilitasi pertumbuhan kristal. Sebaliknya, Cu cenderung menghasilkan kristal berbentuk tidak beraturan dengan ukuran lebih kecil, yang dapat meningkatkan luas permukaan spesifik dan aktivitas katalitik. Mn memperlihatkan kristal berlapis dengan porositas lebih tinggi, sehingga potensial digunakan dalam aplikasi penyerap gas.

Stabilitas Termal (TGA/DSC)

Pengujian TGA/DSC menunjukkan bahwa zeolit aluminofosfat murni mulai kehilangan massa signifikan pada suhu 450°C akibat dekomposisi struktur. Dengan doping logam, stabilitas termal meningkat berbeda-beda. Fe mampu menunda dekomposisi hingga 500°C, Cu meningkatkan kemampuan menahan degradasi oksidatif, sementara Mn memberikan efek paling kuat, dengan stabilitas hingga 550°C. Analisis DSC memperlihatkan transisi endotermik yang lebih lemah pada sampel dengan doping logam, menandakan ikatan kerangka yang lebih kuat.

Implikasi terhadap Aplikasi Katalisis

Hasil ini memperlihatkan bahwa Fe, Cu, dan Mn memberikan kontribusi yang berbeda terhadap struktur dan sifat zeolit aluminofosfat. Fe lebih cocok untuk aplikasi yang menuntut kestabilan kristal tinggi, Cu unggul untuk reaksi katalitik oksidatif, dan Mn cocok untuk aplikasi pada kondisi suhu tinggi. Kombinasi logam-logam tersebut dapat dieksplorasi lebih lanjut untuk menghasilkan material hibrid dengan performa multifungsi, misalnya sebagai katalis dalam proses konversi biomassa atau penyimpanan energi berbasis gas.

KESIMPULAN

Penelitian ini menegaskan bahwa logam transisi Fe, Cu, dan Mn memiliki peran penting dalam menentukan struktur, morfologi, dan stabilitas termal zeolit aluminofosfat hasil sintesis hidrotermal in-situ. Fe meningkatkan keteraturan kristal, Cu memperkaya sifat katalitik dengan memperbesar luas permukaan, sementara Mn memperkuat stabilitas termal hingga suhu tinggi. Secara keseluruhan, penelitian ini membuka peluang pengembangan material aluminofosfat berbasis logam transisi untuk aplikasi industri kimia, energi, dan lingkungan. Studi lanjutan dengan kombinasi doping logam dan uji aktivitas katalitik nyata disarankan untuk memvalidasi potensi aplikatif material ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, Y., Wang, R., & Xu, S. (2018). Hydrothermal synthesis and catalytic behavior of FeAPO-5. *Catalysis Communications*, 109, 14–19.
- He, Y., et al. (2019). Redox properties of Fe-modified aluminophosphates in catalytic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 459–468.
- Jiang, J., Li, Z., & Yu, J. (2017). Structural diversity of aluminophosphates and their functional modifications. *Dalton Transactions*, 46(31), 10363–10378.
- Kim, M., Kim, D.H., & Park, S.E. (2016). Mn-incorporated aluminophosphate molecular sieves for high-temperature catalytic reactions. *Applied Catalysis A: General*, 528, 123–131.

- Li, Z., Yu, J., & Xu, R. (2019). Synthesis and applications of aluminophosphate molecular sieves. *Chemical Society Reviews*, 48(16), 3815–3846.
- Liu, Y., Zhang, D., & Chen, L. (2019). Characterization and catalytic applications of transition metal aluminophosphates. *Materials Chemistry and Physics*, 234, 103–111.
- Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R., & Flanigen, E.M. (1984). Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 106(20), 6092–6093.
- Luo, P., et al. (2019). Doping strategies for enhanced performance of aluminophosphate zeolites. *Materials Today Chemistry*, 13, 34–42.
- Park, J., et al. (2017). Cu-based aluminophosphate catalysts for methanol-to-olefins reaction. *Catalysis Today*, 298, 234–242.
- Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schoonheydt, R.A., Moulijn, J.A. (2008). Cu-based zeolites as catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons. *Catalysis Today*, 107–108, 218–224.
- Tan, X., et al. (2020). High-temperature catalytic performance of MnAPO materials. *Journal of Catalysis*, 389, 157–168.
- Wang, H., Xu, W., & Zhao, T. (2020). In-situ synthesis of transition-metal modified aluminophosphate zeolites. *Journal of Solid State Chemistry*, 284, 121198.
- Wu, H., et al. (2022). Transition-metal substituted aluminophosphate zeolites: Structure, stability, and catalytic insights. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(14), 7536–7550.
- Xu, Y., et al. (2018). In-situ observation of aluminophosphate crystal growth. *Chemistry of Materials*, 30(15), 5009–5017.
- Xue, T., et al. (2019). Thermal stability of Mn-modified aluminophosphate materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136, 1129–1136.
- Yu, C., et al. (2016). Structural evolution of aluminophosphates under thermal stress. *Microporous and Mesoporous Materials*, 220, 135–143.
- Zhang, Q., Zhang, H., & Li, C. (2017). Iron-modified aluminophosphates: Structural features and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 249, 158–165.
- Zhang, R., & Wang, C. (2018). Morphological control of aluminophosphate crystals in hydrothermal synthesis. *Crystal Growth & Design*, 18(5), 2787–2794.
- Zhang, T., et al. (2021). Role of transition metals in zeolite aluminophosphate catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(12), 14167–14177.
- Zhou, Y., & Yan, Y. (2016). Tailoring the framework of aluminophosphate zeolites with transition metals. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(12), 1563–1574.