

Sintesis HKUST-1 (CuBTC) secara Solvotermal dengan Penambahan Surfaktan Cetil Trimetilammonium Bromida dan Modulator Asam Asetat

Sari Kusuma Dewi dan Ratna Ediati
 Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
 Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
 Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail:ratna.ediati@gmail.com

Abstrak—Material *Metal Organic Framework* tipe HKUST-1 telah disintesis dengan prekursor tembaga nitrat trihidrat dan asam 1,3,5-benzotrikarboksilat secara solvotermal dalam pelarut etanol:DMF:air = 1:1:1 dan penambahan surfaktan Cetil Trimetilammonium Bromida (CTAB), serta modulator asam asetat. Sintesis dilakukan dalam botol “Duran” pada suhu 100 °C selama 10 jam. Padatan HKUST-1 yang diperoleh berbentuk serbuk berwarna biru cerah. Padatan HKUST-1 dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, dan adsorpsi isoterm nitrogen (N₂). Difraktogram padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik HKUST-1 dengan intensitas dan derajat kristalinitas yang berbeda. Padatan hasil sintesis memiliki morfologi berbentuk oktahedral. Padatan CuBTC(S0,3) dan CuBTC(S0,3M4) memiliki kurva adsorpsi isoterm tipe IV yang merupakan intermediet antara material mikropori dan mesopori.

Kata Kunci— HKUST-1; solvotermal; surfaktan; CTAB; modulator; dan asam asetat

I. PENDAHULUAN

Material berpori merupakan material yang penting dalam ilmu pengetahuan dan teknologi karena memiliki kekosongan dalam rongga pori yang sangat berguna dalam aplikasi katalisis, adsorpsi, penyimpanan dan pemisahan gas. Salah satu dari material berpori yang paling banyak diteliti adalah *Metal Organic Framework* atau dikenal dengan singkatan MOF. MOF merupakan material berpori yang terbentuk dari ikatan koordinasi antara ion logam dengan ligan organik [1]. MOF memiliki beberapa keunggulan, diantaranya memiliki stabilitas termal yang baik, struktur yang beraneka ragam dan luas permukaan yang besar [2]. Hal tersebut menyebabkan MOF sering digunakan dalam berbagai aplikasi seperti material penyimpan gas, sensor, dan katalis [3]. Akan tetapi, MOF memiliki kekurangan yaitu sebagian besar MOF yang telah dilaporkan hingga saat ini merupakan material mikropori (diameter pori kurang dari 2 nm), dimana hal tersebut dapat membatasi difusi molekul dan transfer massa terhadap sisi aktif MOF serta akan berdampak pada aplikasi yang melibatkan transpor molekul [4].

MOF yang telah menarik banyak perhatian adalah CuBTC atau yang biasa dikenal dengan HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*-1). HKUST-1 pertama kali disintesis pada tahun 1999 oleh Chui dan kawan-kawan. Senyawa ini terdiri dari ligan 1,3,5-benzena trikarboksilat (BTC) yang berkoordinasi dengan ion tembaga. Dalam

komposisi jaringan HKUST-1, ion Cu²⁺ membentuk struktur dimer, dimana setiap ion Cu²⁺ berkoordinasi dengan empat oksigen dari *linker* BTC dan molekul H₂O [5]. HKUST-1 memiliki struktur kristal kubus berpusat muka dengan diameter pori sebesar 0,5 nm–0,9 nm [6]. HKUST-1 memiliki berbagai macam keunggulan diantaranya memiliki luas permukaan dan volume pori yang besar, serta stabilitas termal yang tinggi mencapai suhu ~280 °C sehingga material HKUST-1 sangat potensial untuk diaplikasikan dalam bidang adsorpsi, penyimpanan gas dan katalis [7].

HKUST-1 telah banyak disintesis dengan berbagai macam kombinasi ataupun modifikasi untuk meningkatkan kualitas dari material tersebut. Pada tahun 2011, Feldblyum dan kawan-kawan telah melakukan sintesis HKUST-1 dengan penambahan logam Zn. Pada penelitian tersebut menghasilkan material Zn-HKUST-1 dengan diameter pori sebesar 0,56 nm hingga 1,10 nm [8]. Pada tahun 2012, Li-yan dan kawan-kawan melakukan sintesis HKUST-1 melalui metode modulasi koordinasi pada suhu ruang, yaitu dengan variasi penambahan modulator berupa asam benzoat, asam salisilat, asam propionik, asam asetat dan asam dimetilolpropionik. Pada penelitian tersebut menghasilkan material HKUST-1 dengan luas permukaan BET sebesar 1171-1273 m²/g [9], luas permukaan yang dihasilkan pada penelitian tersebut lebih besar dibandingkan dengan luas permukaan BET material HKUST-1 hasil sintesis Chui dkk. [10] dan Chowdhury dkk. [11] secara berurutan, yaitu 692 m²/g dan 857 m²/g. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan modulator dalam sistem reaksi mampu meningkatkan luas permukaan material HKUST-1. Selanjutnya, pada tahun 2015, Israr dan kawan-kawan telah berhasil melakukan sintesis HKUST-1 dalam berbagai pelarut dibawa kondisi radiasi ultrasonik. Berdasarkan hasil pengukuran adsorpsi-desorpsi N₂, kedua penelitian tersebut menunjukkan bahwa material HKUST-1 yang diperoleh memiliki grafik isotermal tipe I yang merupakan ciri khas dari material mikropori [9, 12].

Sifat mikroporositas ini akan menyebabkan aplikasi dari material HKUST-1 menjadi terbatas dan cenderung untuk molekul yang berukuran kecil. Dengan demikian, porositas dari material HKUST-1 perlu ditingkatkan menjadi mesopori, dimana dengan diameter pori sekitar 2-50 nm lebih mampu untuk memenuhi perkembangan atau kemajuan dari aplikasi HKUST-1. Hal tersebut disebabkan karena material mesopori akan lebih mudah diakses oleh molekul reaktan [13]. Porositas

dari suatu material berpori dapat diperbesar dengan menambahkan surfaktan dalam sistem reaksi. Berdasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Kresge dan kawan-kawan pada tahun 1992, berhasil mensintesis padatan mesopori silika dengan penambahan ion *hexadecyltrimethylammonium* (CTA⁺) sebagai surfaktan dan hasil pengukuran adsorpsi-desorpsi N₂ dari material yang diperoleh menunjukkan grafik tipe 4 yang merupakan ciri khas material mesopori [14].

Berdasarkan paparan diatas, pada penelitian ini dilakukan sintesis MOF tipe HKUST-1 secara solvotermal dengan pelarut etanol:N,N dimetilformamida (DMF) pada suhu 100 °C dengan penambahan surfaktan cetil trimetilammonium bromida (CTAB) dan modulator asam asetat. Penelitian ini diharapkan mampu menghasilkan material HKUST-1 mesopori dengan tingkat kemurnian serta luas permukaan dan diameter pori yang tinggi.

II. URAIAN PENELITIAN

A. Sintesis HKUST-1

Metode ini telah dilaporkan oleh Chowdhury dan kawan-kawan [11]. Mula-mula, dilarutkan 0,67 g H₃BTC dalam 20 ml campuran etanol:DMF 1:1. Dalam wadah lain, dilarutkan 1,39 g Cu(NO₃)₂·3H₂O dalam 10 ml aquades. Kedua larutan tersebut lalu dicampur dan ditambahkan CTAB dengan perbandingan konsentrasi terhadap ligan sesuai Tabel 1, kemudian ditempatkan dalam botol “Duran” tertutup. Campuran yang telah ditambahkan CTAB tersebut kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 15 menit. Campuran lalu dipanaskan pada suhu 100 °C selama 10 jam. Setelah proses pemanasan, campuran yang terbentuk didinginkan pada suhu kamar dan didiamkan selama 2 hari. Padatan yang terbentuk kemudian disaring dan dimasukkan dalam botol vial. Selanjutnya padatan dicuci dengan 20 mL DMF selama 24 jam, kemudian dicuci kembali dengan 30 ml metanol dengan cara dilakukan pemanasan pada suhu 40-55 °C dalam penangas minyak selama 3 hari.

Tabel 1. Variasi perbandingan konsentrasi CTAB

Notasi Sampel	Perbandingan konsentrasi	
	H ₃ BTC	CTAB
CuBTC(S0)	0,55	0,00
CuBTC(S0,15)	0,55	0,15
CuBTC(S0,3)	0,55	0,30
CuBTC(S0,6)	0,55	0,60

*S=Perbandingan konsentrasi surfaktan terhadap ligan

Disamping itu dilakukan sintesis HKUST-1 dengan penambahan CTAB dan asam asetat dalam sistem reaksi. Penambahan CTAB dilakukan pada perbandingan konsentrasi yang menghasilkan kristalinitas tertinggi. Berdasarkan Gambar 1. kristalinitas tertinggi dimiliki oleh sampel CuBTC(S0,3). Variasi perbandingan konsentrasi asam asetat terhadap ligan ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Variasi perbandingan konsentrasi asam asetat

Notasi Sampel	Perbandingan konsentrasi		
	H ₃ BTC	CTAB	Asam Asetat
CuBTC(S0,3M2)	0,55	0,30	2,00
CuBTC(S0,3M4)	0,55	0,30	4,00
CuBTC(S0,3M8)	0,55	0,30	8,00

*M= Perbandingan konsentrasi modulator terhadap ligan

B. Karakterisasi

B.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Kristalinitas HKUST-1 dapat ditentukan melalui karakterisasi XRD. Pengukuran XRD dilakukan dengan Phillip X’Pert PN-1830 X-ray menggunakan sumber radiasi Cu-K α pada panjang gelombang $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ dengan 2θ mulai dari 5° hingga 50°. Data yang diperoleh dicocokkan dengan data HKUST-1 referensi.

B.2 Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi FTIR dilakukan dengan FTIR Shimadzu. Serbuk sampel HKUST-1 hasil sintesis disiapkan melalui penggerusan dengan KBr pada perbandingan 1:99 (sampel:KBr). Pelet kemudian dianalisis menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 400–4000 cm⁻¹.

B.3 Scanning Electron Microscope (SEM) dan EDX

Analisa SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari kristal HKUST-1. Preparasi sampel dilakukan dengan meletakkan sampel dalam *holder* yang telah diberi *carbon tape* kemudian dilakukan *coating* dengan emas agar sampel dapat mudah terdeteksi ketika analisis SEM. Analisis SEM dilakukan dengan beberapa perbesaran tertentu agar diperoleh informasi mengenai bentuk dan perubahan struktur dari padatan HKUST-1 yang telah disintesis.

B.4 Adsorpsi Isoterm N₂

Analisis adsorpsi isoterm N₂ dilakukan dengan tekanan rendah pada suhu 77 K dan suhu *degassing* sebesar 150 °C. hasil yang akan diperoleh berupa luas permukaan dan diameter pori dari padatan HKUST-1 yang telah disintesis.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Sintesis HKUST-1

Material HKUST-1 (Cu-BTC) telah disintesis dengan prekursor tembaga nitrat trihidrat [Cu(NO₃)₂·3H₂O], asam 1,3,5-benzotrikarboksilat [*Trimesic acid*, (H₃BTC)] dalam pelarut air, etanol dan N-N'-dimetilformamida (DMF) sebesar 1:1:1. Proses sintesis dilakukan secara solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam. Padatan HKUST-1 hasil sintesis berwarna biru cerah yang menunjukkan kesamaan dengan padatan HKUST-1 hasil penelitian sebelumnya [15]. Massa padatan HKUST-1 hasil sintesis tertera pada Tabel 3. Berdasarkan pengamatan pada tabel tersebut, maasa HKUST-1 hasil sintesis mengalami penurunan akibat penambahan CTAB. Selain itu, Penambahan CTAB dan asam asetat dalam sistem reaksi menyebabkan massa padatan HKUST-1 yang diperoleh mengalami penurunan dibanding tanpa adanya

penambahan asam asetat. Penurunan massa yang terjadi disebabkan oleh jenuhnya konsentrasi dari asam asetat yang mengindikasikan bahwa sistem berada dalam keadaan ligan berlebih sehingga terjadi kompetisi antara ligan multifungsional dari H₃BTC dan ligan monofungsional dari asam asetat yang menyebabkan terbentuknya padatan HKUST-1 semakin sulit [16].

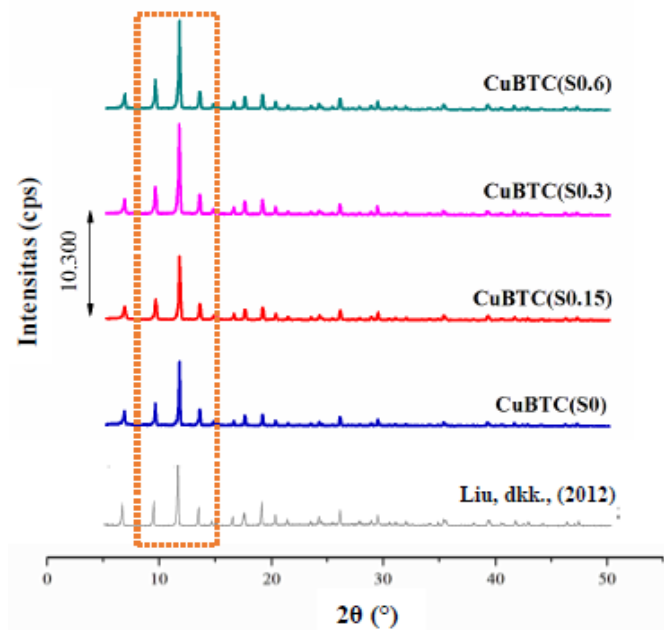
Tabel 3. Massa akhir padatan hasil sintesis

Notasi Sampel	Massa akhir (g)
CuBTC(S0)	2,2023
CuBTC(S0,15)	1,5934
CuBTC(S0,3)	1,5901
CuBTC(S0,6)	1,4621
CuBTC(S0,3M2)	1,4936
CuBTC(S0,3M4)	1,4998
CuBTC(S0,3M8)	1,4748

B Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

B.1 Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X (XRD)

Penambahan CTAB dalam sistem reaksi tidak merusak struktur kerangka, seperti yang ditunjukkan pada difraktogram XRD (Gambar. 1).

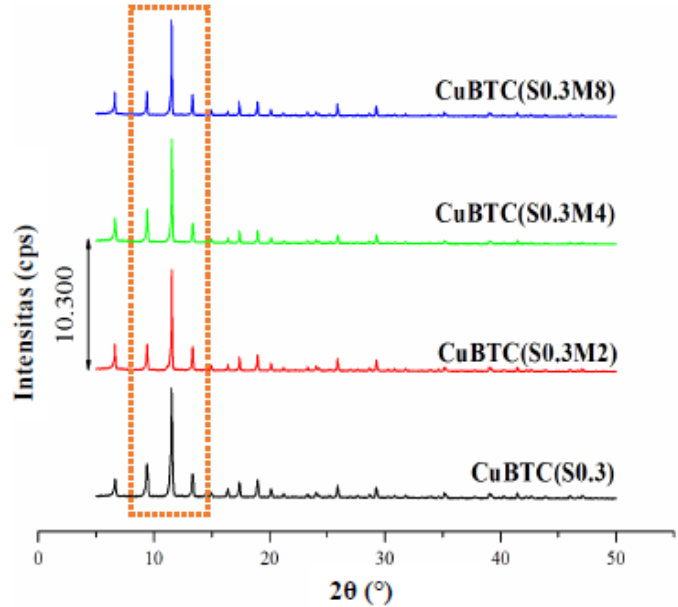


Gambar 1 Difraktogram padatan hasil sintesis dengan penambahan CTAB dan hasil penelitian Liu dkk [17]

Pada Gambar 1 menunjukkan bahwa padatan HKUST-1 telah terbentuk karena terlihat kesesuaian puncak-puncak difraktogram dengan hasil sintesis pada penelitian Liu dkk. (2012) [17]. Padatan HKUST-1 memiliki puncak-puncak karakteristik utama pada $2\theta = 11,5^\circ$ sebagai puncak karakteristik dengan intensitas tertinggi, puncak khas berikutnya berada pada $2\theta = 6,7^\circ; 9,5^\circ; \text{ dan } 13,4^\circ$. Selain itu, pada difraktogram padatan hasil sintesis tidak menunjukkan adanya puncak CuO ($2\theta = 35,5^\circ \text{ dan } 38,7^\circ$) atau Cu₂O ($2\theta =$

$36,43^\circ$) [18].

Pada difraktogram XRD padatan hasil sintesis dengan penambahan CTAB dan asam asetat dalam sistem reaksi (Gambar. 2) menunjukkan puncak-puncak karakteristik utama padatan HKUST-1. Akan tetapi penambahan CTAB dan asam asetat dalam sistem reaksi dapat menurunkan kristalinitas dari padatan HKUST-1 yang diperoleh.

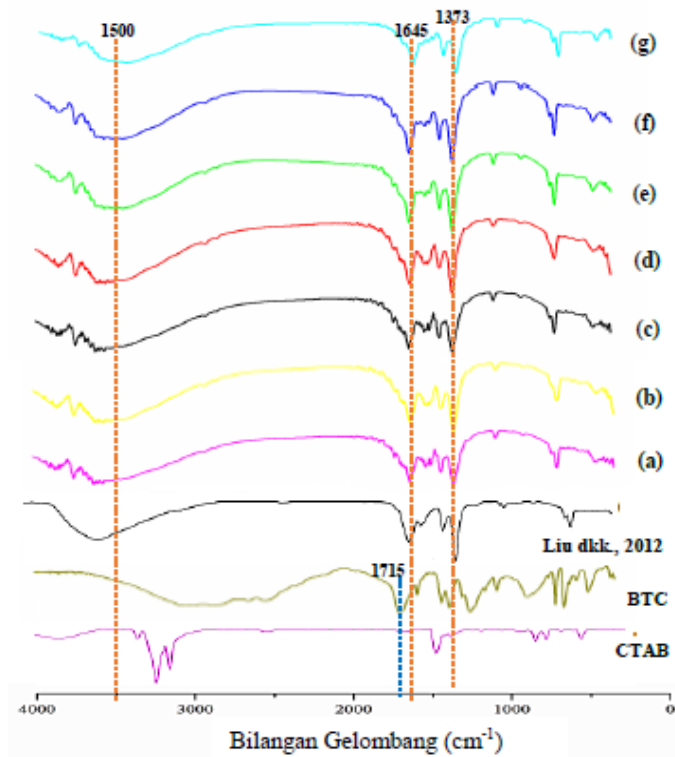


Gambar 2 Difraktogram padatan hasil sintesis dengan penambahan CTAB dan asam asetat

B.2 Hasil Analisis FTIR

Hasil Analisis FTIR menunjukkan bahwa spektra padatan hasil sintesis muncul dengan bilangan gelombang yang sama dengan HKUST-1 yang disintesis pada umumnya (informasi pendukung). Spektra padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan pengamatan pada Gambar 3 menunjukkan bahwa spektra HKUST-1 hasil sintesis berada pada puncak serapan di daerah bilangan gelombang yang sama dengan HKUST-1 hasil penelitian sebelumnya [17]. Pada spektra infra merah dari senyawa CTAB terdapat pita serapan lemah pada bilangan gelombang 1468 cm⁻¹ (-CH₂ bending), 1380 cm⁻¹ (CH₃-R) dan pita serapan kuat pada 2922 dan 2850 cm⁻¹ (-CH₂ stretching) yang menunjukkan ikatan pada gugus hidrofobik surfaktan CTAB, serta serapan pada bilangan gelombang 1490 dan 1480 cm⁻¹ yang merupakan pita asimetrik dari CH₃-N⁺ [19], sedangkan pada spektra infra merah dari semua padatan HKUST-1 hasil sintesis tidak menunjukkan adanya pita serapan khas dari senyawa CTAB. Hal ini menunjukkan bahwa surfaktan CTAB tidak terdapat dalam kerangka HKUST-1 dan telah dihilangkan secara sempurna melalui pencucian dengan metanol. Selain itu, pada Gambar 3 terdapat serapan lebar pada bilangan gelombang 2400-3200 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya OH stretching dari gugus karboksilat pada spektra BTC dan mengalami pergeseran menjadi 3300-3500 cm⁻¹ pada spektra (a)-(g) yang menunjukkan adanya gugus OH dari pengaruh H₂O yang masuk kedalam pori HKUST-1 [20].

Hal ini mengindikasikan telah hilangnya gugus -OH asam dari ligan asam 1,3,5-benzotrikarboksilat. H₂O tersebut berasal dari pelarut air yang digunakan untuk menghidrolisis prekursor tembaga nitrat terhidrat dalam proses sintesis. Munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 1715 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C=O *stretching* pada spektra BTC, selanjutnya setelah mengalami kompleksasi dengan ion Cu²⁺ bilangan gelombang tersebut mengalami pergeseran menjadi 1645 cm⁻¹ pada spektra (a)-(g). Hal ini mengindikasikan bahwa ligan H₃BTC telah mengalami deprotonasi oleh pelarut DMF dan etanol dalam proses sintesis. Pita serapan pada bilangan gelombang 1452 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C=C aromatis dari struktur benzena pada ligan organik. Pita serapan pada bilangan gelombang 1373 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-O *stretching* pada gugus asam karboksilat C-OH [21]. Pada daerah *finger print* spektra (a)-(g) terdapat pita serapan pada bilangan gelombang ~700 cm⁻¹, hal ini menunjukkan adanya vibrasi *stretching* Cu-O pada HKUST-1 [11].



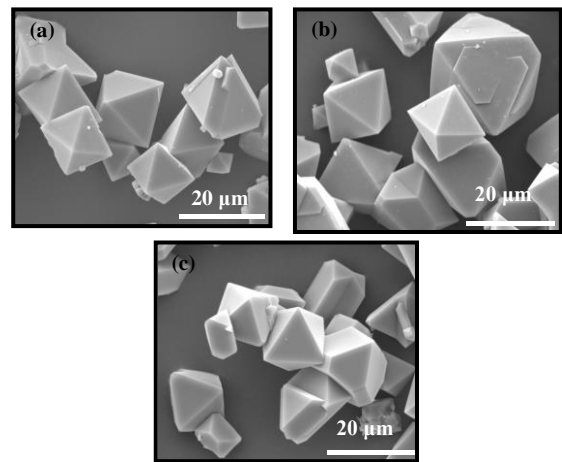
Gambar 3 Spektra FTIR CuBTC(Sx) (a) x=0; (b) x=0,15; (c) x=0,3; (d) x=0,6; CuBTC(S0,3My) (d) y=2; (e) y=4; (f) y= 8, hasil penelitian Liu dkk. [17], BTC dan CTAB

B.3 Hasil Pengamatan SEM dan Analisis EDX

Hasil pengamatan SEM untuk padatan CuBTC(S0) ditunjukkan pada Gambar 4-a Pada gambar tersebut menunjukkan bahwa padatan HKUST-1 yang diperoleh tanpa penambahan zat aditif memiliki susunan kristal yang tidak teratur dan berbentuk oktahedral. Padatan hasil sintesis dengan penambahan CTAB ditunjukkan pada Gambar 4-b dan 4-c. Berdasarkan gambar tersebut menunjukkan bahwa kristal yang

dihasilkan berbentuk oktahedral, akan tetapi pada sampel CuBTC(S0,6) banyak ditemukan kristal berbentuk oktahedral tidak sempurna dan tidak beraturan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan CTAB secara berlebih dalam sistem reaksi dapat menstimulasi susunan kristal menjadi lebih tidak teratur.

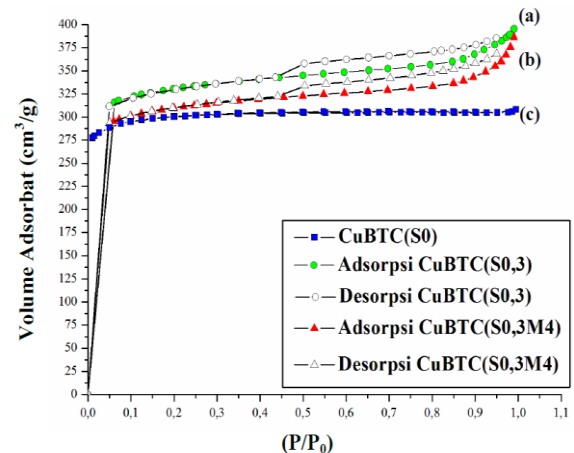
Pengaruh penambahan CTAB dan asam asetat dalam sistem reaksi menyebabkan susunan kristal menjadi tidak beraturan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4-d dan 4-e. Padatan CuBTC(S0,3M4) dan CuBTC(S0,3M4) membentuk gerombolan kristal seperti oktahedral, namun tidak sempurna. Pada pengamatan SEM padatan CuBTC(S0,3M8) banyak ditemui kristal-kristal besar tidak beraturan. Hal ini disebabkan penambahan asam asetat yang berlebih dalam sistem reaksi menyebabkan suasana sistem sangat asam dan menyebabkan rusaknya struktur kristal [22].



Gambar 4 Hasil Pengamatan SEM padatan (a) CuBTC(S0), (b) CuBTC(S0,3), (c) CuBTC(S0,3M4)

B.4 Hasil karakterisasi adsorpsi isoterm nitrogen

Kurva isotermal padatan CuBTC(S0), CuBTC(S0,3), dan CuBTC(S0,3M4) tertera pada Gambar 5



Gambar 5. Kurva isoterma padatan CuBTC(S0) (a); Padatan CuBTC(S0,3) dan CuBTC(S0,3M4) (b)

Berdasarkan klasifikasi IUPAC, tipe kurva isotermal untuk padatan CuBTC(S0) menunjukkan tipe I yang

menunjukkan terjadinya fisorpsi gas pada material mikropori dan kurva isothermal untuk padatan CuBTC(S0,3) dan CuBTC(S0,3M4) (Gambar 6-b) menunjukkan intermediet antara tipe I dan tipe IV yang merupakan material mikropori dan mesopori.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Sintesis HKUST-1 dengan dan tanpa penambahan surfaktan CTAB dan modulator asam asetat telah dilakukan. Berdasarkan data yang diperoleh dari hasil karakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi isoterm nitrogen (N₂) dapat disimpulkan bahwa padatan HKUST-1 hasil sintesis terbentuk dengan nilai derajat kristalinitas yang relatif tinggi. Derajat kristalinitas tertinggi dimiliki oleh padatan CuBTC(S0,3). Padatan HKUST-1 hasil sintesis yang diperoleh memiliki morfologi berbentuk oktahedral sempurna dan tidak sempurna. Kerusakan pada morfologi kristal terjadi ketika dilakukan penambahan asam asetat berlebih yaitu pada padatan CuBTC(S0,3M8). Selain itu, penambahan CTAB dalam sistem reaksi menginisiasi pembentukan MOF HKUST-1 mesopori.

Dalam penelitian ini belum dilakukan pengaruh penambahan surfaktan dan variasi modulator, sehingga diperlukan adanya penelitian lebih lanjut dengan perlakuan sintesis yang sama namun dengan surfaktan dan modulator yang bervariasi untuk mempelajari morfologi kristal HKUST-1 serta meningkatkan stabilitas termal.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kuppler, R., Timmons, D., Fang, Q.-R., Li, J.-R., Makal, T., Young, M., et al. (2009). "Potential Applications of Metal-Organic Frameworks". *Coordination Chemistry*, **253**, 3042-3066.
- [2] Pan, Y., Heryadi, D., Zhou, F., Zhao, L., Lestari, G., Su, H., et al. (2011). "Tuning the Crystal Morphology and Size of Zeolitic Imidazolate Framework-8 in Aqueous Solution by Surfactants". *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 6937-6940.
- [3] Wang, F., Guo, H., Chai, Y., Li, Y., & Liu, C. (2013). "The Controlled Regulation of Morphology and Size of HKUST-1 by "Coordination Modulation Method". *Microporous and Mesoporous Materials*, **173**, 181-188.
- [4] Cao, Shuai; Gody, Guillaume; Zhao, Wei; Perrier, Sebastien; Peng, Xiaoyu; Ducati, Caterina; Zhao, Dongyuan; Cheetham, Anthony K.; (2013). "Hierarchical Bicontinuous Porosity in Metal-Organic Frameworks Templated from Functional Block Co-oligomer Micelles". *Chemical Science*, **4**, 3573-3577.
- [5] Lin, K.-S., Adhikari, A., Ku, C.-N., Chiang, C.-L., & Kuo, H. (2012). "Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal Organic Frameworks for Hydrogen Storage". *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 13865-13871.
- [6] Alaerts, L., Seguin, E., Poelman, H., T-S., F., Jacobs, P., & De Vos, D. (2006). "Probing the Lewis Acidity and Catalytic of the Metal-Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate)". *Chemistry a European Journal*, **12**, 7353-7363.
- [7] Seo, Y.-K., Hundal, G., Jang, I., Hwang, Y., Jun, C.-H., & Chang, J.-S. (2009). "Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic-Organic Materials Including Porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate Mixture". *Microporous and Mesoporous Materials*, **119**, 331-337.
- [8] Feldblyum, J., Liu, M., Gidley, D., & Matzger, a. (2011). "Reconciling the Discrepancies between Crystallographic Porosity and Guest Acces As Exemplified by Zn-HKUST-1". *Journal of the american chemical society*, **133**, 18257-18263.
- [9] Li-yan, N., Rui-nian, H., Gui-ling, N., & Xiao-xia, O. (2012). "Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature." *Chem. Res. Chinese University*, **28**, 555-558.
- [10] Chui, S., Lo, S., Charmant, J., Orpen, A., & Williams, I. (1999). "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n". *Science*, **283**, 1148-1150.
- [11] Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F., & Gumma, S. (2009). "Comparison of Adsorption Isotherms on Cu-BTC Metal Organic Frameworks Synthesized from Different Routes". *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**, 406-413.
- [12] Israr, F., Kim, D., Kim, Y., Oh, S., Choon Ng, K., & Chun, W. (2015). "Synthesis of Porous Cu-BTC with Ultrasonic Treatment: Effects of Ultrasonic Power and Solvent Condition". Jeju, Korea: Department of Nuclear and Energy Engineering. Jeju National University.
- [13] Bradshaw, D., El-Hankari, S., & L-Spanolo, L. (2014). "Supramolecular Templating of Hierarchically Porous Metal-Organic Frameworks". *Chemistry Society Review*, **43**, 5431-5443.
- [14] Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J., & Beck, J. (1992). "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism". *Nature*, **359**, 710-712.
- [15] Kumar, R., Kumar, S., & Kulandainathan, M. (2013). "Efficient Electrosynthesis of Highly Active Cu₃(BTC)₂-MOF and its Catalytic Application to Chemical Reduction". *Microporous and Mesoporous Materials*, **168**, 47-64.
- [16] Zacher, D., Baunemann, A., Hermes, S., & Fischer, R. (2007). "Deposition of Microcrystalline [Cu₃(btc)₂] and [Zn₂(bdc)₂(dabco)] at Alumina and Silica Surfaces Modified with Patterned Self Assembled Organic Monolayers: Evidence of Surface Selective and Oriented Growth". *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 2785-2792.
- [17] Liu, Q., Jin, L.-N., & Sun, W.-Y. (2012). "Facile Fabrication and Adsorption Property of a Nano/Microporous Coordination Polymer with Controllable Size and Morphology". *Chemistry Communication*, **48**, 8814-8816.
- [18] Hartmann, M., Kunz, S., Himsel, D., & Tangermann, O. (2008). "Adsorptive Separation of Isobutene on Cu₃(BTC)₂". *Langmuir*, **24**, 8634-8642.
- [19] Li, H. (2004). "IR Studies of the Interaction of Surfactants and Polyelectrolytes Adsorbed on TiO₂ Particles. China: DigitalCommons@UMaine.
- [20] Cavka, J., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. (2008). "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic framework with Exceptional Stability". *Journal of the American Chemical Society*, **42**, 13850-13851.
- [21] Wang, F., Guo, H., Chai, Y., Li, Y., & Liu, C. (2013). "The Controlled Regulation of Morphology and Size of HKUST-1 by "Coordination Modulation Method". *Microporous and Mesoporous Materials*, **173**, 181-188.
- [22] Umemura, A., Diring, S., Furukawa, S., Uehara, H., Tsuruoka, T., & Kitagawa, S. (2011). "Morphology Design of Porous Coordination polymer Crystal by Coordination Modulation". *Journal of the American Society*, **133**, 15506-15513.
- [23] Li-yan, N., Rui-nian, H., Gui-ling, N., & Xiao-xia, O. (2012). "Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature." *Chem. Res. Chinese University*, **28**, 555-558.