

Sintesis UiO-66 Pada Pendukung Silika Mesopori

Arfyanti Fajrin dan Ratna Ediati

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh

Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

Email:ratna.ediati@gmail.com

Abstrak— Zirkonium-benzendikarboksilat (Zr-BDC) atau UiO-66, telah disintesis dengan metode solvotermal menggunakan reaktan $ZrCl_4$ dan asam 1,4-benzendikarboksilat dengan pelarut DMF pada suhu $120^\circ C$ selama 24 jam. Selain itu UiO-66 juga disintesis dengan pendukung silika mesopori (UiO-66/MCM-41) menggunakan metode yang sama dengan variasi massa silika mesopori 50, 100, dan 200 mg. Padatan yang diperoleh dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Semua material yang telah disintesis memiliki puncak difraktogram pada sudut $2\theta = 7,4^\circ$ dan $8,5^\circ$ dengan intensitas dan pelebaran yang berbeda dengan intensitas UiO-66. Material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 memiliki morfologi yang hampir sama, yaitu bulatan kecil-kecil yang bergerombol. Semua material menunjukkan kestabilan termal antara $455-513^\circ C$ dengan luas permukaan spesifik UiO-66 ($497\text{ m}^2/\text{g}$) lebih rendah dibanding UiO-66/MCM-41(50) ($614\text{ m}^2/\text{g}$) dan UiO-66/MCM-41(200) $548\text{ m}^2/\text{g}$.

Kata Kunci— Silika mesopori; Zr-BDC; UiO-66/MCM-41; Solvotermal

I. PENDAHULUAN

Metal Organic Frameworks (MOF) merupakan golongan baru dari material berpori yang tersusun atas ion logam atau kluster logam dengan ligan organik sebagai penghubungnya. MOF memiliki luas permukaan yang tinggi sekitar $800-1100\text{ m}^2/\text{g}$ [1], densitas kecil, dan struktur kristalin, sehingga MOF banyak diaplikasikan sebagai material penyimpanan gas [2][3], katalis heterogen [4], dan luminesensi [5]. Selain itu, MOF juga memiliki kelemahan yaitu stabilitas termal yang rendah. Oleh karena itu, Cavka telah menemukan zirkonium-MOF yang memiliki stabilitas termal yang tinggi sekitar $540^\circ C$ [6]. Salah satu jenis Zr-MOF yang digunakan adalah Zr-BDC atau UiO-66 (*University of Oslo-66*) yang disintesis dengan metode solvotermal pada suhu $120^\circ C$ selama 24 jam [7] dengan prekursor $ZrCl_4$ sebagai logam, asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) sebagai ligan organik dan N,N-dimetilformaldehid (DMF) sebagai pelarut [8].

Selain itu, ukuran pori pada MOF dapat memberikan masalah pada proses difusi larutan [9]. Oleh karena itu, perlu penambahan senyawa lain dengan ukuran pori yang lebih besar daripada MOF yang digunakan. Beberapa penelitian terbaru, telah melakukan sintesis MOF pada beberapa substrat berpori seperti polyHIPE, keramik foam, material makropori, alumina,

dan silika mesopori [10]. Diantara material-material tersebut, silika mesopori (MCM-41, MCM-48, SBA-15) sering digunakan sebagai pendukung untuk mengurangi masalah difusi yang terjadi [9]. Hal tersebut karena silika mesopori memiliki luas permukaan yang tinggi ($> 700\text{ m}^2/\text{g}$), volume pori yang besar (mencapai 70%) dan stabilitas termal yang tinggi [11]. Oleh karena itu, dalam percobaan ini akan dilakukan sintesis dan analisis struktur UiO-66 atau Zr-BDC yang ditambahkan dengan MCM-41 sebagai pendukung. Material yang disintesis dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD), Fourier Transform spektrofotometer inframerah (FTIR), analisis mikroskop-Energi dispersif x-ray scanning electron (SEM-EDX), dan analisis termogravimetri (TGA).

II. METODOLOGI PERCOBAAN

3.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam percobaan ini yaitu, Zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$, Sigma-Aldrich 99,0%), N,N'-dimetilformida (DMF, Merck 99,8%), Asam 1,4-benzendikarboksilat (BDC, Sigma-Aldrich 99,0%), Kloroform ($CHCl_3$ Merck 99,9%), Silika mesopori (MCM-41).

3.2 Metode

Sintesis UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 disintesis dengan menggunakan metode solvotermal. Rasio logam:ligan yang digunakan adalah 1:1 dengan penambahan MCM-41 yang divariasi seperti pada Tabel 1.

Tabel 1
Komposisi perbandingan prekursor pada material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41

| Sampel | MCM-41 (g) | $ZrCl_4$ (g) | H_2BDC (g) | DMF (mL) |
|--------------------|------------|--------------|--------------|----------|
| UiO-66 | - | 0,2490 | 0,3490 | 30 |
| UiO-66/MCM-41(50) | 0,05 | 0,2490 | 0,3490 | 30 |
| UiO-66/MCM-41(100) | 0,1 | 0,2490 | 0,3490 | 30 |
| UiO-66/MCM-41(200) | 0,2 | 0,2490 | 0,3490 | 30 |

Pada Tabel 1 menunjukkan bahwa sintesis UiO-66 disintesis dengan mereaksikan 0,349 g $ZrCl_4$ dan 0,249 g BDC dalam pelarut DMF sebanyak 30 mL dengan pengadukan 30 menit untuk UiO-66 [12] dan 2 jam untuk UiO-66/MCM-41 [9]. Kemudian hasil pengadukan dipanaskan dalam oven suhu $120^\circ C$ selama 24 jam dalam "Duran" yang tertutup rapat. Hasil pemanasan didiamkan dalam suhu ruang selama 24 jam. Produk padatan yang dihasilkan berwarna putih didekantasi dan dicuci dengan 30 mL DMF selama 24 jam. Selanjutnya padatan dicuci dengan menggunakan kloroform pada suhu kamar selama 24 jam dan dilakukan hingga dua kali. Sampel akhirnya dikeringkan dalam oven pada suhu $90^\circ C$ selama 2 jam.

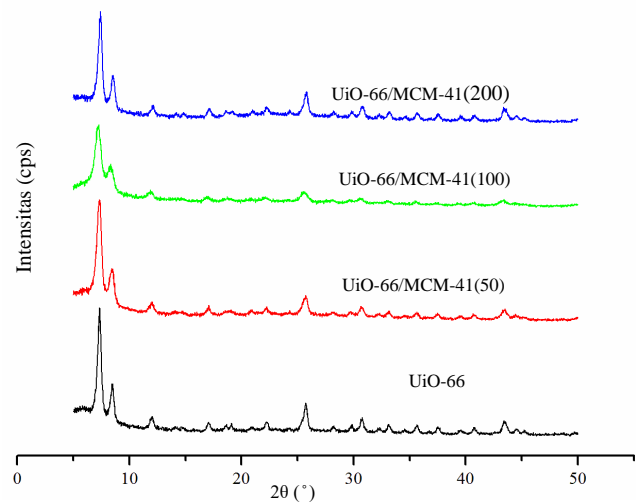
3.3 Karakterisasi

Kristal UiO-66 dapat ditentukan dengan difraksi sinar-x (XRD) dengan $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) radiasi, 40 kV dengan tegangan dipercepat, dan arus 40 mA. Sudut 2θ diukur dari $5-50^\circ$. Stabilitas ikatan dalam logam dan organik ligan diperiksa oleh Fourier Transform spektrofotometer inframerah (FTIR). Spektra FTIR dipindai dari 400 sampai 4000 cm^{-1} dengan kenaikan sebesar 4 cm^{-1} resolusi dengan metode dilemahkan Total reflektansi (ATR). Analisis termogravimetri (TGA) digunakan untuk mengetahui stabilitas termal bahan yang dipanaskan dari suhu $25^\circ C$ sampai $1000^\circ C$ dengan kenaikan $5^\circ C / \text{menit}$ di bawah laju alir nitrogen ($10\text{ mL} / \text{menit}$). Analisis x-ray scanning elektron mikroskop-Energi dispersif (SEM-EDX) digunakan untuk menentukan dan menangkap morfologi dari UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 serta untuk mengetahui unsur apa saja yang terkandung dalam material dan analisis menggunakan *Surface Area Analyzer* untuk mengetahui luas permukaan dan ukuran pori material dengan suhu digesting $150^\circ C$.

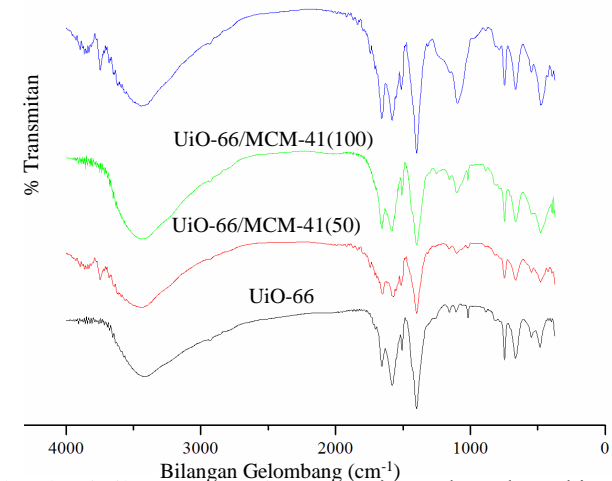
I. HASIL DAN PEMBAHASAN

UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 telah disintesis dengan metode solvothermal. Rasio logam:ligan yang digunakan adalah 1:1 dengan penambahan MCM-41. Pada penelitian ini diharapkan material UiO-66 dapat tumbuh diatas permukaan dari silika mesopori [9]. Pengaruh penambahan kobalt akan ditentukan oleh XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, dan adsorpsi isotherm.

Hasil XRD dari UiO-66 dan UiO-66 yang ditambah MCM-41 ditunjukkan seperti pada (Gambar 1).



Gambar 1 Intensitas pola difraksi sinar-X puncak difraktogram UiO-66 dan UiO-66/MCM-41. Semua padatan hasil sintesis menunjukkan puncak UiO-66/MCM-41(200)



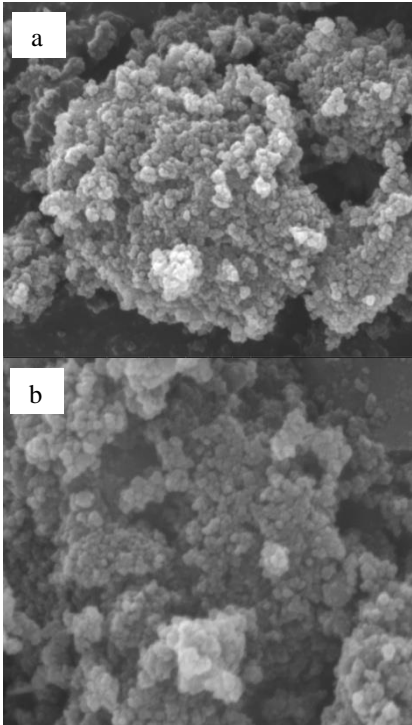
karakteristik yang hampir sama yaitu pada sudut sekitar $2\theta = 7,4; 8,5; \text{ dan } 25,7^\circ$. Akan tetapi apabila dilihat secara teliti ada sedikit pergeseran puncak difraktogram untuk masing-masing sampel. Material UiO-66 memiliki persen kristalinitas paling tinggi dibandingkan dengan material UiO-66/MCM-41. Hal tersebut dikarenakan material MCM-41 yang ditambahkan memiliki sifat amorf [8], sehingga membuat kristalinitas UiO-66/MCM-41 menurun.

Karakterisasi dengan spektrofotometer FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang ada pada suatu senyawa. Hasil karakterisasi dengan FTIR ditunjukkan seperti (Gambar 2)

Gambar 2 Spektra FTIR dari padatan hasil sintesis

Pada (Gambar 2) dapat dilihat bahwa masing-masing material memberikan puncak serapan di sekitar bilangan gelombang 1400 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C-O stretching dari gugus karboksilat (C-OOH). Sedangkan puncak yang muncul pada bilangan gelombang $1649-1656\text{ cm}^{-1}$ merupakan bilangan gelombang dari gugus karboksilat C=O.

Akan tetapi puncak dari C=O telah mengalami pergeseran dari puncak standarnya yaitu 1700 cm^{-1} . Hal tersebut dikarenakan

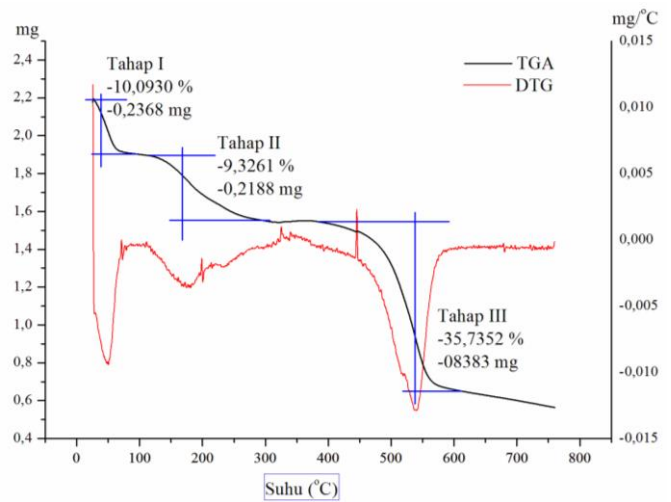


pada proses deprotonasi, ikatan C=O membentuk ikatan koordinasi dengan logam pusat pada O^- [13]. Puncak lain yang muncul adalah pada bilangan gelombang $1506,46-1581,68\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan gugus fungsi dari ikatan C=C aromatik. Pada bilangan gelombang $3443-3410\text{ cm}^{-1}$ terdapat puncak serapan, dimana itu menunjukkan adanya ikatan -OH dari H_2O . Selain itu muncul puncak serapan di bilangan gelombang $665-663\text{ cm}^{-1}$, dimana merupakan bilangan gelombang dari Zr-O yang dipengaruhi oleh ikatan C-H dan O-H [6].

Analisa SEM-EDX menunjukkan morfologi kristal dari material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 seperti pada (Gambar 3). Kristal yang terbentuk pada material UiO-66 (Gambar 3a) hasil sintesis pada penelitian ini memiliki morfologi berbentuk kotak yang saling bergerombol, sehingga bentuknya terlihat seperti bola-bola kecil. Bentuk morfologi ini sama dengan yang ditunjukkan pada penelitian Abid dkk. [13] dan Cavka dkk. [6]. Jika dibandingkan dengan morfologi UiO-66, material UiO-66/MCM-41 memiliki morfologi hampir sama seperti yang dapat dilihat pada (Gambar 3b).

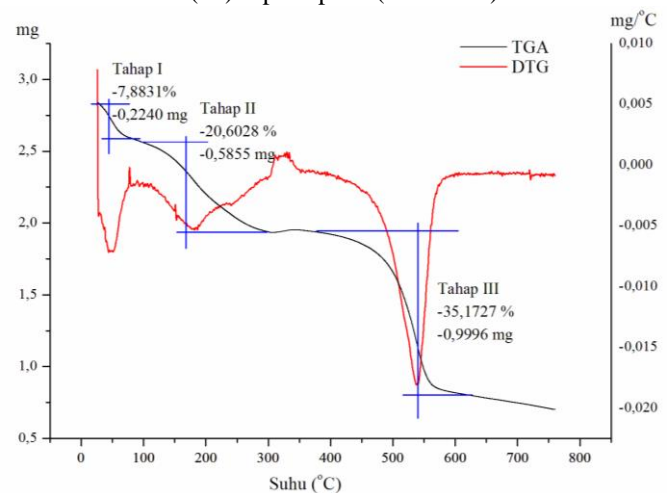
Gambar 3 Foto SEM (a) UIO-66 dan (b) UiO-66/MCM-41(200)

Kurva TGA dari material UiO-66, UiO-66/MCM-41(50), dan UiO-66/MCM-41(200) secara berturut-turut ditunjukkan seperti Gambar 4,5, dan 6.



Gambar 4 TGA dan DTG material UiO-66

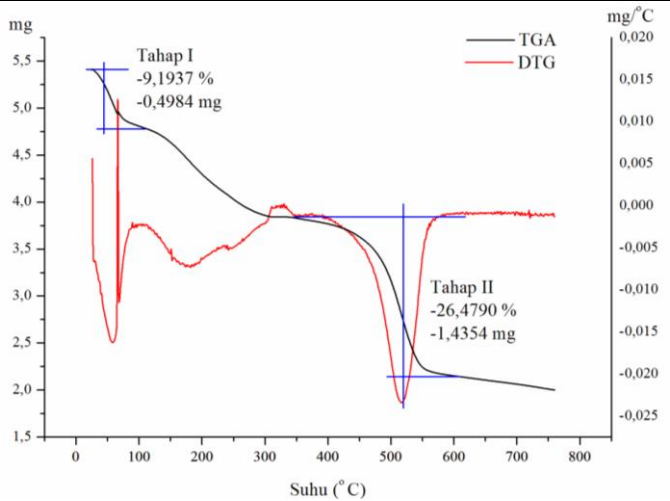
Pada (Gambar 4) diketahui material UiO-66 mengalami tiga tahap dekomposisi seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Abid dkk [13]. Pertama pada suhu $26-100^\circ\text{C}$ yang menunjukkan evaporasi air dan kloroform yang teradsorb pada permukaan material. Air memiliki titik didih 100°C dan kloroform memiliki titik didih 61°C [14]. Tahap II pada suhu sekitar $135-300^\circ\text{C}$ yang merupakan dekomposisi DMF dikarenakan pada saat pencucian menggunakan kloroform tidak semua ion DMF tertukar dengan kloroform [7]. Tahap III terjadi pada suhu $455-620^\circ\text{C}$, yang merupakan dekomposisi dari Zr-BDC menjadi ZrO_2 . Setelah penurunan suhu pada suhu $455-620^\circ\text{C}$ sudah tidak terjadi lagi dekomposisi lagi, hal tersebut menunjukkan bahwa pada suhu lebih dari 620°C ZrO_2 telah stabil hingga suhu 750°C . Hal tersebut juga terjadi pada UiO-66/MCM-41(50) seperti pada (Gambar 5).



Gambar 5 TGA dan DTG material UiO-66/MCM-41(50)

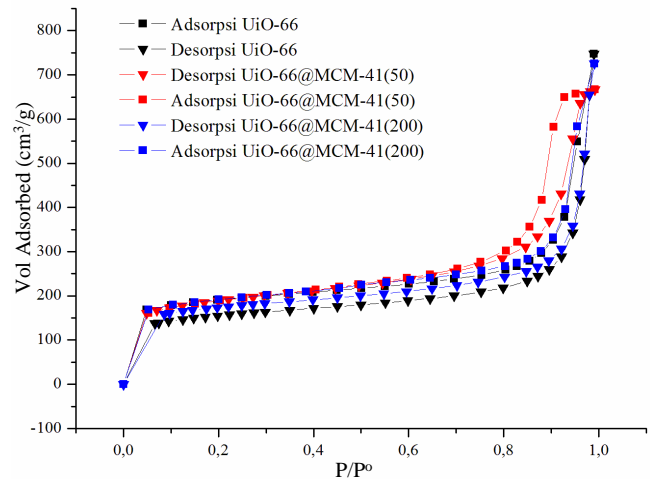
Sedangkan untuk UiO-66/MCM-41(200) (Gambar 6) tidak terjadi dekomposisi pada suhu $135-300^\circ\text{C}$. Hal tersebut menunjukkan bahwa tidak terjadi dekomposisi dari DMF, dikarenakan pertukaran ion antara DMF dan kloroform terjadi pada saat proses pencucian material menggunakan kloroform terjadi secara sempurna. Kurva DTG hanya digunakan untuk mengonfirmasi bahwa pada tahap tersebut terjadi dekomposisi.

| Sampel | S _{BET} (m ² /g) | S _{mikropori} (m ² /g) | S _{mesopori} (m ² /g) |
|--------------------|---|---|--|
| UiO-66 | 496,661 | 359,315 | 137,346 |
| UiO-66/MCM-41(50) | 613,920 | 427,434 | 186,486 |
| UiO-66/MCM-41(200) | 547,852 | 387,378 | 160,474 |



Gambar 6 TGA dan DTG material UiO-66/MCM-41 (200)

Untuk mengetahui luas permukaan dan volume pori dari suatu material dilakukan karakterisasi *Surface Area Analyzed* dengan metode BET (*Brunauer, Emmet, and Teller*). Hasilnya adalah seperti pada Gambar 7



Gambar 7 Kurva isotermal adsorpsi-desorpsi nitrogen

Berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Abid dkk. (2012) klasifikasi material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(200) pada (Gambar 7) termasuk dalam tipe I, sedangkan untuk material UiO-66/MCM-41(50) termasuk dalam tipe IV. Tipe I merupakan klasifikasi untuk padatan mikropori dan tipe IV adalah klasifikasi untuk padatan mesopori. Adsorpsi gas nitrogen terjadi secara fisisorpsi, yaitu peristiwa adsorpsi fisis yang digunakan pada karakterisasi material berpori (Prasetyoko dkk., 2014). Peristiwa fisisorpsi bergantung pada luas permukaan materi yang diukur.

(Gambar 7) menunjukkan adanya *loop* histeris pada semua material. Hal tersebut mengindikasikan bahwa material memiliki pori dengan ukuran mikro dan meso. *Loop* histeris untuk material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(200) lebih kecil dibandingkan material UiO-66/MCM-41(50). Pada tekanan relatif (P/P^0) 0,4-0,99 terdapat *loop* histeris pada material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(200), sedangkan *loop* histeris material UiO-66/MCM-41(50) terdapat pada tekanan 0,6-0,99. Luas permukaan dari masing-masing material dapat dilihat seperti pada Tabel 2.

Tabel 2 menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan MCM-41 dapat meningkatkan luas permukaan UiO-66. Selain itu material UiO-66/MCM-41 juga membentuk tipe pori mikropori dan mesopori. Luas permukaan mesopori tertinggi adalah pada material UiO-66/MCM-41(50). Hal tersebut mengindikasikan bahwa penambahan MCM-41 sebanyak 50 mg adalah yang paling optimal pada penelitian ini

Tabel 2

Luas permukaan padatan UiO-66 dan UiO-66/MCM-41

IV. KESIMPULAN

Material UiO-66 dan material UiO-66/MCM-41 telah berhasil disintesis melalui metode solvotermal dengan pemanasan dalam oven suhu 120°C selama 24 jam. Penambahan silika mesopori (MCM-41) pada sintesis UiO-66 tidak berpengaruh terhadap struktur dan morfologi dari material UiO-66/MCM-41, hanya menyebabkan pergeseran puncak pada sudut $2\theta = 7,3; 8,4; \text{ dan } 25,5^\circ$ serta perbedaan

intensitas pada hasil XRD. Akan tetapi dengan penambahan material MCM-41 dapat mengubah kestabilan termal dan luas permukaan sampel. Sampel yang telah ditambah dengan MCM-41 memiliki kestabilan termal lebih tinggi dibandingkan dengan sampel UiO-66 murni, yaitu 513,63 °C dan 486,44 °C, sedangkan untuk UiO-66 memiliki stabilitas termal 455,82 °C. Penambahan MCM-41 pada UiO-66 menghasilkan luas permukaan yang lebih besar dibanding UiO-66 murni, yaitu 614 m²/g dan 548 m²/g, sedangkan untuk UiO-66 memiliki luas permukaan 497 m²/g.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wißmann, G., Andreas, S., Sebastian, L., Imke, B., Andreas, M., & Peter, B. (2012). Modulated synthesis of Zr-Fumarate MOF. *Microporous and Mesoporous Materials* 152, 64-70.
- [2] Furukawa, H., Miller, M., & Yaghi, O. (2007). Independent Verification of the Saturation Hydrogen Uptake in MOF-177 and Establishment of a Benchmark for Hydrogen Adsorption in Metaleorganic Frameworks. *J Mater Chem* 17, 3197-204.
- [3] Llewellyn, P., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., & Hamon, L. (2008). High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir* 24, 7245-50.
- [4] Maria, N., Valentina, N., Jun, J., Zubair, H., Maria, M., & Jhung, S. (2014). Effects of Linker Substitution on Catalytic Properties of Porouszirconium Terephthalate UiO-66 in Acetalization of Benzaldehyde with Methanol. *Applied Catalysis A: General* 47, 91-97.
- [5] Piscopo, C., Polyzoidis, A., Schwarzer, M., & Loebbecke, S. (2015). Stability of UiO-66 Under Acidic Treatment: Opportunities and Limitations for Post-Synthetic Modifications. *Microporous and Mesoporous Materials* 208, 30-35.
- [6] Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., et al. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*.
- [7] Rahmawati, I., Rosyidah, A., & Ediati, R. (2015). Sintesis Ni-UiO-66 secara Solvothermal. *Jurnal Sains dan Seni ITS Vol. 4, No.1*, 2337-3520.
- [8] Zhao, Q., Yuan, W., Liang, J., & Li, J. (2013). Synthesis and Hydrogen Storage Studies of Metal-Organic Framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 13104-13109.
- [9] Kondo, A., Takanashi, S., & Maeda, K. (2012). New Insight Into Mesoporous Silica for Nano Metal-Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science* 384, 110-115.
- [10] Pinto, M., Dias, S., & and Pires, J. (2013). Composite MOF Foams: The Example of UiO-66/Polyurethane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2360-2363.
- [11] Corma, A. (1997). Preparation and Catalytic Properties of New Mesoporous Materials. *Topics in Catalysis* 4, 249-260.
- [12] Rahmawati, I., Ediati, R., & and Prasetyoko, D. (2014). Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method Solvothermal Method. *IPTEK, Journal of Proceeding Series, Vol. 1*, 2354-6026.
- [13] Abid, H. R., Tian, H., Ang, H., Tade, M. O., Buckley, C., & Wang, S. (2012). Nanosize Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage. *Chemical Engineering Journal* 187, 415-420.
- [14] MSDS. (2013). *Sciencelab*. Dipetik Januari 7, 2015, dari <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927133>