

# Sintesis dan Karakterisasi Ni-ZIF-8

Dedy Yudianto 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**—Sintesis Ni-ZIF-8 dengan persentase doping logam Ni 0-15% terhadap logam Zn telah berhasil dilakukan dengan mereaksikan seng nitrat, nikel klorida dan 2-metilimidazol dalam media DMF (N,N-dimetilformamida) yang dipanaskan pada suhu 120°C selama 24 jam. Difraktogram XRD padatan hasil sintesis menunjukkan puncak-puncak utama pada skitar sudut  $2\theta = 7,3; 10,3; 12,7; 16,4$  dan  $18,0^\circ$ , yang merupakan puncak karakteristik dari padatan Ni-ZIF-8. Spektra FTIR dari Ni-ZIF-8 hasil sintesis memiliki puncak serapan pada bilangan gelombang sekitar  $421\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya ikatan seng dengan nitrogen dalam Ni-ZIF-8 dan sekitar  $1.256\text{ cm}^{-1}$  yang diduga adalah ikatan nikel dengan nitrogen. Dari pengukuran dengan metode adsorpsi  $\text{N}_2$  diperoleh luas permukaan  $1249\text{ m}^2/\text{g}$  (ZIF-8) dan  $1144\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $1074\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $997\text{ m}^2/\text{g}$  (berturut-turut untuk NiZ-5, NiZ-10 dan NiZ-15). Hasil analisis termal dengan TGA menunjukkan bahwa Ni-ZIF-8 hasil sintesis memiliki stabilitas termal pada suhu hingga  $600^\circ\text{C}$ .

**Kata Kunci**—Ni-ZIF-8, solvotermal, DMF, karakterisasi

## I. PENDAHULUAN

SALAH satu material berpori yang saat ini menarik untuk diteliti adalah *MetalOrganic Frameworks* (MOF) karena MOF memiliki beberapa keunggulan dibandingkan bahan anorganik konvensional baik mikropori maupun mesopori serta memiliki banyak potensi aplikasi dalam pemisahan dan penyimpanan gas, pertukaran ion, sensor, katalis, bahan *fluorescent* dan bahan optoelektronik [1,2].

*Metal-Organic Frameworks* (MOF) merupakan polimer koordinasi yang terbentuk dari ikatan koordinasi antara ion logam dengan rantai organik polytopic sehingga memiliki topologi struktural berbeda yang menjadikannya lebih unggul dibandingkan material berpori seperti Zeolit, karbon aktif dan lain-lain [3]. MOF memiliki beberapa subkelas berdasarkan ion logam dan ligan organik penyusun. Salah satu jenis MOF adalah *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF). Seperti namanya, sifat ZIF mirip dengan zeolit aluminosilikat yaitu memiliki porositas permanen, stabilitas termal, hidrotermal dan stabilitas kimia yang baik. Sifat-sifat tersebut menjadikan ZIF lebih baik dibandingkan jenis MOF lain. Namun terdapat perbedaan antara ZIF dengan zeolit. Silikon atau aluminium yang ada pada struktur zeolit digantikan dengan logam transisi seperti Zn(II) atau Co(II) pada ZIF. Selain itu, oksigen yang menjembatani Si dan Al tersebut digantikan dengan imidazole, sehingga ZIF memiliki struktur kerangka hibrida yang lebih fleksibel baik dalam hal modifikasi permukaan maupun modifikasi sifat permukaan [4-6].

Dalam aplikasi MOF sebagai media penyimpan gas para peneliti berupaya meningkatkan kemampuan MOF untuk menyimpan gas pada suhu kamar dengan melakukan berbagai modifikasi. Beberapa macam modifikasi MOF antara lain pembentukan sisi logam tak jenuh, penambahan ion logam asing (doping), penambahan logam nanopartikel ke dalam pori MOF, modifikasi ligan, dan melakukan modifikasi baik pori maupun luas permukaan [7].

Metode penambahan ion logam asing (doping) pada MOF dilakukan dengan mencampurkan larutan yang mengandung ion logam berbeda dengan suatu pelarut seperti penelitian yang telah dilakukan Botas dkk [8]. Pada penelitian itu, MOF-74 ( $\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6)(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ) didoping dengan ion logam Co pada rentang konsentrasi 0-100% terhadap logam Zn, sehingga kemudian dihasilkan material MOF baru dengan rumus umum  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{DHBDC})(\text{DMF})_{0.1}$ . Material berpori ini kemudian diaplikasikan untuk media penyimpan hidrogen. Penambahan ion logam asing pada MOF memberikan sisi logam tak jenuh, memodifikasi medan elektrostatis, mengubah luas permukaan dan mengubah volume pori. Pada penelitian tersebut kapasitas penyimpanan hidrogen pada MOF-74 meningkat hingga 50% walaupun juga menurunkan volume porinya. Hal ini dikarenakan afinitas Co yang terdoping lebih kuat terhadap  $\text{H}_2$  daripada Zn terhadap  $\text{H}_2$  [8].

Modifikasi pada ZIF-8 juga telah banyak dilakukan, seperti penelitian dari Singh dkk [9] dimana ZIF-8 diimpregnasi dengan cara merendamnya dalam larutan bimetal Ni-Pt pada suhu 278 K selama 12 jam. Material yang dihasilkan mampu mengatalisis hidrazin monohidrat menjadi hidrogen lebih baik daripada ZIF-8 yang diimpregnasi dengan logam Ni saja ataupun ion logam Pt saja.

Berdasarkan uraian tersebut, dalam penelitian ini akan disintesis padatan ZIF-8 dan pengaruh penambahan ion logam asing (*direct doping*), dalam hal ini nikel sebagai logam asing tersebut, terhadap karakteristik dari padatan ZIF-8 termodifikasi yang dihasilkan.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Sintesis Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 Doping Nikel (Ni-ZIF-8)

Pada penelitian ini, Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) disintesis melalui metode solvotermal. Dengan waktu sintesis, yaitu 24 jam. Pelarut yang digunakan dalam sintesis Ni-ZIF-8 yaitu N,N'-dimetilformamida (DMF).

Ni-ZIF-8 disintesis dengan melarutkan 1.194 gram  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan logam Ni dengan variasi 0-15% yaitu

berturut-turut 0,0477 gram, 0,0965 gram dan 0,1431 gram. Kemudian ditambahkan 0,7475 gram 2-metilimidazol dalam 15 ml N,N'-dimetilformamida (DMF) dimasukkan ke dalam gelas vial tertutup dan dilakukan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik selama 20 menit hingga larutan homogen. Langkah selanjutnya adalah larutan dioven dengan rentang 5 °C/min mulai 100 tunggu hingga 120 °C sampai 24 jam. Setelah proses pemanasan, dilakukan pendinginan hingga temperatur kamar. Endapan yang terbentuk kemudian didekantasi dan ditambahkan 15 ml metanol (MeOH) dan dibiarkan selama dua hari dengan penggantian tiap harinya. Kemudian dilakukan proses pemanasan dengan oven vacuum pada suhu 70 °C selama 2 jam.

## B. Karakterisasi Ni-ZIF-8

### B.1 Karakterisasi X-ray Diffraction (XRD)

Pertama sampel Ni-ZIF-8 yang akan diamati diambil ±0,5 gram dan ditempatkan pada *sample holder*. Kemudian sampel disinari dengan sumber sinar Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) pada 40 kV dan 30 mA dengan skala 2 $\theta$  sebesar 5-40 ° dan kecepatan scan 0,020 °/detik. Data yang diperoleh berupa harga *d spacing*, 2 $\theta$  dan intensitas puncak difraksi dari sampel. Setelah data hasil karakterisasi didapat, data tersebut dicocokkan dengan referensi.

### B.2 Karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pertama sampel ZIF-8 yang akan diamati ditempatkan dalam holder secara menyebar di atas *copper tape*. Kemudian dilakukan *coating* dengan emas dan diamati morfologinya dengan pemotretan menggunakan SEM.

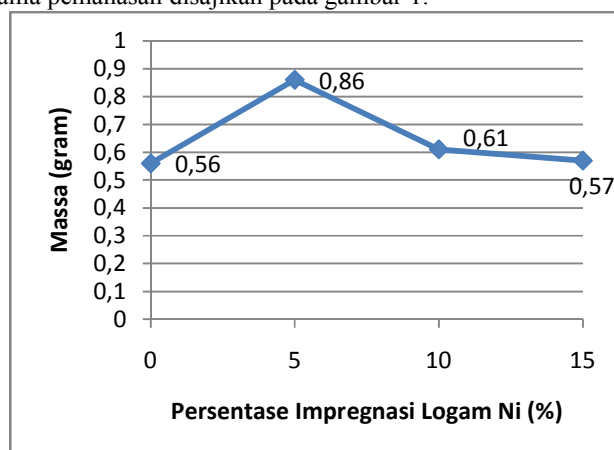
## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

### A. Sintesis Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 Doping Nikel (Ni-ZIF-8)

Penelitian ini diawali dengan sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8). Sintesis dilakukan dengan mencampurkan prekursor Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MeIM dan NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dengan variasi 0-15% dalam pelarut DMF pada suhu pemanasan 120 °C selama 24 jam. Metode tersebut merupakan hasil modifikasi metode sintesis ZIF-8 yang telah dilakukan oleh Sulistiyo [10]. Adapun modifikasi yang dilakukan adalah pendopingan penggunaan logam nikel. Media DMF dipilih karena dapat menghasilkan kestabilan termal lebih baik daripada media lainnya, seperti metanol dan air. Seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Sulistiyo [10], penggunaan suhu sintesis pada 120 °C karena pada suhu tersebut dapat dihasilkan ZIF-8 dengan berat dan kristalinitas optimum. Sedangkan lama pemanasan selama 24 jam dipilih karena pada waktu inilah terjadi pertumbuhan optimum kristal ZIF-8.

Langkah awal dalam sintesis ZIF-8 adalah pencampuran padatan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MeIM dan NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dengan variasi 0-15% dalam media DMF. Larutan yang dihasilkan berwarna putih keruh hingga hijau seperti yang disajikan pada . Campuran tersebut diaduk dengan pengaduk magnetik selama 20 menit pada suhu kamar agar campuran merata menghasilkan campuran yang tampak putih keruh hingga hijau

keruh. Selanjutnya, campuran-campuran tersebut dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C dengan lama pemanasan 24 jam. Setelah pemanasan, campuran didinginkan hingga mencapai suhu kamar. Kemudian dihasilkan 2 lapisan dimana bagian bawah terdapat padatan dengan warna berlainan pada setiap botol, dari kuning pucat, putih pucat hingga abu-abu. Selain itu juga terdapat lapisan atas kuning keruh hingga hijau keruh. Padatan kuning pucat kemungkinan adalah hasil reaksi dari logam Zn<sup>2+</sup> dan ligan MeIM seperti yang telah dilaporkan oleh Park dkk [11] yang ditampilkan pada . Sedangkan penambahan logam Ni<sup>2+</sup> mengakibatkan warna padatan menjadi lebih abu-abu. Setelah dilakukan proses dekantasi, padatan dicuci dengan metanol dan dibiarkan selama 2 x 24 jam dengan penggantian methanol setiap hari nya. Pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan sisa pelarut DMF yang terjebak dalam kerangka ZIF-8 maupun ZIF-8 yang didoping Ni. Tahapan selanjutnya adalah pengeringan untuk menghilangkan metanol didalam kristal sehingga diperoleh ZIF-8 yang lebih murni. Setelah pengeringan terjadi perubahan warna dari kuning pucat menjadi lebih putih hingga abu-abu. Selanjutnya kristal hasil sintesis dengan variasi doping logam nikel 0-15% tersebut berturut-turut dinotasikan sebagai ZIF-8, NiZ-5, NiZ-10, NiZ-15. Kemudian, padatan yang dihasilkan ditimbang. Grafik massa sampel terhadap lama pemanasan disajikan pada gambar 1.



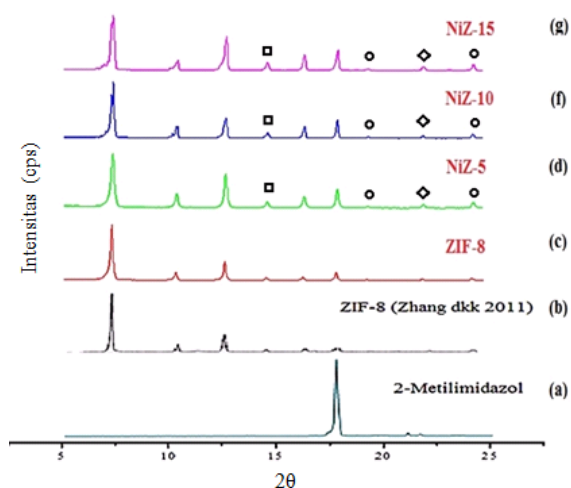
Gambar 1 Grafik massa terhadap persentase Ni

Berdasarkan Gambar 1 pada ZIF-8 yang didoping logam Ni mengalami kenaikan massa pada persentase doping 5%. Ini diduga dikarenakan adanya senyawa Ni-imidazol yang tidak membentuk framework, dalam pembahasan selanjutnya akan diperjelas pada hasil analisa TGA. Kemudian terjadi penurunan massa pada persentase 10% dan 15%. Penurunan massa ini dikarenakan meningkatnya kandungan logam Ni yang bereaksi membentuk framework dengan ligan 2-metilimidazol sehingga mengurangi jumlah senyawa yang diduga adalah Ni-imidazol yang terjebak dalam pori ZIF-8.

## B. Karakterisasi Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 Doping Nickel (Ni-ZIF-8)

### B.1 Hasil Karakterisasi dengan X-ray Diffraction (XRD)

Dari hasil karakterisasi XRD dapat diketahui bahwa intensitas puncak pada  $2\theta$  di kisaran  $7^\circ$  pada NiZ-5, NiZ-10 dan NiZ-15 lebih kecil dibandingkan ZIF-8 dengan 0% kandungan logam Ni. Penurunan tersebut menunjukkan ketiga kristal pada material Ni-ZIF-8 terbentuk lebih tidak teratur akibat doping logam Ni. Sehingga dapat disimpulkan bahwa doping logam Ni dapat menurunkan kristalinitas ZIF-8. Selain itu, seperti yang telah dilaporkan Kida dkk [12], pada pola difraksi sinar-X dari masing-masing sampel.



Gambar 2 Pola difraksi sinar- X sampel ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 hasil sintesis, penelitian Zhang dkk.(2011) dan 2-metilimidazol ; simbol

- =  $\text{Zn(OH)}_2$
- =  $\text{Zn(OH)(NO}_3\text{)(H}_2\text{O)}$
- ◇ =  $(\text{Zn}_5\text{(OH)}_8\text{(NO}_3\text{)}_2\text{(H}_2\text{O)}_2)$ .

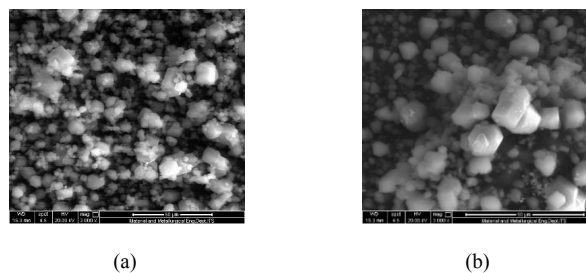
Tampak juga terbentuknya senyawa lain dengan adanya puncak pada sudut  $2\theta$  sekitar  $21^\circ, 25^\circ$  yang merupakan senyawa  $\text{Zn(OH)}_2$ . Lalu terdapat puncak-puncak pada  $2\theta$  sekitar  $14^\circ$  menunjukkan senyawa  $\text{Zn(OH)(NO}_3\text{)(H}_2\text{O)}$  dan di sekitar  $24^\circ$  yang merupakan puncak dari senyawa  $\text{Zn}_5\text{(OH)}_8\text{(NO}_3\text{)}_2\text{(H}_2\text{O)}_2$ . Berdasarkan data yang disajikan juga diketahui bahwa intensitas senyawa sampingan pada ketiga senyawa Ni-ZIF-8 meningkat. Sehingga dapat disimpulkan penambahan logam Ni meningkatkan pembentukan senyawa-senyawa sampingan. Pada Gambar 2, pola difraksi keempat sampel juga dibandingkan dengan puncak dari 2-metilimidazol (MeIm) yaitu senyawa prekursor. Pola difraksi sinar-X pada MeIm menunjukkan puncak dengan intensitas pada  $2\theta = 17,85^\circ, 21,1^\circ$  dan  $21,6^\circ$ . Puncak-puncak tertinggi yaitu pada  $2\theta = 17,85^\circ$ , tidak ditemukan baik pada hasil XRD keempat sampel pada penelitian ini maupun hasil XRD dari ZIF-8 milik Zhang dkk [1]. Hal ini mengindikasikan bahwa prekursor tersebut telah habis bereaksi dan menghasilkan senyawa ZIF-8 dan Ni-ZIF-8.

### B.2 Hasil Karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM)

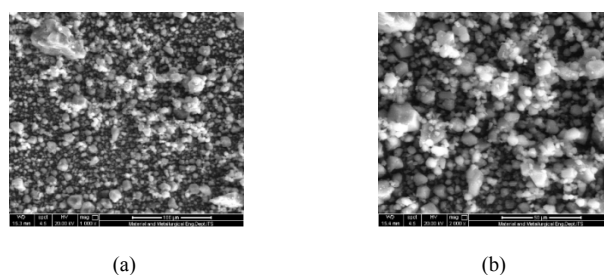
Analisis menggunakan SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray) dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan kristal ZIF-8 dan

memastikan bahwa senyawa hasil sintesis adalah ZIF-8 yang didoping dengan logam Ni berdasarkan kandungan Zn, C, N dan Ni yang merupakan unsur penyusun ZIF-8 dan Ni sebagai logam doping. Morfologi permukaan dari sampel Ni-ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi doping logam Ni masing-masing ditunjukkan pada Gambar 3-6 dengan perbesaran 250, 750, 1.000, 2.000 dan 3000x.

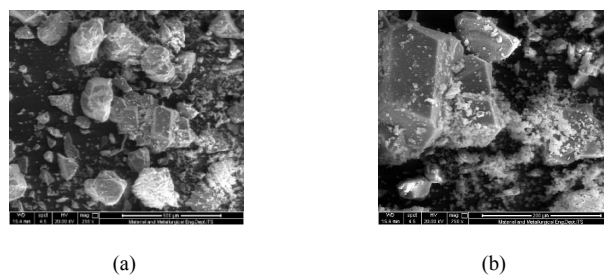
ZIF-8 memiliki struktur yang teratur serta terlihat tidak adanya partikel kecil yang menempel (Gambar 3). Seiring dengan bertambahnya persentase logam Ni yang didopingkan, struktur material yang dihasilkan semakin tidak teratur dan jumlah partikel kecil yang menempel juga semakin banyak (Gambar 4-6). Morfologi ZIF-8 seperti ditunjukkan pada Gambar 3 memiliki bentuk yang paling teratur dengan kristalinitas yang tinggi. Hasil pengamatan menggunakan SEM ini mendukung hasil dari karakterisasi dengan XRD. Morfologi NiZ-15 (15%) memiliki struktur tidak teratur serta pecah-pecah yang terlihat pada Gambar 6. Jika dihubungkan dengan pola difraksi sinar-X dari NiZ-15, adanya pecahan tersebut dikarenakan adanya logam Ni.



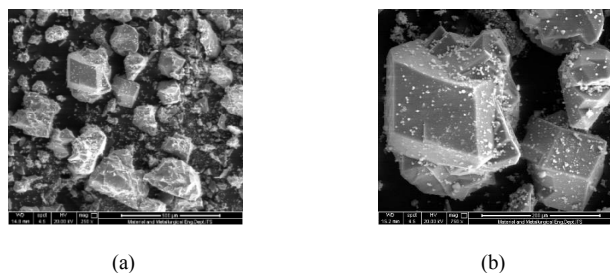
Gambar 3 ZIF-8 (a) perbesaran 2.000x dan (b) perbesaran 3.000x



Gambar 4 NiZ-5 (a) perbesaran 1.000x dan (b) perbesaran 2.000x



Gambar 5 NiZ-10 (a) perbesaran 250x dan (b) perbesaran 750x



Gambar 6 NiZ-15 (a) perbesaran 250x dan (b) perbesaran 750x

#### IV. KESIMPULAN DAN SARAN

*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)* dengan doping logam Nikel telah berhasil disintesis menggunakan metode solvotermal dalam pelarut DMF pada suhu 120 °C dengan waktu solvotermal 24 jam. Pola difraktogram yang didapatkan puncak utama dari ZIF-8 pada sudut 2 $\theta$  sebesar 7,3°; 10,3°; 12,7°; 16,4° dan 18,0° menunjukkan struktur kristal ZIF-8 yang masih dipertahankan. Hasil karakterisasi dengan FTIR membuktikan terbentuknya ZIF-8 dengan munculnya pita pada bilangan gelombang sekitar 421 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan terjadinya ikatan antara seng dengan nitrogen. Kemudian pada ketiga sampel lainnya muncul bilangan gelombang sekitar 1.256 cm<sup>-1</sup> yang diduga adalah ikatan nikel dengan nitrogen yang membuktikan terbentuknya Ni ZIF-8. Hasil analisis adsorpsi-desorpsi gas N<sub>2</sub> menunjukkan material yang berhasil disintesis adalah material mikropori dengan luas permukaan dan volume pori semakin kecil seiring dengan meningkatnya doping logam Ni yaitu seluas 997-1.249 m<sup>2</sup>/g, rata-rata diameter pori 1,05-1,09 nm dan total volume pori 0,52-0,68 cm<sup>3</sup>/g. Analisis termal dengan TGA menunjukkan Ni ZIF-8 terjadi pengurangan berat pada suhu sekitar 200–500 °C mencapai 17,07% (0,51 mg).

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., dan Li, Z. (2011) Improvement of CO<sub>2</sub> adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface. *Chemical Engineering Science* 66, 4878-4888.
- [2] Nguyen, L.T. L., Le, K.K.A., Phan, N.T.S. (2012) A Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chinese Journal of Catalysis* 33(4), 688-696.
- [3] Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H.C. (2009) Review: Potential application of metal organic framework. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 3042-3066.
- [4] Phan, A., Doonan, C.J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C.B., O'Keeffe, M., dan Yaghi, O.M. (2009) Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Accounts of Chemical Research* 43, 58-67.
- [5] Tan, J.C., Bennett, T.D., dan Cheetham, A.K.. (2010) Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of zeolitic imidazolate frameworks. *PNAS* 107, 9938-9943.
- [6] Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., dan Lai, Z. (2011) Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem. Commun* 47, 2071-2073
- [7] Langmi, H.W., Rena, J., Northa, B., Mathea, M., Bessarabov, D. (2014) Review: Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Electrochimica Acta* 128, 368–392.
- [8] Botas, J.A., Calleja, G., Sa' nchez M.S., M. Orcajo, M.G. (2011) Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 10834-104.
- [9] Singh, A.K., and Xu, Q. (2013) Metal–Organic Framework supported bimetallic Ni-Pt nanoparticles as high-performance catalysts for hydrogen generation from hydrazine in aqueous solution. [www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org).
- [10] Sulistiyo, Y.A. (2013) Sintesis dan karakterisasi zeolitic imidazolate framework 8 (zif-8) dan karbon nanopori dengan templat zif-8. Tesis Jurusan Kimia. FMIPA- ITS.
- [11] Kida, K., Okita, M., Fujita, K., Tanaka, S., Miyake, Y. (2013) Formation of High Crystalline ZIF-8 in an Aqueous Solution. *Crystal Engineering Communication* 15, 1794-1801.
- [12] Park, K.S., Ni, Z., Cote, A. P., Choi, J.Y., Huang, R., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2006) Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *PNAS* 103, 27.