

Sintesis Ni-UiO-66 secara Solvotermal

Irma Rahmawati, Afifah Rosyidah, dan Ratna Ediaty
 Jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
 Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: afifah@chem.its.ac.id

Abstrak—Material UiO-66 dan Ni-UiO-66 telah berhasil disintesis secara solvotermal pada suhu 120°C selama 24 jam. Material hasil sintesis dianalisis dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan adsorpsi desorpsi isotermal N₂. Difraktogram semua padatan hasil sintesis menunjukkan puncak utama pada 2θ sebesar 7,4° dan 8,5° yang sama dengan puncak karakteristik material UiO-66 standar. Spektra FTIR dari material UiO-66 dan Ni-UiO-66 hasil sintesis menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang yang sama dengan material UiO-66 standar. Foto SEM dari material UiO-66 dan Ni-UiO-66 hasil sintesis menunjukkan morfologi kristal berbentuk kubus. Kurva isotermal adsorpsi N₂ menghasilkan luas permukaan BET material UiO-66 dan Ni-UiO-66 hasil sintesis berturut-turut yaitu 841,299 dan 819,299 m²/g.

Kata Kunci—kristalinitas, luas permukaan, Ni-UiO-66, solvotermal, UiO-66.

I. PENDAHULUAN

METAL Organic Framework (MOF) merupakan kristal berpori yang tersusun oleh ligan organik dan logam anorganik, seperti logam transisi, yang dihubungkan dengan ikatan koordinasi. MOF memiliki beberapa keunggulan yaitu densitasnya kecil, ukuran porinya dapat diatur, strukturnya kristalin, dan luas permukaannya besar. Namun, MOF juga memiliki kelemahan yaitu stabilitas termalnya yang rendah [1]. Stabilitas termal pada suatu *framework* dipengaruhi oleh kekuatan ikatan kimia antara logam anorganik dengan ligan organik [2]. Oleh karena itu, peningkatan stabilitas termal dilakukan dengan meningkatkan bilangan koordinasi dari logam anorganik [3].

Logam anorganik dan ligan organik memiliki peranan penting dalam sintesis MOF karena dapat mempengaruhi pembentukan subkelas dari MOF. Beberapa subkelas dari MOF yang telah berhasil disintesis salah satunya adalah Zr-BDC atau UiO-66. UiO-66 merupakan subkelas dari MOF yang terbentuk dari gabungan logam anorganik zirkonium (Zr) dengan ligan organik asam benzenedikarboksilat (H₂BDC). Zr merupakan logam anorganik yang dapat dijadikan pilihan sebagai dasar pembentukan struktur anorganik yang stabil karena dapat berinteraksi kuat dengan oksigen yang terdapat pada ligan [4].

Aplikasi dari UiO-66 yang telah dilaporkan oleh beberapa peneliti diantaranya sebagai katalis maupun penyimpan gas. [4] menjelaskan bahwa Zr dalam zirkonium hidroksida memiliki aktivitas katalitik dalam reaksi siklisasi sitronelal membentuk isopulegol. Selain itu, Zhao dkk. [2] melaporkan bahwa material UiO-66 dapat digunakan untuk penyimpan gas, baik itu gas hidrogen, karbondioksida dan metana. Sintesis UiO-66 secara solvotermal dan aktivasi dengan perendaman dalam

kloroform dan pengeringan dalam vakum telah dilaporkan oleh Abid dkk [5]. Material UiO-66 yang dihasilkan berukuran 100 nm dengan luas permukaan BET 1434 m²/g, dan volume pori sebesar 0,654 cm³/g serta kapasitas penyimpan hidrogen sebesar 4,2 wt%.

Sintesis doping Ni(II) pada MOF-5 secara solvotermal dalam campuran pelarut C₂H₅OH : DMF sebesar 4 : 6 telah berhasil dilakukan oleh Yang dkk. [6]. Kristal Ni-MOF-5 yang dihasilkan berukuran nano dan luas permukaan sebesar 3023 m²/g. Luas permukaan Ni-MOF-5 sebesar 3204 m²/g tercapai dengan penambahan Ni(NO₃)₂·6H₂O berlebih pada saat sintesis. Selain itu, sintesis doping Ni(II) pada ZIF-8 secara solvotermal dalam pelarut DMF dengan persentase Ni yang digunakan sebesar 5, 10 dan 15 % juga dilaporkan oleh Yudianto dan Ediaty [7]. Doping Ni(II) 10% menghasilkan Ni-ZIF-8 dengan kristalinitas paling tinggi dan luas permukaan BET sebesar 1074,71 m²/g, lebih rendah dari luas permukaan BET ZIF-8 tanpa doping Ni(II) sebesar 1249,60 m²/g.

Beberapa penelitian diatas menunjukkan bahwa sintesis UiO-66 dapat dipengaruhi oleh metode sintesis dan penambahan ion logam. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis UiO-66 dengan doping 10% Ni(II) secara solvotermal. Penggunaan rasio perbandingan logam Zr/Ni sebesar 10 % sesuai pada penelitian Yudianto [7].

II. URAIAN PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu, peralatan gelas kimia, gelas ukur, neraca analitik, botol timbang, botol reaksi, pengaduk magnetik, pipet tetes, pompa vakum, botol vial, botol duran, oven, *X-Ray diffraction* (XRD) (XRD-JEOL), spektrofotometer FTIR (8400S Shimadzu), *Scanning Electron Microscope* (SEM-Zeiss, EVO MA10), instrumen analisis termogravimetri (TGA-METTLER TELED), Adsorpsi Isoterm N₂, Adsorpsi H₂.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain yaitu, Zirkonium tetraklorida (ZrCl₄), Nikel nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O), N,N'-dimetilformida (DMF), 1,4-asam benzenedikarboksilat (BDC), Kloroform (CHCl₃).

B. Prosedur Kerja

Sintesis UiO-66 dilakukan dengan mereaksikan 0,002 mol ZrCl₄ dan 0,002 mol BDC dan 0,778 DMF. Campuran kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit dan direaksikan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Campuran yang telah terbentuk didinginkan selama 24 jam pada suhu ruang, kemudian endapan yang terbentuk dipisahkan dengan cara dekantasi. Endapan yang diperoleh direndam dalam 30 mL DMF selama 24 jam selanjutnya

dilakukan perendaman kembali menggunakan 30 mL kloroform selama 24 jam sebanyak dua kali. Endapan hasil perendaman kemudian dikeringkan dalam kondisi vakum pada suhu 90 °C selama 2,5 jam. Endapan hasil sintesis yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi menggunakan difraktometer Sinar-X (XRD), spektrofotometer FTIR, *Scanning Electron Microscope- Energy Diffraction X-ray* (SEM-EDX). Variasi yang dilakukan dalam sintesis UiO-66 dan Ni-UiO-66 dengan komposisi bahan untuk masing-masing reaktan dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1.
Komposisi Bahan Sintesis

| Sampel | ZrCl ₄ (g) | Ni(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O (g) | BDC (g) | CH ₃ COO H (g) | HCl (g) | DMF (mL) |
|-----------|--------------------------|--|------------|------------------------------|------------|-------------|
| UiO-66 | 0,466 1 | - | 0,332 3 | - | - | 60 |
| Ni-UiO-66 | 0,419 5 | 0,0581 | 0,332 3 | - | - | 60 |

C. Karakterisasi

Analisis XRD digunakan untuk mengetahui morfologi dari kristal hasil sintesis. Pola hamburan difraksi sinar X didapatkan dengan difraktometer sinar X menggunakan radiasi Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) dengan percepatan tegangan dan arus berturut-turut 40 kV dan 40 mA. Sudut analisis XRD yang digunakan sebesar 5-50° dengan interval scan sebesar 0,02°. Sampel sebanyak 1 gram ditempatkan pada holder yang telah disediakan untuk dikarakterisasi. Hasil analisis berupa kurva antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2 θ .

Analisis FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada sampel. Perlakuan awal sebelum analisis yaitu sampel dicampur KBr dengan perbandingan sampel:KBr = 1:99. Kemudian sampel dan KBr ditumbuk dengan mortar agat dan dimampatkan menggunakan tekanan hidrolis lalu dicetak menjadi bentuk pelet. Selanjutnya, pelet yang terbentuk ditempatkan dalam sampel holder. Hasil analisis FTIR berupa kurva antara bilangan gelombang dengan transmitan.

Analisis SEM digunakan untuk menentukan ukuran partikel dan mengetahui morfologi dari material UiO-66 dan Ni-UiO-66. Karakterisasi dilakukan dengan meletakkan sampel pada permukaan sampel holder yang telah berisi *carbon type* kemudian dilakukan *coating* berlapis emas agar permukaan sampel dapat terdeteksi oleh SEM. Hasil analisis berupa topologi dari material hasil sintesis.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Ni-UiO-66 dengan Penambahan Modulator Asam Asetat

Sintesis UiO-66 dilakukan dengan mereaksikan 2 mmol ZrCl₄, 2 mmol BDC dan 778,22 mmol DMF dalam botol duran tertutup dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah proses pengadukan diperoleh campuran yang homogen. Campuran tersebut kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Setelah proses pemanasan, campuran yang awalnya homogen berubah menjadi dua fasa yaitu endapan putih dan filtrat bening. Campuran tersebut kemudian didiamkan pada suhu ruang selama 24 jam dan didekantasi untuk memisahkan filtratnya. Endapan yang diperoleh direndam dengan DMF selama 24

jam untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi [8]. Selanjutnya, endapan direndam kembali dalam kloroform sebanyak dua kali masing-masing 24 jam untuk melarutkan sisa-sisa pelarut yang masih terjebak dalam pori-pori kerangka. Setelah proses perendaman endapan dikeringkan dalam kondisi vakum pada suhu 90 °C untuk membebaskan sisa-sisa pelarut yang masih terjebak dalam kerangka sehingga dapat meningkatkan porositas dari material. Endapan yang kering kemudian ditimbang untuk mengetahui massa padatan yang diperoleh. Massa padatan masing-masing hasil sintesis ditunjukkan pada tabel 2.

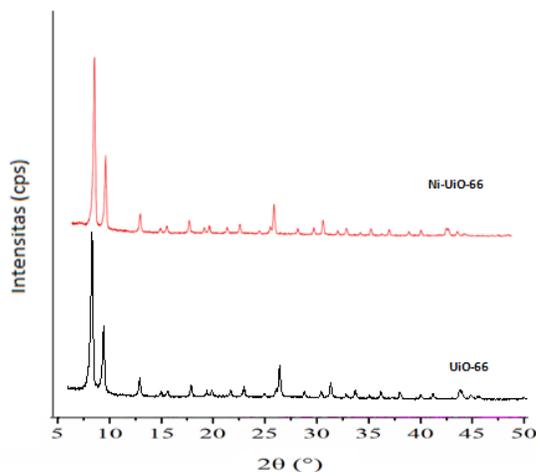
Tabel 2.

| Massa yang Diperoleh untuk Masing-masing Padatan | Hasil Sintesis |
|--|----------------|
| Sampel | Massa (g) |
| UiO-66 | 0,5815 |
| Ni-UiO-66 | 0,5428 |

B. Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) berfungsi untuk mengetahui fasa kristal dan kristalinitas dari material UiO-66 dan Ni-UiO-66. Difraktogram padatan hasil sintesis ditunjukkan pada gambar 1. Difraktogram material UiO-66 dan Ni-UiO-66 memiliki puncak pertama dengan intensitas 100% pada sudut 2 θ sebesar 7,35° dan puncak kedua pada sudut 2 θ sebesar 8,5°. Kedua puncak tersebut merupakan puncak-puncak karakteristik yang dimiliki material UiO-66 seperti hasil penelitian yang dilaporkan oleh Abid dkk. [5] dan Cavka dkk. [1]. Adanya pergeseran puncak pada Ni-UiO-66 dimungkinkan karena adanya ion logam Ni yang telah terdoping pada UiO-66. Pelebaran dan penurunan intensitas puncak mempengaruhi kristalinitas padatan.



Gambar 1. Difraktogram UiO-66 dan Ni-UiO-66

Derajat kristalinitas pada tabel 4.2 diperoleh dengan cara membandingkan antara luas dibawah puncak dengan luas dibawah puncak paling besar [9]. Data pada tabel 3. menunjukkan bahwa penurunan derajat kristalinitas terjadi ketika ion logam Ni ditambahkan. [10].

Tabel 3.

Puncak karakteristik dan derajat kristalinitas dari material UiO-66 dan Ni-UiO-66 dengan dan tanpa penambahan modulator asam asetat

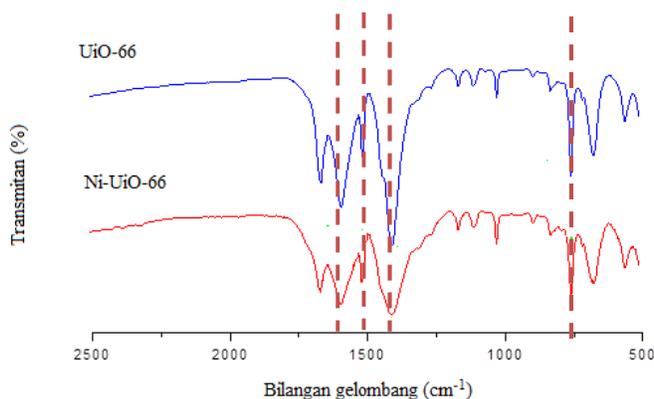
| Sampel | Puncak 1 Sudut 2θ (°) | Puncak 2 Sudut 2θ (°) | Σ Luas dibawah kurva | Derajat kristalinitas (%) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| UiO-66 | 7,35 | 8,50 | 3.013,58 | 96,28 |
| Ni-UiO-66 | 7,45 | 8,55 | 2.457,58 | 78,52 |

Berdasarkan Berdasarkan hasil XRD dapat diketahui bahwa penambahan kation Ni²⁺ dari material UiO-66.

2. Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi dengan spektrofotometer FTIR berfungsi untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis.

Spektra inframerah material UiO-66 dan Ni-UiO-66 dengan dan tanpa penambahan modulator asam asetat muncul pada rentang bilangan gelombang 500–2500 cm⁻¹ yang ditunjukkan gambar 2. Spektra masing-masing padatan hasil sintesis muncul beberapa pita serapan pada daerah *finger print* dengan bilangan gelombang < 1400 cm⁻¹ dan empat puncak serapan lainnya pada daerah bilangan gelombang > 1400 cm⁻¹. Pada bilangan gelombang 746,4 cm⁻¹ menunjukkan ikatan Zr-O dari material UiO-66. Hal ini sesuai dengan laporan Abid dkk.[5] yang menunjukkan Zr-O muncul pada bilangan gelombang 600-700 cm⁻¹ berdekatan dengan vibrasi bending dari C-H maupun O-H. Selain itu, masing-masing spektra muncul puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1390–1400 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-O dari gugus C-OH karboksilat. Padatan hasil sintesis untuk ikatan C=C gugus aromatik berasal dari ligan organik muncul pada bilangan gelombang 1500–1580 cm⁻¹. Puncak serapan ikatan C=O gugus karboksilat muncul pada bilangan gelombang 1650-1658 cm⁻¹. Pergeseran terjadi pada ikatan C=O gugus karboksilat yang seharusnya muncul pada bilangan gelombang 1700–1730 cm⁻¹[11]. Hal tersebut mengindikasikan adanya koordinasi dengan logam pusat melalui O⁻ membentuk struktur selama proses deprotonasi [5].



Gambar 2. Spektra FT-IR UiO-66 dan Ni-UiO-66

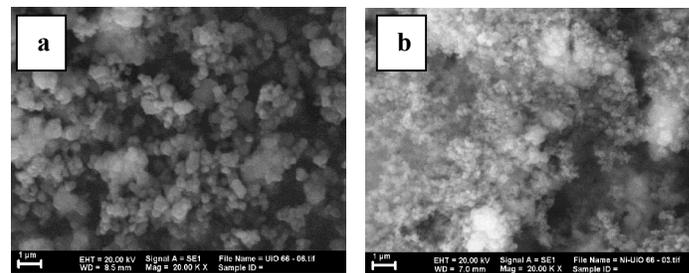
Pelebaran puncak serapan pada material Ni-UiO-66 dengan penambahan modulator asam asetat terjadi pada bilangan gelombang 1400-1600 cm⁻¹. Hal ini disebabkan adanya pengaruh doping Ni(II) dan penambahan modulator asam asetat. Namun, hal tersebut tidak mempengaruhi

munculnya puncak serapan baru pada spektra padatan hasil sintesis.

3. Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Karakterisasi dengan SEM-EDX berfungsi untuk mengetahui morfologi dan bentuk kristal dari material hasil sintesis dan mengetahui komponen unsur yang ada didalamnya.

Foto SEM padatan hasil sintesis ditunjukkan pada gambar 4. Foto SEM material UiO-66 dan Ni-UiO-66 berupa kristal kecil yang bergerombol. Hal tersebut menunjukkan bahwa doping Ni(II) mempengaruhi morfologi kristal.



Gambar 3. Hasil SEM Material Padatan (a) UiO-66, (b) UiO-66

Selain digunakan untuk mengetahui morfologi kristal, SEM-EDX juga digunakan untuk mengetahui unsur-unsur penyusun yang terdapat dalam masing-masing padatan hasil sintesis. Puncak dengan intensitas tinggi yang dinyatakan dalam satuan % berat dan *mapping* beberapa unsur dari padatan hasil sintesis ditunjukkan pada tabel 3. Adanya % berat Ni dan O pada material Ni-UiO-66 mengindikasikan bahwa Ni(II) berhasil tergabung dalam kerangka.

Tabel 4.

Perbandingan Unsur-Unsur Penyusun dari Masing-Masing Padatan Hasil Sintesis

| Sampel | Unsur Zr (% berat) | Unsur C (% berat) | Unsur O (% berat) | Unsur Ni (% berat) |
|------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| UiO-66 [1] | 33,54 | 35,38 | 29,48 | 0 |
| Ni-UiO-66 | 20,59 | 35,49 | 26,45 | 0,68 |

IV. KESIMPULAN

UiO-66 dan Ni-UiO-66 telah berhasil disintesis secara solvothermal pada suhu 120°C selama 24 jam. Hasil XRD semua padatan hasil sintesis menunjukkan adanya puncak karakteristik pada 2θ sebesar 7,4° dan 8,5°. Doping Ni(II) pada material hasil sintesis mempengaruhi keteraturan struktur kristal dan kristalinitas material UiO-66 menjadi lebih kristalin. Spektra FTIR dari material UiO-66 dan Ni-UiO-66 hasil sintesis menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang yang sama dengan material UiO-66 standar. Foto SEM material UiO-66 dan Ni-UiO-66 menunjukkan morfologi kristal kecil yang bergerombol. Hasil TGA menunjukkan doping Ni(II) saat sintesis dapat menurunkan stabilitas termal dari UiO-66 yang dihasilkan. Kurva adsorpsi desorpsi isothermal N₂ diperoleh nilai luas permukaan BET material UiO-66 dan Ni-UiO-66 hasil sintesis berturut-turut sebesar 841,299 dan 819,299 m²/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ibu Afifah Rosyidah dan Ibu Ratna Ediati selaku dosen pembimbing penulis.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, Carlo., Bordiga, S., Lillerud, K.P., (2008). "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Framework with Exceptional Stability". *Journal of The American Chemical Society* 130, 13850-13851.
- [2] 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*, 1-6.
- [3] Low, J.J., Benin, A.I., Jakubczak, P., Abrahamian, J.F., Faheem, S.A., Willis, R.R. (2009). *Journal of the American Chemical Society* 131, 15834–15842.
- [4] Chuah, G.K., Liu, S.H., Jaenicke, S., Horison, L.J., (2001). "Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids". *Journal of Catalyst* 200, 352-359.
- [5] Abid, H.R., Tian, H., Ang, H-M., Tade, M.O., Buckley, C.E., Wang, S., (2012). "Nanozise Zr-Metal Organic Framework (UIO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage". *Chemical Engineering Journal* 187, 415-420.
- [6] Yang, J-M., Liu, Q., Sun, W-Y., (2014). "Shape and Size Control and Gas Adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 Nano/Microcrystals". *Microporous and Mesoporous Materials* 190, 26-31.
- [7] Yudianto, D., Ediati, R., (2014). "Sintesis dan Karakterisasi Ni-ZIF-8". Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- [8] Kim, J., Kim, Se-Na, Jang, Hoi-Gu, Seo, G., Ahn, Wha-Seung. (2013). "CO₂ Cycloaddition of Styrene Oxide Over MOF Catalysts". *Applied Catalysis A:General* 453, 175-180.
- [9] Venna, S.R., Jasinski, J.B., Carreon, M.A., (2010). "Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8". *Journal of the American Chemistry Society* 132, 18030-18033.
- [10] Suiwa, K., Patah, A., Onggo, A., (2011). "Sintesis Metal Organic Frameworks (MOFs) dari Niobium (V) Oksida dan Asam Benzena 1,4-dikarboksilat". *Prosiding Simposium Nasional Inovasi Pembelajaran dan Sains*, ISBN :978-602-19655-0-4, 242-247.
- [11] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., (2009). "Introduction to Spectroscopy : 4e". Departement of Chemistry Western Washington University Bellingham, Washington.