

Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan dalam Sintesis *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) secara Solvotermal

Lutfiatun Nadifah 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 ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8*) telah berhasil dilakukan dengan mereaksikan seng nitrat dan 2-metilimidazol dalam media DMF (*N,N*-dimetilformamida) selama 24 jam. Efek perbandingan logam-ligan dalam sintesis ZIF-8 telah diuji. Sintesis ZIF-8 dilakukan lima kali dengan variasi rasio molar logam (Zn^{2+}) : ligan (MeIM) berturut-turut 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; dan 1:3. Sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF pada temperatur 120 °C paling optimum, didapatkan pada perbandingan molar logam ligan 1:2.

Kata Kunci— ZIF-8; logam; ligan; DMF; karakterisasi

I. PENDAHULUAN

DESAIN dan sintesis dengan memperhatikan sifat fisis dan kimiawi material yang diinginkan untuk aplikasi tertentu, merupakan tujuan yang sangat penting dalam kimia material [1]. *Metal Organic Framework* (MOF) muncul sebagai material kristalin berpori kelas baru dengan banyak aplikasi potensial. *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF), suatu sub-kelas dari MOF, merupakan material dengan topologi menyerupai zeolit, dimana Si atau Al tetrahedral dan jembatan O pada zeolit digantikan oleh logam transisi dan ligan turunan imidazolat. Pada tahun 2010, lebih dari 100 struktur ZIF berbeda telah dilaporkan. Beberapa struktur ZIF hanya bisa didapatkan pada beberapa kristal [2], sehingga data penelitian mengenai sifat utama dan hasil percobaan sintesis perlu dikumpulkan untuk mengetahui karakteristik masing-masing hasil sintesis.

ZIF-8 merupakan salah satu material yang paling luas diteliti, di antara material-material ZIF yang ada. ZIF-8 tersusun atas Zn(II) dan 2-metilimidazol (MeIM) membentuk topologi sodalit (SOD) [3]. ZIF-8 merupakan tipe material ZIF representatif dan menjadi fokus riset pada beberapa penelitian [4]. ZIF menarik perhatian secara signifikan dikarenakan dapat menggabungkan keuntungan antara material zeolit dan MOF konvensional. Dalam beberapa literatur telah dilaporkan berbagai keunggulan ZIF.

Modulasi morfologi dan ukuran kristal MOF merupakan hal yang sangat penting dalam suatu metode sintesis, karena bentuk dan ukuran suatu partikel berpengaruh terhadap sifat fungsional [5], sifat fisis dan kimiawi suatu material [6]. Modulasi morfologi dan ukuran kristal juga berhubungan erat dengan preparasi dan optimisasi hasil suatu membran. Terdapat beberapa strategi berbeda yang telah diambil untuk

memanipulasi morfologi dan ukuran kristal MOF. Variasi parameter sintesis untuk memanipulasi morfologi dan ukuran kristal MOF meliputi variasi pelarut, sumber logam, konsentrasi nutrien, temperatur, waktu sintesis, dan perbandingan molar reaktan [5].

Perbandingan molar ligan dan ion logam merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi ukuran dan bentuk ZIF-8 [3]. Tanaka et al. (2013) telah menyintesis ZIF-8 dalam sistem *aqueous* pada temperatur ruang dengan perbandingan molar MeIM (ligan) pada Zn^{2+} (ion logam) mencapai 40-100 [3]. Pan et al. (2011) dapat menyintesis ZIF-8 dalam sistem *aqueous* pada temperatur ruang. Namun, jumlah MeIM berlebih (perbandingan molar $Zn^{2+}/MeIM = 1:70$) dibutuhkan untuk membuat ZIF-8. Kida et al. (2013) melaporkan sintesis ZIF-8 dengan luas permukaan dan volum mikropori tinggi ($\sim 0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$) pada perbandingan molar MeIM/ Zn^{2+} lebih dari 40.

Beberapa literatur di atas melaporkan metode-metode sintesis ZIF-8 dengan berbagai perbandingan molar logam-ligan. Sebagian besar penelitian di atas membutuhkan perbandingan molar logam-ligan yang relatif besar, sehingga kurang ekonomis dari segi biaya. Berdasarkan kondisi tersebut, maka pembuatan dan optimisasi ZIF-8 dari segi perbandingan molar reaktan melalui metode sederhana dengan biaya rendah masih menjadi tantangan besar.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8)

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah padatan seng nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Sigma-Aldrich, >99,0%), 2-metilimidazol (H-MeIM) (Sigma-Aldrich, 99%), *N,N'*-dimetilformamida (DMF) (Merck, *pro analysis*), dan metanol (MeOH) (Merck, *pro analysis*). Semua bahan digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Dalam preparasinya, campuran padatan seng nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) dan 2-metilimidazol (H-MeIM) dilarutkan dalam 30 mL *N,N'*-dimetilformamida (DMF) yang kemudian dipindah ke dalam vial 50 mL. Sintesis ZIF-8 dilakukan lima kali dengan variasi rasio molar logam (Zn^{2+}) : ligan (MeIM) berturut-turut 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5, dan 1:3. Vial tersebut ditutup rapat dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 20 menit. Selanjutnya, campuran dipanaskan dengan laju 5°C/menit hingga 120°C dalam oven terprogram yang ditahan selama 24 jam, kemudian didinginkan hingga temperatur

kamar. Setelah penghilangan cairan induk dari campuran, ke dalam vial ditambahkan sekitar 15 mL MeOH dan dibiarkan selama dua hari dengan penggantian tiap harinya. Endapan kristal berwarna kuning pucat dikumpulkan dari dinding vial dan dikeringkan di bawah kondisi vakum pada 80 °C hingga kristal kering. Hasil sintesis berturut-turut dinotasikan dengan ZIF-8(1:1), ZIF-8(1:1,5), ZIF-8(1:2), ZIF-8(1:2,5), dan ZIF-8(1:3).

B. Karakterisasi Hasil Sintesis ZIF-8

Pola difraksi serbuk sinar-X dicatat pada temperatur - 273.15 °C dengan difraktometer PANalytical Xpert Pro MPD. Geometri transmisi yang digunakan adalah radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) pada 40 kV dan 30 mA. Pola difraksi sinar-X diamati pada sudut $5^\circ < 2\theta < 25^\circ$. Spektra *Fourier-transform infrared* (FTIR) didapatkan dari Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S. Untuk analisis dengan FTIR, sampel dicampur dengan KBr dan digerus, serta dibentuk menjadi pelet. Selanjutnya dilakukan pengukuran pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} . Morfologi produk ZIF-8 dideteksi melalui karakterisasi SEM. Gambar *Scanning Electron Microscopy* (SEM) direkam dengan *scanning electron microscope* Zeiss EVO® MA 10 pada percepatan voltasi 20 kV. Sampel ditempelkan pada *double sided sticky tape* karbon konduktor. Selanjutnya, diamati morfologinya dengan pemotretan *Scanning Electron Microscopy*.

III. HASIL DAN DISKUSI

A. Sintesis ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8*)

Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) pada penelitian ini disintesis melalui metode solvotermal dalam media DMF, mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Kurniansyah [9]. Reaksi solvotermal dipilih sebagai metode sintesis dikarenakan metode tersebut telah luas diaplikasikan dalam sintesis material hibrida organik-anorganik, seperti halnya pada gugus dan polimer koordinasi. Berlawanan dengan metode sintesis lainnya, metode sintesis solvotermal memiliki kemampuan untuk meningkatkan kelarutan reaktan, meningkatkan reaktivitas reaktan, menumbuhkan material-material kristal sempurna, dan membuat fase-fase metastabil penting yang sulit dibuat atau tidak bisa dibuat melalui reaksi tradisional [10].

Padatan seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sebagai sumber logam pusat ditambahkan ke dalam larutan metil imidazol (MeIM) dan dimetilformamida (DMF). Metil imidazol dalam percobaan ini merupakan senyawa organik yang bertindak sebagai penyedia ligan pada struktur kerangka.

Kebanyakan proses pematangan transformasi hidrotermal terjadi dalam fasa cair, meskipun dapat juga terjadi dalam atmosfer uap [11]. Pembentukan fasa cair dipilih dalam media DMF karena dapat menghasilkan kestabilan termal lebih baik daripada media pelarut lainnya seperti metanol dan air [9]. Sintesis solvotermal dalam larutan DMF juga merupakan suatu metode yang efektif untuk mendapatkan kristal tunggal MOF berkualitas baik, dengan ligan tipe karboksilat dan imidazolat [12].

Mula-mula, campuran diaduk dengan pengaduk magnetik pada temperatur ruang selama 20 menit, sehingga

menghasilkan larutan berwarna putih keruh. Campuran yang telah terlarut homogen, dipindahkan ke dalam vial dan ditutup rapat. Selanjutnya, larutan dipanaskan dalam oven terprogram dengan kecepatan 5°C/menit. Proses pemanasan dilakukan agar terjadi proses transformasi hidrotermal, yang mengakibatkan terjadinya modifikasi struktur maupun susunan padatan material pembentuknya [11]. Temperatur memiliki efek penting pada kecepatan dan hasil reaksi solvotermal [10], sehingga diperlukan penentuan temperatur yang tepat untuk reaksi tersebut. Seperti dilaporkan oleh Kurniansyah [9], kondisi optimal dalam sintesis ZIF-8 bisa didapatkan dengan pemanasan pada suhu 120°C selama 24 jam.

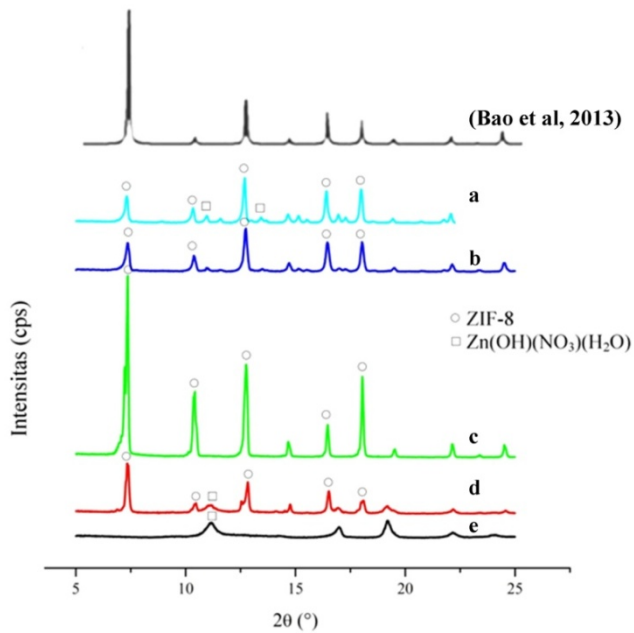
Selama dilakukan pemanasan selama 24 jam, dapat teramati kristal berwarna putih kekuningan menempel pada dinding dan dasar reaktor. Pengamatan ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan oleh Park et al. [13]. Reaksi pembentukan struktur *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF-8) kemungkinan terjadi melalui reaksi antara seng nitrat heksahidrat dengan ligan metil imidazol. Reaksi diawali dari DMF yang digunakan sebagai pelarut, mudah mengalami hidrolisis di udara membentuk asam format dan HNR_2 (R = Metil). Selanjutnya, amina yang terbentuk dapat meningkatkan deprotonasi asam karboksilat dan imidazol, serta menyebabkan karboksilat dan imidazolat mampu untuk menjembatani logam pusat [12]. Sintesis ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8*) dilakukan dengan metode solvotermal dengan prekursor garam logam terhidrasi berupa seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan ligan organik berupa 2-metilimidazol (MeIM) dalam media DMF.

Pada kasus material berpori, molekul pelarut yang mengisi rongga-rongga pori harus dihilangkan terlebih dahulu untuk mengaktifkan material tersebut agar dapat menampung molekul yang baru. Molekul tamu amida yang masih terperangkap dalam ZIF-8 hasil sintesis dapat dihilangkan melalui pertukaran pelarut. Tahapan ini dilakukan dengan pencucian atau pertukaran larutan tiap harinya selama dua hari. Pencucian dilakukan dengan perendaman kristal dalam metanol, yang merupakan pelarut volatil. Terakhir, sintesis padatan ZIF-8 disempurnakan dengan pengosongan pori-pori kristal dari pelarut metanol melalui pemanasan pada temperatur 80 °C di bawah kondisi vakum.

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

Pola XRD produk-produk yang disintesis dengan variasi perbandingan molar MeIM/ Zn^{2+} disajikan dalam Gambar 1. Pola XRD produk yang disintesis dengan perbandingan molar logam (Zn^{2+}) – ligan (MeIM) 1:2 & 1:2,5; memiliki puncak karakteristik pada 7,36; 10,39; 12,73; 16,46; dan 18,05 ° yang mirip (posisi puncak difraksi yang cocok) dengan pola XRD struktur kristal ZIF-8 simulasi bertipe SOD [3,9]. Pola tersebut menunjukkan bahwa sampel memiliki fasa ZIF-8 murni. Namun, pada perbandingan molar logam – ligan 1:1 tidak terdapat kemiripan pola dengan difraksi ZIF-8 simulasi. Struktur sodalit (SOD) tidak didapatkan pada perbandingan molar di bawah 1. Hal ini menegaskan bahwa pada perbandingan molar 1:1, fasa ZIF-8 belum terbentuk. Struktur ZIF-8 baru didapatkan pada rasio molar 1,5, dengan intensitas lemah yang menunjukkan bahwa kristalinitasnya masih sangat

rendah. Ketika rasio molar mencapai 2, seluruh pola XRD menunjukkan kesesuaian dengan pola ZIF-8 simulasi. Namun pada rasio 1:3, terdapat puncak lain yang mengindikasikan adanya senyawa $\text{Zn(OH)(NO}_3\text{)(H}_2\text{O)}$ pada ZIF-8(1:3) [9].

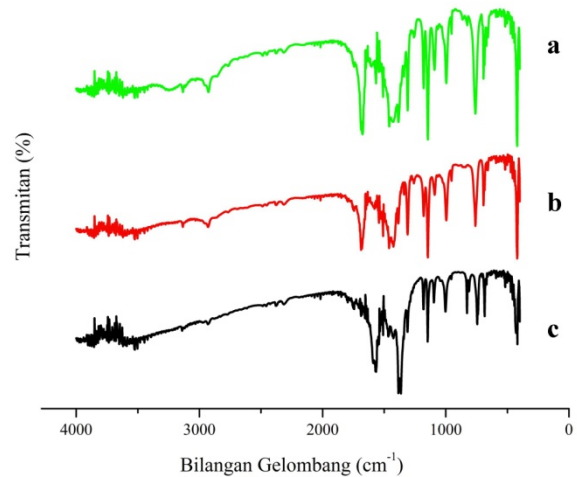


Gambar 1 Pola XRD sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM: (a) ZIF-8(1:3); (b) ZIF-8(1:2,5); (c) ZIF-8(1:2); (d) ZIF-8(1:1,5) dan (e) ZIF-8(1:1)

Menurut Bao et al [3], perbedaan rasio molar $\text{MeIM}/\text{Zn}^{2+}$ memiliki pengaruh penting pada proses kristalisasi ZIF-8. Nilai pH awal suatu larutan berbanding lurus dengan peningkatan rasio molar $\text{MeIM}/\text{Zn}^{2+}$. Perubahan nilai pH dapat turut mengubah proses swa-pembentukan ZIF-8 akibat interaksi dengan atom hidrogen imino pada MeIM.

C. Hasil Karakterisasi Fourier-Transform Infrared (FTIR)

Gambar 2 menampilkan spektra FTIR ZIF-8 hasil sintesis. Hampir seluruh pita FT-IR ZIF-8(1:2) memiliki kesesuaian dengan pita FTIR ZIF-8 yang telah dilaporkan sebelumnya [8]. Sebagai contoh, terdapat pita pada 3135 dan 2930 cm^{-1} yang berhubungan dengan vibrasi C-H ulur aromatik dan alifatik pada imidazol. Puncak pada 1560 cm^{-1} dapat menunjukkan keberadaan ikatan C=N mode ulur. Pita pada daerah spektral $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ berhubungan dengan semua cincin yang bervibrasi ulur maupun tekuk. Pita yang berada pada 421 cm^{-1} , merupakan puncak yang berasal dari keberadaan vibrasi ikatan Zn-N ulur.



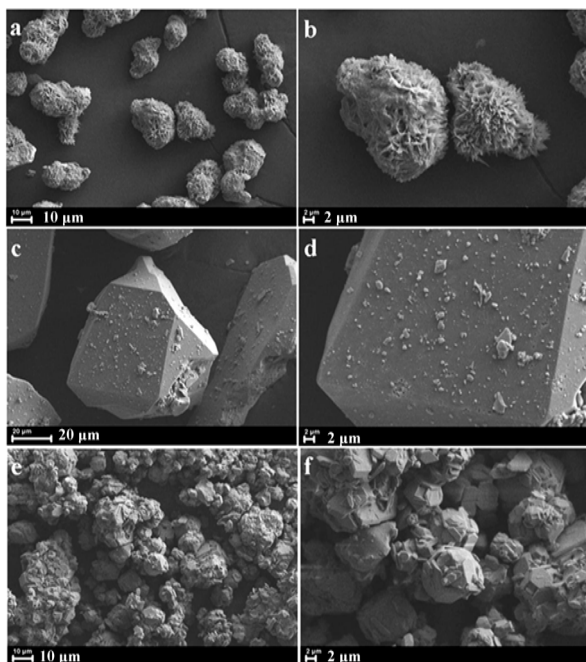
Gambar 2 Spektra FTIR sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM: (a) ZIF-8(1:3); (b) ZIF-8(1:2); dan (c) ZIF-8(1:1)

Jika diantara semua hasil spektra FTIR tersebut dibandingkan, hanya spektra ZIF-8(1:3) yang memiliki puncak cukup lebar pada daerah sekitar 3200 cm^{-1} . Pita tersebut menunjukkan keberadaan ikatan hidrogen gugus hidroksil [8]. Hasil FTIR ini sesuai dengan analisis XRD, yang mendukung keberadaan $\text{Zn(OH)(NO}_3\text{)(H}_2\text{O)}$ pada ZIF-8(1:3). Sedangkan pada ZIF-8(1:1) tidak di dapatkan adanya puncak yang menunjukkan keberadaan vibrasi tekuk ikatan C-H keluar bidang dan vibrasi ulur ikatan C=C.

D. Hasil Karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM)

Gambar 3 menampilkan morfologi permukaan produk yang dibuat dengan variasi perbandingan molar logam-ligan. Sampel yang dibuat dengan perbandingan $\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+}$ 2 terlihat sangat padat. Pengamatan tersebut sesuai dengan hasil difraktogram XRD sampel ZIF-8(1:2) dengan puncak sangat tinggi. Kedua hasil karakterisasi tersebut menegaskan bahwa diantara produk-produk hasil sintesis, kristalinitas paling tinggi dicapai oleh sampel ZIF-8 (1:2).

Morfologi permukaan pada gambar tersebut menunjukkan bahwa produk yang terbentuk berupa kristal berukuran mikro. Pada sampel dengan kode ZIF-8 (1:1), tidak teramati bentuk seperti yang dilaporkan dalam beberapa literatur. Pengamatan ini juga semakin menguatkan bahwa pada perbandingan molar 1:1, material ZIF-8 belum terbentuk. Sampel mulai berbentuk heksagonal ketika rasio ligan mencapai 2. Ketika rasio ligan mencapai 3, partikel ZIF-8 masih berbentuk heksagonal, namun ukurannya semakin kecil. Hal ini sesuai dengan laporan Yamamoto et al. [14], yang meneliti pengaruh perbandingan $[\text{MeIM}]/[\text{Zn}^{2+}]$ pada ukuran partikel untuk mengontrol proses pertumbuhan partikel ZIF-8. Pada nilai perbandingan $[\text{MeIM}]/[\text{Zn}^{2+}] < 4$, penambahan MeIM dalam kondisi sangat berlebih, menghasilkan lapisan endapan selama beberapa jam dengan ukuran partikel ZIF-8 lebih kecil.



Gambar 3 Morfologi permukaan produk yang disintesis dengan variasi perbandingan molar Zn^{2+} -MeIM: (a,b) ZIF-8(1:1); (c,d) ZIF-8(1:2); dan (e,f) ZIF-8(1:3)

Penurunan ukuran kristal ZIF-8 dari skala mikro menjadi nano bisa didapatkan melalui penggunaan ligan berlebih. [5], telah mengajukan hipotesis bahwa larutan ligan dengan konsentrasi berlebih dapat menghasilkan partikel berukuran lebih kecil. Alasan yang memungkinkan dalam kasus ini adalah, ligan netral yang berada di antara ligan terprotonasi akan menghambat pertumbuhan kristal dan menurunkan ukuran partikel. Di sisi lain, pertumbuhan partikel dan proses agregasi pada perbandingan yang lebih rendah dapat berlanjut membentuk penghubung satu sama lain.

IV. KESIMPULAN

Sintesis *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) telah dilakukan dengan metode solvothermal serta dilakukan pula pengujian pengaruh perbandingan molar logam-ligan ($[Zn^{2+}]$ -[2-MeIM]) dan perbandingan volume pelarut (DMF-Metanol) pada hasil sintesis. Sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF pada temperatur 120 °C paling optimum, didapatkan pada perbandingan molar logam ligan 1:2.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sumida K. and Arnold J. (2011) Preparation, Characterization, and Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks: Synthetic Experiments for an Undergraduate Laboratory Course in Inorganic Chemistry. *J. Chem. Educ.* **88**, 92–94.
- [2] Karagiari O., Lalonde M. B., Bury W., Sarjeant A. A., Farha O. K. and Hupp J. T. (2012) Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *J. Am. Chem. Soc.*, 18790–18796.
- [3] Bao Q., Lou Y., Xing T. and Chen J. (2013) Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation. *Inorg. Chem. Commun.* **37**, 170–173.
- [4] Chen B., Bai F., Zhu Y. and Xia Y. (2014) A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from

- stoichiometric precursors via aqueous ammonia modulation at room temperature. *Microporous Mesoporous Mater.* **193**, 7–14.
- [5] Ban Y., Li Y., Liu X., Peng Y. and Yang W. (2013) Solvothermal synthesis of mixed-ligand metal–organic framework ZIF-78 with controllable size and morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* **173**, 29–36.
- [6] Yang J.-M., Liu Q. and Sun W.-Y. (2014) Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano / microcrystals. *Microporous Mesoporous Mater.* **190**, 26–31.
- [7] Bustamante E. L., Fernández J. L. and Zamaro J. M. (2014) Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **424**, 37–43.
- [8] He M., Yao J., Liu Q., Wang K., Chen F. and Wang H. (2014) Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater.* **184**, 55–60.
- [9] Kurniansyah R. A. (2013) Sintesis dan Karakterisasi ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) dengan Metode Solvothermal dalam Media DMF. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- [10] Feng S. and Guanghua L. (2011) Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, Editor). Elsevier, Amsterdam. pp. 63–95.
- [11] Perego C. and Villa P. (1997) Catalyst preparation methods. *Catal. Process Lab. Ind. Plant* **34**, 281–305.
- [12] Noro S. (2013) Metal–Organic Frameworks. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (eds. J. Reedijk and K. Poepplmeier). Elsevier, Amsterdam. pp. 45–71.
- [13] Park K. S., Ni Z., Côté A. P., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J., Chae H. K., O’Keeffe M. and Yaghi O. M. (2006b) Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 10186–10191.
- [14] Yamamoto D., Maki T., Watanabe S., Tanaka H., Miyahara M. T. and Mae K. (2013) Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer. *IMRET 12 Proc. Twelfth Int. Conf. Microreact. Technol.* **227**, 145–150.