

Pengaruh Doping Ni(II) pada Sintesis UiO-66 secara Solvotermal dengan Modulator Asam Format

Afifah Rosyidah, Adhisti Widdhiantari 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: afifah@chem.its.ac.id

Abstrak—Sintesis UiO-66 dengan doping 10% Ni(II) telah berhasil dilakukan menggunakan metode solvotermal dengan modulator asam format pada suhu 120°C selama 24 jam. Padatan hasil sintesis dianalisis menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi-desorpsi isotermal N₂. Difraktogram XRD padatan hasil sintesis memiliki dua puncak utama pada sudut 2θ = 7,4° dan 8,5° yang sesuai dengan difraktogram UiO-66 standar. Spektra FT-IR menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis memiliki pita-pita serapan karakteristik yang dimiliki material UiO-66. Foto SEM menunjukkan bahwa penambahan modulator asam format menghasilkan morfologi yang lebih besar. Hasil adsorpsi-desorpsi N₂ menunjukkan bahwa luas permukaan BET meningkat menjadi 1.020,433 m²/g setelah doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format. Namun doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format menurunkan stabilitas termal UiO-66 menjadi 434°C.

Kata Kunci--Sintesis UiO-66, doping Ni(II), modulator asam format.

I. Pendahuluan

Metal Organic Framework (MOF) merupakan polimer yang terbentuk dari ikatan koordinasi antara ion logam anorganik dengan ligan organik seperti karboksilat atau amina sehingga membentuk suatu kristal berpori yang berbeda dengan material berpori lainnya [1]. Perbedaan tersebut menjadikan MOF sebagai material berpori kelas baru yang dapat diaplikasikan pada bidang industri diantaranya, untuk pemisahan dan penyimpanan gas serta katalis [2]. Keunggulan dari MOF terletak pada luas permukaannya yang besar strukturnya yang kristalin, densitasnya yang kecil serta ukuran porinya yang dapat diatur. Keragaman logam dan ligan organik dapat membentuk ukuran pori yang simetris dan luas permukaan yang besar sehingga memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi dan dapat diaplikasikan untuk penyimpan gas H₂ dan CO₂[3]. Disamping semua keunggulan tersebut, MOF juga memiliki satu kekurangan utama yaitu stabilitas termalnya yang rendah. Kestabilan MOF bergantung pada atom pusat anorganik dan kekuatan ikatan kimia antara atom pusat anorganik

dengan ligan yang terikat [4]. Untuk meningkatkan stabilitas termal pada MOF tersebut dapat dilakukan dengan meningkatkan bilangan koordinasi dari ion logam anorganik [5].

Pada sintesis MOF, ion logam dan ligan organik mempunyai peranan penting dalam pembentukan subkelas dari MOF karena apabila ion logam dan ligan organiknya diubah dengan jenis lain maka akan terbentuk subkelas MOF yang baru. Salah satu contoh subkelas MOF yang telah berhasil disintesis yaitu UiO-66. UiO-66 tersusun atas logam anorganik zirkonium (Zr) dengan ligan organik benzendikarboksilat (H₂BDC). Zr-BDC (UiO-66) memiliki struktur 3-D oktahedral dengan diameter rongga 11 Å serta tetrahedral dengan diameter rongga 8 Å. Penggunaan zirkonium (Zr) sebagai logam anorganik ini karena unsur tersebut termasuk dalam unsur golongan IV yang dapat berinteraksi kuat dengan oksigen yang terdapat pada *linker* sehingga dapat menjadi struktur anorganik yang stabil [6].

Aplikasi dari UiO-66 yang telah dilaporkan diantaranya adalah sebagai katalis dan penyimpan gas. Vermoortele dkk. [7] melaporkan bahwa Zr-BDC (UiO-66) menunjukkan aktivitas katalitik dalam beberapa macam reaksi organik seperti kondensasi cross-aldol melalui penambahan ligan fungsional NH₂ [7] dan

asetilasi benzaldehid dengan metanol [8]. Keunggulan UiO-66 dengan luas permukaannya yang besar telah diaplikasikan sebagai penyimpan gas (H_2 , CO_2 , CH_4).

Zhao dkk. [2] melaporkan bahwa UiO-66 telah berhasil disintesis dalam berbagai pelarut organik (metanol, etanol, aseton, dan DMF). Kristal oktahedral hasil sintesis dalam pelarut DMF memiliki luas permukaan terbesar yaitu $1358 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan ukuran partikel 150-200 nm serta kapasitas penyimpanan hidrogen sebesar 3,35 wt%. Selain itu, Abid dkk. [3] berhasil melakukan sintesis UiO-66 menggunakan metode solvotermal dan diaktivasi dengan perendaman menggunakan kloroform serta pengeringan dalam vakum. Hasil dari penelitian ini berupa material berukuran nano dengan ukuran partikel sebesar 100 nm, luas permukaan sangat tinggi sebesar $1434 \text{ m}^2/\text{g}$, dan volume pori sebesar $0,654 \text{ cm}^3/\text{g}$. Kapasitas penyimpanan hidrogen optimum yang didapatkan yaitu sebesar 4,2 wt% pada suhu 77 K dan tekanan 6 Mpa.

Li dkk. [9] melaporkan bahwa metode sintesis langsung dengan penambahan modulator TEA pada MOF-5 menghasilkan material dengan luas permukaan $500,8 \text{ m}^2/\text{g}$, volume pori $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan kapasitas penyimpanan hidrogen sebesar 3,2 wt%. Sedangkan MOF-5 yang disintesis dengan metode sintesis solvotermal tanpa penambahan TEA memiliki luas permukaan $839,6 \text{ m}^2/\text{g}$, volume pori $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan kapasitas penyimpanan hidrogen sebesar 3,6 wt%.

Hal tersebut menunjukkan bahwa metode solvotermal merupakan metode terbaik dalam menghasilkan material dengan luas permukaan dan volume pori yang tinggi. Ren dkk [10] melaporkan bahwa penambahan modulator asam format pada UiO-66 dapat meningkatkan kapasitas penyimpanan hidrogen. Modulator asam format yang ditambahkan memiliki variasi 0, 10, 50 dan 100 eq. Hasil sintesis UiO-66 dengan penambahan asam format 100 eq menunjukkan kapasitas penyimpanan hidrogen yang paling besar yaitu 1,5 wt% dengan luas permukaan BET sebesar $1367 \text{ m}^2/\text{g}$.

Selain memodifikasi metode sintesisnya, peneliti juga menambahkan logam seperti Ni, Pt, dan Pd pada sintesis UiO-66. Lee dkk. [11] meneliti pengaruh penambahan logam Pt pada material karbon aktif/MOF-5 untuk memperoleh kapasitas penyimpanan hidrogen yang tinggi. Dari penelitian tersebut diperoleh kapasitas penyimpanan hidrogen Pt-ACs-MOF-5 sebesar 2,3 wt % pada suhu 298 K dan tekanan 100 bar. Peningkatan tersebut senilai 5 kali jika dibandingkan nilai kapasitas penyimpanan hidrogen ACs dan 3 kali jika dibandingkan dengan kapasitas penyimpanan hidrogen MOF-5. Oleh karena itu, disimpulkan bahwa penambahan Pt dapat mengubah kapasitas penyimpanan hidrogen. Salah satu peneliti bernama Zubizarreta dkk. [12] melakukan doping Ni pada material karbon *nanospheres*. Metode yang digunakan yaitu metode impregnasi larutan berlebih dan pencampuran secara fisik. Jumlah nikel yang ditambahkan mempengaruhi peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dari karbon. Sampel yang

mengandung Ni sebesar 5 wt% memiliki kapasitas penyimpanan hidrogen yang paling tinggi. Hal tersebut dikarenakan interaksi yang lebih besar antara nikel dengan pendukung sehingga menghasilkan aktivasi yang lebih tinggi dari padatan melalui efek spillover.

Yang dkk. [13] juga telah berhasil melakukan sintesis MOF-5 dengan doping Ni(II) menggunakan metode solvotermal yang menghasilkan material berukuran nano kristal. Pada rasio volume C_2H_5OH : DMF = 4:6, dihasilkan luas permukaan Langmuir sebesar $3023 \text{ m}^2/\text{g}^2$, dan ketika konsentrasi reaktan untuk H_2BDC , $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ditingkatkan 0,8 mM, luas permukaan Langmuir meningkat jadi $3204 \text{ m}^2/\text{g}^2$. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa doping Ni(II) pada MOF-5 dapat meningkatkan luas permukaan Ni-MOF-5.

Pengaruh doping Ni(II) pada sintesis ZIF-8 secara solvotermal telah dilaporkan oleh Yudianto dan Ediaty [14] dengan variasi penambahan ion Ni^{2+} yaitu 5, 10, 15%. Hasil dari penelitian tersebut menunjukkan bahwa doping 10% Ni(II) menghasilkan kristalinitas tertinggi dan luas permukaan sebesar $1074,71 \text{ m}^2/\text{g}$.

Beberapa uraian diatas menunjukkan bahwa sintesis material UiO-66 dapat dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu penambahan logam, metode sintesis, serta penambahan modulator. Oleh sebab itu pada penelitian ini peneliti akan menggabungkan 3 komponen tersebut. Logam yang dipilih untuk ditambahkan yaitu logam nikel karena memiliki kemampuan untuk meningkatkan luas permukaan material. Kemudian ditambahkan pula modulator asam format dan disintesis menggunakan metode sintesis solvotermal. Adapun rasio perbandingan Zr/Ni yang digunakan yaitu 10 % serta variasi konsentrasi asam format sebesar 10 dan 100 eq. Material Ni-UiO-66 kemudian dikarakterisasi dan dianalisis menggunakan *X-Ray diffraction* (XRD) yang berfungsi untuk menentukan komposisi fasa kristal, struktur kristal, dan kristalinitas, *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) yang berfungsi untuk menentukan stabilitas termal, selain itu untuk menentukan ikatan yang terdapat pada UiO-66 dan Ni-UiO-66 menggunakan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan SEM untuk mengetahui morfologi, komposisi unsur yang terdapat dalam senyawa, serta adsorpsi nitrogen untuk mengetahui luas permukaan dan ukuran pori hasil sintesis.

II. Percobaan

2.1 Alat dan Bahan

Dalam penelitian ini peralatan yang dibutuhkan antara lain, pengaduk magnetik, pipet tetes, botol timbang, botol reaksi, botol vial, pompa vakum, peralatan gelas kimia, gelas ukur, neraca

analitik, botol duran, oven, spektrofotometer FTIR (8400S Shimadzu), *Scanning Electron Microscope* (SEM-Zeiss, EVO MA10), *X-Ray diffraction* (XRD) (XRD-JEOL), *Surface Area Analyzer*, instrumen analisis termogravimetri (TGA-METTLER TELED0). Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain, N,N'-dimetilformida (DMF, Merck, 99,8%), Zirkonium tetraklorida (ZrCl₄, Sigma-Aldrich, 99%), 1,4-asam benzendikarboksilat (BDC, Sigma-Aldrich, 99%), Nikel nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Sigma-Aldrich, 99%), Asam format (HCOOH), Kloroform (CHCl₃, Merck, 99,9%).

2.2 Prosedur Kerja

Pada prosedur penelitian untuk sintesis UiO-66 dilakukan dengan modifikasi perbandingan mmol 2 ZrCl₄ : 2 BDC : 778,22 DMF. ZrCl₄ dan BDC dilarutkan dalam 60 mL DMF dalam botol reaksi tertutup, kemudian diaduk menggunakan 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. Prosedur sintesis UiO-66 doping Ni(II) dan modulator asam format hampir

sama dengan sintesis UiO-66. Namun, perbedaan dari kedua sintesis UiO-66 dan UiO-66 doping Ni(II) dan modulator asam format adalah rasio komposisi bahan untuk masing-masing reaktan yang dapat dilihat pada Tabel 1. Endapan hasil sintesis yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi menggunakan difraktometer Sinar-X (XRD), spektrofotometer FTIR, *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Thermo Gravimetry Analyzer* (TGA), dan Adsorpsi desorpsi N₂. C. Karakterisasi

Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD) digunakan untuk mengetahui struktur kristal dan kristalinitas pada material. Pola hamburan XRD didapatkan dengan difraktometer sinar-X menggunakan radiasi Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) dengan sudut 2θ sebesar 5-50° dan interval scan sebesar 0,02°.

Karakterisasi dengan FTIR digunakan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi atau ikatan yang terdapat pada material. Spektra FTIR dideteksi pada bilangan gelombang 650-4000 cm⁻¹ dengan resolusi 4 cm⁻¹ yang disiapkan melalui penggerusan dengan KBr pada perbandingan sampel : KBr = 1 : 99.

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel pada material. 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.

Tabel 1. Komposisi Bahan Sintesis

Sampel	ZrCl ₄ (g)	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (g)	BDC (g)	HCO OH (g)	DMF (mL)
UiO-66	0,4661	-	0,3323	-	60
UiO-66 + 10eq HCOOH	0,4661	-	0,3323	0,828	60
UiO-66 + 100eq HCOOH	0,4661	-	0,3323	8,28	60
Ni-UiO-66	0,4195	0,0581	0,3323	-	60
Ni-UiO-66 + 10eq HCOOH	0,4195	0,0581	0,3323	0,828	60
Ni-UiO-66 + 100eq HCOOH	0,4195	0,0581	0,3323	8,28	60

Karakterisasi dengan *Thermal Gravimetri Analyzer* (TGA) digunakan untuk mengetahui stabilitas termal pada material. Karakterisasi dilakukan pemanasan sampel dalam holder pada suhu 50-800 °C dengan laju 10 °C/ menit dibawah aliran gas nitrogen.

Karakterisasi dengan Adsorpsi Isoterm N₂ digunakan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori dan ukuran distribusi pori pada material dengan suhu 77 K.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Sintesis UiO-66 dan Ni-UiO-66 pada Beberapa Variasi Penambahan Modulator Asam Format

Material UiO-66 telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode solvotermal dengan perbandingan mol yaitu 2 mmol ZrCl₄: 2 mmol BDC : 778,22 mmol DMF.

Sintesis material UiO-66 dilakukan dengan mereaksikan sebanyak 0,4661 g ZrCl₄, 0,3323 g BDC dan 60 mL DMF didalam botol duran tertutup dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah pengadukan, campuran menjadi homogen. Campuran tersebut kemudian dipanaskan dalam oven selama 24 jam pada suhu 120 °C. Pada penelitian ini dilakukan penambahan ion Ni(II) dan modulator asam format pada material UiO-66. Sintesis Ni-UiO-66 dengan penambahan modulator dilakukan sesuai tahapan pada sintesis UiO-66, tapi perbedaannya yaitu penambahan (Ni(NO₃)₂·6H₂O) dan asam format sebelum proses pengadukan.

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 selanjutnya didekantasi untuk memisahkan filtratnya. Pencucian pertama dilakukan dengan menggunakan DMF selama 24 jam yang bertujuan untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi, kemudian dilanjutkan pencucian dengan kloroform sebanyak dua kali masing-masing 24 jam untuk melarutkan DMF dan BDC yang masih terjebak dalam kerangka UiO-66 dan Ni-UiO-66. Perlakuan tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh Abid dkk.[3] yaitu proses aktivasi menggunakan kloroform dapat menghasilkan volume pori dan luas permukaan yang lebih tinggi tanpa mempengaruhi struktur kerangka Zr-BDC.

Setelah proses pencucian selesai, endapan yang telah dicuci kemudian dikeringkan dalam kondisi vakum. Proses pengeringan dilakukan dalam kondisi vakum pada suhu 90 °C selama 2,5 jam. Tujuan pengeringan dalam vakum tersebut yaitu untuk

meningkatkan porositas padatan hasil sintesis dengan membebaskan sisa-sisa pelarut yang masih terperangkap dalam pori. Kelarutan reaktan pada masing-masing sintesis dapat dilihat dari filtrat pertama hasil sintesis ketika belum dilakukan proses pencucian. Filtrat yang jernih menunjukkan bahwa kelarutan reaktan tinggi, endapan hasil reaksi yang diperoleh pun akan maksimal. Namun pada penelitian ini semakin keruh filtrat semakin banyak padatan yang diperoleh hal ini dimungkinkan kekeruhan tersebut adalah ligan atau logam yang berlebih, sehingga tidak membentuk *frameworks*. Padatan putih yang telah kering kemudian ditimbang untuk mengetahui massa dari hasil masing-masing sintesis. Massa padatan UiO-66 hasil sintesis yaitu 0,585 g, sedangkan massa UiO-66 + 10 eq HCOOH, UiO-66 + 100 eq HCOOH berturut-turut sebesar 0,40 dan 0,45 g. Sementara itu massa Ni-UiO-66, Ni-UiO-66 + 10 eq HCOOH, Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH berturut-turut yaitu 0,54, 0,60 dan 0,64 g. Penambahan modulator asam format turut mempengaruhi massa padatan hasil sintesis. Massa padatan hasil sintesis UiO-66 setelah ditambahkan modulator asam format mengalami penurunan namun setelah itu naik ketika ditambahkan lagi dengan ekuivalen yang lebih tinggi. Sedangkan pada sintesis Ni-UiO-66, massa hasil padatan setelah ditambahkan modulator asam format mengalami kenaikan seiring dengan kenaikan ekuivalen asam format yang ditambahkan.

3.2 Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi dengan difraktometer Sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengetahui tingkat kristalinitas, struktur dan kemurnian dari padatan hasil sintesis. Hasil karakterisasi ini berupa puncak-puncak karakteristik utama dari UiO-66 dengan intensitas yang bervariasi, dimana hasil tersebut kemudian dibandingkan dengan difraktogram UiO-66 standar.

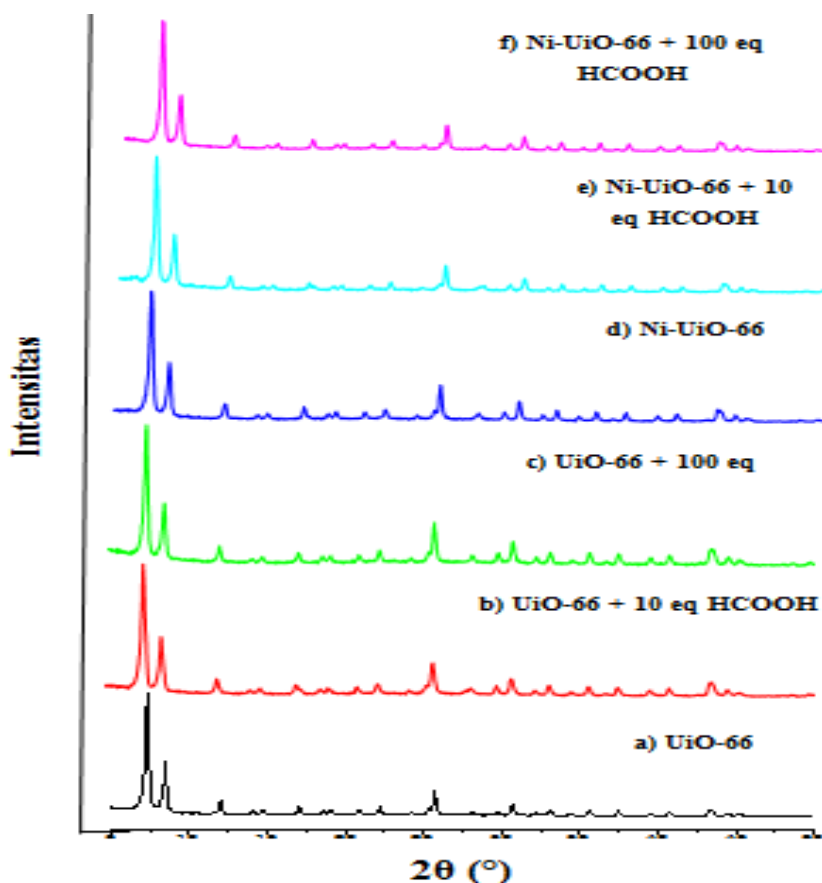
Difragtogram hasil sintesis seperti yang ditampilkan pada Gambar 1 menunjukkan bahwa puncak-puncak difraksi muncul pada sudut 2θ sekitar 7,4 dan 8,5°. Dua puncak difraksi tersebut muncul pada semua modifikasi sampel UiO-66 yang telah disintesis. Pola difraksi sinar-X dari UiO-66 yang telah dilaporkan oleh Abid dkk.[3] dan Cavka dkk. [4] memiliki puncak karakteristik yang muncul pada 2θ = 7,4; 8,5; 14,1; 14,7; 17 dan 25,6°, dengan dua puncak tertinggi yang khas yaitu puncak difraksi yang muncul pada 2θ = 7,4 dan 8,5°. Hal ini menunjukkan bahwa doping Ni(II) pada sintesis UiO-66 secara solvotermal dengan modulator asam

format tidak menyebabkan perubahan struktur kristal secara signifikan dari material UiO-66 itu sendiri. Pelebaran puncak pada difraktogram XRD serta penurunan intensitas puncak difraksi teramati pada padatan hasil sintesis Ni-UiO-66 dengan penambahan modulator 100 eq HCOOH. Pelebaran puncak dan turunnya intensitas puncak dapat mempengaruhi kristalinitas dari padatan tersebut.

Puncak difraksi karakteristik yang dimiliki $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang berada pada 2θ sekitar 46° (tidak ditampilkan) tidak tampak pada difraktogram (Gambar 1) tersebut. Hal ini menunjukkan bahwa Ni telah terkoordinasi dalam kerangka MOF dan tidak terdapat sisa reaktan Ni dalam padatan hasil sintesis. Tingkat kristalinitas dari suatu senyawa dapat dilihat dari perbedaan intensitas puncak difraktogram dari masing-masing hasil sintesis.

Perhitungan derajat kristalinitas dilakukan sesuai dengan metode perhitungan yang dilakukan oleh Venna *dkk.*[15] dengan cara membandingkan antara luas area dibawah puncak dengan luas daerah

dibawah puncak yang paling besar. Luas area yang paling besar digunakan sebagai standar untuk menentukan derajat kristalinitas dari masing-masing padatan hasil sintesis. Sesuai Tabel 2, terjadi penurunan derajat kristalinitas seiring meningkatnya jumlah modulator asam format yang ditambahkan dalam sintesis material UiO-66 dan naiknya derajat kristalinitas Ni-UiO-66 setelah penambahan 100 eq HCOOH dalam sintesis Ni-UiO-66. Penurunan derajat kristalinitas tersebut berhubungan dengan penurunan keteraturan struktur kristal padatan hasil sintesis akibat penambahan modulator asam format pada material UiO-66. Sedangkan derajat kristalinitas terbesar dimiliki oleh Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH yang berarti bahwa padatan hasil sintesis tersebut memiliki keteraturan struktur kristal terbaik di antara lainnya. Berdasarkan hasil karakterisasi menggunakan XRD dapat disimpulkan bahwa penambahan modulator asam format dan doping Ni(II) mempengaruhi keteraturan struktur kristal material UiO-66.



Gambar 1. Difraktogram (a) UiO-66, (b) UiO-66 + 10 eq HCOOH, (c) UiO-66 + 100 eq, (d) Ni-UiO-66, (e) Ni-UiO-66 + 10 eq HCOOH, (f) Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH.

Tabel 2. Puncak karakteristik dan derajat kristalinitas dari material UiO-66 doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format.

Sampel	Sudut 2θ (°)		Σ Luas area di bawah kurva	Derajat kristalinitas (%)
	Puncak 1	Puncak 2		
UiO-66	73,543	8,51	2778,46	99,4
UiO-66 + 10 eq HCOOH	73,855	8,51	2562,34	91,7
UiO-66 + 100 eq HCOOH	74,781	8,59	2076,74	74,3
Ni-UiO-66	74,503	8,56	2445,65	87,5
Ni-UiO-66 + 10 eq HCOOH	73,712	8,52	2175,49	77,8
Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH	74,853	8,61	2794,34	100

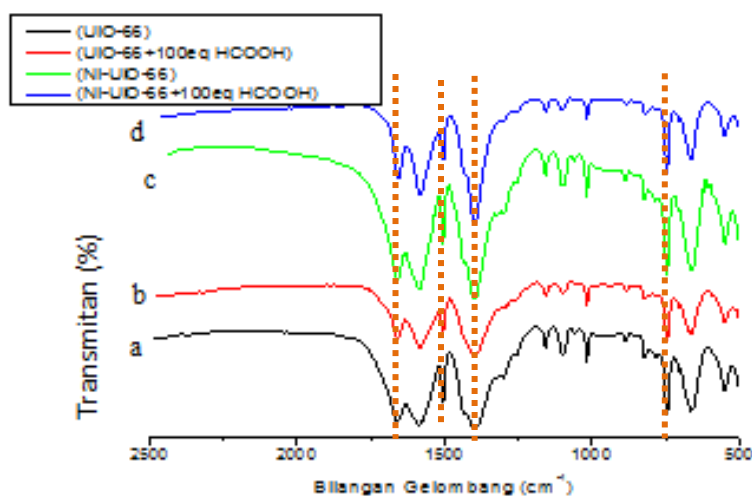
Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FT-IR)

Gugus fungsi yang terdapat dalam UiO-66 dan modifikasinya dapat diketahui menggunakan spektroskopi inframerah, sehingga diperoleh informasi mengenai perkiraan struktur molekul yang terbentuk. Pada penelitian ini, hasil karakterisasi

FTIR ditampilkan dalam bentuk kurva bilangan gelombang *versus* absorbansi atau persen transmitansi pada bilangan gelombang 2500-500 cm⁻¹. Sampel yang dikarakterisasi hanya dipilih empat yang terbaik dari karakterisasi sebelumnya yaitu UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, Ni-UiO-66, dan Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH.

Gugus-gugus fungsi yang muncul pada hasil FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 2 diantaranya yaitu pita serapan pada kisaran bilangan gelombang 1400 cm⁻¹ yang merupakan pita serapan milik ikatan C-O *stretching* dari gugus C-OH karboksilat. Pita serapan ini muncul pada seluruh padatan hasil sintesis (Gambar 2).

Selain itu, semua padatan hasil sintesis pada bilangan gelombang sekitar 1650 cm⁻¹ muncul pita serapan yang merupakan pita serapan milik C=O karboksilat. Pita serapan C-O maupun C=O dari gugus karboksilat murni muncul pada bilangan gelombang berturut-turut pada kisaran 1320-1210 cm⁻¹ dan 1725-1700 cm⁻¹[16]. Pergeseran pita serapan C=O yang terjadi dimungkinkan karena adanya koordinasi O⁻ dengan logam pusat selama proses deprotonasi [3]. Pita serapan dari C=C aromatik dari senyawa benzen muncul pada bilangan gelombang kisaran 1500 cm⁻¹. Cincin aromatik sering muncul pada pita serapan dengan bilangan gelombang antara 1600-1450 cm⁻¹ [16]. Pada bilangan gelombang 746,40 cm⁻¹ menunjukkan ikatan Zr-O dari material Zr-BDC (UiO-66). Hal tersebut sesuai hasil analisis Cavka dkk.[4] bahwa *framework* Zr-O muncul pada kisaran gelombang 600-700 cm⁻¹ yang berdekatan dengan dengan vibrasi bending dari C-H maupun O-H. Keseluruhan puncak karakterisasi material secara ringkas ditunjukkan pada Tabel 3.



Gambar 2. Spektra FT-IR (a) UiO-66, (b) UiO-66 + 100 eq HCOOH, (c) Ni-UiO-66, dan (d) Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH

Tabel 3. Bilangan gelombang padatan hasil sintesis empat daerah utama.

Material	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Ikatan
UiO-66	1396,37	C-O dari C-OH karboksilat
	1504,37	C=C aromatik
	1654,81	C=O <i>stretching</i>
	746,40	Zr-O framework
UiO-66 + 100 eq HCOOH	1400,22	C-O dari C-OH karboksilat
	1506,3	C=C aromatik
	1658,67	C=O <i>stretching</i>
	746,40	Zr-O framework
Ni-UiO-66	1398,3	C-O dari C-OH karboksilat
	1508,23	C=C aromatik
	1656,74	C=O <i>stretching</i>
	746,40	Zr-O framework
Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH	1402,15	C-O dari C-OH karboksilat
	1506,3	C=C aromatik
	1658,67	C=O <i>stretching</i>
	746,40	Zr-O framework

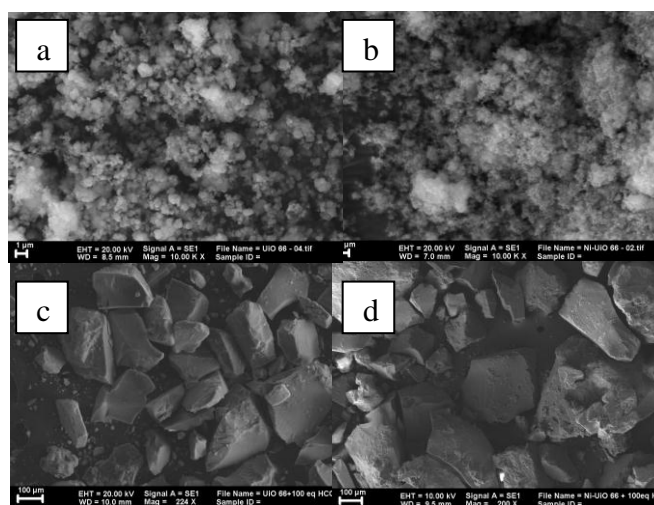
Pengaruh doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format ditunjukkan pada bilangan gelombang kisaran 1500 cm⁻¹, dimana puncak semakin menyempit ketika dilakukan doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format.

Kesimpulan dari hasil analisis FT-IR ini yaitu seluruh padatan hasil sintesis memiliki pita serapan karakteristik yang dimiliki material UiO-66 dan terjadi sedikit pergeseran maupun penyempitan puncak diakibatkan oleh doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format saat disintesis. Namun penambahan tersebut tidak mempengaruhi munculnya pita serapan baru atau gugus fungsi baru dari hasil padatan yang telah disintesis..

Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)* bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dan ukuran kristal dari UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, dan Ni-UiO-66 serta Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH.

Morfologi dari sampel UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 3 (a) sedangkan Gambar 3 (b) menunjukkan morfologi dari sampel Ni-UiO-66. Kedua sampel tersebut secara kasat mata berbentuk serbuk putih halus yang kemudian setelah dikarakterisasi menggunakan SEM menghasilkan bentuk morfologi seperti kristal kecil yang bergerombol. Sementara itu pada Gambar 3 (b dan c) setelah penambahan modulator asam format, bentuk morfologinya berubah menjadi partikel besar berbentuk serpihan-serpihan dengan bentuk yang beragam. Perbedaan tersebut menunjukkan bahwa penambahan modulator asam format dapat merubah morfologi UiO-66 dan Ni-UiO-66 menjadi lebih besar.



Gambar 3. Hasil SEM Material Padatan (a) UiO-66, (b) Ni-UiO-66, (c) UiO-66 + 100eq HCOOH, dan (d) Ni-UiO-66 + 100eq HCOOH

Unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis dapat diketahui menggunakan SEM-EDX yang dinyatakan dalam satuan persen berat (%berat). Berdasarkan unsur penyusun padatan hasil sintesis maka yang diperoleh dapat diketahui pula pengaruh doping Ni(II) dan penambahan asam format pada kerangka UiO-66. Jika keberadaan logam Ni dalam padatan hasil sintesis Ni-UiO-66 terdeteksi dalam satuan %berat maka dapat dipastikan bahwa Ni telah berhasil bergabung dalam kerangka UiO-66 membentuk Ni-UiO-66. Penambahan modulator asam format juga dapat diketahui dengan bertambahnya satuan %berat dari unsur H, C, O, namun pada hasil SEM-EDX ini tidak ditampilkan keberadaan dari unsur H dan C dari padatan hasil sintesis. Presentase unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis dapat diamati pula pada Tabel 4.

Tabel 4. Perbandingan %berat unsur-unsur penyusun dari masing-masing padatan hasil sintesis.

Sampel	Unsur Zr (% berat)	Unsur N (% berat)	Unsur O (% berat)	Unsur Ni (% berat)
UiO-66	12,82	59,44	27,74	0
UiO-66 + 100 eq HCOOH	24,30	43,09	32,60	0
Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH	42,52	5,21	49,07	1,36

Pengaruh penambahan modulator asam format (HCOOH) pada material UiO-66 dapat diketahui dengan adanya kenaikan persentase keberadaan unsur O pada UiO-66 + 100 eq HCOOH dari yang awalnya 27,74 %berat menjadi 32,60 %berat. Hal ini menunjukkan bahwa asam format berada pada kerangka padatan UiO-66 + 100 eq HCOOH. Doping Ni(II) pada material UiO-66 + 100 eq HCOOH terbukti berhasil dilakukan dengan adanya persentase keberadaan unsur Ni yang terdeteksi sebesar 1,36 %berat. Hal tersebut menunjukkan bahwa Ni(II) berhasil tersubstitusi ke dalam kerangka padatan hasil sintesis.

Thermal Gravimetric Analyzer (TGA)

Karakterisasi menggunakan *Thermal Gravimetric Analysis (TGA)* berguna untuk mengetahui stabilitas termal dan % pengurangan berat akibat terdekomposisinya senyawa dalam padatan hasil sintesis pada rentang suhu tertentu. Kurva yang dihasilkan berupa kurva

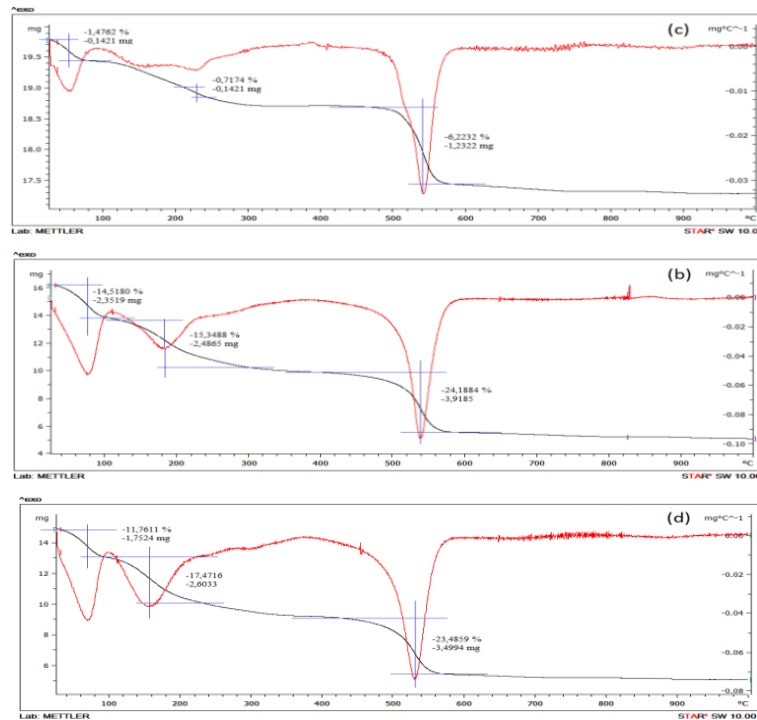
penurunan %berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu ($^{\circ}\text{C}$). Kurva termogravimetri (garis hitam) dan kurva differensial termogravimetri (garis merah) dari padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4. Termogram dari masing-masing padatan hasil sintesis menunjukkan adanya tahapan pengurangan berat (mg) yang berbeda seiring dengan kenaikan suhu. Termogram pada Gambar 4 terdapat 2 tahapan pengurangan berat UiO-66 (a) dan 3 tahapan pengurangan berat UiO-66 + 100 eq HCOOH (b), Ni-UiO-66 (c), dan Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH (d). Presentase pengurangan berat dari masing-masing hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.

Berdasarkan tahapan pengurangan berat yang ditunjukkan pada termogram (Gambar 4) dan data massapadatan yang hilang pada rentang suhu tertentu (Tabel 5), maka dapat diperkirakan jenis senyawa apa yang hilang dari padatan hasil sintesis. Dengan demikian stabilitas termal hasil padatan dapat diketahui.

Pada tahap pertama, terdapat pengurangan berat di rentang suhu $< 100^{\circ}\text{C}$. Pengurangan berat tersebut menunjukkan terjadinya penguapan kloroform yang tersisa dalam kerangka UiO-66. Selanjutnya pengurangan berat pada tahap kedua terletak pada suhu antara $100-300^{\circ}\text{C}$ yang merupakan pengurangan berat dari material organik yaitu evaporasi dari pelarut DMF. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Abid dkk. [3], Zhao dkk. [2], dan Ren dkk. [10].

Pengurangan berat yang signifikan dari masing-masing padatan hasil sintesis terjadi pada kisaran suhu $434-550^{\circ}\text{C}$ dimana terjadi dekomposisi ligan organik dan runtuhnya struktur UiO-66 membentuk ZrO_2 .

Kurva pengurangan berat hampir linier pada kisaran suhu $350-500^{\circ}\text{C}$, keterangan tersebut mengindikasikan bahwa pada suhu tersebut stabilitas termal hasil padatan sintesis berada. Ketika padatan tidak mampu lagi mempertahankan kerangkanya, maka disaat itulah titik stabilitas termal dari padatan hasil sintesis dicapai. Stabilitas termal dari masing-masing padatan hasil sintesis (Tabel 5) menunjukkan nilai yang berbeda-beda namun masih dalam rentang $350-500^{\circ}\text{C}$. Stabilitas termal bergantung pada kuat-lemahnya ikatan antara ligan dengan logam. Doping Ni dan penambahan modulator asam format menyebabkan penurunan stabilitas termal dari UiO-66. Menurunnya stabilitas termal ini diperkirakan karena menurunnya fungsi ligan untuk mengikat logam.



Gambar 4. Kurva TGA-DTA material (a) UiO-66, (b) Ni-UiO-66, (c) UiO-66 + 100eq HCOOH dan (d) Ni-UiO-66 + 100eq HCOOH.

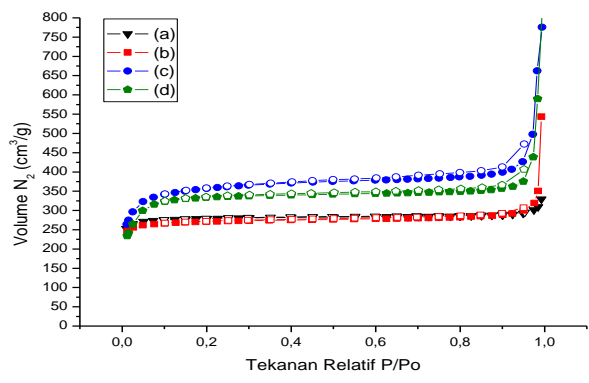
Adsorpsi-Desorpsi Isotermal Nitrogen

Analisis adsorpsi-desorpsi isotermal nitrogen digunakan untuk mengetahui luas permukaan dan ukuran pori sampel. Adsorpsi-desorpsi isotermal N₂ melalui metode BET (*Brunauer, Emmet dan Teller*). Metode HK (*Horvath-Kawazoe*) digunakan untuk mengetahui distribusi pori ukuran mikro. Kurva adsorpsi-desorpsi isotermal nitrogen padatan hasil sintesis UiO-66, Ni-UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, dan Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH ditunjukkan pada Gambar 5.

Kurva adsorpsi-desorpsi isotermal padatan UiO-66 hampir sama dengan Ni-UiO-66, kemudian setelah penambahan modulator asam format (c dan d) kurva mengalami peningkatan volume adsorpsi-desorpsi N₂. Hal tersebut menunjukkan bahwa penambahan modulator asam format dapat meningkatkan volume N₂ yang teradsorp. Pada Gambar 5 menunjukkan bahwa pada tekanan P/Po = 0,01 gas N₂ mulai teradsorp.

Gambar 5 menunjukkan bahwa pada tekanan P/Po = 0,01 gas N₂ mulai teradsorp. Kemudian setelah tekanan relatif dinaikkan, terjadi adsorpsi nitrogen lebih banyak dan setelah itu hampir linier atau dengan kata lain jumlah gas yang teradsorp

hampir sama. Adsorpsi tersebut merupakan adsorpsi nitrogen ke dalam pori berukuran mikro pada lapisan monolayer. Hal tersebut dapat dilihat pada kurva isotermal UiO-66, Ni-UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, dan Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH pada tekanan P/Po > 0,1, jumlah gas nitrogen yang teradsorp tidak mengalami kenaikan yang signifikan (linier). Begitu pula saat desorpsi dilakukan, loop histerisis akibat fenomena kondensasi pipa kapiler juga tidak terjadi, tetapi yang terjadi adalah jumlah gas N₂ yang terdesorp sama dengan gas N₂ yang teradsorp pada P/Po = 0-1. Berdasarkan uraian tersebut dapat disimpulkan bahwa padatan UiO-66, Ni-UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, dan Ni-UiO-



Gambar 5. Adsorpsi-desorpsi isotermal nitrogen

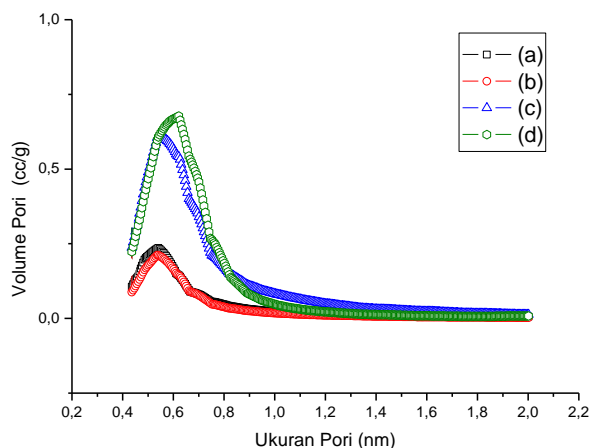
UiO-66 (a), Ni-UiO-66 (b), UiO-66 + 100eq HCOOH (c), Ni-UiO-66 + 100eq HCOOH (d).

UiO-66 (c) UiO-66 + 100eq HCOOH (d) Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH.

66 + 100 eq HCOOH memiliki kurva isoterml tipe I yang merupakan ciri dari padatan dengan ukuran pori mikro yang dominan dengan luas permukaan UiO-66, Ni-UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, dan Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH berturut turut sebesar 841,299, 819,983, 1106,848, 1020,433 m²/g. Doping Ni(II) menyebabkan adanya kompetisi logam Zr dan Ni untuk berikatan dengan O sehingga mengakibatkan turunnya luas permukaan pada Ni-UiO-66, sedangkan penambahan modulator asam format dapat meningkatkan luas permukaan UiO-66 menjadi 1106,848 m²/g sesuai penelitian yang dilakukan oleh Ren dkk. (2014).

Distribusi ukuran pori dapat dilihat dari data distribusi ukuran pori yang ditentukan dengan metode HK (Horvath-Kawazoe). Distribusi ukuran pori UiO-66, Ni-UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, dan Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH ditunjukkan pada Gambar 6.

Keempat kurva tersebut menunjukkan distribusi ukuran mikropori partikel UiO-66, Ni-UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, dan Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH. Puncak yang tampak pada kurva tersebut menginformasikan bahwa ukuran pori sekitar 0,6 nm merupakan ukuran pori terbanyak dalam material tersebut. Jika dilihat dari tinggi puncaknya, urutan volume pori padatan hasil sintesis berturut-turut yaitu Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH > UiO-66 + 100 eq HCOOH > Ni-UiO-66 > UiO-66. Hasil luas permukaan volume pori, dan ukuran pori UiO-66, Ni-UiO-66, UiO-66 + 100 eq HCOOH, Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH ditunjukkan pada Tabel 5.



Gambar 6. Distribusi ukuran pori (a) Ni-UiO-66 (b)

Tabel 5.Data Karakteristik Pori Material Hasil Sintesis

Material	Luas Permukaan BET (m ² /g)	Volume Pori (cm ³ /g)	Diameter Pori (nm)
UiO-66	841,299	0,212	0,432
Ni-UiO-66	819,983	0,235	0,432
UiO-66 + 100 eq HCOOH	1106,848	0,606	0,432
Ni-UiO-66 + 100 eq HCOOH	1020,433	0,678	0,432

IV. Kesimpulan

Sintesis UiO-66 dengan doping 10% Ni(II) telah berhasil dilakukan dengan menggunakan metode sintesis solvotermal pada suhu 120°C selama 24 jam dengan dan tanpa menggunakan modulator asam format. Difraktogram XRD semua padatan hasil sintesis memiliki dua puncak utama pada sudut 2θ = 7,4° dan 8,5° sesuai dengan difraktogram UiO-66 standar yang mengindikasikan bahwa tidak ada perubahan struktur kristal UiO-66 pada masing-masing padatan hasil sintesis. Penambahan modulator asam format dan doping Ni(II) mempengaruhi kristalinitas material UiO-66 menjadi lebih kristalin. Spektra FTIR menunjukkan pita-pita serapan karakteristik yang dimiliki material UiO-66. Foto SEM menunjukkan bahwa penambahan modulator asam format menghasilkan morfologi yang lebih besar. Hasil adsorpsi-desorpsi N₂ menunjukkan bahwa luas permukaan BET meningkat menjadi 1020,433 m²/g setelah doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format. Namun doping Ni(II) dan penambahan modulator asam format mengakibatkan penurunan stabilitas termal pada material UiO-66 menjadi 434 °C.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia atas dana yang telah diberikan melalui Hibah Penelitian Unggulan

Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS),. Ucapan terimakasih juga disampaikan kepada Laboratorium Energi ITS dan Laboratorium Fundamental serta Laboratorium Kimia Material dan Energi Jurusan Kimia FMIPA ITS atas semua fasilitas yang telah diberikan untuk terlaksananya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Kuppler R. J., Timmons, Daren 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.
- [2] Zhao Q., Yuan W., Liang J. and Li J. (2013) Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-6.
- [3] 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.
- [4] Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 13850-13851.
- [5] 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.
- [6] Chuah G. K., Liu S. H., Jaenicke S., Harrison L. J. (2001) Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids. *Journal of Catalysis* **200**, 352-359.
- [7] Vermoortele F., Ameloot R., Vimont A., Serre C., De Vos D. (2011) An amino modified Zr-terephthalate metal organic framework as an acid base catalyst for cross aldol condensation. *Chemical Communications* **47**, 1521-1523
- [8] Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Jun J. W., Hasan Z., Matrosova M. M. and Jhung S. H. (2014) Effects of linker substitution on catalytic properties of porous zirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehyde with methanol. *Applied Catalysis A: General* **471**, 91-97.
- [9] Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long, P., Dong, J., (2009). "Synthesis and Hydrogen - Storage Behavior of Metal-Organic Framework MOF-5". *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 1377-1382.
- [10] Ren, J., Langmi, H.W., North, B.C., Mathe, M., Bessarabov, D., (2014). "Modulated Synthesis of Zirconium-Metal Organic Framework (Zr-MOF) for Hydrogen Storage Applications". *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 890-895.
- [11] Lee, S-Y., Park, S-J., (2011). "Effect of Platinum Doping of Activated Carbon on Hydrogen Storage Behaviors of Metal-Organic Frameworks-5". *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 8381-8387.

