

Pengaruh Perbandingan Pelarut Etanol dan Dimetilformamida pada Sintesis *Metal Organic Framework* HKUST-1

Ratna Ediati, Mery Kahardina dan Djoko Hartanto

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— Material *Metal Organic Framework* tipe HKUST-1 dengan rumus molekul $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ telah disintesis menggunakan prekursor tembaga nitrat trihidrat dan asam 1,3,5 benzenetrikarboksilat melalui metode solvotermal dalam autoklaf dengan variasi volume pelarut etanol dan dimetilformamida pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 10 jam. Setelah padatan hasil reaksi disaring dan dicuci dengan metanol, diperoleh kristal Cu-BTC berbentuk serbuk berwarna biru cerah. Kristal Cu-BTC dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X, FT-IR, SEM, Energi Dispersi Sinar-X (EDS) dan TGA. Semua kristal yang didapat memiliki derajat kristalinitas yang tinggi dan menunjukkan kristal berbentuk oktahedral. Cu-BTC yang dihasilkan stabil dengan pemanasan hingga suhu $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$. Keberadaan DMF menyebabkan ukuran kristal Cu-BTC lebih besar sedangkan Pengurangan volume pelarut DMF menyebabkan penurunan massa kristal yang terbentuk dan kurang homogen.

Kata Kunci— Cu-BTC, Solvotermal, Perbandingan etanol:DMF, karakterisasi.

I. Pendahuluan

Metal Organic Frameworks (MOF) merupakan kompleks senyawa anorganik dan organik memiliki struktur teratur yang membentuk jaringan dan telah disintesis oleh banyak peneliti. MOF memiliki gugus fungsional pada ligan organiknya sehingga ukuran pori, volume pori dan luas permukaannya menjadi besar serta porinya spesifik untuk molekul tertentu. Karena kelebihan, MOF ideal untuk aplikasi adsorpsi gas-gas, penyimpanan gas, katalisis untuk beberapa reaksi organik, dan pemisahan gas-gas seperti CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/CO , CO_2/CH_4 dan hidrokarbon lainnya [35,19,36,17,21,38].

Salah satu jenis MOF yang telah menarik banyak perhatian adalah HKUST-1, yang pertama kali disintesis oleh Chui dkk (1999). HKUST-1 (*Hongkong University Science and Technology-1*) memiliki banyak kelebihan antara lain luas permukaan dan volume pori yang besar serta stabilitas termal dan keasaman Lewis yang tinggi. Kerangka MOF atau polimer koordinasi berpori (PCP) telah menambah informasi baru dalam aplikasi adsorpsi karena kristal nano dibangun dari struktur kerangka dengan jaringan mikropori yang

seragam dan luas permukaan yang tinggi. MOF berfungsi sebagai saringan molekular memiliki efek selektivitas terhadap molekul tertentu yang memainkan peran penting dalam peristiwa katalisis [40,18,9].

Sejak pertama kali sintesis Cu-BTC (Cu_3BTC_2 , BTC=benzenetrikarboksilat) atau lebih dikenal dengan HKUST-1 dilaporkan, HKUST-1 telah banyak disintesis dengan metode hidrotermal. Sintesis Cu-BTC dengan metode hidrotermal membutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi untuk mencapai titik superkritis pelarut. Air dan etanol digunakan sebagai pelarut dalam sintesis ini untuk mencapai titik superkritisnya. Kelemahan dari metode hidrotermal ini adalah terbentuknya CuO pada suhu tinggi sehingga akan mengurangi kemurnian dari padatan Cu-BTC yang dihasilkan. Di samping itu, molekul H_2O juga dapat menjadi ligan yang tidak stabil pada katalis Cu-BTC sehingga katalis Cu-BTC yang didapat kurang homogen (terbentuk $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BC})(\text{H}_2\text{O})]$ atau $[\text{Cu}(\text{BTC}-\text{H})(\text{H}_2\text{O})_3]$) dan kurang selektif untuk beberapa reaksi katalisis. Meskipun banyak sifat unik dari MOF telah diketahui banyak orang, kebanyakan material mikropori menimbulkan

masalah difusi [33]. Schlichte dkk (2004) memodifikasi jalur sintesis untuk mendapatkan struktur kristal Cu-BTC yang lebih sempurna secara termal dengan meningkatkan fungsinya dalam reaksi katalisis.

Kemudian Chowdhury, dkk (2009) menunjukkan prosedur sintesis yang lebih efektif pada suhu lebih rendah dengan membandingkan 2 jalur sintesis yang berbeda dan tetap menghasilkan luas permukaan yang tinggi. Dalam penelitian ini, dilakukan jalur sintesis menggunakan metode solvotermal dengan campuran pelarut air, etanol dan N,N-dimetilformamida (DMF). Karena digunakan campuran pelarut H₂O, etanol dan DMF maka suhu pemanasan dalam autoklaf menjadi lebih rendah yaitu 100 °C dan produk lain seperti CuO dan pengotor lainnya tidak terbentuk. Sejauh ini, sintesis Cu-BTC menggunakan sistem pelarut air-etanol-DMF, tetapi peranan DMF secara kuantitatif belum pernah dilaporkan. Dari jalur sintesis ini dibuat metode variasi perbandingan volume pelarut etanol:DMF pada rentang 1:1 hingga 9:1 untuk mendapatkan produk MOF yang memiliki struktur MOF lebih baik dan optimasi sifat fisik seperti massa Cu-BTC, kristalinitas, stabilitas termal dan morfologinya [4].

II. Metodologi Penelitian

2.1 Sintesis HKUST-1 atau Cu-BTC

Metode sintesis Cu-BTC ini dilaporkan oleh Chowdhury dkk, (2009) dan dilakukan modifikasi variasi perbandingan pelarut etanol dan DMF pada penelitian ini. Mula-mula 2,077 g tembaga (II) nitrat trihidrat [Cu (NO₃)₂ · 3H₂O] dilarutkan dalam 15 ml air terdeionisasi. Dalam wadah lain, 1,000 g 1,3,5-benzenetrikarboksilat [H₃BTC] dilarutkan dalam 30 ml campuran etanol:N, N-dimetilformamida (DMF) 1:1 (sampel a) hingga 9:1 (sampel e). Sintesis HKUST-1 dilakukan untuk variasi air:etanol:DMF sesuai Tabel 1. Kedua larutan tersebut kemudian dicampur dan diaduk selama 15 menit. Campuran ini kemudian dipindahkan ke autoklaf stainless steel berlapis teflon dan dipanaskan pada 100 °C selama 10 jam. Autoklaf didinginkan pada suhu kamar. Campuran yang didapat dipindahkan ke wadah lain untuk dibiarkan selama 2 hari. Kristal biru yang dihasilkan diisolasi dengan penyaringan dan diekstraksi dengan 30 ml metanol dengan perendaman. Hal ini dilakukan pada kondisi hangat ~55 °C dengan penangas minyak semalaman selama 3 hari berturut-turut. Ekstraksi ini bertujuan untuk menghilangkan DMF yang terlarut. Produk ini kemudian dikeringkan pada suhu kamar. Di samping

itu dilakukan sintesis Cu-BTC dengan pengurangan volume air dalam perbandingan air:etanol:DMF 0,67:1:1 (ml) untuk sampel f. Sampel f dibuat berbeda pada komposisi pelarut H₂O untuk membedakan gradasi warna antara H₂O dan DMF.

Tabel 1. Variasi air:etanol:DMF pada sintesis HKUST-1

Sampel	a	b	c	d	e	f
Air (ml)	15	15	15	15	15	10
Etanol (ml)	15	18	21	24	27	15
DMF (ml)	15	12	9	6	3	15

2.2 Karakterisasi

Difraksi Sinar-X (XRD)

Kristalinitas Cu-BTC dapat ditentukan melalui karakterisasi XRD. Pengukuran XRD dilakukan dengan Phillip X'Pert PN-1830 X-ray menggunakan sumber radiasi Cu-K α pada panjang gelombang $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ dengan 2θ mulai dari 5° sampai dengan 50°. Data yang diperoleh dicocokkan dengan difraktogram Cu-BTC [4] sebagai referensi.

Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi FTIR dilakukan dengan FTIR Shimadzu. Serbuk sampel Cu-BTC disiapkan melalui penggerusan dengan KBr pada perbandingan 1:99 (sampel:KBr). Pelet kemudian dianalisis FTIR dengan bilangan gelombang 400 – 4000 cm⁻¹.

Scanning Electron Microscope (SEM) dan EDX

Analisis SEM digunakan untuk menentukan morfologi kristal dan mendapatkan perkiraan ukuran partikel dari material Cu-BTC. Preparasi sampel Cu-BTC dilakukan dengan meletakkan sedikit sampel pada permukaan sampel holder yang telah diberi carbon tipe kemudian dilakukan coating emas. Analisis EDX sekaligus mapping dilakukan pada beberapa perbesaran untuk mendapatkan informasi tentang komposisi kimia pada titik tertentu dan penyebaran unsur logam dan ligan yang telah disintesis.

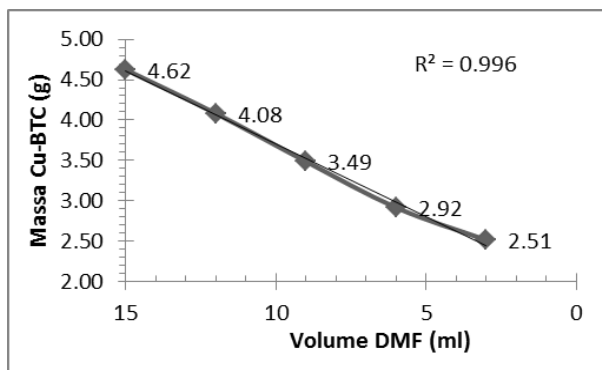
Analisis Termogravimetri (TGA)

Serbuk biru yang diperoleh dianalisis dengan TGA untuk menentukan stabilitas termal dari Cu-BTC. Analisis TG dilakukan dalam aliran gas N₂ (150 ml /menit). Pengukuran TG dilakukan dari suhu kamar (~25 °C) sampai 800 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Sintesis Cu-BTC dalam Pelarut dengan Pengurangan DMF

Material HKUST-1 atau Cu-BTC telah disintesis dengan prekursor tembaga nitrat trihidrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, asam 1,3,5 benzentrikarboksilat (H_3BTC) dalam pelarut air, etanol dan N-N'-dimetilformamida (DMF). Setelah reaksi 10 jam pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$, kristal yang diperoleh mengendap di bawah dan terpisah dengan filtratnya yang berwarna biru keruh. Dari hasil pengamatan terdapat koloid pada permukaan filtrat berwarna kehitaman yang merupakan pengotor dari DMF terlarut [4]. Padatan Cu-BTC yang diperoleh (informasi pendukung) sesuai dengan sintesis yang pernah dilakukan oleh [4,17,32] menunjukkan bahwa kristal terbentuk dari berwarna biru kehijauan (prussian blue) hingga biru cerah (light blue). Padatan biru yang didapat semakin berwarna biru dan bersih dari pengotor setelah pencucian. Pada sampel (a)-(f) terjadi pengurangan massa setelah pencucian. Pengurangan massa ini disebabkan oleh berkurangnya molekul pengotor seperti DMF ataupun ligan yang tidak bereaksi. Kristal Cu-BTC yang diperoleh berupa serbuk padatan bertekstur halus berwarna biru muda yang menunjukkan kesamaan dengan kristal Cu-BTC yang pernah disintesis sebelumnya. Penurunan massa hasil sintesis secara umum ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Penurunan massa Cu-BTC terhadap penurunan volume DMF

Penurunan massa ini sangat teratur ditunjukkan dengan regresi sebesar 0,996. Penurunan massa diakibatkan kondisi kurang optimum pada saat reaksi suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$. DMF pada reaksi ini merupakan pelarut protik yang membantu proses deprotonasi dari ligan. Meskipun DMF ini dikurangi volumenya, kristal Cu-BTC masih dapat terbentuk akan tetapi molekul yang bereaksi pada suhu tersebut tidak keseluruhan. Molekul DMF merupakan molekul yang besar, keberadaan molekul ini sangat

membantu untuk proses perpanjangan rantai dan pembentukan kerangka yang sangat luas dan porositas tinggi [5,21].

Dari hasil pengamatan serbuk Cu-BTC (informasi pendukung) yang diperoleh dari sampel (a) – (e) tidak menunjukkan adanya gradasi warna yang signifikan kecuali terhadap sampel (f). Awalnya gradasi warna ditunjukkan oleh padatan sebelum proses pencucian kristal. Setelah pencucian kristal Cu-BTC menggunakan metanol, warna semua kristal Cu-BTC menjadi biru muda. Pada sintesis Cu-BTC gradasi warna disebabkan karena perubahan volume H_2O yang ditunjukkan oleh sampel (f) dengan perbandingan air:etanol:DMF 0,67:1:1 (ml). Kristal Cu-BTC memiliki rumus molekul $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, keberadaan H_2O inilah yang mempengaruhi kecerahan kristal Cu-BTC, semakin sedikit volume H_2O yang digunakan warna kristal menjadi lebih biru muda dan strukturnya menjadi lebih halus. Oleh karena itu, berdasarkan pengamatan fisik pengurangan jumlah DMF tidak menyebabkan perubahan warna kristal Cu-BTC.

3.2 Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X

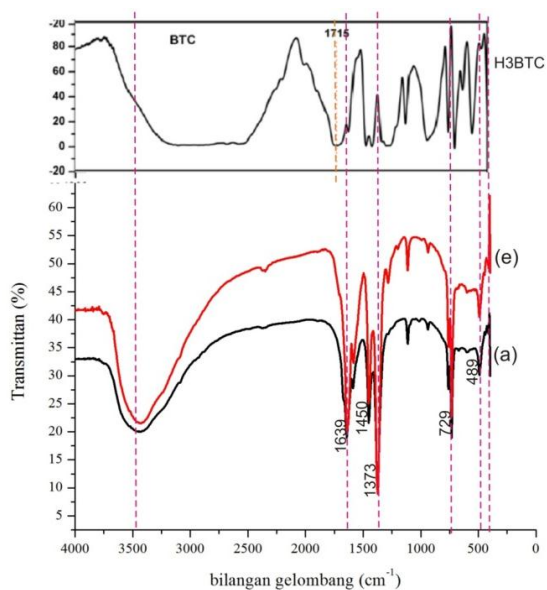
Hasil karakterisasi XRD kristal Cu-BTC seperti yang terlihat pada Gambar 1 menunjukkan pola XRD dari katalis Cu-BTC hasil sintesis dan dibandingkan dengan Cu-BTC referensi. Dari difraktogram, kristal Cu-BTC telah terbentuk karena terdapat kecocokan puncak dengan Cu-BTC [4] yang menggunakan etanol:DMF 1:1 tanpa melalui adanya fase lain. Munculnya puncak yang tajam menunjukkan kristalinitas dan kemurnian dari kristal Cu-BTC yang didapat sangat tinggi. Jumlah puncak tajam pada karakterisasi XRD ini menunjukkan jumlah bidang kristal dari Cu-BTC.

Puncak tersebut muncul pada sudut $2\theta=11,6^\circ$ sebagai puncak khas dengan intensitas yang sangat tinggi diikuti dengan puncak ke-2 pada $2\theta=9,5^\circ$ dan $2\theta=6,7^\circ$. Hal tersebut sesuai dengan penelitian [4,5,32] dimana intensitas puncak tertinggi muncul pada $2\theta \sim 11,5$. Seluruh difraktogram kristal Cu-BTC (a), (b), (c), (d) dan (e) hasil sintesis turut menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ yang sama tanpa disertai pergeseran puncak. Sampel (c) menunjukkan tingkat kristalinitas paling tinggi (HKUST-1 dengan perbandingan etanol:DMF 7:3) dengan menghitung luasan di bawah puncak menggunakan bantuan software *origin*. Hal tersebut mengindikasikan bahwa terdapat kondisi optimum untuk mencapai tingkat kristalinitas yang tinggi. Pengurangan DMF dalam sintesis tidak

menyebabkan perubahan struktur kerangka, hal ini diperjelas dengan tidak adanya pergeseran puncak pada 2θ secara signifikan.

Hasil Analisis FTIR

Hasil Analisis FT-IR menunjukkan bahwa spektra Cu-BTC muncul dengan bilangan gelombang yang sama dengan Cu-BTC yang disintesis pada umumnya (informasi pendukung). Pita serapan Cu-BTC dibandingkan dengan spektra H₃BTC yang ditunjukkan oleh Gambar 3 mengalami beberapa pergeseran.



Gambar 3. Spektra FTIR HKUST-1 sampel (a) dan (e) dan H₃BTC

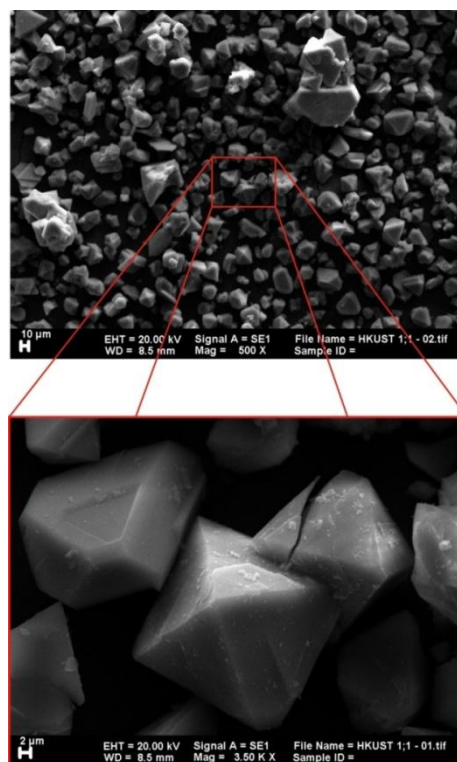
Spektra Absorpsi IR pada kompleks Cu²⁺ dan ligan 1,3,5- benzenotrikarboksilat oleh Gambar 3 menunjukkan bahwa kompleks telah terbentuk. Pergeseran dari bilangan gelombang 2400-3200 cm⁻¹ ke serapan yang tidak lebih lebar pada bilangan gelombang 3300-3600 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus -OH dari H₂O yang terikat pada kompleks Cu-BTC. Serapan tajam pada daerah 1600-1650 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C=O karbonil. Pada panjang gelombang ini terjadi pergeseran dari puncak H₃BTC yang semula 1700-1750 cm⁻¹ [21] menjadi 1600-1650 cm⁻¹. Pergeseran ini menunjukkan ligan telah menjadi kompleks dengan Cu²⁺. Hal ini juga menjelaskan bahwa DMF telah mendeprotonasi asam benzenotrikarboksilat serta menghilangkan asam benzenotrikarboksilat yang mengganggu [16]. Serapan tajam pada daerah 1400-1450 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C=C aromatik [42]. Pada daerah *finger print* muncul

puncak dengan bilangan gelombang ~700 cm⁻¹. Berdasarkan literatur, spektra ini menunjukkan ikatan Cu-O pada kompleks Cu-BTC. Munculnya puncak pada panjang gelombang 400-500 cm⁻¹ menunjukkan masih ada CuO yang terbentuk saat nukleasi kristal [21]. CuO merupakan produk yang tidak diinginkan. Meskipun terbentuk CuO, namun jumlahnya sangat kecil karena tidak mempengaruhi kristalinitas Cu-BTC pada karakterisasi XRD.

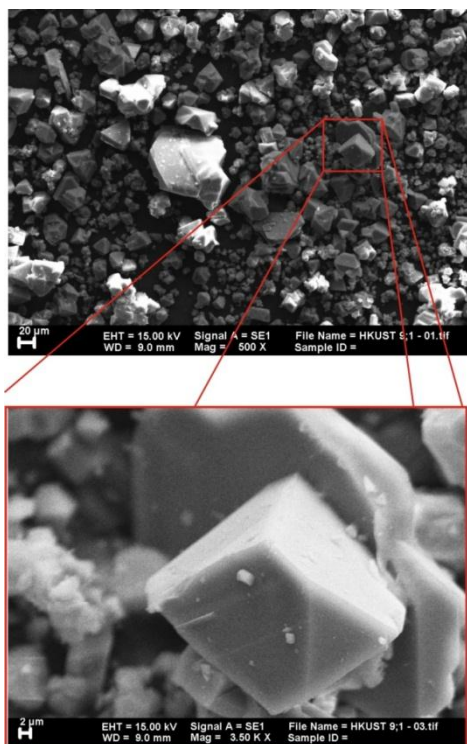
Hasil analisis IR menunjukkan DMF tidak mempengaruhi gugus yang aktif pada struktur kerangka Cu-BTC karena spektra IR pada perbandingan etanol:DMF 1:1 dan 9:1 tidak mengalami pergeseran puncak. Artinya struktur Cu-BTC stabil dan pengurangan volume DMF tidak mempengaruhi perpanjangan ikatan antara atom Cu dengan O maupun C dengan O.

Hasil pengamatan SEM dan Analisis EDX

Hasil pengamatan morfologi padatan Cu-BTC dengan pengurangan DMF ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5. Morfologi sampel Cu-BTC dengan perbandingan etanol:DMF 1:1 dan 9:1 yang diperoleh menunjukkan ketidakseragaman kristal seperti yang ditunjukkan oleh sampel (a) pada Gambar 4 dan sampel (b) pada Gambar 5. Dengan variasi pengurangan DMF juga menunjukkan bahwa keberadaan DMF mengarahkan kristal untuk membentuk agregat [16].



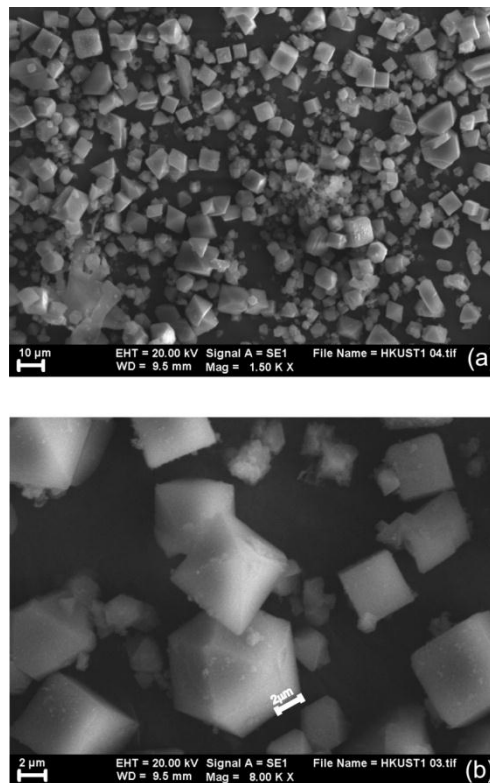
Gambar 4. Morfologi HKUST-1 sampel (a)



Gambar 5. Morfologi HKUST-1 sampel (e)

Semakin sedikit jumlah DMF yang digunakan untuk sintesis, morfologi pada kenampakan kristal semakin kasar dan tidak beraturan. Pada sampel (a) morfologi yang terbentuk lebih homogen dan ditemukan banyak kenampakan kristal berbentuk kubik daripada sampel (e). Apabila diperbesar pada Gambar 4 dan 5 terlihat lebih jelas morfologi Cu-BTC ada yang berbentuk oktahedral akan tetapi pada sampel (a) bentuk oktahedral terlihat lebih sempurna meskipun banyak ditemukan kenampakan kristal dengan ukuran sangat besar yang mengganggu pengamatan keseragaman kristal oktahedral yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh DMF menstimulasi bentuk kristal yang lebih teratur dan oktahedral. Akan tetapi pemakaian DMF yang berlebihan dan suhu yang rendah kurang dapat mengoptimasi pembentukan kristal yang lebih seragam pada Cu-BTC. Pengurangan DMF ini menyebabkan hanya beberapa saja yang membentuk oktahedral. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya bahwa Cu-BTC disintesis suhu rendah biasanya morfologi yang terbentuk adalah kubik dan memiliki tepi yang tajam sedangkan pada suhu tinggi cenderung berbentuk bulat tidak beraturan dan tidak bersudut [4]. Pengaruh pengurangan volume H₂O dijelaskan dalam Gambar 6. Pengurangan volume H₂O membuat ukuran kenampakan kristal menjadi lebih kecil daripada Cu-BTC yang disintesis dengan tanpa pengurangan H₂O. Hal ini dapat dilihat dengan membandingkan Gambar 4 dengan 6.

Sampel (f) juga menunjukkan bentuk oktahedral (Gambar 6-b) akan tetapi kristal oktahedral ditemukan pada perbesaran yang lebih besar dari Gambar 4 dan 5. Selain itu, terlihat lebih jelas adanya kenampakan kristal lain berbentuk kubik dan dodekahedral.



Gambar 6. (a) Morfologi HKUST-1 sampel (f), (b) kenampakan morfologi HKUST-1 terlihat lebih jelas berbentuk kubik-oktahedral-dodekahedral.

Berdasarkan Gambar 6 morfologi Cu-BTC terlihat lebih homogen dan mayoritas berbentuk kubik. Pada penelitian yang pernah dilaporkan H₂O, MeOH dan EtOH merupakan donor proton yang sangat kuat. H₂O merupakan pelarut yang memiliki sifat polar protik yang dapat dengan mudah membentuk koordinasi dengan ion Cu²⁺ dan membentuk ligan. Selain itu H₂O akan menggantikan koordinasi DMF dengan kompleks Cu-BTC. Pengurangan volume H₂O pada sintesis Cu-BTC menyebabkan keberadaan H₂O yang terikat pada Cu₃BTC₂ lebih sedikit sehingga dapat menurunkan ukuran kristal dan kenampakan kristal yang terbentuk lebih seragam (Gambar 6) [16,42].

Hasil Analisis EDX untuk sampel (a), (e) dan (f) dapat dilihat pada Tabel 2. Tabel tersebut menunjukkan perkiraan komposisi unsur karbon (C), oksigen (O) dan tembaga (Cu) pada beberapa titik yang terletak pada bagian kristal. Masing-masing unsur memberi kontribusi yang hampir sama pada

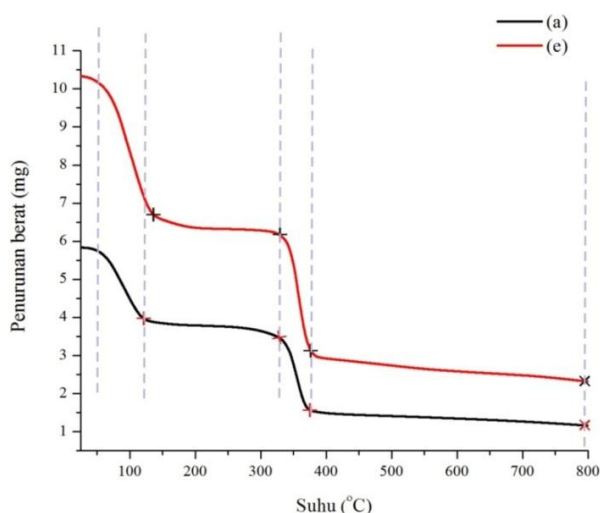
pembentukan MOF HKUST-1. Jumlah % Cu paling banyak terdapat pada sampel (a) yang disintesis tanpa mengurangi volume DMF dan H₂O.

Tabel 2. Hasil EDX HKUST-1

No	Unsur	Berat (%) pada:		
		Cu-BTC (a)	Cu-BTC (e)	Cu-BTC (f)
1	C	27,02	27,26	43,78
2	O	35,34	45,63	32,75
3	Cu	37,63	27,11	20,22
4	N	-	-	3,26

Hasil Analisis Termogravimetri (TGA)

Hasil analisis termogravimetri ini sangat penting untuk mengetahui stabilitas termal dari kristal Cu-BTC. Penurunan massa yang terjadi menunjukkan komponen-komponen penyusun Cu-BTC. Hasil analisis menggunakan TGA diberikan dalam bentuk kurva penurunan % berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu (°C). Untuk Cu-BTC pemanasan dilakukan hingga suhu 800°C dan menghasilkan kurva termogram. Pada Gambar 7 menunjukkan kurva penurunan massa Cu-BTC ada 3 tahapan didukung dengan persentase pengurangan berat masing-masing tahapan pada Tabel 3. Sampel (a) dan (e) mengalami pengurangan berat yang signifikan pada kisaran suhu ~100 °C dan ~300 °C. Tahapan pertama hilangnya komponen yang berisi pelarut mudah menguap pada suhu 30-120 °C [4,21].



Gambar 7. Perbandingan Termogram Cu-BTC sampel (a) dan sampel (e)

Tabel 3. Persentase pengurangan berat masing-masing padatan hasil sintesis

Sam pel	Massa Padatan yang Hilang (%) pada Rentang Suhu Tertentu (°C)			Stabilitas Termal
	Tahap I	Tahap II	Tahap III	
Cu-BTC 1:1 (a)	30-120 °C (35,08 %)	120-300 °C (~0%)	300-400 °C (45,07%)	350 °C
Cu-BTC 9:1 (e)	30-120 °C (38,60%)	200-400 °C (~0%)	300-400 °C (37,34%)	350 °C

Penurunan pada kisaran suhu ~100 °C untuk kedua sampel ini secara luas berbeda yaitu 35% untuk sampel a dan 39% untuk sampel e. Pada kisaran suhu yang sama dari tahap satu maupun tahap 2 penurunan massa sampel (e) sangat drastis dibandingkan dengan sampel (a). Hal ini menunjukkan bahwa DMF mampu membantu proses pembentukan kristal Cu-BTC lebih banyak dan mengurangi molekul H₂O yang tidak bereaksi menjadi ligan.

Tahapan ke-dua yaitu hilangnya molekul air pada suhu 120-300 °C. Pada tahap ini hilangnya molekul H₂O tidak terhitung dengan kurva TGA karena membentuk plato yang sangat datar untuk itu harus dihitung secara manual. Tahapan ke-tiga disusul dengan rusaknya kerangka Cu-BTC pada kisaran suhu 360 °C. Sampel (a) dan (e) mengalami pengurangan berat yang signifikan pada kisaran suhu 300-400 °C dimana terjadi dekomposisi ligan karboksilat dan rusaknya struktur Cu-BTC membentuk CuO. CuO terbentuk saat pemanasan mencapai suhu 350 °C [4,32]. Stabilitas termal ditentukan saat padatan mulai mengalami dekomposisi ligan organik yang berarti padatan tidak lagi mampu mempertahankan struktur kerangkanya. Pada penelitian ini, pengurangan DMF dalam sintesis Cu-BTC tidak mengakibatkan penurunan stabilitas termal. Rusaknya kerangka Cu-BTC sama-sama terjadi pada kisaran suhu 350 °C.

Pengurangan berat (%) dan stabilitas termal padatan hasil sintesis pada tahapan ke-tiga menunjukkan massa padatan yang hilang dari sampel (a) lebih banyak daripada sampel (b) (Tabel 4.5). Hal ini juga membuktikan bahwa pada sampel (a) jumlah ligan yang terikat pada Cu lebih banyak daripada sampel (e). Apabila dihubungkan dengan perkiraan analisis SEM-EDX %Cu sebagai atom pusat paling

banyak adalah sampel (a) sehingga hal ini membuat kerangka MOF semakin besar daripada sampel (e).

Kesimpulan dan Saran

Pada sintesis Cu-BTC dengan variasi rasio etanol:DMF diperoleh informasi bahwa kristal Cu-BTC terbentuk dengan krsitalinitas yang tinggi pada semua variasi. Morfologi kristal Cu-BTC berbentuk oktahedral namun tidak seragam. Pengaruh DMF pada sintesis Cu-BTC menunjukkan bahwa semakin sedikit volume pelarut DMF yang digunakan maka massa kristal Cu-BTC yang terbentuk semakin kecil. Keberadaan DMF membantu pembentukan kristal Cu-BTC lebih banyak dan lebih besar sedangkan etanol dan air membuat kristal Cu-BTC yang terbentuk lebih seragam. Pelarut DMF tidak menyebabkan penurunan stabilitas termal Cu-BTC. Cu-BTC sampel (a) dan (e) stabil pada pemanasan hingga suhu ~ 350 °C. Persen penurunan berat Cu-BTC dengan etanol:DMF=9:1 lebih signifikan pada saat pelepasan tahap pertama dan tahap ke-3.

Dalam penelitian ini belum diketahui porositas dan ukuran partikel dari MOF HKUST-1. Sehingga perlu adanya penelitian lanjutan dengan pengukuran isothermal adsorpsi nitrogen.

Ucapan Terimakasih

Terimakasih disampaikan 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] Biemmi, E., Christian, S., Stock, N., Bain, T. (2009). "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1." *Jornal of Micropore Mesopore Material* 117, 111–117.
- [2] Brown, M. E. (2004). "Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications edisi ke-2" Kluwer Academic Publisher, New York, USA.
- [3] Choi, K.M., Jeon, H.J., Kang, J.K., Yaghi, O.M. (2011). "Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework." *Journal American Chemical. Society* 133, 11920–11921.
- [4] Chowdhury, P., Bikina, C., Meister, D., Dreisbach, F., Gummaa, S. (2009). "Comparison of Adsorption Isotherms on Cu-BTC Metal Organic Frameworks Synthesized from Different Routes." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 117, 406–413.
- [5] Chui, S.S.Y., Lo, S.M.-F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D. (1999). "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)(2)(H₂O)(3)](n)." *Journal of Science* 283, 1148–1150.
- [6] Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Concepcion, P., Garcia, H. (2011). "Chemical Instability of Cu₃(BTC)₂ by Reaction with Thiols." *Journal Catalysis Communication* 12, 1018-1021
- [7] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2002). "Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage." *Jornal of Science* 295, 469–472.
- [8] Ewing, G. W. (1985). "Instrumental Methods of Chemical Analysis.", Mc Graw-Hill, USA.
- [9] Ferey, G. (2008). "Hybrid porous solids: past, present, future." *Chemical Society Reviews* 37, 191–214.
- [10] Fletcher, A.J., Cussen E.J., Bradshaw D., Rosseinsky M.J., Thomas, K.M. (2004). "Adsorption of Gases and Vapors on Nanoporous Ni₂(4,4-bipyridine)₃(NO₃)₄ Metal-Organic Framework Materials Templated with Methanol and Ethanol: Structural Effects in Adsorption Kinetics." *Journal American Chemical. Society* 126, 9750–9759.
- [11] Hamid, A. dan Prasetyoko, D. (2011). "Sintesis ZSM-5 Mesopori Dengan Metode Pemeraman Dan Kristalisasi: Pengaruh Waktu Kristalisasi", *Prosiding Kimia FMIPA ITS*
- [12] Hartmann, M., Kunz, S., Himsel, D., Tangermann, O., Ernst, S., Wagener, A. (2008). "Adsorptive separation of Isobutene and isobutane on Cu₃(BTC)₂." *Langmuir*, 24, 8634–8642.
- [13] Hirscher, M. (2010). "Handbook of Hydrogen Storage." WILEY-VCH, USA.
- [14] Hirscher, M., Panella, B., Schmitz, B. (2010). "Metal-organic-frameworks for hydrogen storage." *Jornal of Micropore Mesopore Material* 129, 355–339.
- [15] Kärger, J. and Ruthven, D.M. (1992). *Diffusion in Zeolites*, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- [16] Khan, N. A. dan Jung, S. H. (2009). "Facile Syntheses of Metal-organic Framework Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ under Ultrasound" *Bulletin of Korean Chemical Society* vol. 30 no. 12, 2921.
- [17] Kim, J., Kim, S., Yang, S., Ahn, W. (2012). "Bench-scale Preparation of Cu₃(BTC)₂ by Ethanol Reflux: Synthesis Optimization and Adsorption/Catalytic Applications." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 161, 48–55
- [18] Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S. (2004). "Functional Porous Coordination Polymers." *Angewandte Chemie-International Edition* 43, 2334–2375.

- [19] Klein, N., Henschel, A., Kaskel, S. (2010). "n-Butane Adsorption on Cu₃(BTC)₂ and MIL-101." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 129, 238–242.
- [20] Koh, K. and Wong-Foy, A.G. (2008). "A Crystalline Mesoporous Coordination Copolymer with High Microporosity." *A.J. Matzger, Angewandte Chemie-International Edition* 47, 677–680.
- [21] Kumar, R. S., Kumar, S. S., Kulandainathan, M. A. (2013). "Efficient Electrosynthesis of Highly Active Cu₃(BTC)₂-MOF and its Catalytic Application to Chemical Reduction." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 168, 57–64.
- [22] 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.
- [23] Lin, K., Adhikari, A. K., Ku, C., Chiang, C., Kuo, H. (2012) "Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal Organic Frameworks for Hydrogen Storage" *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 13865-13871.
- [24] Loera-Serna S., Oliver-Tolentino, M. A., López-Núñez, M. L., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán H. I., Flores, J. (2012). "Electrochemical Behavior of [Cu₃(BTC)₂] Metal–Organic Framework: The Effect of the Method of Synthesis." *Journal of Alloys and Compounds* 540, 113–120.
- [25] Loughlin, K.F., Hassan, M.M., Fatehi, A.I., Zahur, M. (1993). "Rate and Equilibrium Sorption Parameters for Nitrogen and Methane on Carbon Molecular Sieve." *Journal of Gas Separation., Purification.* 7, 264.
- [26] Luo, Q., Songa, X., Min, J., Park, S., Hao, C., Li, Y. (2014). "Molecular Size- and Shape-Selective Knoevenagel Condensation over Microporous Cu₃(BTC)₂ Immobilized Amino-Functionalized Basic Ionic Liquid Catalyst" *Journal of Applied Catalysis A: General* 478, 81–90.
- [27] Madsen, C. and Jacobsen, C.J.H. (1999) "Nanosized zeolite crystals - convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis", *Jornal of Chemical Communications* 8, 673-674
- [28] Mukamel, S. (2000). "Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations". *Annual Review of Physics and Chemistry* 51, 691.
- [29] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. (2009). "Introduction to Spectroscopy third edition." Brooks/Cole Cengage Learning; USA
- [30] Peng, L., Zhang, J., Xue, Z., Han, B., Sang, X., Liu, C. & Yang, G. (2014). "Highly Mesoporous Metal–Organic Framework Assembled in a Switchable Solvent" *Journal of Nature Communications* 5, 5465.
- [31] Rowsell J. L. C. and Yaghi O. M. (2004). "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials." *Jornal of Microporous and Mesoporous Materials* 73, 3–14.
- [32] Schlichte, K., Kratzke, T., Kaskel, S. (2004). "Improved Synthesis, Thermal Stability And Catalytic Properties of the Metal-Organic Framework Compound Cu₃(BTC)₂." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 73, 81–88.
- [33] Schlayer, S., Pusch, A., Pielenz, F., Beckert, S., Peksa, M., Horc, C., Moschkowitz, L., Einicke, W., Stallmach, F. (2012). "X-Nuclei NMR Self-Diffusion Studies in Mesoporous Silica Foam and Microporous MOF CuBTC" *Journal of Material* 5, 617-633.
- [34] Sheehan, J. G. (1995) "Radiation Damage to Cellulose Fibers in ESEM," *Proceedings of the 49th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, San Francisco Press, 1991, pp.816-825.
- [35] Seo, Y., Hundal, G., Jang I. T., Hwang Y. K., Jun C., Chang, J. (2009). "Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials Including Porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 119, 331–337.
- [36] Stock, N. (2010). "High-throughput investigations employing solvothermal syntheses." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 129, 287–295.
- [37] Trunschke, A. (2012). "Synthesis of Inorganic Materials by Solvothermal Methods" *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research: Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.*
- [38] Wang, X..S., Ma, S., Sun, D., Parkin, S., Zhou, H.C. (2006). "A Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity" *Journal American Chemical. Society* 128, 16474–16475.
- [39] Xiao, B. and Yuan, Q. (2009). Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage. *Jornal of Particuology* 7, 129–140.
- [40] Yaghi, O.M., O’Keeffe, M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M., Kim. J. (2003). "Reticular synthesis and the design of new materials." *Jornal of Nature* 423, 705–714.
- [41] Yang, J., Qing L., Wei-Yin, S., (2013). "Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals." *Microporous and Mesoporous Materials.* 190, 26-31
- [42] Yang, Y., Shukla, P., Wang, S., Rudolph, V., Chen, Xiao-Ming and Zhu, Z. (2013). "Significant Improvement of Surface Area and CO₂ Adsorption of Cu–BTC via Solvent Exchange Activation." *Journal of the Royal Society of Chemistry Advances* 3, 17065–17072.
- [43] Yan, X., Komarneni, S., Zhanga, Z., Yan, Z. (2014). "Extremely Enhanced CO₂ Uptake by HKUST-1 Metal–Organic Framework via a Simple Chemical Treatment." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 183, 69–73.

- [44] Yiamsawas, D., Boonpavanitchakul, K., Kangwansupamonkon, W. (2009). Preparation of ZnO nanostructures by solvothermal method. *Journal of Microscopy Society of Thailand* 23(1), 75-78.
- [45] 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.