

Sintesis HKUST-1 dengan Penambahan Co(II) Menggunakan Metode Solvotermal

Gina Aswari Intan Pertiwi dan Ratna Ediati
Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: ratna.ediati@gmail.com

Abstrak—Material tembaga-benzotrikarboksilat (Cu-BTC) dan kobalt-tembaga-benzotrikarboksilat (Co-Cu-BTC) telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam. Sintesis ini dilakukan dengan penambahan variasi mol Co(II) sebesar 2,5%; 5% dan 10% yang diikuti dengan pengurangan mol Cu(II). Cu-BTC dan Co-Cu-BTC hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan BET. Difraktogram muncul pada sudut khas HKUST-1 yaitu $2\theta = 11,6^\circ$; $9,5^\circ$ dan $2\theta = 13,4^\circ$. Penambahan Co^{2+} mempengaruhi pergeseran puncak difraktogram dan intensitas puncak. Analisa FTIR menunjukkan bahwa penambahan Co^{2+} tidak mempengaruhi gugus fungsi yang ada pada material Cu-BTC. Penambahan Co^{2+} mempengaruhi keseragaman dari morfologi HKUST-1 ditunjukkan dengan analisa SEM-EDX. Analisa TGA menunjukkan Co-Cu-BTC memiliki stabilitas termal sebesar 354 °C. Luas permukaan yang dimiliki oleh Cu-BTC dan Co-Cu-BTC 5% masing-masing sebesar 1149 m²/g dan 1033 m²/g. Pada uji reaksi esterifikasi menunjukkan bahwa Co-Cu-BTC 2,5% mampu meningkatkan konversi FFA yaitu sebesar 44,17%.

Kata Kunci—Doping logam; esterifikasi; HKUST-1; kobalt; metode solvotermal.

I. PENDAHULUAN

Metal Organic Frameworks (MOF) adalah material kristalin berpori yang terdiri atas ligan organik yang terikat dengan ion logam sebagai atom pusat atau kluster logam. Kedua konstituen tersebut membentuk sistem kristal tiga dimensi dengan intrakristalin yang sangat luas [1]. Ukuran pori yang terbentuk dapat diatur dengan menyesuaikan panjang ligan organik yang digunakan. Tidak hanya ukuran pori yang dapat diatur dalam sintesis kimia, tetapi bentuk dari pori juga dapat didesain secara spesifik dengan menggunakan ligan organik dengan fungsi berbeda atau dengan logam pusat yang berbeda. MOF dapat didesain untuk kebutuhan tertentu, contohnya untuk material penyimpanan dan transport molekul kecil, pemisahan untuk ukuran atau bentuk yang selektif, dan katalisis [2].

Salah satu MOF yang dapat digunakan sebagai material penyimpan H₂ yang efektif serta sebagai katalis adalah HKUST-1 (*Hongkong University Science and Technology-1*). HKUST-1 pertama kali disintesis oleh Chui dkk. (1999) dan dilaporkan bahwa material tersebut terdiri atas ligan 1,3,5-benzotrikarboksilat (BTC) yang terkoordinasi dengan ion tembaga (Cu) dalam kisi kubus (Fm-3m). HKUST-1 tersebut membentuk sistem 3-D yang saling berhubungan dengan bentuk pori segiempat sebesar 9x9 Å. Luas permukaan BET dari HKUST-1 yang telah disintesis sebelumnya adalah 692,2 m²/g dan volume pori sebesar 0,333 cm³/g [3].

Logam Kobalt (Co), merupakan unsur dari golongan VIII B dengan nomor atom 27 dan massa atom 58,93 g/mol. Logam Co(II) telah banyak digunakan sebagai logam tambahan pada sintesis beberapa jenis MOF. Yang dkk. (2014) telah berhasil mensintesis MOF-5 dengan menggunakan logam Co(II) sebagai logam tambahan. Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa MOF-5 yang didoping dengan ion logam Co(II) menunjukkan adanya peningkatan hidrostabilitas [4]. Sebelumnya Botas dkk (2010) melaporkan bahwa penambahan logam Co(II) pada MOF-5 menghasilkan Co-MOF-5 dengan kapasitas adsorpsi yang tinggi untuk gas H₂, CO₂, dan CH₄ pada tekanan tinggi. Hasil adsorpsi tersebut mendukung asumsi bahwa ion logam Co(II) berhasil masuk ke dalam *framework* dan berperan penting dalam proses adsorpsi gas [5]. Pada penelitian lainnya, Wang dkk. (2014) telah berhasil mensintesis MOF(Fe) dengan logam tambahan Co(II) menggunakan metode hidrotermal. Hasil yang diperoleh yaitu MOF(Fe) dengan doping Co(II), memiliki struktur kristalin yang baik dengan mikropori yang banyak, luas permukaan besar, dan stabilitas termal tinggi. MOF(Fe) dengan doping Co(II) diuji aktivitas kataliknya pada *oxygen evolution reaction* (OER) dan *oxygen reduction reaction* (ORR) [6]. Penelitian lainnya mengenai doping Co(II) terhadap MOF juga pernah dilaporkan oleh Nurherdiana dkk. (2015) yaitu doping Co(II) pada UiO-66. Hasilnya menunjukkan bahwa doping Co(II) dapat meningkatkan stabilitas termal dari UiO-66 menjadi 480-520 °C [7].

II. URAIAN PENELITIAN

A. Sintesis HKUST-1

Sebanyak 1,0 g H₃BTC dilarutkan dalam 20 mL campuran etanol:DMF dengan perbandingan 1:1. Pada wadah berbeda, 2,0772 g Cu(NO₃)₂·3H₂O dilarutkan dalam 10 mL aquades. Kedua larutan dicampur dan dimasukkan kedalam botol durran. Campuran tersebut diaduk dengan magnetik stirrer selama 15 menit. Selanjutnya larutan tersebut dimasukkan kedalam oven dan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 10 jam. Setelah dipanaskan, campuran didinginkan pada suhu kamar dan didiamkan selama 2 hari. Kristal yang terbentuk disaring dan dimasukkan dalam botol vial. Kristal tersebut kemudian dicuci dengan menggunakan 20 mL DMF dan dibiarkan selama 24 jam. Kristal yang telah dicuci kemudian didekantasi dan dicuci kembali dengan 30 mL metanol dan dipanaskan dalam penangas minyak pada suhu 40-55 °C selama 3 hari.

B. Penambahan Co(II) pada Cu-BTC

Sintesis Cu-BTC dengan doping Co(II) dilakukan dengan pengurangan mol Cu (II) terhadap penambahan

mol Co (II) dengan variasi Cu:Co sebesar 97,5:2,5; 95:5 dan 90:10 dengan komposisi bahan seperti pada Tabel 1. Campuran yang terbentuk dimasukkan kedalam botol durran dan diaduk dengan magnetik stirrer selama 15 menit. Selanjutnya larutan tersebut dimasukkan kedalam oven dan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 10 jam. Setelah dipanaskan, campuran didinginkan pada suhu kamar dan dibiarkan selama 2 hari. Kristal yang terbentuk disaring dan dimasukkan dalam botol vial. Kristal tersebut kemudian dicuci dengan menggunakan 30 mL metanol dan dipanaskan dalam penangas minyak pada suhu 40-55 °C selama 3 hari.

TABEL 1. KOMPOSISI BAHAN SINTESIS

| Sampel | CoCl ₂ (g) | Cu(NO ₃) ₂ (g) | H ₃ BTC (g) |
|---------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Cu-BTC | 0 | 1,3848 | 0,6668 |
| Co-Cu-BTC 2,5 | 0,0347 | 1,3522 | 0,6672 |
| Co-Cu-BTC 5 | 0,0687 | 1,3151 | 0,6679 |
| Co-Cu-BTC 10 | 0,1373 | 1,2475 | 0,6677 |

C. Karakterisasi Cu-BTC dan Co-Cu-BTC

Material Cu-BTC dan Co-Cu-BTC selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*), FTIR (*Fourier Transform Infra Red*), SEM (*Scanning Electron Microscope*), TGA (*Thermogravimetric Analysis*), dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Cu-BTC dan Co-Cu-BTC

Sintesis Cu-BTC dilakukan sesuai dengan metode yang telah dilaporkan oleh Chowdury dkk. (2009) [8] dan telah dioptimasi oleh Hasan (2015) [9]. Cu-BTC disintesis dengan menggunakan prekursor tembaga (II) nitrat [Cu(NO₃)₂.3H₂O] dan asam trimesat [H₃BTC] dalam pelarut campuran air:etanol:N,N'-dimetilformamida (DMF) dengan perbandingan 1:1:1. Sintesis Co-Cu-BTC dilakukan dengan penambahan pada variasi persen mol Co(II) sebesar 2,5%, 5% dan 10% yang diikuti dengan pengurangan Cu(II) sehingga jumlah mol Cu(II) dan Co(II) tetap sama. Metode yang digunakan untuk sintesis Cu-BTC dan Co-Cu-BTC adalah metode solvotermal dengan suhu 100 °C selama 10 jam. Massa hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 2. Doping Co(II) mengurangi massa hasil sintesis yang mengindikasikan bahwa logam Co(II) telah tersubstitusi dalam Cu-BTC.

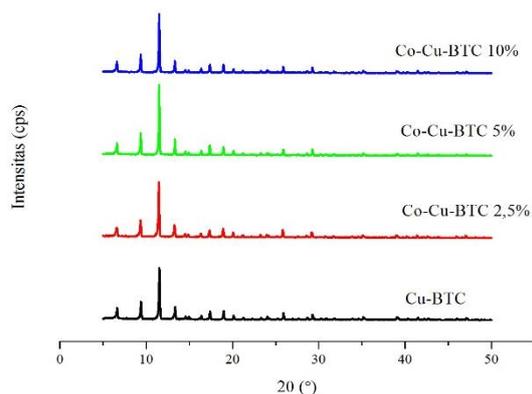
TABEL 2. MASSA HASIL SINTESIS

| Sampel | Massa (g) |
|---------------|-----------|
| Cu-BTC | 2,2023 |
| Co-Cu-BTC 2,5 | 1,4177 |
| Co-Cu-BTC 5 | 1,4177 |
| Co-Cu-BTC 10 | 1,4017 |

B. Hasil Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Difraktogram padatan Cu-BTC menunjukkan puncak khas dari HKUST-1 yaitu pada $2\theta = 9,4^\circ$; $11,5^\circ$ dan $13,3^\circ$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Hal ini sesuai dengan penelitian Lin dkk. (2012), dimana puncak khas yang dimiliki Cu-BTC adalah pada $2\theta = 11,6^\circ$ dan terdapat puncak khas lainnya pada $2\theta = 9,5^\circ$ dan $2\theta =$

$13,4^\circ$ [10]. Pada difraktogram tersebut juga menunjukkan bahwa pada setiap penambahan konsentrasi Co²⁺ memiliki ciri khas masing-masing dimana terdapat pergeseran letak puncak dan intensitas puncak yang berbeda-beda namun pada masing-masing difraktogram, tidak terdapat puncak baru.

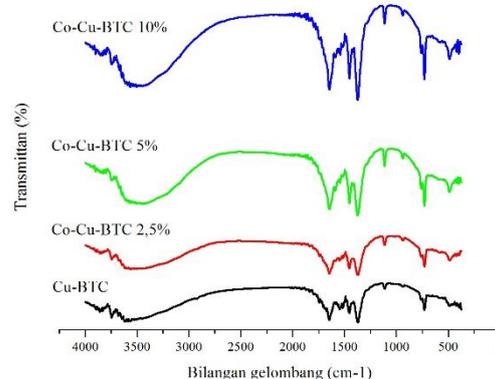


Gambar 1. Difraktogram Cu-BTC dan Co-Cu-BTC

Jika Adanya pergeseran ini disebabkan oleh ion logam Co²⁺ yang telah terdoping dalam material Cu-BTC. Hipotesis berdasarkan hasil tersebut adalah meskipun adanya pergeseran puncak pada difraktogram, struktur kristal Cu-BTC yang ditambahkan Co(II) tidak mengalami perubahan atau penambahan struktur baru.

C. Hasil Karakterisasi Fourier Transform Infrared (FTIR)

Berdasarkan karakterisasi FTIR yang telah dilakukan, spektra Cu-BTC dan Co-Cu-BTC hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang yang sama. Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa terdapat pita serapan tajam pada bilangan gelombang 1649 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus C=O dari ligan BTC. Pada daerah serapan ini terjadi pergeseran dari 1715 cm⁻¹ menjadi 1649 cm⁻¹. Hal ini disebabkan karena ligan telah mengalami kompleksasi dengan Cu²⁺.



Gambar 2. Spektra Cu-BTC dan Co-Cu-BTC

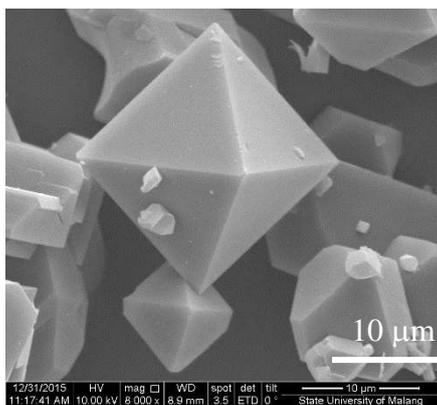
Pita serapan tajam pada bilangan gelombang 1452 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C=C aromatik. Pita serapan tajam juga muncul pada bilangan gelombang 1373 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus C-O stretching dari gugus karboksilat. Selain itu terdapat pita serapan yang tidak lebih lebar pada 3100-3600 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus O-H dari H₂O yang terikat pada Cu-BTC. Pita serapan ini mengalami pergeseran dari 2500-3300

cm⁻¹ yang menunjukkan adanya kehilangan air dari kompleks Cu-BTC [11].

Secara garis besar penambahan logam Co²⁺ pada material Cu-BTC tidak mempengaruhi gugus fungsi. Puncak serapan baru tidak muncul pada Co-Cu-BTC yang dikarakterisasi dengan FTIR yang menunjukkan bahwa tidak terdapat gugus fungsi baru. Adanya pergeseran puncak serapan pada doping Co²⁺ menandakan bahwa logam Co²⁺ telah tersubstitusi ke dalam Cu-BTC tanpa mengubah strukturnya.

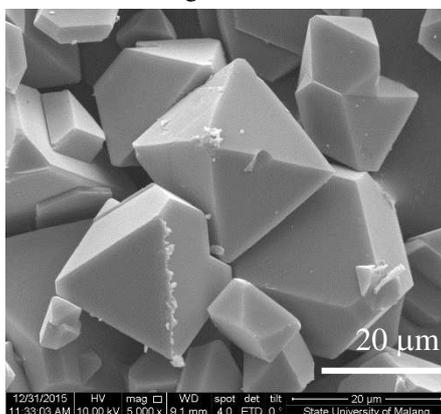
D. Hasil Karakterisasi Scanning Electron Microscope (SEM)

Bentuk morfologi dari padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 3. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa Cu-BTC hasil sintesis memiliki morfologi bentuk oktahedral [12].



Gambar 3. Foto SEM Cu-BTC

Penambahan logam Co²⁺ pada material Cu-BTC secara umum tidak mempengaruhi morfologinya. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4 dimana pada penambahan Co²⁺ sebanyak 5% tidak terlihat perubahan morfologi [13]. Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa penambahan Co²⁺ berpengaruh terhadap keteraturan dari morfologi material. Material Cu-BTC memiliki morfologi oktahedral yang teratur, namun pada material Co-Cu-BTC memiliki morfologi yang tidak teratur. Kecacatan bentuk oktahedral juga terlihat pada material Co-Cu-BTC. Hal ini dimungkinkan karena logam Co²⁺ telah tersubstitusi dalam kerangka Cu-BTC.

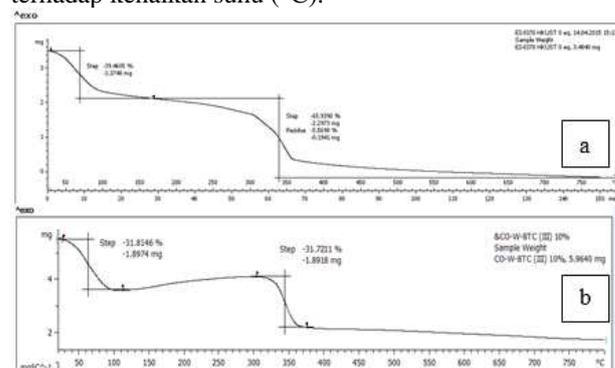


Gambar 4. Foto SEM Co-Cu-BTC

E. Hasil Karakterisasi Thermogravimetri Analysis (TGA)

Analisa ini dilakukan pemanasan pada suhu 25-800 °C dengan laju alir 5 °C /min. Hasil analisa ditunjukkan pada Gambar 5. Data yang diperoleh dari analisa ini

adalah penurunan % massa senyawa dalam cuplikan terhadap kenaikan suhu (°C).



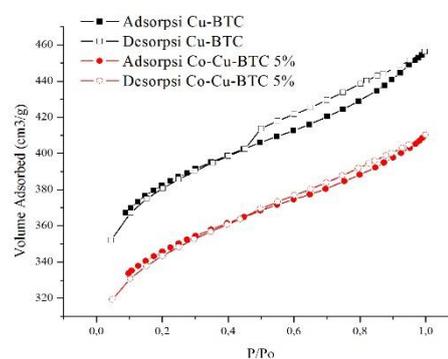
Gambar 5. Termogram (a) Cu-BTC; (b) Co-Cu-BTC

Material Cu-BTC dan Co-Cu-BTC memiliki tiga tahapan dekomposisi. Padatan Cu-BTC dan Co-Cu-BTC mengalami penurunan massa yang signifikan pada suhu ~100 °C dan ~300 °C. Tahap pertama terjadi penurunan massa pada suhu 25-120 °C. Hal ini ditunjukkan dengan adanya penguapan pelarut organik [3]. Tahap kedua terjadi penurunan massa pada 120-300 °C yang menunjukkan adanya kehilangan molekul air. Penurunan massa ini tidak terdeteksi oleh TGA namun hanya muncul plato datar. Tahapan ketiga terjadi penurunan pada suhu ~300 °C. Penurunan massa ini menunjukkan bahwa struktur MOF rusak dan terjadi dekomposisi ligan pada gugus karboksilat [8].

Cu-BTC setelah didoping Co(II) mampu meningkatkan stabilitas termal dari material tersebut. Stabilitas termal yang dimiliki oleh Cu-BTC adalah 328 °C, namun setelah didoping Co(II) stabilitas termal meningkat menjadi 354 °C.

F. Hasil Karakterisasi Adsorpsi-desorpsi Nitrogen

Metode yang digunakan pada karakterisasi ini adalah metode BET (*Brunauer, Emmet dan Teller*). Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari padatan Cu-BTC dan Co-Cu-BTC ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Isoterm adsorpsi Cu-BTC dan Co-Cu-BTC

Berdasarkan klasifikasi IUPAC, tipe isoterm pada Cu-BTC adalah tipe IV yang menunjukkan adanya pori meso dan Co-Cu-BTC adalah tipe II. Hasil kurva isotermal tersebut sesuai dengan penelitian Chowdury dkk. (2009), dimana terjadi proses fisisorpsi gas pada material mikropori. Hal ini ditandai dengan adanya adsorpsi nitrogen ke pori-pori berukuran mikro pada lapisan monolayer saat tekanan relatif P/P₀ kurang dari 0,2. Ketika tekanan relatif P/P₀ dinaikkan sebesar 0,5-0,8, jumlah gas yang teradsorpsi tidak mengalami kenaikan yang tajam. Selanjutnya ketika tekanan relatif P/P₀

mencapai 0,8 terjadi kenaikan tajam jumlah nitrogen yang teradsorpsi yang menunjukkan adanya aktivitas penyerapan sejumlah nitrogen pada dinding pori [8]. Dari kedua kurva isoterm tersebut menunjukkan bahwa terdapat loop histeresis pada tekanan relatif $P/P_0 = 0,5$ sehingga mengindikasikan adanya pori yang berukuran mikro dan meso. Terlihat pula bahwa adanya doping Co(II) terhadap Cu-BTC menyebabkan kurva isoterm lebih rendah dibandingkan dengan Cu-BTC.

Luas permukaan BET material Cu-BTC dan Co-Cu-BTC masing-masing adalah $1149 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $1033 \text{ m}^2/\text{g}$. Co-Cu-BTC memiliki luas permukaan yang lebih rendah dibandingkan dengan Cu-BTC. Hal ini disebabkan pengaruh logam Co(II) terhadap kerangka logam ligan [5].

IV. KESIMPULAN

Pada penelitian ini padatan Cu-BTC maupun dengan adanya doping Co(II) telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal. Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa material hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada $2\theta = 11,6^\circ$; $9,5^\circ$ dan $13,4^\circ$ yang merupakan puncak khas dari HKUST-1. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan bahwa spektra FTIR menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang yang sama. Hasil karakterisasi SEM menunjukkan bahwa pada Cu-BTC memiliki bentuk oktahedral. Penambahan Co(II) berpengaruh terhadap keteraturan morfologi oktahedral dari Cu-BTC. Hasil karakterisasi TGA menunjukkan bahwa Cu-BTC memiliki stabilitas termal sebesar 328°C sedangkan pada Co-Cu-BTC memiliki stabilitas termal lebih tinggi yaitu 350°C . Luas permukaan yang dimiliki oleh Cu-BTC dan Co-Cu-BTC 5% masing-masing sebesar $1149 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $1033 \text{ m}^2/\text{g}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ibu Dra. Ratna Ediati., M.S., Ph.D selaku dosen pembimbing penulis.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sposato, C., Janiszewska, E., Macario, A., Kowalak, S., Braccio, G., & Giordano, G. (2008). Synthesis and Characterization of Metal-benzene-tricarboxylate Oxidation Catalysis. *Zeolites and Related Material: Trends, Targets and Challenges*, 1275-1278.
- [2] Crane, J., Anderson, K. E., & Conway, S. G. (2015). Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Metal-Organic Frameworks by Thermogravimetric Analysis, Powder X-Ray Diffraction, and Infrared Spectroscopy: An integrative Inorganic Chemistry Department. *Journal of Chemical Education*, 1-5
- [3] Chui, S., Lo, S., Charmant, J., Orpen, A., & Williams, I. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science* **283**(5405), 1148-50.
- [4] Yang, S., Ye, F., Lv, Q., Zhang, C., Shen, S., & Zhao, S. (2014). Incorporation of metal-organic framework HKUST-1 into porous polymer monolithic capillary columns to enhance the chromatographic separation of small molecules. *Journal of Chromatography A* **218**, 143-149.
- [5] Botas, J. A., Calleja, G., Sanchez, M. S., & Orcajo, M. G. (2010). Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties. *Langmuir* **26**(8), 5300-5303.
- [6] Wang, H., Yin, F., Li, G., Chen, B., & Wang, Z. (2014). Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF(Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte. *International of Hydrogen Energy*, 1-8.
- [7] Nurherdiana, S. D., & Ediati, R. (2015). Penambahan Co(II) pada Sintesis Zr-BDC (UiO-66) melalui Metode Solvotermal. *Jurnal Sains dan Seni POMITS* **2**(1), 1-4.
- [8] Chowdury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F., & Gumma, S. (2008). Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **117**, 406-413.
- [9] Hasan, M.R. & Ediati, R. (2015). Pengaruh Penambahan Modulator Asam Asetat pada Sintesis Metal Organic Framework Tipe HKUST-1. *Jurnal Sains dan Seni POMITS* **2**(1), 1-4
- [10] Lin, K., Adhikari, A., 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.
- [11] Kumar, R. S., Kumar, S. S., & Kulandainathan, M. A. (2013). Efficient electrosynthesis of highly active $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -MOF and its catalytic application to chemical reduction. *Microporous and Mesoporous Materials* **168**, 57-64.
- [12] Liu, J., Wang, Y., Benin, A. I., Jakubczk, P., Willis, R. R., & LeVan, M. D. (2010). $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Adsorption Equilibrium and Rates on Metal-Organic Frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC. *Langmuir*, 14301-14307.
- [13] Yan, X., Komarneni, S., Zhang, Z., & Yan, Z. (2014). Extremely enhanced CO_2 uptake by HKUST-1 metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 69-73.