

Penambahan Co(II) pada Sintesis Zr-BDC (UiO-66) melalui Metode Solvotermal

Silvana Dwi Nurherdiana dan Ratna Ediaty

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: rediaty@chem.its.ac.id

Abstrak—Zirkonium-benzendikarboksilat dan kobalt-zirkonium-benzendikarboksilat berukuran nano dengan variasi mmol Zr/Co = 20, 10, 5, dan 3 berhasil disintesis melalui metode solvotermal pada suhu kristalisasi 140°C selama 6 jam. Sampel Co-Zr-BDC yang termodifikasi dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, dan TGA. Difraktogram pada semua hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik UiO-66 yang terlihat pada $2\theta = 7,4$ dan $8,5^\circ$ dengan intensitas yang berbeda. Sampel pada penambahan Co(II) mempunyai morfologi homogen dan berupa kristal kubik dengan ukuran partikel 100-200 nm yang dipengaruhi oleh rasio Zr/Co berdasarkan analisis SEM-EDX. Semua material menunjukkan kestabilan termal antara 480-520°C.

Kata Kunci— Kobalt; Zr-benzendikarboksilat; UiO-66; solvotermal

I. PENDAHULUAN

Kerangka logam-ligan organik (MOF) merupakan salah satu material berpori yang dibentuk oleh ikatan koordinasi [1] logam dan ligan organik multidentat. Saat ini, MOF disajikan sebagai penyimpanan gas, katalis, obat-obatan, magnet, dan pemisahan selektif. Oleh karena itu, kombinasi dari logam dan ligan telah disintesis dengan variasi luas permukaan, ukuran pori, dan topologi lainnya. Dalam hal ini, MOF relatif memiliki stabilitas yang rendah. Oleh karena itu, Cavka telah menemukan zirkonium dan ligan organik sebagai bahan baru yang memiliki stabilitas yang baik [2]. Zr-BDC disusun dengan menggunakan ZrCl₄, BDC, dan DMF untuk membentuk Zr₂₄O₁₂₀C₁₉₂H₉₆ yang mempunyai 12 koordinat dari atom logam dalam struktur logam *closed packed*. Stabilitas bahan dapat ditentukan dengan nilai stabilitas termal suhu dekomposisi dan kestabilan ikatan logam-ligan. Material Zr-BDC dan Zr-BPDC memiliki suhu dekomposisi serupa dengan analisis termogravimetri (stabil sampai 500°C). Stabilitas termal penting dalam industri untuk mengoptimalkan produk mereka. Dengan demikian, logam telah menjadi sangat menarik untuk kemungkinan digunakan dalam penyangga katalis dan stabilitas termal yang tinggi untuk mendapatkan produk yang optimal, kegiatan, dan selektivitas.

Banyak penelitian tentang rhodium sebagai penyangga katalis memiliki aktivitas lebih tinggi dari nikel. Pada penelitian ini, kami mempersiapkan kobalt yang memiliki karakterisasi yang sama dengan rhodium [3]. Berdasarkan pada penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa kobalt sebagai logam non-mulia dengan asam yang lebih tinggi dan rhodium sebagai logam mulia memiliki aktivitas tinggi dan selektivitas dalam hidrogen adsorpsi [4]. Kobalt ditambahkan di MOF(Fe) untuk meningkatkan kristalinitasnya, ukuran mikropori, luas permukaan spesifik, dan stabilitas termal [5].

Oleh karena itu, kami melakukan penelitian mengenai penambahan kobalt pada Zr-BDC menggunakan reaksi langsung melalui metode solvotermal. Material yang disintesis dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD), Fourier Transform spektrofotometer inframerah (FTIR), analisis mikroskop-Energi dispersif x-ray scanning electron (SEM-EDX), dan analisis termogravimetri (TGA).

II. METODOLOGI

A. Bahan

Bahan kimia yang diperoleh dari sumber komersial dan tanpa pemurnian lebih lanjut sebagai berikut: zirkonium tetraklorida (ZrCl₄), asam 1,4-benzenedikarboksilat (BDC), N, N-dimetilformamida (DMF), dan kloroform sebagai pelarut pengaktivasi. Kemudian kobalt klorida heksahidrat (CoCl₂·6H₂O) sebagai atom logam pendukung.

B. Metode

Reaksi langsung pada kondisi solvotermal digunakan untuk mensintesis Zr-BDC dan Co-Zr-BDC. Rasio logam: ligan yang digunakan adalah 1: 1,5. Variabel konsentrasi Co yang ditunjukkan pada Tabel 1 yang menunjukkan bahwa kerangka logam-ligan organik pada dasarnya tersusun atas ZrCl₄ 1,5 mmol (0,3496 gram) sebagai ion logam (Zr⁴⁺), BDC 2,25 mmol (0,3738 gram) sebagai ligan organik yang direaksikan bersama menggunakan pelarut DMF 45 mL dengan pengadukan selama 30 menit kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 140 °C selama 6 jam. Reaktor duran yang berisi campuran itu ditutup rapat dan ditempatkan pada

suhu kamar dalam kondisi statis selama 24 jam. Produk padatan yang dihasilkan berwarna putih didekantasi, dicuci dengan 45 ml DMF selama 24 jam pada suhu kamar.

Tabel 1

Komposisi perbandingan prekursor pada material Zr-BDC and Co-Zr-BDC				
Sampel	CoCl ₂ .6H ₂ O (mmol)	ZrCl ₄ (mmol)	BDC (mmol)	DMF (mL)
Zr-BDC	0	1.5	2.25	45
Co5-Zr-BDC	0.075	1.5	2.25	45
Co10-Zr-BDC	0.150	1.5	2.25	45
Co20-Zr-BDC	0.300	1.5	2.25	45

Kemudian, dicuci dengan menggunakan kloroform pada suhu kamar selama 24 jam dan dilakukan hingga dua kali.. Sampel akhirnya dikeringkan dalam vakum pada suhu 90°C selama 2,5 jam untuk menghilangkan DMF dari kerangka, kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 90°C selama 48 jam.

C. Karakterisasi

Morfologi Zr-BDC kristal dapat ditentukan dengan difraksi sinar-x (XRD) dengan Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) radiasi, 40 kV dengan tegangan dipercepat, dan arus 40 mA. Sudut 2 θ adalah 5-50° dengan memindai selang 0.02°.

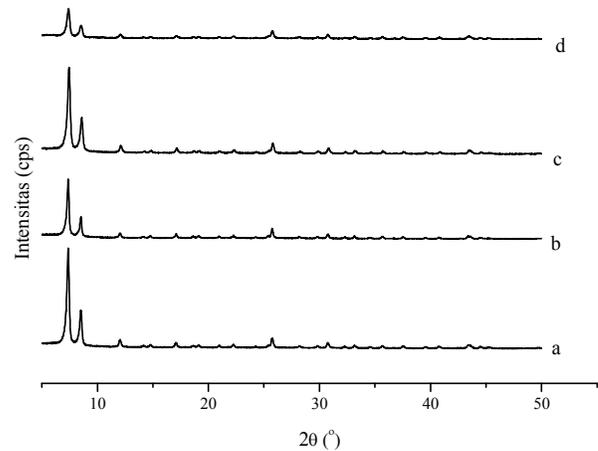
Stabilitas kelompok fungsional dalam logam dan organik ligan diperiksa oleh Fourier Transform spektrofotometer inframerah (FTIR). Spektra FTIR dipindai dari 400 sampai 4000 cm⁻¹ dengan 4 cm⁻¹ resolusi dengan metode dilemahkan Total reflektansi (ATR). Analisis termogravimetri (TGA) digunakan untuk mengetahui stabilitas termal bahan yang dipanaskan dari 25°C sampai 1000°C pada tingkat 5°C / menit di bawah laju alir nitrogen (10 mL / menit). Analisis x-ray scanning elektron mikroskop-Energi dispersif (SEM-EDX) digunakan untuk menentukan dan menangkap morfologi dari Zr-BDC dan Co-Zr-BDC.

III. HASIL DAN DISKUSI

Zr-BDC dan Co-Zr-BDC telah disintesis dengan reaksi langsung dalam kondisi solvothermal. Bahan awal untuk penelitian ini menggunakan rasio logam mmol (Zr⁴⁺)/ligan (BDC)=1/1,5. Keberadaan ligan BDC yang lebih 0,5 mmol pada komposisi memungkinkan untuk ion logam kobalt (Co²⁺) tersubstitusi pada kerangka.

Oleh karena itu, ligan dikaitkan pada ion logam Co²⁺ yang memiliki ukuran jari – jari ion yang lebih kecil dibandingkan dengan Zr⁴⁺. DMF yang ditambahkan menghasilkan campuran yang sangat baik dari logam: ligan. Penambahan kloroform akan menyebabkan terbentuknya pori yang baik akibat pertukaran larutan. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang mampu memperbaiki stabilitas termal pada UiO-66 [6]. Pengaruh penambahan kobalt akan ditentukan oleh XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, dan adsorpsi isoterm.

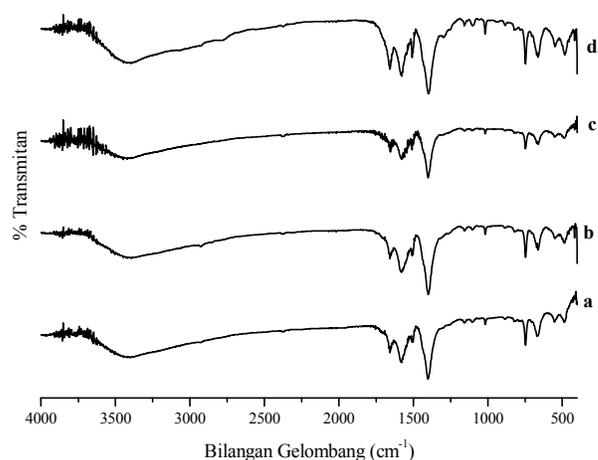
Reaksi dengan penambahan kobalt di Zr-BDC tanpa merusak kerangka, seperti yang ditunjukkan oleh pola XRD.



Gambar 1 Difraktogram Material Zr-BDC (a), Co5A (b), Co10A (c), dan Co20A (d)

Difraktogram yang disintesis terletak pada puncak yang sama dengan karakteristik puncak Zr-BDC sebesar 2 $\theta = 7,4$ dan 8,5°. Bahkan setelah penambahan Co(II) hingga konsentrasi 20% terhadap Zr(IV). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan Co(II) memiliki perbedaan intensitas setiap material yang disebabkan oleh perbedaan konsentrasi penambahan kobalt dalam kerangka Zr-BDC adalah intensitas lebih tinggi dari Co(10%)> Co(5%)> Co(20%). Oleh karena itu, penambahan kobalt mempengaruhi kristalinitas dan keteraturan struktur material, tapi tidak menunjukan perubahan struktur kerangka.

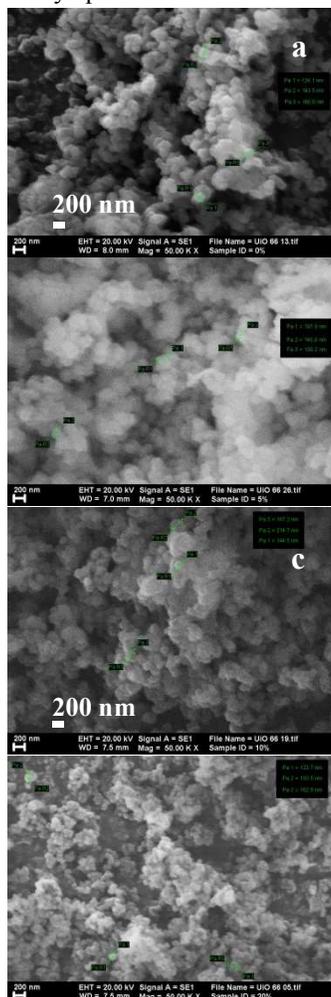
Pada material yang telah disintesis memiliki gugus fungsi yang sama tertera pada Gambar 2. Spektra FTIR menunjukkan puncak karakterisasi yang sama pada material Zr-BDC yang telah disintesis sebelumnya. Spektra FTIR dari 400 sampai 4000 cm⁻¹. Puncak dari 746, 726, 702, 683, 614, 556, dan 475 cm⁻¹ yang dekat dengan vibrasi OH dan CH *bending*. Serapan kuat pada sekitar 1400 cm⁻¹ menunjukkan peregangan C-O pada gugus C-OH dari asam karboksilat. Lemahnya puncak pada sekitar 1450-1580 cm⁻¹ dan 1550-1630 cm⁻¹ berasal C = O dari karboksilat dan C = C dalam senyawa aromatik, secara berurutan.



Gambar 2 Spektra FTIR Zr-BDC (a), Co5A (b), Co10A (c), Co20A(d)

Ikatan C = O berada di linker organik yang dikoordinir oleh ion logam (Zr^{4+} dan Co^{2+}) dengan O selama proses deprotonasi. Kesatuan Interkristal H_2O berada di puncak lemah sekitar 3411 dan 3413 cm^{-1} . Menurut spektrum FTIR material tidak memiliki puncak yang berbeda yang menunjukkan tidak ada gugus fungsi baru terbentuk. Hal ini terbukti dari difraktogram XRD pola struktur pada masing-masing material sintesis.

Analisis SEM-EDX menunjukkan morfologi Kristal material yang terbentuk. Gambar 4 SEM menunjukkan bahwa ukuran kristal berubah secara substansial (100-200 nm) karena adanya penambahan kobalt.

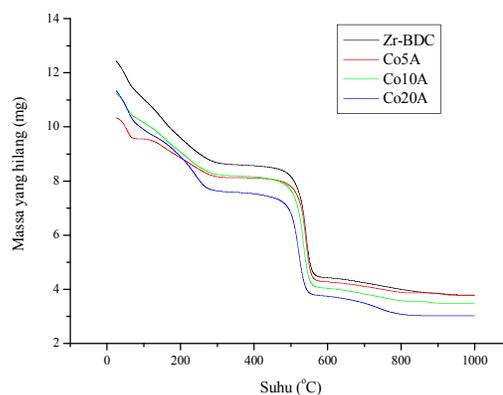


Gambar 3 Foto SEM material Zr-BDC (a), Co5A (b), Co10A (c), dan Co20A (d)

Penurunan ukuran kristal disebabkan oleh fasa nukleasi permukaan kristal pada penambahan ion logam kobalt. Hal ini dapat dibuktikan dalam pola XRD yang intensitas semakin berkurang. Abid et al [6] dan Cavka et al [2] dilaporkan sebelumnya ukuran partikel Zr-BDC adalah 100-200 nm. Materi yang memiliki kristal oktahedral dan morfologi homogen.

Kurva TGA pada material Zr-BDC, Co5A, Co10A, dan Co20A menunjukkan massa yang berkurang dengan

meningkatnya suhu dari 25-1000°C yang tertera pada Gambar 4. Material tersebut memiliki tahapan penurunan massa yang berbeda.



Gambar 4 Kurva TGA

Pada suhu 40-100°C yang dapat disebabkan oleh evaporasi H_2O pada permukaan material. Pada tahap kedua suhu 150-300°C terjadi dekomposisi DMF, dan tahap ketiga pada suhu 500-600°C terjadi rusaknya struktur dari logam-ligan. Pada material Co5A menghasilkan kestabilan termal tertinggi sekitar 519°C.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan data yang diperoleh dari hasil karakterisasi dengan XRD, FT-IR, SEM-EDX, dan TGA dapat disimpulkan bahwa penambahan Co(II) pada sintesis Zr-BDC (UiO-66) tidak berpengaruh terhadap struktur dan morfologi dari Co-Zr-BDC yang dihasilkan, tetapi berpengaruh terhadap besarnya kestabilan termal yang berada pada rentang suhu 480-520 °C. Pertumbuhan kristal pada penambahan 10% Co(II) menghasilkan Co10A lebih teratur.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis S.D.N mengucapkan terima kasih kepada Dra. Ratna Ediaty, MS., P.hD selaku dosen pembimbing penulis dan Yayasan Karya Salemba Empat yang telah memberikan dukungan finansial

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Abid, H. R., Pham, G. H., Ang, H. M., Tade, M. O., dan Wang, S., 2012. "Adsorption of CH_4 and CO_2 on Zr-Metal Organic Framework". *Journal of colloid and interface science*, 366:120-124.
- [2] Atkins. 2010. *Inorganic Chemistry*. 5th New York: Great Britain by Oxford University Press.
- [3] Hafizovic, J., 2012. *Metal Organic Frameworks Compounds*, s.l.: US/ 2012/0115961.
- [4] Cirujano, F., Corma, A., dan Xamena, F., 2014. "Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acidcatalysts for The Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest." *Catalysis Today*, 1016-1024.
- [5] Lee, J. Y., Farha, O. K., Roberts, J., dan Scheidt, K. A., 2009. *Metal organic framework materials as catalysts*, S.l.: Advance Article.
- [6] Abid, H. R., Tian, H., Ang, H. M., Tade, M. O., Buckley, C. E., dan Wang, S., 2012. "Nanosize Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage". *Chemical Engineering Journal*, 187:415-420.