

Pola Pertumbuhan Kristal ZIF-8 Hasil Sintesis Secara Solvotermal Pada Suhu Rendah

Yudi Aris Sulistiyo¹⁾, Ratna Edianti^{2)*}, Muhammad Nadjib²⁾, dan Didik Prasetyoko²⁾

¹⁾Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Jember, Indonesia

²⁾Jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

*Email: rediati@chem.its.ac.id

ABSTRAK

Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) telah disintesis dengan metode solvotermal dengan pelarut N,N'-dimetilformamida (DMF) pada suhu 100 °C, serta variasi waktu sintesis 6 – 216 jam. Berat padatan hasil sintesis semakin bertambah secara signifikan dengan meningkatnya waktu sintesis sampai 168 jam, kemudian konstan pada waktu sintesis 216 jam. Hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis dengan waktu solvotermal 36-216 jam menunjukkan puncak-puncak karakteristik dari Kristal ZIF-8, yaitu puncak-puncak pada sudut $2\theta = 7,29^\circ$ dengan intensitas kuat; $10,32^\circ$ dan $12,65^\circ$ dengan intensitas sedang; serta sudut $2\theta = 16,50^\circ$ dan $18,10^\circ$ dengan intensitas lemah. Disamping itu, kristalinitas ZIF-8 meningkat dengan bertambahnya waktu sintesis sampai 72 jam, kemudian turun lagi secara signifikan pada waktu sintesis 216 jam. ZIF-8 dengan kristalinitas tertinggi dicapai dengan waktu sintesis selama 72 jam. Penggunaan waktu sintesis lebih lama dari 168 jam dapat menurunkan kristalinitas akibat kristal mengalami agregasi menjadi lebih besar, sehingga bentuknya tidak beraturan. Spektra FT-IR semua padatan hasil sintesis memiliki puncak-puncak serapan karakteristik ZIF-8.

Kata Kunci: Kristalinitas, *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8), solvotermal

PENDAHULUAN

Zeolitic imidazolate frameworks-8 (ZIF-8) adalah sub-kelompok *metal organic frameworks* yang merupakan material dengan kristalinitas dan luas permukaan yang tinggi. ZIF-8 pertama kali berhasil disintesis dengan mereaksikan antara logam atau kluster logam Zn dan ligan penghubung 2-metilimidazolat (MeIm) (Venna et al., 2010). Struktur ZIF-8 yang terbentuk adalah jaringan-jaringan kluster ZnN_4 tetrahedral dengan sudut ikatan Zn-MeIm-Zn mendekati 145° dengan tingkat keteraturan yang sangat tinggi (Hayashi et al., 2007). Tingginya keteraturan struktur penyusunya menyebabkan ZIF-8 mempunyai derajat kristalinitas yang tinggi, sehingga, ZIF-8 mempunyai kestabilan termal dan kimia yang relatif lebih tinggi dibanding jenis MOF lainnya (Pan et al., 2011). Struktur ZIF-8 paling banyak dipelajari karena potensi aplikasinya sebagai katalis (Chizalet et al., 2010) serta material penyimpan dan pemisahan gas (Bux et al., 2009; Huang et al., 2011).

ZIF-8 pertama kali disintesis oleh Yaghi et al. (2006) pada suhu sintesis 85 – 150 °C menggunakan pelarut N,N-Dimetilformamida (DMF). Pemilihan pelarut DMF dikarenakan struktur kristal ZIF-8 mempunyai stabilitas termal yang lebih baik dibanding dengan jenis pelarut lain seperti metanol (Park et al., 2006). Perbandingan molaritas antara Zn dan MeIm dengan metode solvotermal adalah 1:1 (Nguyen et al., 2011). Sedangkan sintesis ZIF-8 secara hidrotermal membutuhkan perbandingan molaritas 1:70. Disisi lain, penggunaan pelarut selain DMF menyebabkan laju pembentukan kristal ZIF-8 berjalan sangat lambat dan

membutuhkan waktu yang lebih panjang. Berdasarkan data perbandingan molaritas dan laju pembentukan kristal, metode solvotermal dengan DMF dinilai memiliki nilai ekonomis yang lebih besar.

Faktor lain yang berpengaruh terhadap kristalinitas ZIF-8 yaitu penggunaan variasi waktu sintesis solvotermal. Variasi waktu sintesis ZIF-8 secara hidrotermal menunjukkan hasil kristalinitas optimum tercapai setelah reaksi berlangsung selama 24 jam dan peningkatan waktu reaksi yang lebih lama tidak memberikan perubahan terhadap struktur kristal dalam ZIF-8 (Venna et al., 2010). Sintesis jenis MOF lain dengan metode solvotermal, Choi et al. (2008) melaporkan pengaruh suhu (95 – 125 °C) dan waktu sintesis terhadap kristalinitas M-MOF-5 (Zn-H₂BDC) menunjukkan bahwa semakin lama waktu sintesis proses pembentukan kristal terjadi semakin cepat dan persentase kristalinitas relatif semakin menurun. Hasil sintesis HKUST-1 (Cu-H₃BTC) dengan variasi waktu sintesis menunjukkan bahwa persentase yield meningkat dengan meningkatnya waktu reaksi dan yield optimum tercapai pada waktu sintesis 300 jam. Penggunaan waktu yang lebih lama menghasilkan persentase yield konstan (Biemmi et al., 2009). Berdasarkan uraian tersebut, pola pertumbuhan kristal ZIF-8 berdasarkan perbedaan waktu sintesis pada suhu 100 °C dengan pelarut DMF dipelajari pada penelitian ini.

METODE PENELITIAN

Bahan

Material yang digunakan untuk mensintesis ZIF-8 adalah bahan kimia komersial tanpa dimurnikan terlebih dahulu berikut ini: zinc nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 2-Metilimidazol (Me-Im), N,N-dimetilformamida (DMF) dan metanol.

Metode

Sintesis ZIF-8

ZIF-8 disintesis dengan melarutkan 1.194 gram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 0,7475 gram 2-metilimidazol dalam 15 ml N,N'-dimetilformamida (DMF) di dalam gelas vial tertutup dan dilakukan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik selama beberapa menit hingga larutan homogen. Langkah selanjutnya adalah pemanasan larutan dalam oven pada suhu 100°C dengan laju pemanasan $5^\circ\text{C}/\text{min}$ menggunakan variasi waktu pemanasan yang telah ditentukan. Setelah proses pemanasan, dilakukan pendinginan hingga suhu kamar. Endapan yang terbentuk kemudian didekantasi dan ditambahkan 15 ml metanol dan dibiarkan selama dua hari. Kemudian dilakukan proses pemanasan menggunakan oven vakum pada suhu 80°C selama 1 jam.

Karakterisasi ZIF-8

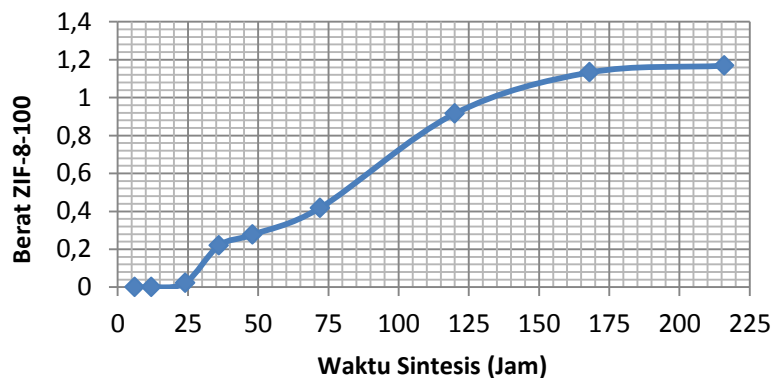
Sekitar 0,5 gram ZIF-8 hasil sintesis ditempatkan pada sample holder, kemudian disinari dengan sumber sinar Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) pada 40 kV dan 30 mA dengan skala 2θ sebesar $5-40^\circ$ dan kecepatan scan $0,020^\circ/\text{detik}$. Data yang diperoleh berupa harga d spacing, 2θ dan intensitas puncak difraksi dari sampel. Data tersebut kemudian dicocokkan dengan referensi. Kristalinitas diukur dengan menghitung luas 3 puncak utama difraktogram ZIF-8 menggunakan software origin.

Penentuan struktur dengan XRD dari hasil sintesis ZIF-8 dikonfirmasi dengan spektrofotometer Fourier transform infrared (FTIR). Spektre FTIR direkam pada bilangan gelombang $400 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ dengan resolusi 4 cm^{-1} .

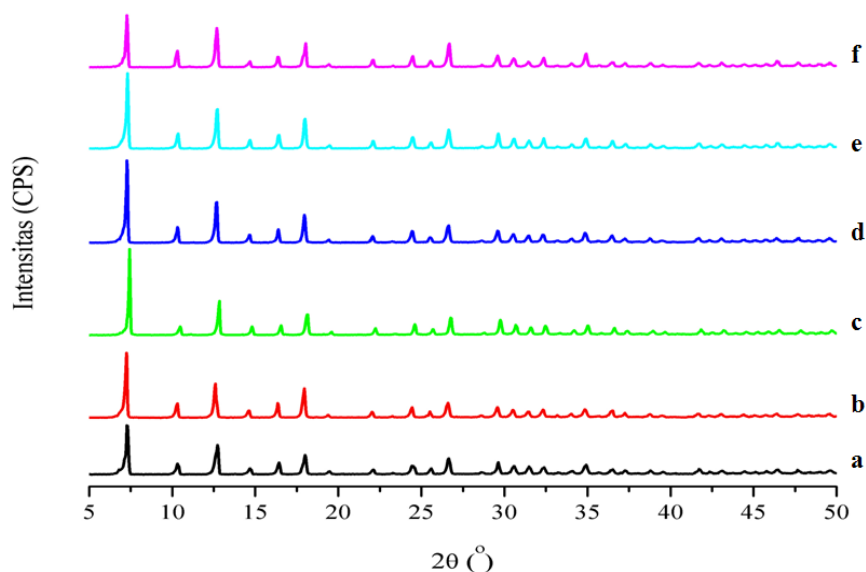
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis padatan ZIF-8 dimulai dengan pelarutan 0.0039 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 0.0090 mol 2-metilimidazol (2-MeIm) dalam 0.3704 mol pelarut dimetilformamida (DMF) dalam botol vial tertutup. Proses kristalisasi yang dilakukan pada suhu 100°C selama 24 jam menghasilkan padatan berwarna kuning pucat pada dinding reaktor. Kristal yang dihasilkan didinginkan pada suhu kamar dan disaring untuk memisahkan pelarut dan material ZIF-8. Padatan ZIF-8 dicuci dengan metanol untuk menghilangkan sisa pelarut DMF yang masih terikat. Padatan diambil dan dikeringkan untuk menghilangkan metanol yang tertinggal. Kristal yang diperoleh berupa Kristal putih dengan berat 0,1306 gram. Selanjutnya, proses sintesis yang sama dilakukan pada variasi waktu 6 – 216 jam dengan suhu solvothermal 100°C .

Pola pertambahan berat kristal yang disintesis secara solvothermal pada suhu 100°C dengan bertambahnya waktu, disajikan dalam Gambar 1. Pembuktian pola pembentukan kristal ZIF-8 pada suhu 100°C dapat diketahui berdasarkan difraktogram sinar-X yang ditampilkan dalam Gambar 2. Pola difraktogram sinar-X menunjukkan yaitu puncak utama pada sudut $2\theta = 7,29^\circ$ dengan intensitas kuat; sudut $2\theta = 10,32^\circ$ dan $12,65^\circ$ dengan intensitas sedang; serta sudut $2\theta = 16,50^\circ$ dan $18,10^\circ$ dengan intensitas lemah. Lima puncak karakteristik difraktogram menunjukkan bahwa kristal ZIF-8 telah berhasil disintesis karena sesuai dengan difraktogram referensi yang telah dilaporkan oleh kelompok peneliti Yaghi et al. (2006).



Gambar 1. Profil pengaruh waktu reaksi terhadap berat kristal pada suhu 100°C



Gambar 2. Pola difraksi Sinar-X (a) ZIF8-100-36, (b) ZIF8-100-48, (c) ZIF8-100-72, (d) ZIF8-100-120, (e) ZIF8-100-168, (f) ZIF8-100-218

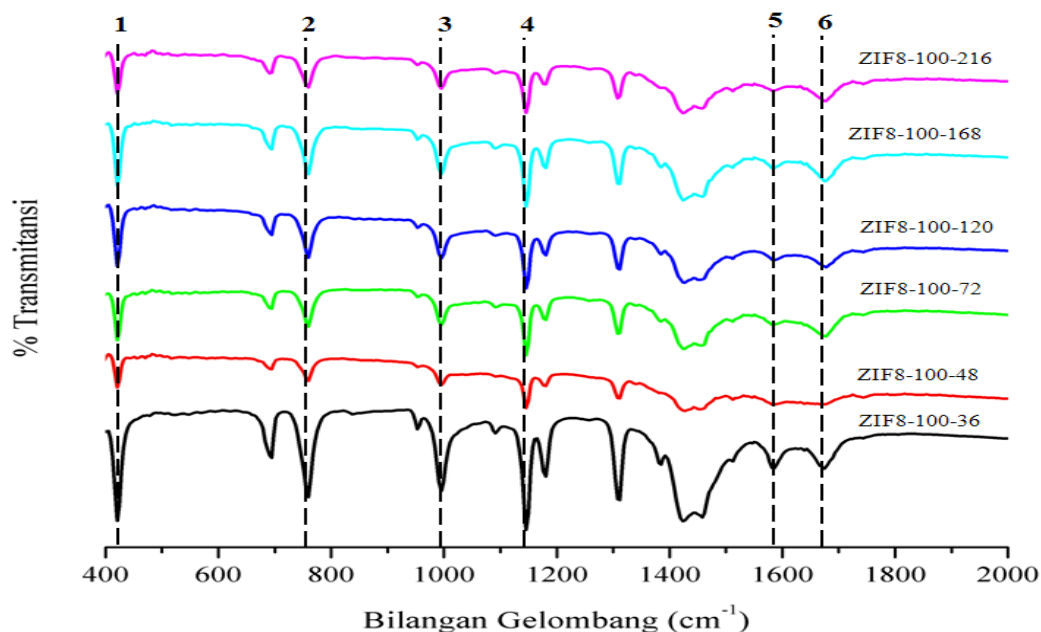
Kristalinitas dari kristal hasil sintesis ditentukan melalui perhitungan persentase kristalinitas relatif berdasarkan metode perhitungan yang digunakan oleh Venna dkk. (2010). Perhitungan persen kristalinitas tiap sampel dilakukan dengan membagi luas total daerah dibawah kurva dengan total luas sampel yang mempunyai daerah dibawah kurva paling besar yang digunakan sebagai standar dengan diasumsikan memiliki kristalinitas = 100%. Puncak yang digunakan adalah daerah $2\theta = 7,32; 12,7$ dan $18,00$, hasil yang diperoleh ditabulasikan pada Tabel 1. Pada $t < 24$ jam terjadi fase pembentukan inti kristal yang belum dapat diamati karena belum terbentuk endapan kristal. Kristalinitas meningkat mulai dari waktu solvotermal 24

- 72 jam yang menunjukkan terjadinya fase pertumbuhan kristal, dimana terjadi penataan struktur menjadi lebih teratur. Selain itu, peningkatan waktu solvotermal telah meningkatkan laju pembentukan fasa kristalin dari fase yang metastabil menjadi fase kristalin (Venna dkk., 2010). Fase ketiga menunjukkan fase stasioner (tetap) dan tidak terjadi pertumbuhan kristal lebih lanjut yang terjadi pada $t > 72$ jam. Namun, berdasarkan difraktogram pada Gambar 2, dapat diamati terjadinya penurunan kristalinitas pada puncak sudut $2\theta = 7,32^\circ$. Penurunan tersebut terjadi karena kristal ZIF-8 yang telah terbentuk berubah menjadi bentuk yang lebih tidak teratur akibat mulai rusaknya struktur kerangka ZIF-8 yang terbentuk.

Tabel 1. Hubungan Kristalinitas ZIF-8 dengan Waktu Sintesis

Sampel	Luas Area Total	Kristalinitas Relatif (%)
ZIF8-100-36	956,29	79,87
ZIF8-100-48	1046,57	87,41
ZIF8-100-72	1197,3 ^(*)	100
ZIF8-100-120	1158,72	96,78
ZIF8-100-168	1170,65	97,77
ZIF8-100-216	931,8	77,83

^(*) kristalinitas dianggap 100%



Gambar 3. Spektra FTIR Kristal ZIF-8 hasil sintesis pada suhu solvotermal 100 °C selama 36 – 216 jam.

Penentuan keberhasilan sintesis kristal ZIF-8 juga dikonfirmasi berdasarkan gugus fungsi penyusunnya yang dianalisis berdasarkan spektra FTIR yang ditampilkan dalam Gambar 3. Pita serapan pada daerah bilangan gelombang 1586 cm^{-1} dengan intensitas lemah merupakan vibrasi tekuk C=N (puncak 5). Semakin besar lama pemanasan yang digunakan, intensitas puncak semakin lemah. Hal tersebut menunjukkan adanya logam Zn yang terikat pada atom N dari senyawa pengikat metil imidazolat, sehingga jumlah ikatan C=N menjadi semakin kecil yang diperkuat adanya pita serapan ulur C-N aromatis (puncak 4) pada daerah bilangan gelombang 1.146 cm^{-1} dan vibrasi tekuk C-N pada daerah bilangan gelombang 997 cm^{-1} (puncak 3). Selain itu, munculnya pita serapan pada daerah bilangan gelombang 423 cm^{-1} dengan intensitas kuat menunjukkan adanya vibrasi ulur Zn-N (puncak 1), yang dapat memperkuat pembuktian penurunan ikatan C=N. Pita serapan vibrasi ulur C=C ditunjukkan pada bilangan gelombang 1.682 cm^{-1} (Puncak 6) (Ordoñez dkk., 2010). Pita serapan dengan intensitas kuat pada daerah 760 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk C-H (puncak 2). Kesesuaian hasil perbandingan spektra FTIR kristal hasil sintesis dengan spektra FTIR ZIF-8 pada referensi menunjukkan keberhasilan dalam sintesis kristal ZIF-8.

KESIMPULAN

Kristal ZIF-8 berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 36 – 216 jam. Pada suhu 100 °C dengan waktu sintesis 6-24 jam, Kristal ZIF-8 belum terbentuk. Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa puncak-puncak karakteristik ZIF-8 teramati Kristal hasil sintesis pada

suhu 100 °C dengan waktu sintesis 36 – 216 jam, yaitu daerah $2\theta = 7,32^\circ; 10,36^\circ; 12,68^\circ; 16,44^\circ$ dan $18,00^\circ$. Spektra FTIR Kristal hasil sintesis pada suhu 100 °C dengan waktu sintesis 36 – 216 jam menunjukkan puncak-puncak serapan gugus fungsi utama ZIF-8 yaitu puncak pada daerah bilangan gelombang 423 cm^{-1} ; 760 cm^{-1} ; 997 cm^{-1} ; 1.146 cm^{-1} ; 1.586 cm^{-1} ; 1.682 cm^{-1} . Kristalinitas meningkat dengan waktu solvotermal dan mencapai optimum pada 72 jam yang diikuti penurunan intensitas puncak spektra FTIR.

DAFTAR PUSTAKA

- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M. dan Yaghi, O. M. 2008. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*.319: 939-943.
- Biemmi, E., Christian, S, Stock, N. dan Bein, T. 2009. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials*.117: 111–117.
- Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M. dan Caro, J. 2009. Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvo thermal Synthesis. *Journal of American Chemical Society*.131: 16000–16001.
- Chizalet, C., Lazare, S., Bazer-Bachi, D., Bonnier, F., Lecocq, V., Soyer, E., Quoineaud, A. A. dan Bats, N. 2010. Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal-Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and ab Initio Calculations”.

- Journal of American Chemical Society*. 132: 12365–12377.
- Choi, J. S., Son, W. J., Kim, J. dan Ahn, W. S. 2008. Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: factors to be considered. *Microporous and Mesoporous Materials*.116: 723-731.
- Hayashi, H., Côté A.P., Furukawa H., O'Keeffe M., Yaghi O.M. 2007. Zeolite A imidazolate frameworks. *Nature Materials*. 6: 501-5066.
- Huang, H., Zhang, W., Liu, D., Liu, B., Chen, G., dan Zhong, C. 2011. Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study. *Chemical Engineering Science*. 66: 6297–6305.
- Li, L., Yao, J., Chen, R., He, L., Wang K. dan Wang, H. 2013. Infiltration of precursors into a porous alumina support for ZIF-8 membrane synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*.168: 15–18.
- Nguyen, L. T. L., Le, K. K. A. dan Phan, N. T. S. 2012. A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chinese Journal of Catalysis*.33: 688–696.
- Ordoñez, M. J. C., Balkus, K. J., Ferraris, J. P. dan Musselman, I. H. 2010. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*.361: 28–37.
- Pan Y., Liu, Y., Zeng G., Zhao L. dan Lai Z. 2011. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communication*. 47: 2071–2073.
- Park K. S., Ni Z., Côte A. P., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J. , Chae H. K., O'Keeffe M., and Yaghi O. M. 2006. *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. Proceedings of the National Academy of Sciences. 27: 10186–10191.
- Venna, S. R., Jasinski, J. B. dan Carreon, M. A. 2010. Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of American Chemical Society*. 132: 18030–18033.