

## Sintesis Zeolitic Imidazolate Framework-8 (Zif-8) Secara Solvothermal: Pengaruh Perbandingan Logam-Ligan

### *Synthesis Zeolitic Imidazolate Framework-8 (Zif-8) In Solvothermal: The Effect Comparison of Metal-Ligand*

Muhammad Nadjib <sup>\*)</sup>, Ratna Edianti <sup>\*\*)</sup>, Yudi Aris Sulitiyo <sup>\*\*\*)</sup>, Lutfiatun Nadifah <sup>\*\*\*\*)</sup>

<sup>\*,\*\*,\*\*\*\*</sup> Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

<sup>\*\*\*)</sup> Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember, Jember

<sup>\*\*)</sup> Email: rediati@chem.its.ac.id

#### ABSTRACT

Synthesis of ZIF-8 (zeolitic Imidazolate Frameworks-8) have been successfully carried out by the reaction of zinc nitrate and 2-methylimidazolate in DMF (N,N-dimethylformamide) solvent at a temperature of 120 °C for 24 hours. Synthesis of ZIF-8 has been conducted five times with variations molar ratio of metal (Zn<sup>2+</sup>):ligand (MeIM) consecutive 1:1; 1:1.5; 1:2; 1:2.5 and 1:3 to study the influence of metal-ligand ratio of the crystallinity and morphology of ZIF-8 that was produced. The results of characterization by X-ray diffraction, FTIR and SEM show that ZIF-8 is synthesized with a ratio of metal: ligand = 1:2 showed the highest crystallinity and has the most irregular surface morphology with form box.

**Keywords:** ZIF-8, solvothermal, metal/ligand ratio.

#### PENDAHULUAN

Desain dan sintesis dengan memperhatikan sifat fisik dan kimia material yang diinginkan untuk aplikasi tertentu, merupakan tujuan yang sangat penting dalam kimia material (Sumida dan Arnold, 2011). *Metal Organic Framework* (MOF) ditemukan sebagai material kristalin berpori kelas baru dengan banyak aplikasi potensial. *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF), suatu sub-kelas dari MOF, merupakan material dengan topologi menyerupai zeolit, dimana Si atau Al tetrahedral dan jembatan O pada zeolit digantikan oleh logam transisi dan ligan turunan imidazolat. Pada tahun 2010, lebih dari 100 struktur ZIF berbeda telah dilaporkan (Sumida & Arnold, 2011).

Modulasi morfologi dan ukuran kristal MOF merupakan hal yang sangat penting dalam suatu metode sintesis, karena bentuk dan ukuran suatu partikel berpengaruh terhadap sifat fungsional (Ban *et al.*, 2013), sifat fisik dan kimia suatu material (Yang *et al.*, 2014). Terdapat beberapa strategi berbeda untuk memanipulasi morfologi dan ukuran kristal MOF. Variasi parameter sintesis untuk memanipulasi morfologi dan ukuran kristal MOF meliputi variasi pelarut, sumber logam,

konsentrasi nutrien, temperatur, waktu sintesis, dan perbandingan molar reaktan (Ban *et al.*, 2013).

Perbandingan molar ligan dan ion logam merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi ukuran dan bentuk ZIF-8 [3]. Bao *et al.*, (2013) telah melaporkan sintesis ZIF-8 dalam sistem *aqueous* pada temperatur ruang dengan perbandingan molar MeIM (ligan) pada Zn<sup>2+</sup> (ion logam) sebesar 40-100. Sebelumnya, Pan *et al.*, (2011) dapat mensintesis ZIF-8 dalam pelarut air pada temperatur ruang. Namun, jumlah MeIM berlebih (perbandingan molar Zn<sup>2+</sup>/MeIM = 1:70) dibutuhkan untuk pembentukan ZIF-8. Pada penelitian ini, sintesis ZIF-8 dilakukan dalam pelarut DMF pada perbandingan molar logam : ligan mulai dari 1:1 sampai 1:3 untuk mendapatkan perbandingan logam : ligan yang optimum berdasarkan kristalinitas dan morfologi permukaan ZIF-8 yang dihasilkan.

#### METODE

##### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi seng nitrat heksahidrat (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (Sigma-Aldrich, >99,0%), 2-metilimidazol (H-MeIM) (Sigma-Aldrich, 99%), N,N'-

dimetilformamida (DMF) (Merck, *pro analysis*), dan metanol (MeOH) (Merck, *pro analysis*). Semua bahan digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Pada penelitian ini, campuran padatan seng nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) dan 2-metilimidazol (H-MeIM) dilarutkan dalam 30 mL *N,N'*-dimetilformamida (DMF) dalam botol "Duran" 50 mL.

#### Sintesis ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8)

Sintesis ZIF-8 dilakukan lima kali dengan variasi perbandingan molar logam ( $Zn^{2+}$ ) : ligan (MeIM) berturut-turut 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5, dan 1:3. Botol tersebut ditutup rapat dan campuran diaduk dengan pengaduk magnetik selama 20 menit hingga terbentuk larutan. Selanjutnya, larutan dipanaskan dengan laju 5 °C permenit hingga 120 °C dalam oven terprogram yang ditahan selama 24 jam, kemudian didinginkan hingga temperatur kamar. Setelah penghilangan cairan induk dari campuran, ke dalam botol ditambahkan sekitar 15 mL metanol dan dibiarkan selama dua hari dengan penggantian tiap harinya. Endapan kristal berwarna kuning pucat dikumpulkan dari dinding botol dan dikeringkan di bawah kondisi vakum pada 80 °C hingga kristal kering. Hasil sintesis berturut-turut dinotasikan dengan ZIF-8(1:1), ZIF-8(1:1,5), ZIF-8(1:2), ZIF-8(1:2,5), dan ZIF-8(1:3).

#### Karakterisasi Hasil Sintesis

Pola difraksi sinar-X dicatat pada temperatur - 273.15 °C dengan difraktometer PANanalytical Xpert Pro MPD pada sudut  $5^\circ < 2\theta < 25^\circ$ . Sinar yang digunakan adalah radiasi  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) pada 40 kV dan 30 mA. Spektra *Fourier-transform infrared* (FTIR) didapatkan dari Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S. Untuk analisis dengan FTIR, sampel dicampur dengan KBr dan digerus, serta dibentuk menjadi pelet. Selanjutnya dilakukan pengukuran pada bilangan gelombang 400-4000  $cm^{-1}$ . Morfologi ZIF-8 diamati melalui karakterisasi SEM. Gambar *Scanning Electron Microscopy* (SEM) direkam dengan *scanning electron microscope* Zeiss EVO® MA 10 pada percepatan voltasi 20 kV. Sampel ditempelkan pada *double sided sticky tape* karbon konduktor, selanjutnya diamati morfologinya dengan pemotretan *Scanning Electron Microscopy*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Hasil Sintesis ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8)

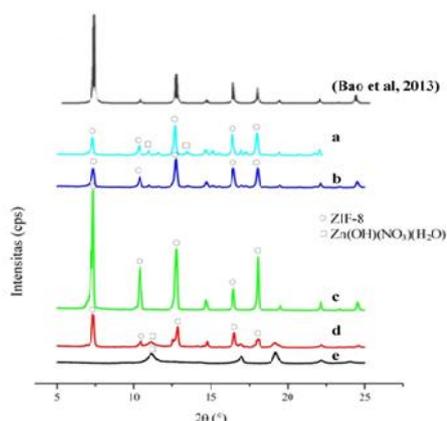
*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) pada penelitian ini disintesis melalui metode solvotermal dalam media DMF, mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh (Sulistiyo *et al.*, 2013). Reaksi solvotermal dipilih sebagai metode sintesis dikarenakan metode

tersebut telah luas diaplikasikan dalam sintesis material hibrida organik-anorganik, seperti halnya pada gugus dan polimer koordinasi. Berlawanan dengan metode sintesis lainnya, metode sintesis solvotermal memiliki kemampuan untuk meningkatkan kelarutan reaktan, meningkatkan reaktivitas reaktan, menumbuhkan material-material kristal sempurna, dan membuat fase-fase metastabil penting (Feng & Guanhua, 2011). Proses pemanasan dilakukan agar terjadi proses transformasi solvotermal, yang mengakibatkan terjadinya modifikasi struktur maupun susunan padatan material pembentuknya (Perego & Villa, 1997). Temperatur memiliki efek penting pada kecepatan dan hasil reaksi solvotermal (Feng & Guanhua, 2011), sehingga diperlukan penentuan temperatur yang tepat untuk reaksi tersebut. Seperti dilaporkan oleh Sulistiyo *et al.* (2013), kondisi optimal dalam sintesis ZIF-8 bisa didapatkan dengan pemanasan pada suhu 120°C selama 24 jam. Setelah dilakukan pemanasan selama 24 jam, dapat teramati kristal berwarna putih kekuningan menempel pada dinding dan dasar reaktor. Pengamatan ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan oleh Park dkk. (2006). Reaksi pembentukan struktur *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF-8) kemungkinan terjadi melalui reaksi antara seng nitrat heksahidrat dengan ligan metil imidazol. Reaksi diawali dari DMF yang digunakan sebagai pelarut, mudah mengalami hidrolisis di udara membentuk asam format dan  $HNR_2$  (R = Metil). Selanjutnya, amina yang terbentuk dapat meningkatkan deprotonasi asam karboksilat dan imidazol, serta menyebabkan karboksilat dan imidazolat mampu untuk menjembatani logam pusat (Noro, 2013).

Pada kasus material berpori, molekul pelarut yang mengisi rongga-rongga pori harus dihilangkan terlebih dahulu untuk mengaktifkan material tersebut agar dapat menampung molekul yang baru. Molekul tamu amida yang masih terperangkap dalam ZIF-8 hasil sintesis dapat dihilangkan melalui pertukaran pelarut. Tahapan ini dilakukan dengan pencucian atau pertukaran larutan tiap harinya selama dua hari. Pencucian dilakukan dengan perendaman kristal dalam metanol, yang merupakan pelarut volatil. Terakhir, sintesis padatan ZIF-8 disempurnakan dengan pengosongan pori-pori kristal dari pelarut metanol melalui pemanasan pada temperatur 80 °C di bawah kondisi vakum.

**Hasil Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD)**

Pola XRD semua padatan hasil sintesis dengan variasi perbandingan molar  $Zn^{2+}$ : MeIM disajikan pada Gambar 1.



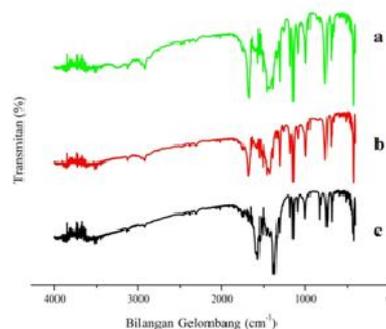
Gambar 1. Pola XRD sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar  $Zn^{2+}$ -MeIM: (a) ZIF-8(1:3); (b) ZIF-8(1:2,5); (c) ZIF-8(1:2); (d) ZIF-8(1:1,5) dan (e) ZIF-8(1:1)

Pola XRD produk yang disintesis dengan perbandingan molar  $Zn^{2+}$  : ligan (MeIM) sebesar 1:2 dan 1:2,5 memiliki puncak karakteristik pada  $2\theta = 7,36; 10,39; 12,73; 16,46; \text{ dan } 18,05^\circ$ , yang sesuai dengan pola XRD kristal ZIF-8 simulasi dengan tipe sodalit SOD [3,9]. Kesamaan pola tersebut mengindikasikan bahwa padatan hasil sintesis memiliki fasa ZIF-8 murni. Namun, pada perbandingan molar logam – ligan 1:1, padatan yang terbentuk tidak menunjukkan pola difraksi yang sama dengan ZIF-8 simulasi. Struktur sodalit (SOD) tidak didapatkan pada perbandingan molar di bawah 1. Hal ini menegaskan bahwa pada perbandingan molar 1:1, fasa ZIF-8 belum terbentuk. Struktur ZIF-8 baru didapatkan pada rasio molar 1,5, dengan intensitas lemah yang menunjukkan bahwa kristalinitasnya masih sangat rendah. Namun pada rasio 1:3, terdapat puncak lain yang mengindikasikan adanya senyawa  $Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$  pada ZIF-8(1:3) (Kurniansyah, 2013). Menurut Bao dkk. (2013), perbedaan rasio molar MeIM/ $Zn^{2+}$  memiliki pengaruh penting pada proses kristalisasi ZIF-8. Nilai pH awal suatu larutan berbanding lurus dengan peningkatan rasio molar MeIM/ $Zn^{2+}$ . Perubahan nilai pH dapat turut mengubah proses swa-pembentukan ZIF-

8 akibat interaksi dengan atom hidrogen imino pada MeIM.

**Hasil Karakterisasi Fourier-Transform Infrared (FTIR)**

Spektra FTIR semua padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 2. Hampir semua pita serapan FT-IR dari ZIF-8(1:2) memiliki kesesuaian dengan pita FTIR dari ZIF-8 yang telah dilaporkan sebelumnya [8]. Pita serapan pada bilangan 3135 dan  $2930\text{ cm}^{-1}$  berhubungan dengan vibrasi C-H ulur aromatik dan alifatik pada imidazol. Puncak pada  $1560\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan keberadaan vibrasi ukur ikatan C=N. Pita serapan pada  $421\text{ cm}^{-1}$ , merupakan puncak dari vibrasi ulur ikatan Zn-N.

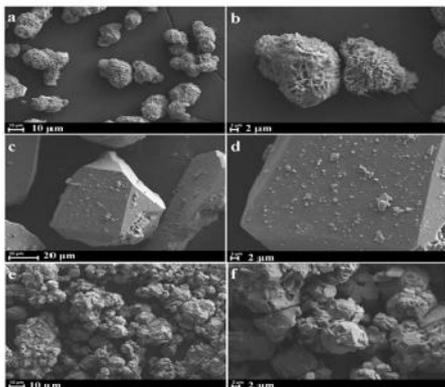


Gambar 2. Spektra FTIR sampel yang disintesis dengan variasi perbandingan molar  $Zn^{2+}$ -MeIM: (a) ZIF-8(1:3); (b) ZIF-8(1:2); dan (c) ZIF-8(1:1)

Jika diantara semua hasil spektra FTIR tersebut dibandingkan, hanya spektra ZIF-8(1:3) yang memiliki puncak cukup lebar pada daerah sekitar  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Pita tersebut menunjukkan keberadaan ikatan hidrogen gugus hidroksil (He dkk., 2013). Hasil FTIR ini sesuai dengan analisis XRD, yang mendukung keberadaan  $Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$  pada ZIF-8(1:3). Sedangkan pada ZIF-8(1:1) tidak didapatkan adanya puncak yang menunjukkan keberadaan vibrasi tekuk ikatan C-H keluar bidang dan vibrasi ulur ikatan C=C.

**Hasil Karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM)**

Morfologi permukaan dari sampel yang dihasilkan dengan variasi perbandingan molar logam-ligan ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Morfologi permukaan produk yang disintesis dengan variasi perbandingan molar  $Zn^{2+}$ -MeIM: (a,b) ZIF-8(1:1) ; (c,d) ZIF-8(1:2) ; dan (e,f) ZIF-8(1:3)

Sampel yang dibuat dengan perbandingan  $Hmim/Zn^{2+} = 1 : 2$  terlihat sangat padat. Pengamatan tersebut sesuai dengan difraktogram sampel ZIF-8(1:2) dengan puncak sangat tinggi. Kedua hasil karakterisasi tersebut menegaskan bahwa diantara produk-produk hasil sintesis, kristalinitas paling tinggi dicapai oleh sampel ZIF-8 (1:2).

Morfologi permukaan pada gambar tersebut menunjukkan bahwa produk yang terbentuk berupa kristal berukuran mikro. Pada sampel dengan kode ZIF-8 (1:1), tidak teramati bentuk seperti yang dilaporkan dalam beberapa literatur. Pengamatan ini juga semakin menguatkan bahwa pada perbandingan molar 1:1, material ZIF-8 belum terbentuk. Sampel mulai berbentuk heksagonal ketika rasio ligan mencapai 2. Ketika rasio ligan mencapai 3, partikel ZIF-8 masih berbentuk heksagonal, namun ukurannya semakin kecil. Hal ini sesuai dengan laporan Yamamoto dkk. (2013), yang meneliti pengaruh perbandingan  $[MeIM]/[Zn^{2+}]$  pada ukuran partikel untuk mengontrol proses pertumbuhan partikel ZIF-8. Pada nilai perbandingan  $[MeIM]/[Zn^{2+}] < 4$ , penambahan MeIM dalam kondisi sangat berlebih, menghasilkan lapisan endapan selama beberapa jam dengan ukuran partikel ZIF-8 lebih kecil.

Penurunan ukuran kristal ZIF-8 dari skala mikro menjadi nano bisa didapatkan melalui penggunaan ligan berlebih Ban dkk. (2013), telah mengajukan hipotesis bahwa larutan ligan dengan konsentrasi berlebih dapat menghasilkan partikel berukuran lebih kecil.

Alasan yang memungkinkan dalam kasus ini adalah, ligan netral yang berada di antara ligan terprotonasi akan menghambat pertumbuhan kristal dan menurunkan ukuran partikel. Di sisi lain, pertumbuhan partikel dan proses agregasi pada perbandingan yang lebih rendah dapat berlanjut membentuk penghubung satu sama lain.

## KESIMPULAN

Sintesis *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) telah dilakukan dengan metode solvothermal dalam pelarut DMF pada temperatur 120 °C pada perbandingan molar logam-ligan ( $[Zn^{2+}]-[2-MeIM]$ ) berturut-turut 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; dan 1:3. Hasil karakterisasi dengan XRD dan SEM menunjukkan bahwa ZIF-8 dengan kristalinitas tinggi dan morfologi bentuk kubus didapatkan pada perbandingan molar logam-ligan 1:2.

## Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi atas dana penelitian yang telah diberikan melalui Hibah Penelitian Pendukung Unggulan tahun 2014-2015.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ban Y., Li Y., Liu X., Peng Y. and Yang W. (2013). *Solvothermal synthesis of mixed-ligand metal-organic framework ZIF-78 with controllable size and morphology*. *Microporous Mesoporous Mater.* Vol.173, pp. 29–36.
- Bao Q., Lou Y., Xing T. and Chen J. (2013). *Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation*. *Inorg. Chem. Commun.* Vol.37, pp. 170–173.
- Feng S. and Guanghai L. (2011). Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, Editor). Elsevier, Amsterdam. pp. 63–95.
- He M., Yao J., Liu Q., Wang K., Chen F. and Wang H. (2014). *Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution*. *Microporous Mesoporous Mater.* Vol.184, pp. 55–60.
- Kurniansyah R. A. (2013). *Sintesis dan Karakterisasi ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate*

- Frameworks-8) dengan Metode Solvotermal dalam Media DMF*. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Noro S. (2013). Metal–Organic Frameworks. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (eds. J. Reedijk and K. Poeppelmeier). Elsevier, Amsterdam. pp. 45–71.
- Park K. S., Ni Z., Côté 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*. Proc. Natl. Acad. Sci. Vol.103, pp. 10186–10191.
- Perego C. and Villa P. (1997). *Catalyst preparation methods*. Catal. Process Lab. Ind. Plant Vol.34, pp. 281–305.
- Sumida K. and Arnold J. (2011). *Preparation, Characterization, and Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks: Synthetic Experiments for an Undergraduate Laboratory Course in Inorganic Chemistry*. J. Chem. Educ. Vol.88, pp. 92–94.
- Sulistiyo, Y.A., Ediati, R. and Nadjib, N. (2013), *Sintesis dan Karakterisasi Zeolitic Imidazolate Frameworks Tipe 8 (ZIF-8) dengan Metode Solvotermal*, Prosiding Seminar Nasional Kimia XIII, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya, pp. C35-39.
- Yamamoto D., Maki T., Watanabe S., Tanaka H., Miyahara M. T. and Mae K. (2013), *Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer*. IMRET 12 Proc. Twelfth Int. Conf. Microreact. Technol. Vol.227, pp. 145–150.
- Yang J.-M., Liu Q. and Sun W.-Y. (2014). *Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano / microcrystals*. Microporous Mesoporous Mater. Vol.190, pp. 26–31.

