

PENGARUH PENAMBAHAN NIKEL (Ni) TERHADAP SIFAT STRUKTUR KRISTAL DAN MORFOLOGI MOF-5

Nikmatin Sholichah^{1*}, Abdul Basith², Rendy Priyasmika³

^{1,2,3} Universitas Billfath

Corresponding Author: nikma.sholichah@gmail.com¹

Abstract

Ni-doped MOF-5s were successfully synthesized by the solvothermal method for 12 hours at 140 °C. The mmol ratio of Ni/Zn was varied, i.e 0,05 and 0,1, to study the effect of Ni(II)-doped on the formation of MOF-5 materials. The Ni-MOF-5 materials were characterized using X-ray diffraction and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray (SEM-EDX). The XRD patterns and morphology of the Ni-MOF-5 were similar to that of synthesized MOF-5 and standard. The results of SEM-EDX showed that nickel (Ni) was found in the Ni-MOF-5.

Keywords: Metal Organic Framework; MOF-5; Doping, Nikel

How to cite: Nikmatin Sholichah, Abdul Basith & Rendy Priyasmika. (2022). Pengaruh Penambahan Nikel (Ni) terhadap Sifat Struktur Kristal dan Morfologi MOF-5. *JMS (Jurnal Matematika dan Sains)*, 02(02), pp.237-244.

PENDAHULUAN

Kebutuhan energi di dunia semakin tinggi, namun ketersediaan bahan alam berkurang. Energi terbarukan menjadi solusi dalam memenuhi kebutuhan energi di masa depan, hal ini karena merupakan energi bersih dan berkelanjutan dalam memenuhi kebutuhan energi di berbagai sector serta dapat mengurangi dampak negatif lingkungan akibat penggunaan energi konvensional. Penggunaan energi terbarukan dapat memberikan manfaat dalam mengurangi polusi udara dan menjamin ketersediaan energi saat ini (Hasan dan Hidayat, 2022).

Kebijakan Kementerian Perindustrian Republik Indonesia pada tahun 2022 tentang solusi energi terbarukan adalah menjadikan Hidrogen sebagai sumber Energi Sektor Industri (dikutip dari website Kementerian Perindustrian, 2022). Hal ini dikarenakan Hidrogen dapat menggantikan energi batubara dan fosil. Hidrogen dapat dimanfaatkan untuk menyimpan, memindahkan energi yang dihasilkan dari sumber lain. Tantangan ilmiah utama untuk aplikasi penyimpanan hidrogen adalah menciptakan material penyimpanan H₂ yang efisien dan efektif. Sebab, berdasarkan target oleh *Departmen of Energy's* (DoE), bahwa pada tahun 2017 penyimpan hidrogen harus mencapai 5,5% berat gravimetri dan 40 gL volumetri. Hal terpenting adalah target DoE mengacu penyimpanan dalam seluruh sistem daripada dalam media penyimpanan saja, dengan target suhu 40-60 °C dan tekanan di

bawah 100 atm. Meskipun, penyimpan H_2 *solid-state* secara adsorpsi kimia dan adsorpsi fisika telah dipelajari secara ekstensif selama beberapa tahun terakhir, sejauh ini tidak ada bahan yang mampu memenuhi target DoE. Hal itu menyebabkan hambatan utama untuk realisasi “Ekonomi Hidrogen”. Namun demikian, adsorpsi fisika dari molekul H_2 berdasarkan interaksi non-disosiatif dalam padatan berpori adalah pilihan yang sangat menarik karena menunjukkan kinetika cepat. Sehingga, upaya besar telah difokuskan pada pengembangan bahan padat berpori untuk kapasitas penyimpanan H_2 yang tinggi (Yang dkk., 2013).

MOF merupakan material yang memiliki struktur kerangka dari berbagai macam logam atau kluster logam dengan *linker* organik yang bervariasi. Material MOF mempunyai beberapa kelebihan diantaranya memiliki densitas yang sangat rendah dengan permukaan yang luas, ukuran pori yang besar, kristalinitasnya tinggi. Selain itu, MOF juga mempunyai kelemahan utama yaitu stabilitas termal yang rendah. Dalam beberapa penelitian dilaporkan, bahwa variasi logam dan *linker* organik menghasilkan material MOF dengan bentuk stuktur, morfologi, sifat fisika, dan sifat kimia yang berbeda-beda.

Sumida dkk. (2011) melaporkan bahwa MOF dapat dirancang sesuai dengan sifat dan aplikasi yang diinginkan. Hal tersebut dikarenakan kemampuan koordinasi antara ion logam dengan *linker* yang berbeda pada sistem *frameworks* MOF akan menghasilkan kontrol cukup tinggi terhadap sifat dari MOF. Penelitian tentang aplikasi MOF telah banyak dilaporkan, diantaranya adalah sebagai adsorpsi, pemisahan, dan penyimpanan molekul gas.

Salah satu jenis kristal material MOF yang berhasil disintesis adalah MOF-5, yang ditemukan pertama kali oleh Yaghi dkk. pada tahun 1999. MOF-5 mempunyai struktur $Zn_4O(BDC)_3$, dalam 3D berbentuk kerangka kubus. MOF-5 dapat disintesis dari $Zn(NO_3)_2$ dan H_2BDC (*Terephthalic Acid*). Material MOF-5 mempunyai keunggulan, antara lain mempunyai porositas yang tinggi, luas permukaan besar, bahan baku murah dan mudah didapat. Namun, kelemahan material MOF-5 adalah memiliki kelembaban yang sensitif, bahkan di bawah kondisi atmosfer. Karena adanya koordinasi logam-oksigen yang relatif lemah, maka akan mudah diserang oleh molekul air. Akibatnya, terjadi perubahan fasa dan struktur rusak. Berdasarkan kelemahan tersebut, maka beberapa peneliti mengembangkan dan memodifikasi material MOF-5 untuk memperoleh kapasitas penyimpanan hidrogen yang lebih besar dan stabilitas termal yang tinggi.

Para peneliti telah menemukan metode peningkatan stabilitas termal melalui penambahan material komposit pada MOF-5, contohnya pada sintesis CNT@MOF-5 atau metode doping ion logam transisi, contohnya ion logam Ni^{2+} (Li, dkk., 2012). Doping pada

MOF-5 bertujuan untuk meningkatkan nilai stabilitas termal, kristalinitas, luas permukaan dan volume pori.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis MOF-5 melalui metode solvotermal Sumida dkk. (2011) dengan penambahan konsentrasi logam dan ligan. Selanjutnya, dilakukan sintesis Ni-MOF-5 dengan variasi konsentrasi Ni^{2+} yang mengikuti penelitian Botas dkk. (2010). Hasil sintesis akan dipelajari struktur dan karakteristiknya untuk mengetahui besar pengaruh doping Ni^{2+} .

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Pada penelitian ini peralatan yang digunakan diantaranya peralatan gelas seperti beker gelas, gelas ukur, pipet tetes, dan spatula. Selain itu juga digunakan oven, neraca analitik, *hotplate-stirrer*, *magnetic stirrer*, termometer dan vial bertutup sebagai tempat mereaksikan. Sedangkan peralatan instrumen yang digunakan antara lain, Difraksi Sinar-X (XRD-JEOL), FTIR Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S, dan SEM-EDX Zeiss EVO MA 10. Sedangkan bahan-bahan yang digunakan meliputi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,0%); H_2BDC (Sigma-Aldrich, 99,0%); *N,N*-dimethyl formamide (DMF, Merck, 99,8%); CHCl_3 ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan gas nitrogen.

Sintesis MOF-5

MOF-5 disintesis dengan metode solvotermal dengan variasi ligan. Prosedur yang dilakukan adalah modifikasi dari prosedur Sumida dkk., (2011). Bahan utama yaitu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,63 mmol, 1,08 gram) dan H_2BDC (1,19 mmol, 0,198 gram) dilarutkan dalam 30 mL DMF dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Kemudian, campuran reaksi dipanaskan dalam oven pada suhu 140 °C dengan selama 12 jam. Padatan yang diperoleh kemudian direndam dengan DMF, dilanjutkan dengan CHCl_3 sebanyak 2 kali setiap 24 jam. Selanjutnya, padatan dikeringkan dalam keadaan vakum pada suhu 60-70 °C.

Prosedur Ni-MOF-5 dilakukan sama seperti MOF-5 sebelumnya dengan perbandingan logam/ligan sebesar 3. Variasi konsentrasi Ni/Zn sebesar 0,05 dan 0,1. Contohnya untuk Ni^{2+} 0,05 adalah 1,625 gram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,45 mmol); 0,2971 gram H_2BDC (3,576 mmol) dan 0,0647 gram $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,27 mmol) dalam pelarut 45 mL DMF.

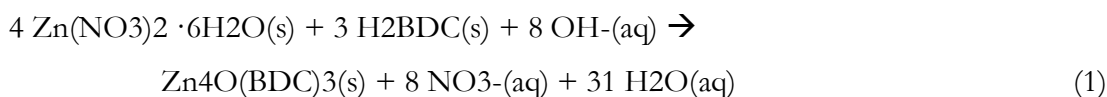
Karakterisasi

Hasil padatan disimpan dan dialiri dengan nitrogen lalu dikarakterisasi dengan instrumen difraktometer Sinar-X (XRD) dan *Scanning Elektron Microscope energy dispersive X-ray* (SEM-EDX).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Material Ni-MOF-5

Sintesis Ni-MOF-5 dilakukan dengan metode solvotermal dengan prekursor garam logam terhidrasi berupa seng nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; dan ligan H₂BDC dalam DMF. Variasi doping Ni^{2+} adalah 0,05 dan 0,1. Reaksi yang terjadi dalam sintesis ini ditunjukkan oleh Persamaan 1.



Berdasarkan pengamatan secara visual, hasil padatan MOF-5 berwarna putih yang ditunjukkan Gambar 1 (a), sedangkan Ni-MOF-5 berwarna hijau. Warna hijau tersebut menandakan bahwa telah adanya penambahan konsentrasi Ni^{2+} pada MOF-5. Pada Gambar 1 (b) dan (c), hasil padatan Ni-MOF-5 (0,1) memiliki ukuran padatan yang lebih besar daripada Ni-MOF-5 (0,05), serta memiliki warna padatan yang lebih hijau. Hal ini dikarenakan pengaruh penambahan konsentrasi ion Ni(II) lebih banyak.

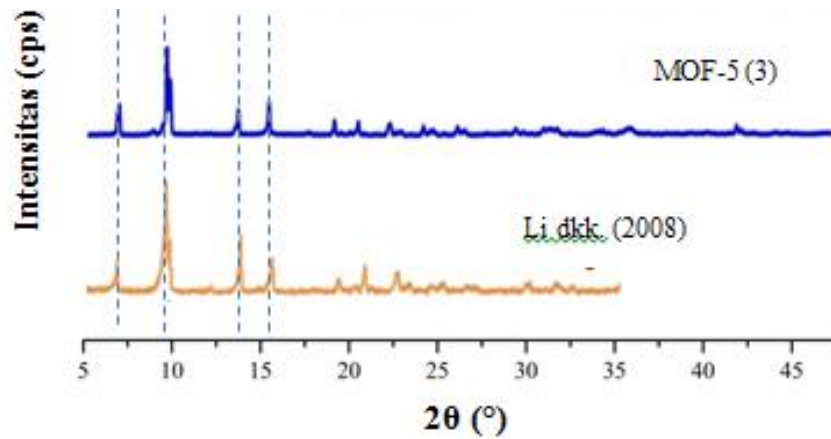


Gambar 1. Padatan hasil sintesis: (a) MOF-5 (3), (b) MOF-5 (1,5), (c) Ni-MOF-5 (0,05), dan Ni-MOF-5 (0,1)

Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X (XRD)

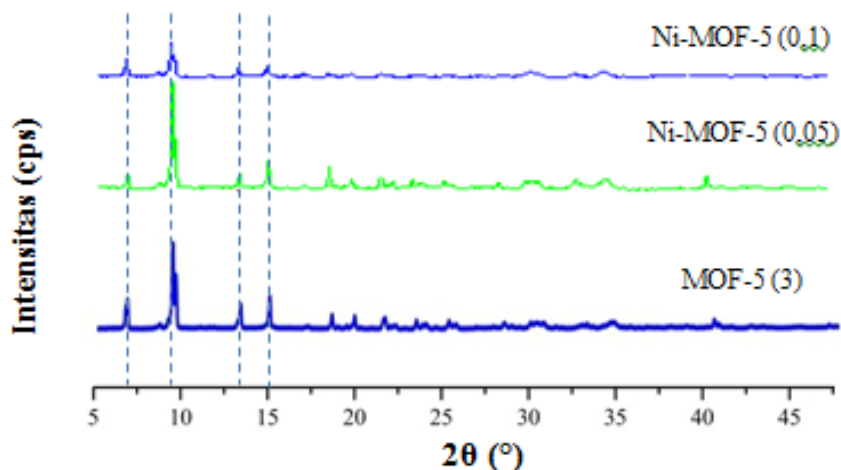
Karakterisasi dengan difraksi sinar-X dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dan kristalinitas dari MOF-5 hasil sintesis (Gambar 2). Difraktogram MOF-5 memiliki karakteristik 2θ pada 6,8; 9,6; 13,7 dan 15,4°. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan hasil penelitian Li dkk., (2008). Selain itu terdapat puncak-puncak kecil pada $2\theta = 31,5; 34,6; \text{ dan } 36,1^\circ$. Berdasarkan penelitian Chen dkk. (2010), puncak-puncak tersebut adalah milik ZnO.

Sesuai dengan penelitian Misran dkk. (2011) bahwa XRD MOF-5 (1,5) memiliki puncak karakteristik struktur tetragonal.



Gambar 2. Pola difraktogram hasil sintesis dan penelitian Li dkk. (2008)

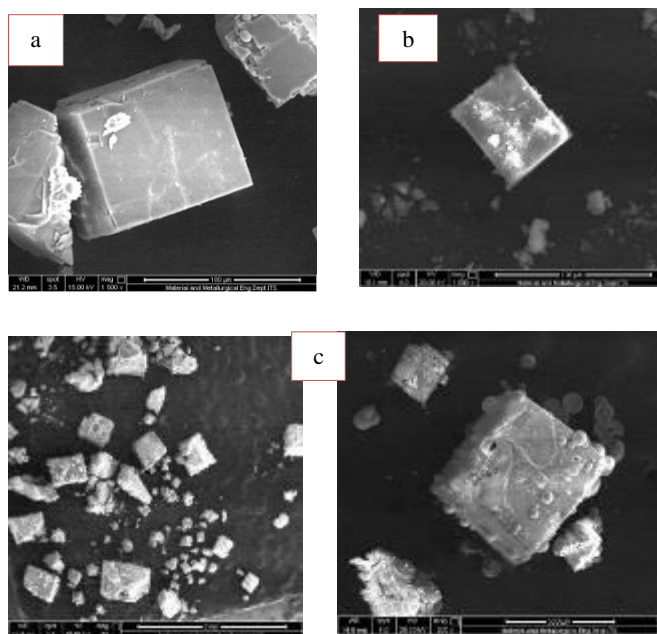
Derajat kristalinitas relatif dihitung berdasarkan jumlah luas area puncak khas melalui program Origin. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa doping Ni^{2+} pada MOF-5 meningkatkan kristalinitas, namun tidak dapat dilakukan pada konsentrasi yang besar, karena dimungkinkan akan mengganggu pembentukan kerangka MOF-5. Selain itu, kemungkinan penurunan kristalinitas relatif menunjukkan terjadinya kerusakan terhadap struktur kristal yang dihasilkan (Venna dkk., 2020).



Gambar 3. Pola difraktogram MOF-5 dan Ni-MOF-5

Hasil Karakterisasi SEM-EDX

Hasil gambar SEM dari MOF-5 (Gambar 5a) tersebut sesuai dengan hasil penelitian Yang dkk. (2012), yaitu partikel berbentuk kubus dengan ukuran 100 μm . Morfologi padatan Ni-MOF-5 (0,1) memiliki ukuran yang lebih besar (Gambar 5.c), namun hampir semua padatan berbentuk kubus pecah. Hal ini menunjukkan bahwa doping Ni^{2+} pada MOF-5 tidak mengubah bentuk kubus MOF-5. Keretakan patikel padatan MOF-5 menunjukkan adanya lubang pada padatan MOF-5. Menurut Nguyen dan Chohen (2012), menyebutkan bahwa MOF-5 merupakan material merupakan padatan yang paling tidak stabil bila dibandingkan dengan IRMOF-3 dan MIL-53. Hasil SEM doping Ni^{2+} pada MOF-5 sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Lee dan Park (2011).



Gambar 5. Foto SEM (a) MOF-5 (b) Ni-MOF-5 (0,05) dan (c) Ni-MOF-5 (0,1)

Selanjutnya, masing-masing sampel dikarakterisasi dengan EDX (Tabel 1). Hasil EDX memiliki kecocokan dengan difraktogram XRD. Adanya unsur Ni pada Ni-MOF-5 membuktikan bahwa Ni^{2+} yang ditambahkan berhasil bereaksi dengan molekul MOF-5, namun belum tentu terikat pada *framework* MOF-5 jika dilihat dari difraktogram XRD sebelumnya yang memiliki intensitas lebih rendah.

Tabel 1. Perbandingan presentasi unsur pada sampel

Sampel	Unsur Zn (%)	Unsur O (%)	Unsur C (%)	Unsur Ni (%)

MOF-5 (3)	30,15	24,26	42,28	-
MOF-5 (1,5)	23,64	32,9	43,45	-
Ni-MOF-5 (0,05)	16,69	32,36	41,74	9,21
Ni-MOF-5 (0,1)	26,18	36,51	16,52	14,67

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Penambahan Ni²⁺ pada *material organic framework*-5 (MOF-5) berhasil disintesis dengan metode solvotermal. Berdasarkan data karakterisasi penambahan logam Ni mengakibatkan peningkatan kristalinitas pada MOF-5. Pada material Ni-MOF-5 (0,05) terjadi perubahan pola difraktogram. Hasil XRD menunjukkan bahwa doping Ni²⁺ tidak mengubah struktur MOF-5, namun pada hasil morfologi MOF-5 terjadi perubahan ukuran partikel yang lebih besar dan bentuk partikel kubus yang retak. Keberhasilan penambahan nikel juga ditunjukkan oleh hasil spektra EDX yaitu adanya unsur Ni sebesar 14,67%.

Saran

Pada penelitian selanjutnya, hasil material Ni-MOF-5 perlu dikarakterisasi dengan instrument TGA (Thermalgravimetric Anaysis) untuk mengetahui stabilitas termalnya dan juga dilakukan uji adsorbs-desorbsi untuk mengetahui ukuran pori dan luas permukaan.

DAFTAR RUJUKAN

- Anonim, (Rabu, 30 Maret 2022). *Kemenperin Inisiasi Hidrogen Jadi Sumber Energi Sektor Industri*. Diperoleh dari <https://kemenperin.go.id/artikel/23201/Kemenperin-Inisiasi-Hidrogen-Jadi-Sumber-Energi-Sektor-Industri>
- Feng, Y., Jiang, H., Chen, M., dan Wang, Y. (2013) Construction of interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure. *Powder Technology*, 38-42
- Hasan, M.S., dan Widayat, (2022). Produksi Hidrogen dengan Memanfaatkan Sumber Daya Energi Surya dan Angin di Indonesia. *Jurnal Energi Baru dan Terbarukan: Universitas Diponegoro*, 3 (1), 38-48.
- Jahan, M., Bao, Q., Yang, J.X., dan Loh, K.P. (2010) Structure-directing role of graphene in the synthesis of metal-organic framewok nanowire. *J. Am. Chem. Soc* **132**, 14487-14495.
- Lee, S. Y. dan Park, S.J. (2011) Effect of platinum doping of activated carbon on hydrogen storage behaviors of metal-organic framework-5. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 838-8387

- Li, H.W., Shi, W., Zhao, K., Li, K., Bing, Y., dan Cheng, P. (2012) Enhanced hydrostability in Ni-doped MOF-5. *In Organic Chemistry* **5**, 9200-9207.
- 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.
- Yang, S., Cuesta, A. J., dan Schröder, M. (2013) Inelastic neutron scattering study of binding of para-hydrogen in an ultra-microporous metal-organic framework. *Chemical Physics* **428**, 111-116.