



Pengaruh medan magnet terhadap morfologi dan adsorpsi CO₂ pada amine-functionalized Zn-porous coordination polymers

Magnetic field effects on morphology and CO₂ adsorption in an amine-functionalized Zn-porous coordination polymers

Moondra Zubir^{1,2,*}; Atom Hamasaki²; Taku Iiyama²; Sumio Ozeki²

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan, Medan-Indonesia

²Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1 Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, Japan

*Korespondensi: moondrazubir@unimed.ac.id

Sintesis [Zn₂(Oxal)(H₂O)_{2.5}], atau ZOATW_{2.5}, dibuat dari larutan metanol dan air dari Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ dan dua jenis ligan yaitu 3-amino, 1,2,4-triazol (ATaz) dan asam oksalat (Oxal) pada 453 K selama 12 jam. Zn-oxal-ATaz yang dibuat dalam medan magnet 2T dan 4T menghasilkan struktur kristal baru yang terbentuk sebagai kristal triklinik, sedangkan kristal 0T dan 6T terbentuk sebagai Kristal ortorombik. Morfologi juga berubah menjadi empat persegi panjang dan memanjang dari kristal 4T, bentuk tak beraturan pada kristal 6T namun terbentuk lebih besar jika dibandingkan dengan kristal 0T. Meskipun tidak ada N₂ yang teradsorpsi untuk semua kristal karena keberadaan gugus amina dapat menghalangi di dalam pori-pori, namun molekul CO₂ dapat teradsorpsi karena interaksi kuat antara molekul NH₂ dan CO₂. Zn-oxal-Ataz 4T mengadsorpsi molekul CO₂ yang signifikan sekitar 110 mg/g yang mengindikasikan kristal 4T disamping membentuk ruang pori yang lebih besar juga menunjukkan interaksi yang kuat antara molekul NH₂ dan CO₂.

Kata kunci: polimer koordinasi berpori, isoterm adsorpsi, medan magnet, morfologi

As-synthesized [Zn₂(Oxal)(ATaz)₂](H₂O)_{2.5}, referred to ZOATW_{2.5}, was prepared from aqueous methanol solutions of Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ and two kinds of ligands of 3-amino, 1,2,4-triazole (ATaz) and oxalic acid (Oxal) at 453 K for 12 hours. Zn-oxal-ATaz prepared under 2T and 4T magnetic fields shows new crystal structure formed as triclinic crystals instead orthorhombic crystals of 0T and 6T and morphology crystals also change to rectangular and long rectangular of 4T crystal beside that disorder shape at 6T crystal but formed as bigger aggregation if compare with 0T crystal. Even no N₂ adsorbed for all crystals due to amine group presence may block the pore inside the pore, but CO₂ molecules could adsorbed due to strong interaction between NH₂ and CO₂ molecule. Zn-oxal-Ataz 4T adsorbed significant CO₂ molecules around 110 mg/g which indicate 4T crystals beside formed more pore space also induce strong interaction between NH₂ and CO₂ molecules.

Key words: porous coordination polymers, adsorption isotherms, magnetic fields, morphology

DOI: <https://doi.org/10.24114/jpkim.v9i2.7620>

Penelitian polimer koordinasi berpori (PCPs), menjadi kelompok baru dari material berpori yang menarik karena memiliki kemampuan penyerapan gas yang sangat selektif (Li *et al.*, 1999; Rosi *et al.*, 2003). Dengan memodifikasi ligan organik, polimer koordinasi berpori dapat dibangun menjadi senyawa kompleks dengan sifat adsorpsi yang spesifik dan khusus. Penangkapan CO₂ yang selektif di PCP juga dikembangkan sebagai isu kritis untuk menyediakan bahan berpori potensial karena kapasitas penyimpanannya yang

menjanjikan untuk CO₂ (Arstad *et al.*, 2008). Kepadatan kerangka kerja rendah, luas permukaan spesifik yang tinggi, dan struktur permukaan yang bagus, menjadi perhatian utama untuk menghasilkan sifat pori-pori yang spesifik dan dapat menyerap CO₂. Penangkapan karbon dioksida dapat ditingkatkan dalam beberapa strategi yang menarik, seperti peningkatan luas permukaan dan volume pori-pori (Deng *et al.*, 2010), *open metal sites* dan juga dengan memodifikasi ligan organik sebagai linker (Kleist *et*

al., 2009). Banyak bahan PCP diketahui memiliki interaksi spesifik antara CO₂ dengan gugus fungsional aromatik telah menunjukkan keefektifan kelompok substituen polar spesifik, seperti -OH, -COOH, -CH₃ atau -NH₂ pada ligan aromatik dalam meningkatkan afinitas ligan with CO₂. (Garcia-Ricard *et al.*, 2013). Salah satu senyawa PCP dari Zn₂(C₂O₄)(C₂N₄H₃)₂·(H₂O)_{0.5} telah dilaporkan sebagai PCP yang tidak memiliki kapasitas adsorpsi untuk gas nitrogen namun CO₂ dapat teradsorpsi dengan jumlah yang signifikan akibat interaksi kuat molekul CO₂ dengan kelompok amina di dalam kerangka kerja PCPs (Shimomura *et al.*, 2007; Vaidhyanathan *et al.*, 2009).

Medan magnetik (H/T) dapat memodifikasi struktur dan sifat material, terutama pada banyak sistem koloid. Medan magnet yang homogen memengaruhi secara termodinamika melalui energi magnetik sebesar $(1/2) \chi H^2$ dan dapat menginduksi orientasi magnetik, transisi fase, dan lainnya. Gradien medan magnet juga membawa gaya magnet, yang menyebabkan konveksi, transportasi massal, perubahan konsentrasi, dan lainnya. Pada penelitian sebelumnya, [Zn₂(Oxac)(Taz)₂](H₂O)_x, atau ZOTW_x, disintesis dari larutan metanol air Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, 1,2,4-triazole (Taz) (Li *et al.*, 2006) dan asam oksalat (Oxac) pada 453 K di bawah berbagai kekuatan medan magnet hingga 6 T. (Zubir *et al.*, 2016). Medan magnet berubah secara nyata pada morfologinya dari aglomerat tidak beraturan pada 0T sampai kristal persegi panjang yang memiliki permukaan halus pada 6T, dan struktur kristal monokliniknya sedikit berubah bentuk menjadi triklinik. ZOTW_x yang disintesis (H) dalam medan magnet menginduksi pembentukan mikropori hidrofobik yang memiliki kadar air kurang dan ukuran yang sangat homogen. Permukaan atau kerangka permukaan mikropori dapat menjadi hidrofobik karena deformasi dalam struktur kristal. (Zubir *et al.*, 2016).

Dalam studi ini, kami mempersiapkan PCP iso struktural dengan ZOTW_x atau Zn₂(C₂O₄)(C₂N₄H₃)₂·(H₂O)_{0.5} dengan gugus amina guna mengeksplorasi sifat pori baru untuk penyerapan karbon dioksida. Kompleks ini disintesis di bawah berbagai medan magnet dengan reaksi solvothermal Zn²⁺, 3-amino-1,2,4-triazole (ATaz), dan asam oksalat (Oxac).

Metode

Sintesis PCPs

[Zn₂(C₂O₄)(C₂N₄H₂)₂](H₂O)_{0.5} atau Zn-oxac-ATaz disiapkan dengan mengikuti prosedur

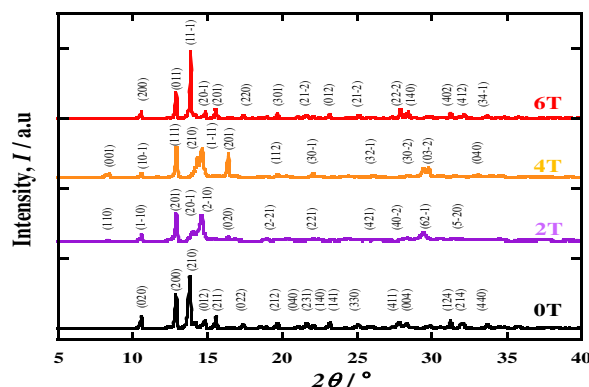
berikut. 0,4g Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (Alfa Aesar, Co Ltd), 0,4g asam oksalat (Oxac) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd; WPCI), dan 1,6g 3-amino-1,2,4-triazol (ATaz) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd, WPCI) ditambahkan ke pelarut campuran 12mL metanol (WPCI) dan 2mL aquadest. Larutan yang mengandung endapan putih dipindahkan ke sel Teflon yang dipasang dalam bejana autoklaf, dan dipanaskan pada suhu 453 K selama 12 jam. Setelah 12 jam dinginkan sistem ke suhu kamar, kristal yang terbentuk disaring dengan filter membran dan dicuci dengan pelarut, diikuti dengan mengeringnya di udara pada suhu kamar. (Vaidhyanathan *et al.*, 2009).

Karakterisasi PCPs

Kristal yang terbentuk dikarakterisasi dengan XRD Multiflex Rigaku dengan Cu-Kα pada 40 kV dan 20 mA dan SEM-JEOL JSM-7600F. Adsorpsi N₂ dan CO₂ masing-masing diukur pada 77 dan 303 K, dengan sistem adsorpsi volumetrik buatan sendiri setelah setiap sampel ca. 100 mg diaktivasi pada 333 K dan 1 mPa selama 1 jam dan kemudian 383 K selama 12 jam.

Hasil dan Pembahasan

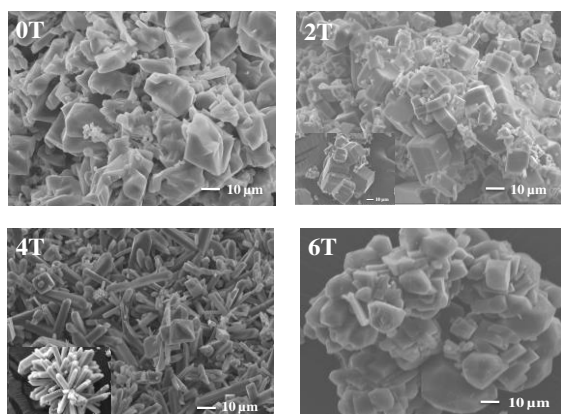
[Zn₂(C₂O₄)(C₂N₄H₂)₂](H₂O)_{0.5} or Zn-oxac-ATaz dengan adanya gugus amina dibuat di bawah medan magnet, 2T, 4T dan 6T dan juga tanpa menggunakan medan magnet (0T). Pola XRD (Gbr 1) menunjukkan sifat kristal baru yang terbentuk dari kristal 2T dan 4T jika dibandingkan dengan kristal 0T dan 6T. Pola serupa untuk kedua kristal 2T dan 4T diamati adanya beberapa intensitas berubah. Struktur kristal baru ini juga didukung oleh analisis parameter kristal oleh EXPO 2014, dimana kristal 2T dan 4T dibentuk sebagai kristal triklinik, sedangkan kristal ortorombik untuk 0T dan 6T.



Gbr 1. XRD patterns dari Zn-oxac-ATaz atau [Zn₂(C₂O₄)(C₂N₄H₂)₂](H₂O)_{0.5} yang dibuat dalam berbagai kekuatan medan magnet: 0T, 2T, 4T and 6T.

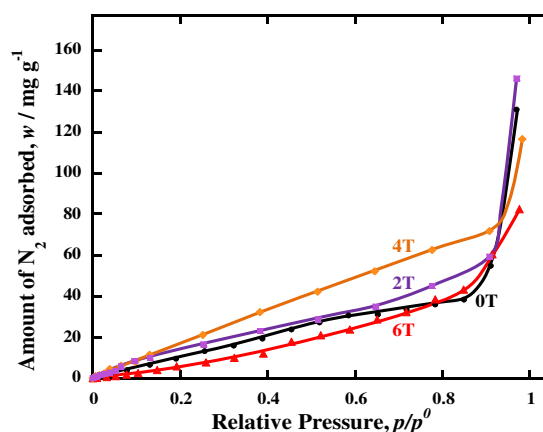
Menariknya, morfologi berubah dengan meningkatnya intensitas medan magnet yang diamati dengan SEM (Gbr 2). Kristal 0T dengan bentuk yang tidak beraturan, berubah menjadi hampir berbentuk kubik dan persegi panjang pada kristal 2T. Dengan intensitas medan magnet 4T, bentuk partikel menjadi empat persegi panjang dan kembali membentuk tidak beraturan pada kristal 6T namun terbentuk sebagai gumpalan yang lebih besar jika dibandingkan dengan kristal 0T.

Ini menunjukkan bahwa intensitas medan magnet rendah (2T dan 4T) disamping dibentuk sebagai struktur kristal baru seperti yang ditunjukkan pola XRD juga menginduksi perubahan morfologi kristal. Efek medan magnet rendah tersebut bisa timbul dari depresi proses nukleasi pada permukaan kristal. Pengangkutan reaktan karena konveksi dapat mengalami depresi karena gradien di medan magnet dan suseptibilitas magnetik dari larutan. (Zubir *et al.*, 2016).



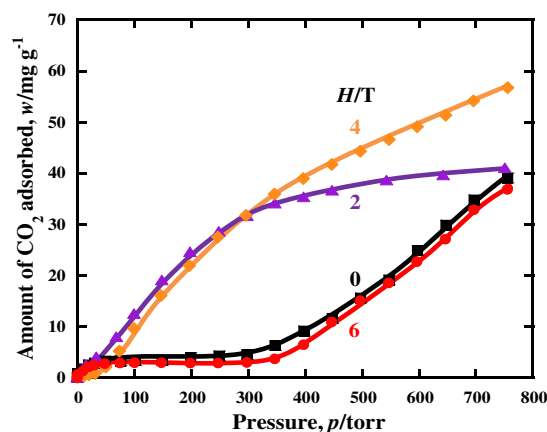
Gbr 2. Gambar SEM dari Zn-oxac-ATaz or $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_2)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ yang dibuat dalam berbagai kekuatan medan magnet; 0T, 2T, 4T and 6T

Untuk memastikan sifat pori, adsorpsi N_2 diukur pada waktu pretreatment 77K dan 12 jam pada suhu 110 °C (Gbr 3). Adanya gugus amina di dalam pori menginduksi kesulitan molekul tamu untuk menembus di dalam pori-pori, menunjukkan bahwa gugus amina dapat menghalangi di dalam pori. (Vaidhyathan, 2009). Bagaimanapun, kristal 2T dan 4T menunjukkan sejumlah kecil N_2 yang teradsorpsi sekitar 50 mg/g, lebih tinggi dari kristal 0T dan 6T, menunjukkan sedikit ruang yang terbentuk saat disintesis pada intensitas medan magnet rendah. Isoterm adsorpsi CO_2 (Gbr 4 dan Gbr 5) membawa sifat menarik untuk kristal yang dibuat di bawah medan magnet rendah. Zn-oxac-ATaz 2T dan 4T menyerap karbon dioksida yang signifikan bahkan tanpa waktu pretreatment dan teradsorpsi sampai 60 mg/g pada tekanan tinggi seperti Gbr 4.



Gbr 3. Adsorpsi N_2 adsorption dari $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_2)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ atau Zn-oxac-ATaz pada 77K setelah pretreatment pada 110 °C selama 12h and disintesis pada berbagai kekuatan medan magnet; 0T, 2T, 4T and 6T

Ini didukung dari data adsorpsi N_2 dimana menghasilkan ruang yang lebih besar yang terbentuk pada kristal 2T dan 4T. Sedangkan, Zn-oxac-ATaz 0T dan 6T dapat mengadsorpsi CO_2 setelah perlakuan awal 12 jam pada suhu 110°C seperti ditunjukkan pada Gbr 5.

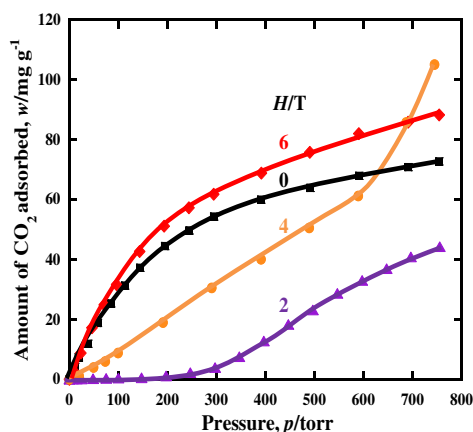


Gbr 4. Adsorpsi CO_2 pada Zn-oxac-ATaz atau $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_2)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ pada 333K tanpa pretreatment, dibuat dalam berbagai kekuatan medan magnet; 0T, 2T, 4T and 6T.

Yang lebih menarik, hampir tidak ada CO_2 yang teradsorpsi untuk sampel 2T dan 4T setelah perlakuan awal 12 jam pada suhu 110 °C. Karena interaksi CO_2 dan NH_2 menjadi paling berkontribusi terhadap adsorpsi CO_2 , pada kristal medan magnet rendah ini menunjukkan dekomposisi gugus amina setelah perlakuan awal 12 jam pada suhu (Kleist *et al.*, 2009).

Berdasarkan isoterm adsorpsi CO_2 dengan pretreatment 12h dan tanpa perlakuan awal untuk semua Zn-oxac-ATaz yang dibuat di bawah

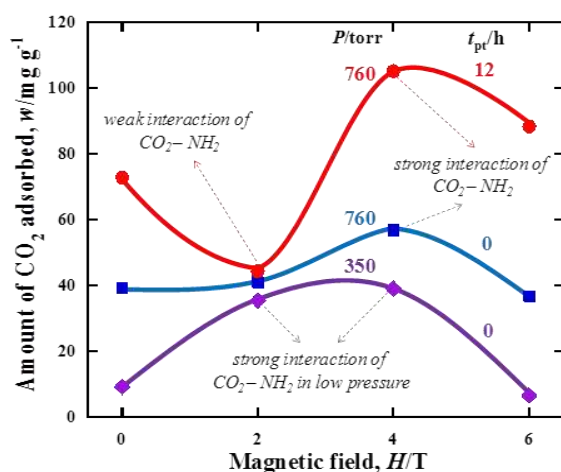
berbagai medan magnet, dapat disimpulkan sifat intraksi CO_2 dan NH_2 sesuai Gbr 6.



Gbr 5. Adsorpsi gas CO_2 pada 30°C $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_2)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ atau Zn-oxac-ATaz pada 77K setelah perlakuan awal pada 110°C selama 12h and dibuat dalam berbagai kekuatan medan magnet; OT, 2T, 4T and 6T

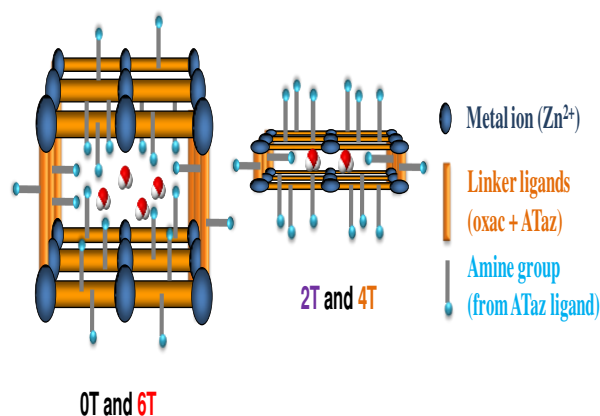
Sintesis Zn-oxac-ATaz pada medan magnet rendah, 2T dan 4T menunjukkan interaksi yang kuat antara gugus amina dan molekul karbon dioksida pada tekanan tinggi setelah 12h perlakuan awal pada suhu 110°C , untuk Zn-oxac-ATaz 4T disamping membentuk lebih banyak ruang pori juga menginduksi interaksi yang kuat antara molekul NH_2 dan CO_2 dan menyerap hampir 110 mg/g pada tekanan tinggi.

Kami mengusulkan model sifat pori berdasarkan data isoterm adsorpsi untuk semua Zn-oxac-ATaz yang disiapkan di bawah berbagai medan magnet seperti Gbr 7. Kristal OT dan 6T memiliki banyak gugus amina di dalam pori-pori pelarut juga stabil di dalam pori-pori.



Gbr 6. Adsorpsi CO_2 dari Zn-oxac-ATaz yang dibuat dalam berbagai kekuatan medan magnet, tanpa perlakuan awal dan dengan perlakuan awal selama 12h

Di sisi lain untuk Kristal 2T dan 4T terlihat banyak gugus amina yang berada di bagian sisi luar pori-pori. Hal ini juga menyebabkan bentuk empat persegi kristal 4T. Dalam kasus ini, OT dan 4T memiliki ruang pori yang lebar jika dibandingkan dengan sampel 2T dan 4T. Sampel yang disiapkan di bawah medan magnet rendah mengalami dekomposisi setelah pemanasan pada suhu 110°C selama 12 jam menunjukkan struktur kerangka yang fleksibel jika dibandingkan dengan sampel OT dan 6T dengan kerangka yang kaku.



Gbr 7. Model Pori dari Zn-oxac-ATaz yang dibuat dalam berbagai variasi kekuatan medan magnet.

Kesimpulan

Dalam tulisan ini dilaporkan sifat baru polimer koordinasi berpori yaitu Zn-Oxac-ATaz yang dibuat di bawah medan magnet. Zn-oxac-ATaz yang disiapkan di bawah medan magnet 2T dan 4T menunjukkan struktur kristal baru, walaupun hampir tidak ada jumlah nitrogen yang teradsorpsi. Zn-oxac-ATaz yang disiapkan di bawah medan magnet rendah (2T dan 4T) juga menginduksi perubahan morfologi menjadi kubik dan persegi panjang. Zn-oxac-ATaz yang dibuat di bawah 2T dan 4T menunjukkan jumlah adsorpsi CO_2 yang signifikan bahkan tidak ada perlakuan awal dan Zn-oxac-ATaz yang terbentuk sebagai sifat pori khusus yang lebih banyak ruang dan interaksi kuat antara molekul CO_2 dan NH_2 . Ini menjadi strategi baru untuk meningkatkan penangkapan CO_2 pada polimer koordinasi berpori dengan sifat pori tertentu.

Acknowledgment

Ucapan terima kasih kepada Prof. Sumio Ozeki dan seluruh Dosen dan Mahasiswa di Laboratorium Kimia Fisika, Shinshu University Japan yang telah banyak membantu selama penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Arstad, B., Fjellvag, H., Kongshaug K.O., Swang, O. & Blom, R. (2008). Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. *Adsorption*, 14:755-762.
- Deng, H.X., Doonan, C.J., Furukawa, H., Ferreira, R.B., Towne, J., Knobler, C.B., Wang, B. & Yaghi, O.M. (2010). Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks. *Science*, 327:846-850.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N.L., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M. & Yaghi. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, 295:469-472.
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T.L. & Yaghi, O.M. (1998). Establishing microporosity in openmetal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC)1,4-Benzenedicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc*, 120:8571.
- Kleist, W., Jutz, F., Maciejewski, M. & Baiker. (2009). Tuning functional sites and thermal stability of mixed-linker MOFs based on MIL-53(Al). *A.Eur. J. Inor.Chem.*, 24:3552-3561.
- Garcia-Ricard, O.J., Morales, P.M., Martinez, J.C.S., Curet-Arana, M.C., Hogan, J.A. & Hernandez-Maldonado, A.J. (2013). Carbon dioxide storage and sustained delivery by Cu₂(pzdc)₂L [L=dipyridyl-based ligand] pillared-layer porous coordination networks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 177:54.
- Li, H.L., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature.*, 402:276-279.
- Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M. & Yaghi, O.M. (2003). Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300:1127-1129.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed*, 43:2334.
- Shimomura, S., Horike, S., Matsuda, R. & Kitagawa, S. (2007). Three dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: selective sorption and catalysis. *Chem. Soc*, 129:10990.
- Noro, S. Kitagawa, S., Akutagawa, T. & Nakamura, T. (2009). Rational synthesis and characterization of porous Cu(II) coordination polymers. *Prog. Polym. Sci*, 34:240.
- Vaidhyanathan, R., Iremonger, S.S., Dawson, K.W. & Shimizu, G.K.U. (2009). Adsorption equilibrium and mass transfer in metal organic frameworks and adsorption on carbon surface. *Chem. Comm*, 35:5230-5232.
- Li, W., Jia, H.P., Ju, Z. & Zhang, J. (2006), A novel chiral Cd(II) coordination polymer based on achiral unsymmetrical 3-amino-1,2,4-triazole with an unprecedented μ_4 -bridging mode. *Crystal Growth & Design*, 6(9): 2136.
- Zubir, M., Hamasaki, A., Iiyama, T., Ohta, A., Ohki, H. & Ozeki, S. (2016). Magnetic field control of micropore formation in [Zn₂(Oxac)(Taz)₂](H₂O)_x. *Chem.Lett*, 45:362-364.