



TESIS - SK 142502

SINTESIS SENYAWA KOMPLEKS POLIMER
 $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-Trifenil-1H-Imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$
SEBAGAI MATERIAL PENYIMPAN HIDROGEN

Fawait Afnani
NRP. 1412 201 019

DOSEN PEMBIMBING
Dr. Fahimah Martak, M.Si.

PROGRAM MAGISTER KIMIA
BIDANG KEAHLIAN KIMIA NONHAYATI
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015



THESIS - SK 142502

**SYNTHESIS OF POLYMER COMPLEX COMPOUNDS OF
{[Ni(NCS)₂(2,4,5-Trifenil-1H-Imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}
AS MATERIALS OF HYDROGEN STORAGE**

Fawait Afnani
NRP. 1412 201 019

DOSEN PEMBIMBING
Dr. Fahimah Martak, M.Si.

PROGRAM OF MAGISTER
ANORGANIC CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
NATURAL SCIENCE AND MATHEMATIC FACULTY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)

di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

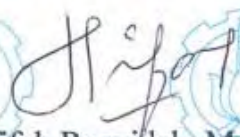
Oleh:
Fawait Afnani
NRP. 1412201019

Tanggal Ujian: 26 Februari 2015
Periode Wisuda: Maret 2015


Disetujui oleh:


1. Dr. Fahimah Martak, M.Si
NIP.19660703 199102 2 001

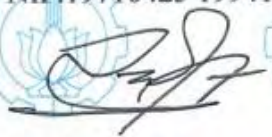
(Pembimbing)


2. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si
NIP.19730112 199802 2 001

(Penguji)



3. Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D
NIP.19710425 199412 2 001

(Penguji)


4. Prof. Mardi Santoso, Ph.D
NIP.19650131 198910 1 001

(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana


Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP. 19640405 1999002 1 001

SINTESIS SENYAWA KOMPLEKS POLIMER {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n SEBAGAI MATERIAL PENYIMPAN HIDROGEN

Nama Mahasiswa : Fawait Afnani
NRP : 1412201019
Pembimbing : Dr. Fahimah Martak, M.Si

ABSTRAK

Senyawa kompleks polimer {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n menunjukkan bahwa kompleks polimer tersebut mempunyai pori dan luas permukaan yang kecil. Kompleks polimer ini digunakan sebagai material untuk menyimpan hidrogen. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n menggunakan metode solvotermal. Prekursor yang digunakan adalah NiCl₂·6H₂O dan NH₄SCN serta 2,4,5-Trifenil-1H-Imidazol dalam pelarut DMF dengan rasio molar = 1 : 4 : 2. Larutan tersebut di refluks pada suhu 70 °C selama 3 jam, kemudian dipanaskan pada suhu 120 °C di dalam autoclave selama 2 hari. Larutan hasil pemanasan tersebut selanjutnya diuapkan pada suhu 100 °C selama 3 jam dalam kondisi vakum. Hasil yang diperoleh merupakan padatan berwarna hijau kekuningan. Hasil analisis spektroskopi UV-Vis kompleks polimer menunjukkan nilai λ_{maks} 431 nm. Pada spektrum FT-IR menunjukkan adanya vibrasi Ni-N_(imidazol) yang muncul pada 378 cm⁻¹. Berdasarkan pada analisis kandungan unsur untuk C₄₉H₄₃NiN₇O₃S₂ dengan massa molekul relatif (805,85 g/mol) mempunyai kadar Ni (7,28%); C (72,23 %); H (5,87 %); N (11,97 %); S (8,03 %). Stabilitas suhu kompleks polimer ini dapat dicapai hingga 300 °C. Foto hasil SEM menunjukkan kompleks polimer ini cukup homogen dengan ukuran partikel 7-12 μm. Pada hasil adsorpsi terhadap hidrogen kapasitas yang diperoleh 2,048 % berat.

Kata Kunci: 2,4,5-Trifenil-1H-Imidazol, adsorpsi hidrogen, kompleks polimer, kompleks nikel(II) isotiosianat.

SYNTHESIS OF COMPLEX POLYMERS OF $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ AS MATERIALS OF HYDROGEN STORAGE

Name : Fawait Afnani
NRP : 1412201019
Supervisor : Dr. Fahimah Martak, M.Si

ABSTRACT

Polymer complex of $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ showed that the complex polymer has small pore and small surface area. This polymer complex is used as material for hydrogen storage. This research was synthesized $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ using solvothermal method by ratio molar = 1 : 4 : 2 mixing of $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NH_4SCN with 2,4,5-Triphenyl-1H-Imidazole as precursors in DMF. The solution is refluxed at at 70 °C for 3 h, and then heated at 120 °C using autoclave for 2 days. Subsequently, the solution is evaporated at 100 °C for 3 h in vacuum condition. The synthesis result obtained solid green-yellow powder. The result of UV-Vis spectroscopy analysis of this sample shows 431 nm of λ_{max} . FT-IR spectrum analysis showed vibration of Ni-N_(imidazole) appears at 378 cm^{-1} . Elemental analysis of $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{NiN}_7\text{O}_3\text{S}_2$ (Mr = 805.85 g/mol) has percentage of Ni (7.28%); C (72.23%); H (5.87%); N (11.97%) and S (8.03%). Thermal stability of the polymer complex can be achieved up 300 °C. SEM photo showed reasonably homogeneous which has 7-12 μm of particle size. The hydrogen storage capacities of up to 2.048 wt.% by kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$.

Keywords: 2,4,5-Triphenyl-1H-Imidazole, complex polymers, complex of Ni(II), hydrogen adsorption, nickel(II) isothiocyanato complexes.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis yang berjudul “Sintesis Senyawa Kompleks Polimer {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n sebagai Material Penyimpanan Hidrogen”.

Tesis ini disusun sebagai usaha melengkapi salah satu syarat untuk menyelesaikan studi program S-2 Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberikan dukungan dan bantuan dalam penyusunan tesis ini. Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Fahimah Martak, M.Si. selaku Dosen Pembimbing yang senantiasa memberikan bimbingan, masukan, saran, arahan dan selalu memberikan motivasi dalam penyelesaian naskah tesis ini.
2. Prof. Mardi Santoso, Ph.D selaku Kaprodi S2 Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Bapak Hamzah Fansuri, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
4. Prof. Dr. Taslim Ersam selaku Kepala Laboratorium NPCS atas dukungan dan kerjasamanya selama penelitian ini berlangsung.
5. Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D selaku dosen wali atas saran, arahan dan kesabaran yang telah diberikan selama masa kuliah.
6. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas segala kompetensi ilmu yang diberikan.
7. Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI) atas beasiswa unggulan yang diberikan.
8. Keluarga tercinta Abah, ibu, kakak, adik dan saudara atas keikhlasan do'a yang tersampaikan.
9. Semua teman-teman Prodi Pascasarjana kimia angkatan 2012 dan 2013 yang telah banyak memberi masukan serta semua pihak yang telah berpartisipasi atas terselesainya tesis ini.

10. Semua pihak yang telah membantu dalam terlaksananya penelitian ini dari awal sampai akhir.

Penulis menyadari bahwa dalam tesis ini masih jauh dari kedalaman ilmu yang dikaji, maka penulis mengharapkan kritik dan saran demi perkembangan tesis ini. Akhir kata, semoga tesis ini dapat bermanfaat dan barokah bagi pembaca dan penulis pada khususnya.

Surabaya, Februari 2015

Penulis

DAFTAR ISI

| | |
|---|-----|
| HALAMAN JUDUL | i |
| HALAMAN PENGESAHAN | ii |
| ABSTRAK | iii |
| ABSTRACT | iv |
| KATA PENGANTAR | v |
| DAFTAR ISI | vii |
| DAFTAR GAMBAR | ix |
| DAFTAR TABEL | xi |
| DAFTAR LAMPIRAN | xii |
| BAB 1 PENDAHULUAN | |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah | 5 |
| 1.3 Tujuan Penelitian | 5 |
| 1.4 Manfaat Penelitian | 5 |
| BAB 2 KAJIAN PUSTAKA | |
| 2.1 Kompleks Polimer Koordinasi | 7 |
| 2.2 Senyawa Imidazol dan Turunannya | 13 |
| 2.3 Penyimpanan Hidrogen | 14 |
| 2.4 Karakterisasi Komplek Polimer | 18 |
| 2.4.1 Spektrofotometer UV-VIS | 18 |
| 2.4.2 Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FT-IR) | 20 |
| 2.4.3 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX) | 22 |
| 2.4.4 <i>Thermal gravimetry Analyzer (TGA)</i> | 24 |
| 2.4.5 Pengukuran Kapasitas Adsorpsi Hidrogen | 25 |
| BAB 3 METODE PENELITIAN | |
| 3.1 Bahan dan Alat Penelitian | 27 |
| 3.1.1 Bahan Penelitian | 27 |

| | | |
|-----------------------|---|----|
| 3.1.2 | Alat Penelitian | 27 |
| 3.2 | Prosedur Penelitian | 27 |
| 3.2.1 | Sintesis Senyawa kompleks Polimer | 27 |
| 3.3 | Prosedur Karakterisasi Hasil Sintesis Kompleks Polimer..... | 28 |
| 3.3.1 | Spektroskopi UV-Vis..... | 28 |
| 3.3.2 | Analisis AAS dan Mikro Unsur CHNS | 28 |
| 3.3.3 | Spektroskopi FT-IR | 28 |
| 3.3.4 | <i>Thermal gravimetry Analyzer (TGA)</i> | 29 |
| 3.3.5 | <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)</i> | 29 |
| 3.3.6 | Kapasitas Adsorpsi Hidrogen | 29 |
| BAB 4 | HASIL DAN PEMBAHASAN | |
| 4.1 | Sintesis Logam Ni(II)-tiosianat dengan Ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol | 31 |
| 4.2 | Analisis Kompleks Polimer | 33 |
| 4.2.1 | Spektroskopi UV-Vis | 33 |
| 4.2.2 | Analisis AAS dan Mikro Unsur CHNS | 34 |
| 4.2.3 | Spektroskopi FT-IR | 36 |
| 4.2.4 | <i>Thermal Gravimetry Analyzer (TGA)</i> | 37 |
| 4.3 | Karakterisasi | 39 |
| 4.3.1 | <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)</i> | 39 |
| 4.3.2 | Kapasitas Adsorpsi Hidrogen | 40 |
| BAB 5 | KESIMPULAN DAN SARAN | |
| 5.1 | Kesimpulan..... | 43 |
| 5.2 | Saran | 43 |
| DAFTAR PUSTAKA | | 45 |
| LAMPIRAN | | 51 |

DAFTAR TABEL

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabel 2.1 | Beberapa Sintesis Material dengan Berbagai Kondisi | 12 |
| Tabel 2.2 | Beberapa Macam Metode Reversibel Penyimpanan Hidrogen..... | 17 |
| Tabel 2.3 | Diameter kinetik dan suhu kritis adsorbat (Gadipelli and Guo, 2015) | 18 |
| Tabel 4.1 | Perbandingan kadar unsur-unsur secara eksperimen dan teoritis . | 35 |

DAFTAR GAMBAR

| | | |
|-------------|--|----|
| Gambar 2.1 | Polimer Koordinasi yang Tersusun dari (a) Ligan Jembatan dengan Berat Molekul Organik Kecil, (b) Polimer Organik dan Koordinasi Logam dengan Berat Molekul Besar (Noro et al., 2009) | 8 |
| Gambar 2.2 | Motif Polimer Koordinasi 1-Dimensi (Noro et al., 2009) | 8 |
| Gambar 2.3 | Motif Polimer Koordinasi 2-Dimensi (Noro et al., 2009) | 9 |
| Gambar 2.4 | Motif 3-Dimensi Polimer Koordinasi: (a) Tipe α -Po dan (b) <i>Pillared-Layer Framework</i> (Noro et al., 2009) | 9 |
| Gambar 2.5 | Pemasangan Ion Logam (M) dan Penghubung (L) untuk Membentuk Struktur Polimer (James, 2003) | 10 |
| Gambar 2.6 | Struktur $[\text{Ni}(\mu_3\text{-aip})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Gunay et al., 2012) | 11 |
| Gambar 2.7 | Jarak antara ion logam dengan hidrogen (M-H ₂) pada beberapa ion logam dan rasio jari-jari ion logam transisi (M ²⁺)(Zhou et al., 2008) | 11 |
| Gambar 2.8 | Struktur Imidazol | 13 |
| Gambar 2.9 | Struktur Resonansi Imidazol | 13 |
| Gambar 2.10 | Struktur Turunan Imidazol (2,4,5-trifenil-1 <i>H</i> -imidazol) | 14 |
| Gambar 2.11 | Diagram Fase Hidrogen (Zuttel, 2003) | 15 |
| Gambar 2.12 | Ringkasan Berbagai Material Penyimpan Hidrogen dan Keterbatasannya (Puru et al., 2011) | 18 |
| Gambar 2.13 | Spektrum UV-VIS 1 = (2-(2'-piridil)benzimidazol), 2 = Cd(pbi) ₂ (NCS) ₂ , 3 = Zn(pbi) ₂ (NCS) ₂ dan 4 = Ni(pbi) ₂ (NCS) ₂ (Yue et al., 2012) | 19 |
| Gambar 2.14 | Spektrum UV-Vis Kompleks Polimer $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{NCS})_2]_n$ (Zhang et al., 2000) | 20 |
| Gambar 2.15 | Spektrum FTIR Kompleks Polimer $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{pyridazine})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$ (Wriedt dkk., 2011) | 22 |
| Gambar 2.16 | Diagram <i>Scanning Electron Microscope</i> | 23 |

| | |
|---|----|
| Gambar 2.17 Hasil SEM pada $\{[\text{Cd}_3(3\text{-pyc})_4(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Shahverdizadeh dan Morsali, 2011) | 24 |
| Gambar 2.18 Kurva TG dan DTA $\{[\text{Ni}_2(\text{NCS})_4(\text{pyridazine})_2]\cdot \text{MeOH}\}_n$ (Wöhlert dan Näther, 2013) | 25 |
| Gambar 4.1 Foto Kristal Kompleks Polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{DMF}\}_n$ | 32 |
| Gambar 4.2 Spektra UV-Vis: (a) ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol, (b) ion logam Ni(II) dan (b) kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{DMF}\}_n$ | 34 |
| Gambar 4.3 Spektrum FTIR $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{DMF}\}_n$ | 36 |
| Gambar 4.4 Kurva TG-DTG $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{DMF}\}_n$ | 38 |
| Gambar 4.5 Hasil Karakterisasi SEM pada $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{DMF}\}_n$ | 40 |
| Gambar 4.6 Jumlah adsorpsi H_2 $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{DMF}\}_n$ terhadap waktu (menit) pada 298 K..... | 41 |

DAFTAR LAMPIRAN

| Lampiran | Halaman |
|--|---------|
| A. Bagan Alir Prosedur Kerja | 51 |
| B. Skema Proses Adsorpsi Hidrogen | 52 |
| C. Pembuatan Larutan | 53 |
| D. Perhitungan Hasil Analisa AAS dan Unsur C, H, N & S | 55 |
| E. Hasil Pengukuran Analisis Unsur C, H, N & S | 57 |
| F. Analisis Spektrofotometri FT-IR | 58 |
| G. Hasil Karakterisasi Termogram TG-DTG | 59 |
| H. Hasil Uji Adsorpsi Hidrogen | 60 |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring krisis yang terjadi di bidang energi, ekonomi dan politik, mengakibatkan harga minyak mentah dunia mulai meningkat. Menurut laporan Kompas.com (23/1/2014) yang diterbitkan oleh Badan Energi Internasional (IEA), konsumsi minyak dunia pada awal tahun 2014 mengalami kenaikan sebesar 1,3 juta barel per hari atau 1,4 persen, menjadi 92,5 juta barel per hari. Hal ini berdampak terhadap kebijakan energi nasional. Melalui Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM) dalam kebijakannya untuk mengurangi ketergantungan tersebut, mengupayakan adanya energi baru terbarukan (*alternative energy*), sehingga dapat mendukung bahan bakar fosil yang tersedia.

Berbagai macam alternatif yang ada, hidrogen adalah pilihan yang tepat sebagai bahan bakar atau pembawa energi. Ini karena hidrogen merupakan energi yang dapat diperbaharui dan bebas emisi (Kaveh et al., 2012).

Hidrogen mampu menghasilkan energi yang tinggi sekitar 34,0 Kcal/g dibandingkan dengan nilai energi petroleum yang menghasilkan 8,4–10,3 Kcal/g, sehingga dapat diaplikasikan sebagai bahan bakar alternatif sekunder pengganti bahan bakar fosil (Jain, 2009). Hidrogen saat ini mulai banyak dikembangkan di negara-negara maju dan digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti BBM. Densitas hidrogen yang rendah memungkinkan hidrogen dapat disimpan dalam suatu material penyimpan hidrogen (Hirscher, 2009). Oleh karena itu, gas hidrogen harus disimpan agar kandungan energi sebesar 34,0 Kcal/g mudah dipakai secara praktis.

Hidrogen dapat didinginkan pada suhu kriogenik dan disimpan dalam keadaan liquid, dimampatkan dengan tekanan tinggi dan disimpan dalam keadaan gas pada suhu lingkungan, atau disimpan dalam zat padat dalam bentuk atom ataupun molekul (Principi et al., 2009). Ada berbagai tipe material yang berpotensi sebagai penyimpan hidrogen, misalnya berdasarkan operasi suhu yang

digunakan, material mikropori cenderung memiliki kapasitas penyimpanan hidrogen pada suhu rendah yang mendekati titik didih nitrogen cair. Sedangkan berdasarkan mekanismenya, material mikropori dapat mengalami adsorpsi hidrogen melalui proses fisisorpsi. Pemanfaatan gas hidrogen sebagai energi alternatif membutuhkan material penyimpan yang mempunyai dimensi pori kurang dari 2 nm dengan luas permukaan internal yang besar (Anna et al, 2012). Material tersebut menyimpan hidrogen dalam bentuk molekul pada suhu rendah. Di dalam mikropori, hidrogen dimampatkan agar mempunyai densitas yang tinggi.

Salah satu upaya untuk meningkatkan densitas hidrogen di dalam dinding pori adalah dengan cara mengembangkan material yang dapat mengadsorpsi molekul hidrogen dengan jumlah yang besar pada tekanan rendah dan suhu mendekati lingkungan. Material yang masuk dalam kategori tersebut diantaranya zeolit, karbon nanostuktur (seperti karbon nanotube, grafit nanofiber, karbon nanohorn), karbon teraktivasi, klatrat hidrat, logam hidrida dan kompleks polimer (*metal-organic framework*) atau polimer organik mikropori (Thomas et al., 2007). Material yang tergolong dalam kategori kompleks polimer koordinasi menunjukkan penyerapan H₂ dalam jumlah yang besar (Dinca, et al, 2006). Selain itu, kompleks polimer koordinasi yang memiliki struktur tiga dimensi memungkinkan membentuk geometri pori yang dapat digunakan untuk adsorpsi-desorpsi hidrogen.

Kompleks polimer dapat dirancang melalui koordinasi ion logam pada ligan organik multidentat sebagai penghubung (*bridging ligand*), sedangkan ligan anion (*counter anion*) yang mengandung atom nitrogen, oksigen dan sulfur biasanya digunakan sebagai pengimbang muatan di dalam *framework* melalui ikatan koordinasi (Noro, et al, 2009). Ligan imidazol sebagai ligan penghubung sangat sesuai karena mempunyai 2 atom N pada cincin imidazol, sehingga dapat menjadi penghubung antar logam, sehingga terbentuk kompleks polimer koordinasi.

Ion logam Ni(II) sebagai ion pusat dalam *framework* mempunyai peranan penting dalam interaksinya dengan H₂. Terbukti dalam panas isoterik adsorpsinya (Q_{st}) meningkat dari 4-7 kJ mol⁻¹ ke 10 kJ mol⁻¹ (Hoang et al., 2009). Interaksi yang kuat ini telah dilaporkan (Zhou et al., 2008), menyatakan perbedaan interaksi

ion logam terhadap H_2 dalam material $M_2(\text{dhtp})$ ($\text{dhtp} = 2,5$ -dihidroksiterephthalat; $M = \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) dengan mempertimbangkan faktor jari-jari ion logam dan panas isoterik adsorpsi (Q_{st}) menghasilkan $Ni_2(\text{dhtp})$ memiliki interaksi yang paling besar. Hal ini juga dilaporkan (Pascal et al., 2006), bahwa $Ni_2(\text{dhtp})(H_2O)_2 \cdot 8H_2O$ mengalami interaksi kuat $Ni-H_2$ yang menghasilkan kapasitas adsorpsi 1,8 % berat pada 77 K dan tekanan 70 bar. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan ion logam Ni(II) sebagai ion logam kompleks polimer, sehingga dapat terjadi interaksi yang kuat untuk meningkatkan adsorpsi hidrogen.

Kompleks yang mengandung ligan 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol dan ion logam Ni(II) telah dilaporkan oleh Karayannis et al., (1982), bahwa struktur oktahedral kompleks tersebut mempunyai pengaruh halangan sterik yang besar dari ligan imidazol. Oleh karena itu, penambahan ligan NCS^- diperlukan untuk mengurangi efek sterik tersebut dalam membentuk material kompleks polimer (*coordination polymers*) (Nobakht et al., 2014; Quan et al., 2009). Komplek polimer ini mengandung ion logam yang terhubung oleh ligan yang berkoordinasi dalam rantai yang tak terbatas (*interconnected structural units*), sehingga potensi adanya ruang dalam skala nanometer (pori) dapat diaplikasikan untuk adsorpsi hidrogen (Zhang et al., 1999).

Halangan sterik yang dimiliki oleh ligan turunan imidazol mempengaruhi kondisi reaksi sintesis kompleks polimer. Pada penelitian sebelumnya, kompleks polimer $[Ni(NCS)_2(\text{pyrazine})_2]_n$ disintesis pada suhu kamar selama 3 hari, kestabilan struktur dicapai pada suhu 267 °C (Mario et al., 2009). Pertumbuhan kristal polimer $[Ni_2(NCS)_4(\text{pyridazine})_2(\text{MeOH})]_n$ diperlukan dalam beberapa hari pada suhu 120 °C, kristal yang diperoleh memiliki stabilitas struktur 326 °C (Wöhlert dan Näther, 2013). Pada suhu 150 °C, pembentukan kompleks polimer $[Ni(4,4'\text{-bipyridine})_2(NCS)_2]_n$ memerlukan waktu 18 jam, struktur yang dihasilkan membentuk 2 dimensi yang dapat digunakan sebagai penyimpan molekul (Zhang et al., 2000). Oleh karena itu, pada penelitian ini kompleks polimer $\{[Ni(NCS)_2(L)_2(H_2O)_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ ($L = 2,4,5$ -trifenil-1*H*-imidazol) akan disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C dan waktu reaksi selama 2 hari (Wöhlert dan Näther, 2013). Pada penelitian ini digunakan pelarut DMF

untuk memecahkan ikatan logam-ligan dan melarutkan fragmen-fragmen dari rantai polimer yang sulit larut, sehingga perlu upaya sintesis yang tepat untuk meningkatkan kelarutan (Wild et al., 2013).

Kompleks polimer dengan ligan turunan imidazol memiliki kestabilan struktur yang baik. Contoh *zeolite imidazol frameworks* (ZIFs), mempunyai kestabilan terhadap suhu 350 °C (Park et al., 2006). Penambahan cincin aromatik pada turunan imidazol dapat mempengaruhi interaksinya dengan molekul hidrogen, sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi. Telah dilaporkan (Myunghyun et al., 2012), MOFs (*metal-organic frameworks*) yang mempunyai gugus cincin aromatik akan meningkatkan kapasitas adsorpsi H₂ yang tinggi. Contoh IRMOF-3 (Zn₄O(BDC-NH₂)₃) (BDC = 1,4-benzenedikarboksilat) memiliki kapasitas adsorpsi H₂ 1,51 % berat. Penambahan gugus fenil pada senyawa tersebut, kapasitas adsorpsinya menjadi 1,73 % berat (IRMOF-3-AMPh) (Wang et al., 2010). Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan ligan-ligan turunan imidazol dengan penambahan gugus fenil seperti 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol.

Interaksi H₂ pada kompleks polimer yang lain telah banyak dipelajari, sehingga ini merupakan tantangan untuk mengembangkan kompleks polimer baru sebagai pembawa energi di masa mendatang. Pada penelitian ini akan disintesis dengan rasio molar 1 : 4 : 2 pada kompleks polimer {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n dalam pelarut DMF dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C dan waktu reaksi selama 2 hari. Hasil sintesis kompleks polimer ini selanjutnya diuji aplikasinya sebagai material penyimpan hidrogen.

Penentuan formula kompleks polimer dalam penelitian ini digunakan analisis spektrofotometer UV-Vis, kandungan unsur logam dan C,H,N,S, spektrofotometer FT-IR dan *Thermal gravimetry Analyzer* (TGA). Untuk mengetahui aplikasi kompleks polimer tersebut sebagai material penyimpan hidrogen digunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) dan adsorpsi hidrogen. Analisis dengan beberapa instrument ini berguna untuk mengetahui serapan pada panjang gelombang maksimum, kadar unsur-unsur yang terkandung, gugus fungsi, kestabilan suhu, morfologi permukaan dan adsorpsi

hidrogen kompleks polimer Ni(II)tiosianat dengan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, maka permasalahan dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh penambahan ligan NCS^- pada pembentukan kompleks polimer ion logam Ni(II) dengan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol menggunakan metode solvothermal pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu reaksi selama 2 hari.
2. Menentukan kapasitas penyimpanan kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ sebagai material penyimpan hidrogen.

Adapun batasan masalah pada penelitian ini adalah sintesis kompleks polimer Ni(II)tiosianat dengan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol menggunakan metode solvothermal pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu reaksi 2 hari.

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang dan permasalahan diatas, penelitian ini bertujuan untuk membentuk kompleks polimer dari ion Ni(II) dengan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol yang ditambahkan ion NCS^- menggunakan metode solvothermal pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu reaksi selama 2 hari. Hasil kompleks polimer tersebut selanjutnya ditentukan kapasitas senyawa tersebut sebagai penyimpan hidrogen.

1.4 Manfaat Penelitian

Kompleks polimer dengan penambahan ion NCS^- menggunakan metode solvothermal diharapkan memiliki potensi penyimpan gas hidrogen yang lebih baik dan stabilitas terhadap suhu yang tinggi, sehingga diperoleh sifat kompleks polimer yang lebih baik dan menjadi landasan untuk pengembangan material-material baru dalam bidang kompleks polimer untuk penyimpan gas yang lain.

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA

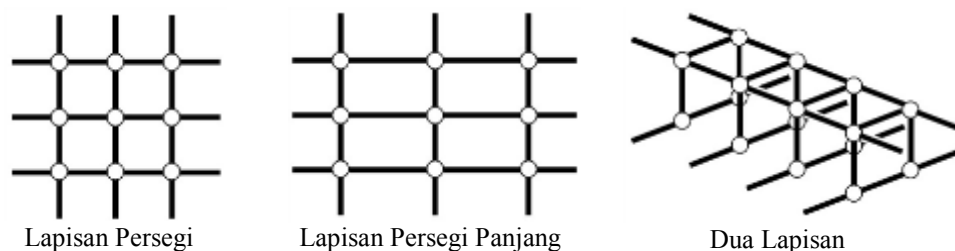
2.1 Kompleks Polimer Koordinasi

Kompleks polimer (*framework*) disusun dari ion logam dengan ligan jembatan organik untuk membentuk kelompok polimer secara berulang, yang kemudian biasa disebut dengan "Koordinasi Polimer" atau "Metal-organik Framework". Jumlah atom donor dari ligan-ligan yang terikat pada atom pusat atau ion logam itu disebut bilangan koordinasi.

Ligan yang memiliki lebih dari satu atom donor yaitu ligan bidentat, tridentat dan seterusnya sering kali disebut ligan polidentat. Pada ligan yang memiliki dua atau lebih atom donor, atom-atom donor tersebut dapat berikatan dengan atom pusat yang sama membentuk kompleks sepi (*chelate complex*). Ion logam digunakan sebagai penghubung untuk membuat polimer koordinasi. Tergantung pada unsur logam dan valensinya, ada beberapa macam geometri koordinasi yang terbentuk seperti linear, trigonal planar, bentuk-T, tetrahedral, bujursangkar, piramida alas bujur sangkar, trigonal bipiramidal, oktahedral, prisma trigonal, pentagonal bipiramidal, dan bentuk terdistorsinya (Noro, et al, 2009).

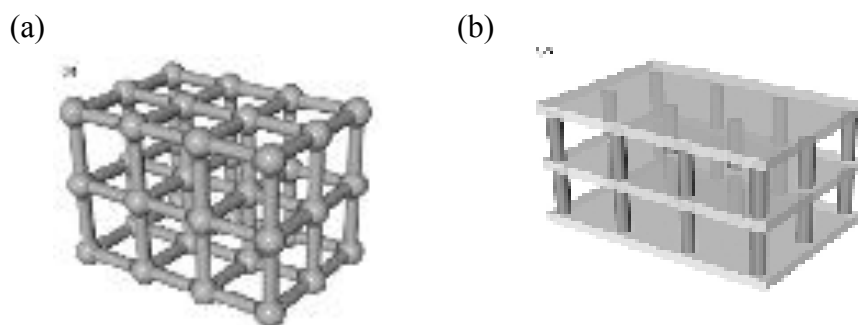
Ada dua macam dari polimer koordinasi yakni tipe A dan tipe B yang ditunjukkan melalui Gambar 2.1. Perbedaan beberapa tiap jenis polimer koordinasi adalah ukuran bagian molekul organiknya. Tipe A mengandung berat molekul organik yang kecil, sedangkan tipe B merupakan polimer organik dan koordinasi logam mengandung berat molekul yang besar. Polimer koordinasi merupakan material yang mempunyai kristalinitas yang sangat tinggi. Polimer koordinasi yang dibutuhkan adalah kompleks polimer yang mempunyai bentuk kristal tunggal untuk mengerti struktur dan sifatnya. Namun, kompleks polimer biasanya tidak dapat larut di dalam pelarut dengan mempertahankan *framework* aslinya. Oleh karena itu, metode kristalisasi yang paling umum, yakni rekristalisasi tidak digunakan. Tetapi, struktur kimia polimer koordinasi dapat

Polimer koordinasi 2-dimensi memiliki 2 tipe ruang akomodasi: (1) pembagian ruang di dalam kisi lapisan, (2) ruang 2-dimensi diantara lapisan (Gambar 2.3).



Gambar 2.3 Motif Kompleks Polimer 2-Dimensi (Noro et al., 2009)

Kompleks polimer 3-dimensi cenderung sangat berpori, *framework* yang stabil. Seperti yang terlihat pada Gambar 2.4 untuk beberapa motif dimensi pada polimer koordinasi



Gambar 2.4 Motif 3-Dimensi Kompleks Polimer: (a) Tipe α -Po dan (b) *Pillared-Layer Framework* (Noro et al., 2009)

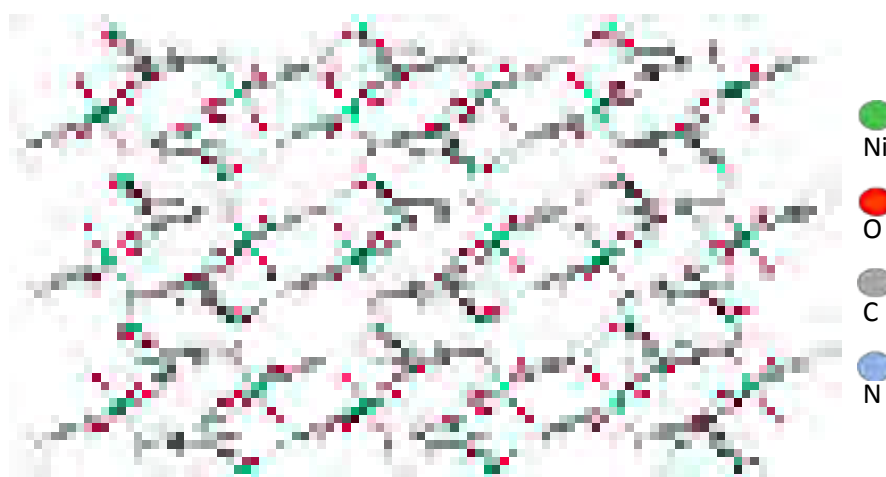
Komplek polimer koordinasi (*building blocks*) dibentuk dari ion logam sebagai konektor diantara ligan-ligan, sehingga terbentuk struktur geometri yang berbeda. Struktur geometri yang dihasilkan adalah linear, trigonal planar, tetrahedral, oktahedral dan seterusnya. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Diantara 2 atau lebih logam (ligan jembatan) dihubungkan oleh ligan. Pada kompleks polimer yang mengandung muatan ion logam, umumnya digunakan anion pengimbang muatan (*counter anion*) untuk mengimbangi muatan positif di dalam *framework*. Kompleks polimer dengan ligan netral (organik heterosiklik)

yang mengandung atom N, umumnya sumber anion ini berfungsi sebagai akseptor ikatan hidrogen dan unit koordinasi di dalam struktur kristal polimer.



Gambar 2.5 Pemasangan Ion Logam (M) dan Penghubung (L) untuk Membentuk Struktur Polimer (James, 2003)

Kompleks polimer yang telah dilaporkan menggunakan ligan imidazol dan ion logam Ni(II) adalah $[\text{Ni}(\mu_3\text{-aip})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (H_2aip = asam 5-aminoisophthalik; im = imidazol). Kompleks polimer tersebut menghasilkan struktur jaringan 3D berpori. Seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6. Jaringan 3D kompleks polimer ini tersusun oleh satu ion logam Ni(II), satu anion aip, satu im dan 2 ligan aqua. Struktur jaringan 3D tersebut diperoleh oleh adanya interaksi ikatan hidrogen dan interaksi ikatan π - π .



Gambar 2.6 Struktur $[\text{Ni}(\mu_3\text{-aip})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Gunay et al., 2012)

Studi sintesis kompleks polimer tidak hanya memberi gambaran struktur, fenomena magnetik molekular, fenomena optik dan penyimpan hidrogen pada senyawa (Decurtin, 1994), tetapi juga mengenai fenomena yang diyakini sebagai akibat efek kooperatif antara intramolekul dan intermolekul.

Beberapa hasil material tersebut mengindikasikan bahwa kompleks polimer Ni(II)tiosianat dengan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol mempunyai kestabilan struktur yang baik pada suhu diatas 300 °C, jarak ikatan Ni-L-Ni yang besar

dibandingkan Mn-L-Mn (L = 2,2'-bipiridin) dan interaksi kuat Ni-H₂. Hal tersebut dikarenakan jari-jari ion Ni²⁺ lebih kecil 0,63 Å dibandingkan jari-jari ion logam Mg, Mn, Co dan Zn, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.7. Jari-jari ion yang kecil tersebut menentukan kompleks polimer untuk mengadsorpsi gas hidrogen lebih baik.



Gambar 2.7 Jarak antara ion logam dengan hidrogen (M-H₂) pada beberapa ion logam dan rasio jari-jari ion logam transisi (M²⁺)(Zhou et al., 2008)

Beberapa material polimer koordinasi yang telah disintesis dengan berbagai kondisi seperti ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Beberapa Sintesis Material dengan Berbagai Kondisi

| Material | Kondisi Perlakuan | Pelarut | Hasil | Tujuan | Sumber |
|--|--|--|---|-------------------------|-----------------------|
| [Cd(NCS) ₂ (L) ₂] _n L = (trans-4-imidazolyl-4'-(N,N-diethylamino)stilbene) | 1:2:2 (Suhu ruang) | MeOH & CHCl ₃ | - Stabilitas struktur yang baik pada suhu 327,9 °C | Material optic | Feng et al., 2007 |
| [Ni ₂ (NCS) ₄ (X) ₂ (MeOH)] _n X = pyridazine | 2:1:1; suhu 120 °C; beberapa hari; | H ₂ O | - Stabilitas struktur hingga pada suhu 326 °C | Pengaruh pelarut | Wöhlert et al., 2013 |
| [X(μ ₂ -HMOPhIDC)(2,2'-bipy)] _n X = Ni & Mn HMOPhIDC = asam 2-p-metoksifenil-1H-imidazol-4,5-dicarboksilik | 1:1:1; suhu 165 °C; 4 hari; | C ₂ H ₃ N/ H ₂ O & TEA | - Mempunyai jarak Ni-L-Ni > Mn-L-Mn (kandidat untuk polimer koordinasi) L = 2,2'-bipiridin | Adsorpsi Hidrogen | Xinjiang et al., 2012 |
| M ₂ (dhtp) M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn Dhtp = 2,5-dihydroxyterephthalat | - | - | - Jarak Ni ²⁺ paling kecil 0.63 Å; jarak Ni-H ₂ 2,00 Å; Qst tertinggi - SA 1083 m ² /g - Volume pori | Adsorpsi H ₂ | Zhou et al., 2008 |

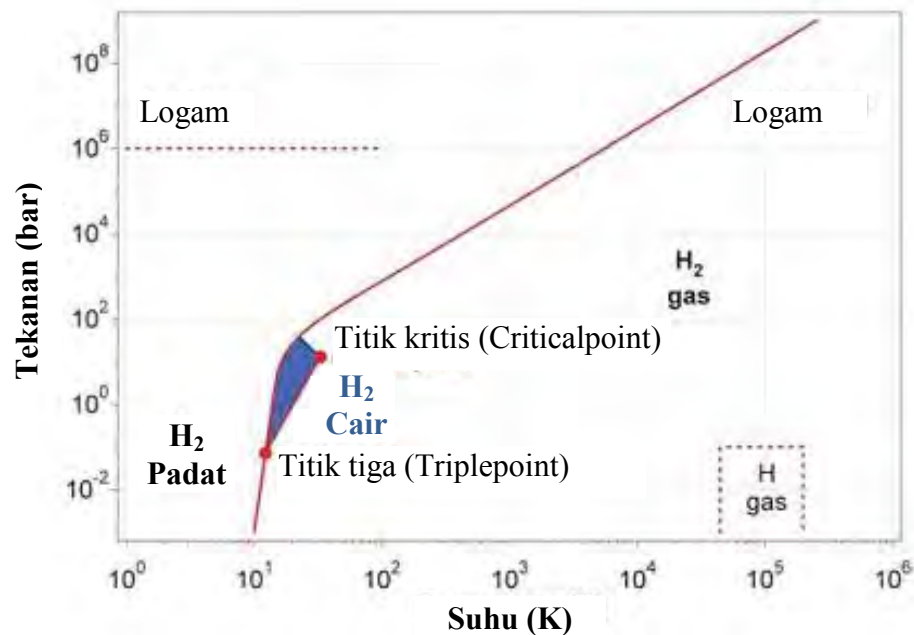
| | | | | | |
|---|--|------------------|--|---------------------------|---|
| | | | 0,41 cm ³ /g - 1,8 wt% 77 K 70bar | | |
| VSB-5 (Nickel(II) Phosphates) | 180 °C; 5 hari | - | - Interaksi kuat Ni- H ₂ - SA _{BET} 500 m ² /g - 0,53 wt.% 77 K 0,79 bar | Adsorsi H ₂ | Paul et al., 2003 & Guillou et al., 2001 |
| BILP-4 (benzimidazole-linked polymers) | 1:2; suhu 130 °C; 3 hari | DMF | - 2,3 wt.% H ₂ 77 K 1 bar - SA _{BET} 708 m ² /g | Adsorsi H ₂ | Rabbani et al., 2012 |
| [Ni(4,4'-bipyridine) ₂ (NCS) ₂] _n | 1:2:2; Suhu 150 °C; 18 jam | H ₂ O | - Struktur memiliki jaringan 2D | Sifat Struktur | Zhang et al., 2000 |
| [Cd(NCS) ₂ (Bim) ₂] _n Bim = Benzimidazol | 1:1:1; Suhu kamar; Beberapa hari | MeOH | - Struktur memiliki jaringan polimer koordinasi 1D | Sifat Struktur | Kazi et al., 2011 |

Pada tabel tersebut ditunjukkan bahwa kompleks polimer saat ini, aplikasinya lebih mengarah pada material penyimpanan gas hidrogen. Hal tersebut dikarenakan struktur geometri dan pori dari kompleks polimer dapat dibentuk.

2.3 Penyimpanan Hidrogen

Isotop hidrogen biasanya adalah protonium ¹H. Jika deuterium (D) merupakan isotop yang stabil ²H, maka tritium (T) merupakan isotop yang tidak stabil ³H dengan waktu paruh 12,5 tahun. Semua isotop atom membentuk molekul kovalen menjadi H₂, D₂ dan T₂. Hidrogen sangat ambivalen terhadap unsur lain, dalam senyawa ionik dapat sebagai anion (H⁻) dan kation (H⁺).

Hidrogen mengandung energi yang besar, suatu mesin yang berbahan bakar hidrogen murni hampir tidak menghasilkan polusi. Hal yang sangat menarik apabila dilakukan pada material penyimpanan hidrogen misal tangki, secara konstan dapat diisi ulang dengan menambahkan energi tersebut tanpa adanya pengurangan energi yang terkandung dalam hidrogen. Hidrogen dapat menyumbangkan elektron untuk membentuk ikatan kovalen. Molekul hidrogen dapat berada dalam berbagai fase sesuai dengan suhu dan tekanan (lihat Gambar 2.11).



Gambar 2.11 Diagram Fase Hidrogen (Zuttel, 2003)

Penyimpanan hidrogen pada dasarnya untuk mengurangi volume gas hidrogen yang besar; 1 kg hidrogen pada suhu ruang dan tekanan atmosfer mempunyai volume sebesar 11 m³. Upaya untuk meningkatkan kapasitas hidrogen dalam sistem penyimpanan dilakukan dengan cara pemampatan atau dapat pula dengan menurunkan suhu dibawah suhu kritisnya (-253 °C). Perlakuan tersebut membuat molekul hidrogen berada dalam fase cair. Oleh karena tolakan yang terjadi antar molekul hidrogen menyebabkan pemampatan atau pencairan gas hidrogen sulit dilakukan, sehingga digunakan material penyimpan hidrogen yang dapat berinteraksi dengan hidrogen secara fisisorpsi.

Hidrogen mempunyai nilai energi kalor tertinggi per massa dari semua bahan bakar yang ada. Dalam keadaan cair (*liquid*), molekul hidrogen mempunyai kandungan energi yang lebih tinggi dibandingkan dalam keadaan gas yang dimampatkan. Oleh karena itu, penyimpanan hidrogen cair yang besar pada tekanan rendah selalu diupayakan.

Hidrogen tidak dapat digunakan sebagai bahan bakar utama untuk dikonsumsi. Hal ini dikarenakan hidrogen tidak tersedia dalam keadaan bebas tetapi tersedia dalam bentuk persenyawaan air dan hidrokarbon, sehingga dibutuhkan proses pemisahan untuk diproduksi menjadi bahan bakar. Selain itu,

hidrogen sebagai pembawa energi dihasilkan pada suhu kritis (33 K). Pada keadaan tersebut, hidrogen yang berada dalam fase cair dapat disimpan dengan kandungan energi dan volume yang besar. Oleh karena itu, dibutuhkan material penyimpan dengan kapasitas yang tinggi untuk menghantarkan energi yang terkandung dalam hidrogen.

Ada dua kriteria untuk menyimpan hidrogen. Kriteria pertama adalah metode untuk menyimpan hidrogen. Hidrogen dapat disimpan menggunakan enam dasar perbedaan metode (Tabel 2.2): (1) silinder gas bertekanan tinggi (hingga 800 bar), (2) hidrogen cair dalam tangki kriogenik (21 K), (3) penyerapan hidrogen pada material dengan luas permukaan spesifik yang besar ($T < 100$ K), (4) penyerapan pada sisi interstisial dalam *host* material atau logam (pada suhu dan tekanan ruang), (5) pengikatan secara kimia dalam kovalen dan senyawa ionik (pada tekanan ruang), dan (6) penyimpanan melalui oksidasi logam yang reaktif seperti Li, Na, Mg, Al, Zn dengan air (Zuttel, 2004). Sistem penyimpanan yang paling umum adalah silinder gas bertekanan tinggi dengan tekanan maksimum 20 MPa (200 bar). Kriteria kedua adalah metode untuk membuat sistem penyimpanan hidrogen adalah reversibilitas penyimpanan (*uptake*) dan pelepasan (*release*). Material yang berinteraksi dengan hidrogen sebaiknya material yang inert. Kriteria reversibilitas ini harus mencegah proses terjadinya interaksi kovalen hidrogen-karbon, karena hidrogen hanya bisa dilepas jika suhu pemanasannya diatas 800 °C atau dengan mengoksidasi karbon.

Beberapa material dan metode digunakan sesuai dengan potensi yang ada. Seperti ditunjukkan pada Gambar 2.12. Pada metode hidrogen yang teradsorpsi, terjadi interaksi yang lemah (gaya van der Waals) saat material adsorben mengadsorpsi molekul hidrogen. Interaksi yang lemah tersebut mengakibatkan kapasitas hidrogen yang rendah. Kapasitas hidrogen tersebut dapat dihindari apabila adsorben mempunyai energi ikat yang tinggi untuk berinteraksi dengan gas hidrogen. Hal ini mengakibatkan kapasitas adsorpsi pada material menjadi lebih besar.

Hidrogen yang disimpan oleh material atas dasar adsorpsi fisik, proses adsorpsi-desorpsinya terjadi secara reversibel. Oleh karena itu, kinetika (*uptake-release*) menjadi cepat. Namun, adsorpsi fisik tetap menjadi alternatif karena pada

proses penyimpanan hidrogen tidak perlu energi yang banyak untuk mengkondisikan hidrogen pada suhu dan tekanan.

Tabel 2.2 Beberapa Macam Metode Reversibel Penyimpanan Hidrogen

| Metode Penyimpanan | ρ_m (% masa) | ρ_v ($\text{Kg H}_2 \text{ m}^{-3}$) | T ($^{\circ}\text{C}$) | P (bar) | Fenomena |
|---|-------------------|---|--------------------------|---------|--|
| Silinder gas bertekanan tinggi | 13 | < 40 | RT | 800 | Gas terkompres (molekular H_2) dalam silinder komposit ringan (kekuatan regangan material 2000 MPa) |
| Hidrogen Cair dalam tangki cryogenic | Tergantung Ukuran | 70,8 | -252 | 1 | Hidrogen cair (molekular H_2), kehilangan terus-menerus beberapa % hidrogen per hari pada RT |
| Hidrogen Teradsorpsi | ≈ 2 | 20 | -80 | 100 | Adsorpsi fisik (molekul H_2) dalam material seperti karbon dengan luas permukaan yang besar dan reversibel |
| Diserap pada sisi interstisial dalam <i>host</i> material | ≈ 2 | 150 | RT | 1 | Interkalasi hidrogen (atomik H) dalam <i>host</i> material, hidrida logam bekerja pada RT yang reversible |
| Senyawa Kompleks | < 18 | 150 | >100 | 1 | Senyawa kompleks ($[\text{AlH}_4]^-$ atau $[\text{BH}_4]^-$), desorpsi pada suhu yang ditingkatkan, adsorpsi pada tekanan tinggi |
| Logam dan kompleks bersama dalam air | < 40 | > 150 | RT | 1 | Oksidasi kimia pada logam dengan air dan pelepasan hidrogen, tidak langsung reversible |

(Züttel, 2003)

Material kompleks polimer mengadsorp hidrogen melalui pori-pori (*channels*) dan luas permukaan yang ada. Karakteristik pori dan luas permukaan sangat menentukan kapasitas adsorpsi terhadap hidrogen. Ukuran pori yang ideal untuk efektivitas adsorpsi molekul hidrogen sesuai dengan diameter kinetik H_2 (2,89 Å), sehingga interaksi optimum dan gaya van der Waals total dapat dilakukan pada H_2 (Ma et al., 2009). Nilai diameter kinetik beberapa adsorbat tertera pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Diameter Kinetik dan Suhu Kritis Adsorbat (Gadipelli and Guo, 2015)

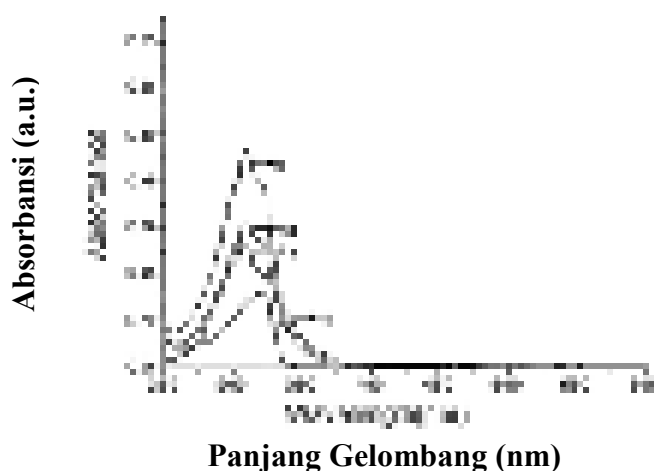
| Adsorbat | T _c (K) | Diameter Kinetik (Å) |
|------------------|--------------------|----------------------|
| CO ₂ | 216,55 | 3,3 |
| CH ₄ | 111,66 | 3,758 |
| H ₂ | 20,27 | 2,827–2,89 |
| N ₂ | 77,35 | 3,64–3,80 |
| O ₂ | 90,17 | 3,467 |
| H ₂ O | 373,15 | 2,641 |

2.4 Karakterisasi Komplek Polimer

2.4.1 Spektrofotometer UV-VIS

Transisi pada senyawa kompleks seringkali dikaitkan dengan transisi *d-d* karena melibatkan orbital-orbital molekul yang karakternya adalah orbital *d* dari logam sebagai pusat suatu kompleks. Pada penyerapan energi oleh senyawa kompleks pada daerah sinar tampak akan menimbulkan transisi elektronik, yaitu transisi elektron dari satu tingkat energi ke tingkat energi yang lebih tinggi dimana energi yang diabsorpsi untuk terjadinya transisi merupakan perbedaan antara dua tingkat energi tersebut, yang bersesuaian dengan panjang gelombang sinar pada spektrum sinar tampak. Transisi pada senyawa kompleks dihubungkan dengan transisi *d-d* karena melibatkan orbital-orbital molekul yang karakter utamanya kompleks oktahedral dengan orbital t_{2g} dan orbital e_g sedangkan pada kompleks tetrahedral dengan orbital *e* dan t_2 .

Sinar tampak yang diabsorpsi oleh kompleks sesuai dengan besarnya perbedaan tingkat energi antara orbital-orbital molekul. Perbedaan ini tergantung pada beberapa faktor seperti geometri dari kompleks, sifat ligan, dan tingkat oksidasi atom pusat. Oleh karena itu spektrum dari suatu kompleks dapat memberi suatu informasi yang penting tentang struktur dan ikatan-ikatan pada suatu kompleks. Penekanan utama dalam interpretasi spektrum senyawa kompleks adalah berhubungan dengan jumlah pita absorpsi yang diharapkan dapat diperoleh dari senyawa kompleks tersebut.



Gambar 2.13 Spektrum UV-VIS 1 = (2-(2'-piridil)benzimidazol), 2 = $\text{Cd}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$, 3 = $\text{Zn}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ dan 4 = $\text{Ni}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ (Yue et al., 2012)

Spektrum UV-Vis yang menggunakan ligan turunan imidazol (pbi = 2-(2'-piridil)benzimidazol) dan ligan jembatan NCS^- dengan ion logam Ni(II), Cd(II) dan Zn(II) membentuk kompleks masing-masing $\text{Ni}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Cd}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ dan $\text{Zn}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ (Gambar 2.13). Absorpsi maksimum ligan pbi terjadi pada panjang gelombang 308 nm dan untuk kompleks polimer $\text{Zn}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Cd}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ dan $\text{Ni}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ masing-masing adalah 308 nm, 309 nm dan 309 nm. Semua absorpsi maksimum tersebut mempunyai nilai yang mirip, yang memungkinkan terjadi transisi $\pi-\pi^*$ intraligan. Pada kompleks $\text{Zn}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Cd}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ dan $\text{Ni}(\text{pbi})_2(\text{NCS})_2$ teramati puncak bahu masing-masing pada 337 nm, 321 nm dan 321 nm, yang dimungkinkan muncul dari transisi transfer muatan dari logam ke ligan.

1.4.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR)

Spektroskopi FT-IR adalah analisis yang digunakan untuk menentukan jenis gugus fungsi dari senyawa, sehingga dapat memberikan informasi untuk penentuan struktur molekulnya. Data yang dihasilkan dari spektrofotometer FT-IR merupakan data yang diperlukan untuk analisis suatu senyawa hasil sintesis yang belum diketahui jenis senyawa penyusunnya. Spektrofotometer FT-IR dapat

digunakan untuk menentukan komposisi campuran, kualitas atau konsistensi material dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul (Sibilia, 1996). Karakterisasi suatu material dengan spektroskopi FT-IR menghasilkan data yang dapat mendukung data yang diperoleh dari karakterisasi metode lain, misalnya struktur suatu material yang telah ditentukan dengan teknik XRD, lebih baik bila didukung dengan karakterisasi menggunakan FT-IR.

Karakterisasi sampel dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia, 1996). Inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi infra merah dan energi yang diserap menyebabkan kenaikan pada amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada macam ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakteristik yang berbeda.

2.4.3 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

SEM merupakan pengamatan material dengan menggunakan prinsip mikroskopi. Identik dengan mikroskop optik, namun SEM tidak menggunakan berkas cahaya, SEM menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya dan medan elektromagnetik sebagai lensanya.

Elektron diemisikan dari katoda (*elektron gun*) melalui efek foto listrik dan dipercepat menuju anoda. Filamen yang digunakan biasanya adalah tungsten atau lanthanum hexaboride (LaB_6). *Scanning coil*, akan mendefleksikan berkas electron menjadi sekumpulan *array* (berkas yang lebih kecil), disebut *scanning beam* dan lensa obyektif (magnetik) akan memfokuskannya pada permukaan sampel. Elektron kehilangan energi pada saat tumbukan dengan atom material, akibat *scattering* dan absorpsi pada daerah interaksi dengan kedalaman 100 nm sampai 2 μm . Ini membuat material akan meradiasikan emisi meliputi sinar-X, elektron Auger, *back-scattered electron* dan *secondary electron*. Pada SEM, sinyal yang diolah merupakan hasil deteksi dari *secondary electron* yang

merupakan elektron yang berpindah dari permukaan sampel. Seperti yang terlihat pada Gambar 2.16.

Seperti yang telah dilaporkan sebelumnya, kompleks polimer yang lain, yaitu $\{[\text{Cd}_3(3\text{-pyc})_4(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, dimana ligan 3-Hpyc adalah asam 3-piridinkarboksilat. Kompleks polimer ini dibentuk melalui ligan-ligan yang berfungsi sebagai penghubung (*linkage*) atau jembatan (*bridging ligand*). Morfologi kristal pada kompleks polimer ini menunjukkan ukuran partikel yang bervariasi (Gambar 2.17).

Berdasarkan hasil SEM ini, morfologi kumpulan partikel terjadi secara bertumpukan (*agglomeration*) dengan ukuran partikel rata-rata 1-3 μm . Foto SEM dilakukan pelapisan menggunakan emas (Au) dengan tegangan 25 kV pada pembesaran 20000x.



Gambar 2.17 Hasil SEM $\{[\text{Cd}_3(3\text{-pyc})_4(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Shahverdizadeh dan Morsali, 2011)

2.4.5 Thermal gravimetry Analyzer (TGA)

Kestabilan struktur merupakan faktor yang penting dalam karakterisasi kompleks polimer berpori. Ada dua tipe kestabilan pada struktur: (1) apakah struktur (*framework*) kompleks polimer stabil saat terjadi penghilangan molekul tamu (*guest molecules*) dari mikropori dan (2) kestabilan struktur pada suhu yang tinggi cenderung memiliki ikatan yang kuat diantara unit sel struktur tetapi hal ini

tergantung pada model struktur (*framework*) kompleks polimer (Noro et al., 2009).

Pengukuran termogravimetrik adalah instrument yang sering digunakan untuk menganalisa kestabilan struktur pada material dan fraksi senyawa yang mudah menguap dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan suhu. Pengukuran dengan TGA dilakukan diudara atau atmosfer gas inert seperti gas argon, helium dan nitrogen. Data TG menyediakan informasi tentang perubahan massa sebagai fungsi suhu dengan mengukur massa yang hilang atau dekomposisi pada pelarut dan *framework*, tetapi tidak ada informasi kestabilan *framework* setelah kehilangan massa pelarut (*guest molecules*).

2.4.6. Pengukuran Kapasitas Adsorpsi Hidrogen

Terdapat 2 metode utama yang biasa dipakai dalam penentuan isoterm adsorpsi hidrogen yaitu metode gravimetrik dan volumetrik. Pada metode gravimetrik, adsorpsi hidrogen diukur dengan mengamati penurunan tekanan hidrogen, sedangkan pada metode volumetrik, adsorpsi hidrogen diukur dengan mengamati penurunan tekanan hidrogen dalam sistem yang tetap dan volume yang diketahui. Selanjutnya proses desorpsi diamati dengan meningkatkan tekanan. Prinsip pada kedua metode ini dapat digunakan untuk mengukur adsorpsi gas selain hidrogen untuk berbagai tujuan, termasuk karakterisasi material berpori dan penentuan kesetimbangan gas-padat untuk proses pemisahan gas (Broom, 2007).

Pada penelitian ini, sampel $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ *degassing* (penghilangan gas pelarut atau pengotor) untuk aktivasi sampel padatan kemudian kapasitas adsorpsi hidrogen diukur menggunakan metode gravimetrik, dimana hidrogen dialirkan dari tabung gas hidrogen melalui *mass flow control* ke reaktor berisi sampel sampai jenuh. Pada Persamaan 2.1, bahwa perubahan berat (Δm) diperoleh dengan mengukur massa sampel sebelum (m_0) dan sesudah (m_t) dialiri hidrogen diamati sebagai kapasitas penyimpanan material terhadap hidrogen. Seperti persamaan berikut ini:

$$\Delta m = m_t - m_0 \quad 2.1$$

lalu dikonversi ke % massa, menjadi Persamaan 2.2 berikut:

$$\% \text{ massa} = \frac{\text{massa } H_2 \text{ yang teradsorp}}{\text{massa adsorben}} \times 100 \% \quad 2.2$$

kapasitas penyimpanan ini mengacu pada material dan bukan dari sistem penyimpanan total (Hirscher, 2009).

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Alat Penelitian

3.1.1 Bahan Penelitian

Sintesis senyawa kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ menggunakan bahan-bahan kimia yang derajat kemurniannya *pro analysis* (p.a.) yaitu $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), 2,4,5-trifenil-1H-imidazol (Sigma-Aldrich), NH_4NCS (Merck), DMF (Merck), metanol (Merck), KBr pellet, gas nitrogen dan gas hidrogen.

3.1.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah labu ukur, gelas ukur, botol vial, corong *Buchner*, neraca analitik, oven listrik, *hotplate magnetic stirrer*, peralatan metode refluks, rotavapor R-210 (Buchi), analisis kandungan unsur CHNS (*Thermo Finnigan EA 1112*), *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS), UV-Vis (*Thermo Electron Sci Inst UV-VIS Spectrophotometer 335908P-000*), FTIR (8400S Shimadzu), *Thermogravimetry Analyzer* (TGA-METTLER TOLEDO), *Scanning Elektron Microscope* (SEM-Zeiss, EVO MA10), dan Pengukuran isotherm adsorpsi H_2 .

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Sintesis Senyawa kompleks Polimer

Sintesis senyawa kompleks dilakukan dengan rasio molar 1 : 4 : 2. $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,12 g, 0,5 mmol), 2,4,5-trifenil-1H-imidazol (0,60 g, 2 mmol) dan NH_4NCS (0,08 g, 1 mmol) dilarutkan dalam DMF (15 mL) dan direluks pada suhu 70 °C selama 3 jam, kemudian larutan kompleks polimer dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C dengan autoclave selama 2 hari. Selanjutnya diuapkan selama 3 jam pada suhu 100 °C dalam kondisi vakum hingga diperoleh endapan berwarna hijau kekuningan. Endapan tersebut dicuci dengan metanol dan DMF

lalu dikeringkan pada suhu kamar dan disimpan dalam kondisi nitrogen, selanjutnya kristal dikarakterisasi. Bagan alir prosedur kerja dan foto tampak hasil kristal yang diperoleh ditunjukkan pada Lampiran A.

3.3 Prosedur Karakterisasi Hasil Sintesis Kompleks Polimer

3.3.1 Spektroskopi UV-Vis

Diukur panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) dengan dilarutkan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2,4,5-trifenil-1H-imidazol dan kristal kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ dengan masing-masing dilarutkan dalam DMF pada konsentrasi 0,01 M, kemudian ditentukan spektrumnya pada daerah UV-Vis (200-700 nm).

3.3.2 Analisis AAS dan Mikro Unsur CHNS

Analisis spektroskopi serapan atom (AAS) dilakukan untuk mengetahui kadar nikel dalam kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$. Analisis AAS menggunakan 3 larutan standar nikel dengan konsentrasi 1 ppm, 3 ppm dan 5 ppm. Larutan cuplikan kompleks polimer (0,14 g dalam 10 mL) diuji untuk mengetahui konsentrasi nikel yang terkandung.

Analisis mikrounsur CHNS di standarisasi dengan *L-Cistina Standard* ($\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{NiN}_7\text{O}_3\text{S}_2$ (805,85 g/mol): kadar Ni (7,28 %); C (72,23 %); H (5,87 %); N (11,97 %); S (8,03 %) sebelum digunakan. Berat 1,5 mg sampel ditempatkan dalam aluminium foil, kemudian ditambahkan vanadium(V)oksida untuk membantu proses reaksi oksidasi. Sampel tersebut dimasukkan dalam plat berlubang untuk dilakukan pembakaran dengan gas oksigen. Proses selanjutnya instrumen mikro unsur dinyalakan, sehingga komposisi C, H, N & S yang terkandung di dalam kompleks polimer diketahui.

3.3.3 Spektroskopi FT-IR

Padatan polikristalin senyawa kompleks hasil sintesis tersebut, $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ ditambahkan dengan KBr (1:100) kemudian digerus menggunakan mortar agat hingga homogen lalu dibentuk menjadi pelet. Pelet yang terbentuk kemudian dimasukkan pada holder

FTIR dan dilakukan karakterisasi pada bilangan gelombang antara 4000 cm^{-1} sampai 375 cm^{-1} untuk mengetahui interaksi ikatan yang terbentuk antara logam, tirosianat dan imidazol.

3.3.4 *Thermal gravimetry Analyzer (TGA)*

Analisis termal digunakan untuk menentukan kestabilan termal material kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ diamati dengan TGA-Mettler Toledo, prosedur yang dilakukan dengan mengambil sampel seberat 12,3 mg lalu dimasukkan dalam holder. Selanjutnya sampel dikarakterisasi dengan laju kenaikan suhu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ pada atmosfer nitrogen dengan rentang $0\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.5 *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)*

Sampel $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ yang akan dianalisis dengan SEM terlebih dahulu dipreparasi dengan meletakkan sedikit sampel pada permukaan sampel *holder* yang telah diberi *carbon tipe* kemudian dilakukan *coating* pada sampel (dilapisi dengan paladium tipis). Setelah dilakukan *coating*, sampel dimasukkan dalam ruang sampel pada alat SEM dan dilakukan *scanning* morfologi kristal $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$.

3.3.6 *Kapasitas Adsorpsi Hidrogen*

Pengukuran adsorpsi gas hidrogen oleh kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ menggunakan metode gravimetri. Sampel (kristal kompleks polimer) dimasukkan dalam tempat sampel. Aliran gas hidrogen diatur konstan $20\text{ mL}/\text{menit}$ dengan *mass flow control*. Kemudian furnace tubular yang terhubung dengan pompa vakum dinyalakan dan diatur suhu pemanasan $350\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam untuk proses *degassing*. Proses pemanasan berlangsung dalam keadaan vakum untuk mempercepat proses *degassing*. Sementara itu melalui Persamaan 3.1, berat sampel diamati dan dicatat sampai tercapai berat konstan hingga suhu $350\text{ }^\circ\text{C}$. Skema proses *degassing* dan adsorpsi diberikan pada Lampiran B. Berat tersebut dicatat sebagai berat awal

sampel atau berat sebelum adsorpsi hidrogen (m_0). Setelah itu furnace tubular dimatikan dan dibiarkan hingga suhu sistem mencapai suhu kamar ($28\text{ }^\circ\text{C}$). Setelah mencapai suhu kamar, tabung gas H_2 dihubungkan dengan reaktor gelas, kemudian gas H_2 dialirkan secara perlahan. Pengamatan dilakukan terhadap perubahan berat sampel tiap 2 menit hingga mencapai berat konstan. Berat ini dicatat sebagai berat akhir atau berat setelah adsorpsi H_2 (m_t). kapasitas adsorpsi H_2 dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\% H_2 = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100 \% \quad 3.1$$

dimana $\% H_2$ adalah persentase berat gas hidrogen yang teradsorpsi, m_t adalah berat sampel setelah proses adsorpsi H_2 , m_0 adalah berat awal sampel sebelum proses adsorpsi H_2 .

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian yang bertujuan untuk membentuk kompleks polimer dari ion Ni(II) dengan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol yang ditambahkan ion NCS^- menggunakan metode solvotermal pada suhu 120 °C dan waktu reaksi selama 2 hari dalam kapasitasnya sebagai material penyimpan hidrogen dilakukan dalam beberapa langkah. Pada langkah pertama adalah sintesis kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$. Langkah kedua adalah menentukan formula kompleks polimer tersebut menggunakan analisis spektrofotometer UV-VIS, kandungan unsur ion logam dan C,H,N,S, FT-IR dan *Thermal gravimetry Analyzer* (TGA). Proses selanjutnya setelah analisis kompleks polimer tersebut dilakukan karakterisasi untuk mengetahui aplikasinya sebagai material penyimpan hidrogen, seperti *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) dan adsorpsi hidrogen.

4.1 Sintesis Logam Ni(II)-tiosianat dengan Ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol

Senyawa kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ telah disintesis melalui metode solvotermal sebagaimana kompleks polimer-kompleks polimer lain yang telah dilaporkan untuk $\{[\text{Ni}_2(\text{NCS})_4(\text{azpy})_4]\cdot\text{EtOH}\}_n$ (azpy = 4,4'-azobis(piridin)) (Noro et al., 2006), $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_4(\text{pyridazine})_2(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (Wöhlert et al., 2013), $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{NCS})_4(\text{PpzH})_2]$ (PpzH = piperazin) (Sarkar et al., 2010), and $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{pyridazine})]_n$ (Wriedt et al., 2011).

Berdasarkan penelitian sebelumnya yang telah dilaporkan, Karayannis et al., (1982) menunjukkan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol memiliki halangan sterik yang cukup besar apabila terjadi ikatan koordinasi dengan ion logam Ni(II). Hal tersebut diperlukan penambahan ion NCS^- pada kompleks yang bertujuan untuk mencegah halangan sterik ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol yang besar (*bulky*) berkoordinasi dengan ion divalen Ni(II) dan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol. Hal ini dikarenakan struktur oktahedral yang tersedia cukup sulit untuk membentuk

pori-pori, sehingga adanya ligan NCS^- pada kompleks polimer membentuk kerangka (*frameworks*) berpori. Terbukti bahwa ada 2 ligan NCS^- dan 2 ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol yang terkoordinasi dengan ion logam pusat Ni(II). Disamping itu, ligan NCS^- berfungsi sebagai ligan jembatan untuk membentuk polimer.

Sintesis kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ dilakukan menggunakan metode solvotermal dengan rasio molar 1 : 4 : 2. $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,12 g, 0,5 mmol), 2,4,5-trifenil-1H-imidazol (0,60 g, 2 mmol) dan NH_4NCS (0,08 g, 1 mmol) dilarutkan dalam DMF (15 mL) dan di reluks pada suhu 70 °C selama 3 jam, kemudian dipanaskan pada suhu 120 °C di dalam autoclave selama 2 hari. Selanjutnya diuapkan selama 3 jam pada suhu 100 °C dalam kondisi vakum hingga diperoleh endapan berwarna hijau kekuningan. Endapan tersebut dicuci dengan metanol dan DMF lalu dikeringkan pada suhu kamar dan disimpan dalam kondisi nitrogen. Sintesis kompleks polimer ini menghasilkan endapan kristal dengan rendemen yaitu sebesar 38,75 %. Perhitungan rendemen ditunjukkan pada Lampiran C.



Gambar 4.1 Foto Kristal Kompleks Polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$

Kompleks polimer yang terbentuk bersifat higroskopis, namun kompleks polimer ini relatif stabil dalam keadaan suhu kamar dan dapat disimpan di dalam desikator. Kompleks polimer ini tidak larut dalam pelarut umum seperti aquades, metanol dan etanol. Di dalam metode ini, pelarut DMF yang bersifat aprotik polar digunakan untuk melarutkan reaktan yang bersifat polar (NH_4SCN dan

NiCl₂.6H₂O) dan non polar (2,4,5-trifenil-1H-imidazol). Saat reaktan ini berdifusi ke dalam pelarut, reaktan tersebut bertemu satu dengan lainnya membentuk kompleks polimer yang terkoordinasi. Foto kristal kompleks polimer berikut ini diambil dengan variasi warna hitam-putih seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1.

4.2 Analisis Kompleks Polimer

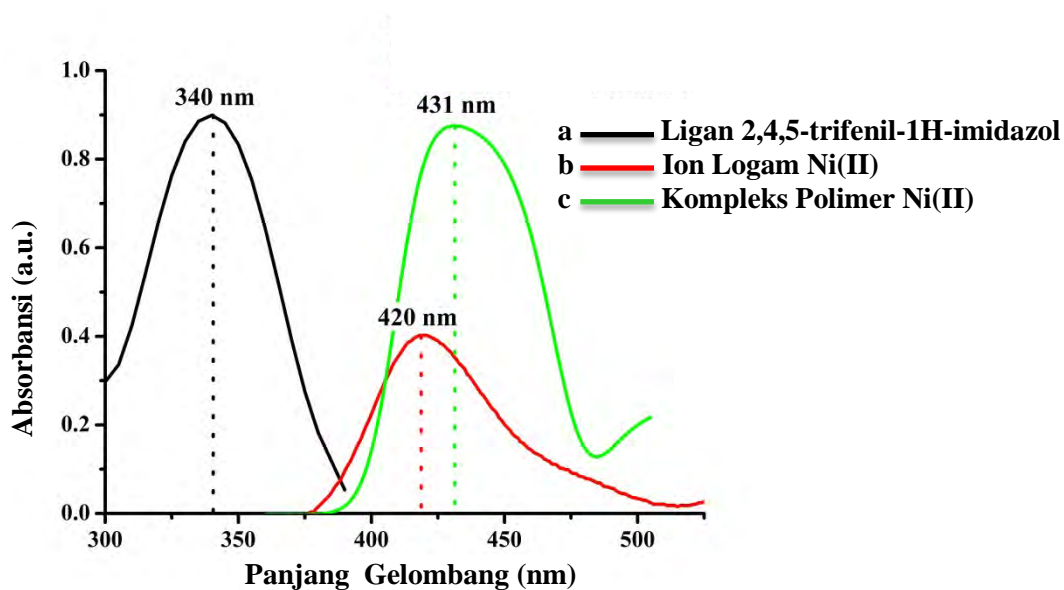
4.2.1 Spektroskopi UV-Vis

Analisis spektrofotometer UV-Vis dilakukan untuk mengetahui pola spektra senyawa kompleks. Warna hijau kekuningan dari kompleks polimer {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n yang muncul akibat adanya transisi elektronik antara dua tingkat energi yang berbeda. Transisi ini bersesuaian dengan panjang gelombang sinar yang terdapat pada spektrum sinar tampak (warna komplementer 400-435 nm) (Effendy, 2006). Analisis spektra senyawa kompleks polimer ini akan dilakukan pada pengukuran daerah panjang gelombang 300-600 nm.

Analisis spektra senyawa kompleks sangat penting dilakukan untuk mengetahui panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) kompleks polimer, logam NiCl₂.6H₂O dan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol. Nilai λ_{maks} senyawa kompleks polimer tersebut menjadi ukuran terbentuknya kompleks yang disintesis. Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan melarutkan kompleks polimer {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n, NiCl₂.6H₂O dan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol dalam DMF pada konsentrasi yang sama 0,01 M, kemudian diukur pada daerah panjang gelombang 300-600 nm. Pada Gambar 4.2 terlihat bahwa panjang gelombang maksimum larutan NiCl₂.6H₂O adalah 420 nm dan larutan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol adalah 340 nm, sedangkan pada kondisi yang sama larutan kompleks polimer {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n mengabsorpsi sinar tampak pada panjang gelombang 431 nm.

Pergeseran panjang gelombang maksimum antara NiCl₂.6H₂O, 2,4,5-trifenil-1H-imidazol dan {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n menunjukkan bahwa telah terjadi pembentukan

kompleks polimer antara ion Ni(II), NCS⁻ dan 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol. Perbedaan panjang gelombang ini akibat adanya transfer muatan dari logam ke ligan, sehingga terjadi transisi elektronik sebuah elektron dari orbital molekul yang karakter logamnya lebih dominan ke orbital molekul yang karakter ligannya lebih dominan. Transfer muatan dari logam ke ligan dapat terjadi karena dalam kompleks polimer terdapat orbital molekul yang karakter logamnya lebih dominan yang terisi dengan elektron dan orbital molekul yang karakter ligannya lebih dominan yang tidak terisi elektron. Gejala transfer muatan dari logam ke ligan terjadi pada kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ karena mempunyai ligan-ligan yang memiliki orbital π antibonding yang kosong. Orbital-orbital molekul yang terlibat dalam transisi transfer muatan dalam kompleks polimer ini mempunyai perbedaan tingkat energi yang tidak besar, sehingga transisi dapat diinduksi oleh foton pada daerah sinar tampak dan sinar ultraviolet.



Gambar 4.2 Spektra UV-Vis: (a) ligan 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol, (b) ion logam Ni(II) dan (c) kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$

4.2.2 Analisis AAS dan Mikro Unsur CHNS

Analisis unsur peranannya dalam menentukan rumus molekul suatu senyawa sangat dianjurkan karena akurasi/persentase kandungan unsur-unsur di dalam senyawa cukup akurat. Analisis yang digunakan untuk penentuan rumus molekul $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ ini adalah Spektrofotometri Serapan Atom AAS dan C, H, N & S *Micro Analyser*. Teknik AAS digunakan dalam penelitian ini untuk mengetahui kandungan logam nikel secara atomik dari kompleks polimer, sedangkan C, H, N & S *Micro Analyser* sangat biasa digunakan sebagai penentu komposisi relatif atom karbon, hidrogen, nitrogen dan sulfur yang terkandung dalam senyawa kompleks polimer. Data kadar masing-masing unsur yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan kalkulasi teoritis rumus molekul yang paling sesuai. Tabel 4.1 menampilkan data hasil analisis unsur dan kalkulasi teoritis rumus molekul yang paling sesuai untuk kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$, sedangkan perhitungan persentase teoritis unsur Ni, C, H, N & S diberikan pada Lampiran D.

Perbandingan antara kalkulasi teoritis dan hasil pengukuran unsur relatif menunjukkan adanya perbedaan, diantaranya kadar unsur C, H, N & S. Hal ini dikarenakan pengurangan atau penambahan atom/molekul lain yang terikat secara koordinasi maupun ikatan yang diakibatkan oleh adanya gaya van der Waals, seperti air kristal, pelarut dan pengotor. Hasil pengukuran kandungan logam nikel diperoleh 7,28 % dari cuplikan.

Tabel 4.1 Perbandingan kadar unsur-unsur secara eksperimen dan teoritis

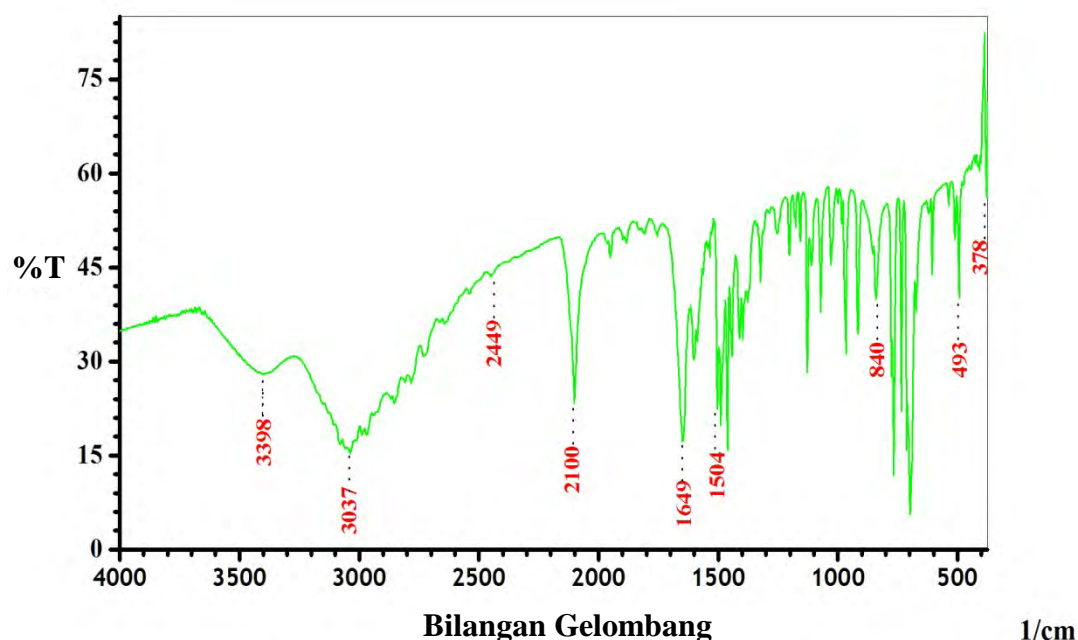
| Rumus molekul | Mr (g/mol) | % Ni | % C | % H | % N | % S |
|--|------------|------|-------|------|-------|------|
| Cuplikan (eksperimen) | | 7,28 | 72,23 | 5,87 | 11,97 | 8,03 |
| $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ | 732,77 | 8,01 | 75,54 | 4,96 | 11,47 | 8,75 |
| $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}$ | 805,85 | 7,28 | 73,03 | 5,39 | 12,17 | 7,95 |
| $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{DMF}\}$ | 878,94 | 6,68 | 71,05 | 5,74 | 12,75 | 7,29 |
| $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{DMF}\}$ | 952,03 | 6,16 | 69,38 | 6,05 | 13,24 | 6,73 |

L = 2,4,5-trifenil-1H-imidazol

Berdasarkan Tabel 4.1, menunjukkan bahwa kompleks polimer tersebut mempunyai kesesuaian antara kadar unsur nikel dengan cuplikan, sedangkan nilai kandungan unsur C, H, N & S yang berbeda diperkirakan berasal dari zat-zat *impurities* dan air kristal yang disebabkan sifat higroskopis dari sampel. Hasil perbandingan unsur-unsur yang terkandung di dalam cuplikan memiliki rumus molekul kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$. Hasil pengukuran analisis unsur C, H, N & S ditunjukkan pada Lampiran E.

4.2.3 Spektroskopi FT-IR

Pada pengujian spektrofotometer FT-IR, senyawa kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ diukur pada bilangan gelombang 4000-375 cm^{-1} . Spektrum yang dihasilkan ini digunakan untuk mengetahui adanya gugus-gugus fungsi (4000-1400 cm^{-1}) melalui vibrasi ikatan dan menganalisis interaksi yang terjadi antara logam dan ligan pada daerah sidik jari (*finger print*) dibawah 1400 cm^{-1} pada struktur senyawa kompleks polimer. Hasil analisis spektrofotometri FT-IR ditunjukkan pada Lampiran F.



Gambar 4.3 Spektrum FTIR $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$

Spektrum ligan bebas 2,4,5-trifenil-1H-imidazol muncul absorpsi pada 1510 cm^{-1} yang menandakan puncak khas untuk vibrasi C=N *stretching*, sedangkan pada bilangan gelombang 3434 cm^{-1} muncul vibrasi untuk N-H *stretching*, dan vibrasi pada 2993, 2470, 1638 cm^{-1} yang merupakan puncak khas dari C=C *stretching* aromatik (Marzouk et al., 2013). Apabila dibandingkan dengan kompleks polimer ini, vibrasi C=N dan N-H dari imidazol muncul pada 1504, 3398 cm^{-1} , sedangkan vibrasi C=C aromatik muncul pada 3037, 2449, 1649 cm^{-1} . Jadi ada kesesuaian dengan penelitian sebelumnya. Spektrum FT-IR yang dihasilkan seperti yang terlihat pada Gambar 4.3.

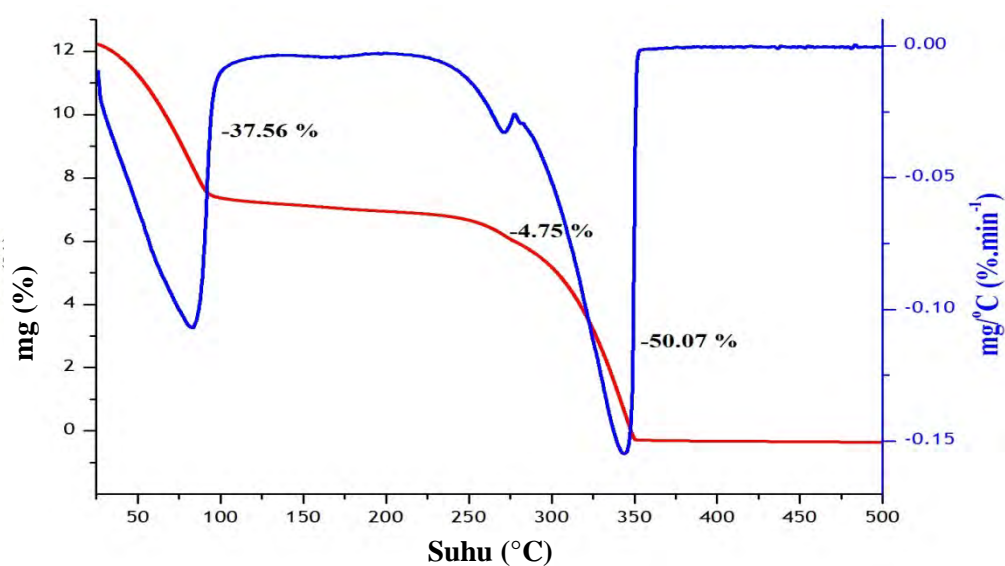
Teramati vibrasi *stretching* asimetrik C-N yang kuat pada 2100 cm^{-1} (μ -NCS-bridging) (Bailey et al., 1971) dan vibrasi C-S pada 840 cm^{-1} , ikatan NCS⁻ terkoordinasi melalui atom N terhadap Ni pada 493 cm^{-1} , yang membuktikan adanya anion tiosianat terikat pada atom N terminal. Hal ini sesuai dengan rentang vibrasi C-N pada 2075-2128 cm^{-1} , rentang vibrasi C-S pada 780-851 cm^{-1} dan vibrasi M-NCS terjadi disekitar $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ (Clark and Williams, 1966); (Norbury, 1975). Ikatan Ni-N_(imidazol) bervibrasi di daerah 320-380 cm^{-1} (Xue et al., 1994) dan di daerah 400-230 cm^{-1} (Nakamoto, 1986). Pada spektrum FT-IR hasil sintesis kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ menunjukkan bahwa vibrasi Ni-N_(imidazol) muncul pada bilangan gelombang 378 cm^{-1} . Pergeseran dan pemisahan pada bilangan gelombang menyatakan koordinasi gugus imidazol dan tiosianat di dalam kompleks (Nakamoto, 1986).

4.2.4 Thermal Gravimetry Analyzer (TGA)

Pada umumnya, pengaplikasian material kompleks polimer yang digunakan penyimpan hidrogen memiliki kestabilan termal yang cukup tinggi. Pengujian kestabilan termal ini digunakan untuk mengetahui dekomposisi termal suatu padatan (Brown, 2001). Analisis TGA dapat digunakan untuk mengetahui jumlah sampel yang dilepas (hilang) sebagai suatu fungsi terhadap suhu dengan mengukur berat yang hilang dari sampel, sehingga dapat diketahui kestabilan optimum untuk proses adsorpsi-desorpsi hidrogen (Brown, 2001). Instrument TGA dilengkapi pengimbang (*microbalance*) yang mana suatu sampel dapat dihitung. Suatu gas

pembawa (gas nitrogen) dialirkan ke dalam sampel dan berat dipantau sebagai suatu fungsi terhadap suhu. Gas nitrogen yang digunakan bersifat tidak bereaksi. Kestabilan termal kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ dengan berat awal sampel 12,3 mg dilakukan hingga suhu 500 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit dalam aliran nitrogen seperti pada Gambar 4.4. Hasil karakterisasi termogram TG-DTG ditunjukkan pada Lampiran G.

Pada kurva TG-DTG tersebut, ada 3 puncak eksotermik diantara 50-500 °C. Tahap penurunan berat pertama terjadi pada rentang suhu 50-100 °C sebesar 37,55 % yang diperkirakan karena hilangnya air kristal (superfisial) akibat sifatnya yang higroskopis dan zat *impurities*, seperti air kristal yang cukup banyak. Pada proses dekomposisi lebih lanjut, kompleks polimer ini terjadi puncak eksotermik pada suhu 269 °C sebesar 4,75 % yang mengindikasikan hilangnya ½ mol DMF. Pada tahap kedua ini diasumsikan terjadi pembentukan kompleks polimer anhidrat $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$. Dekomposisi selanjutnya terjadi penurunan berat yang sangat signifikan dari berat sampel semula pada rentang suhu 294-347 °C sebesar 50,07 % yang sulit dikalkulasi dan memungkinkan terdekomposisinya ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol dan komponen-komponen organik (*impurities*). Kompleks polimer ini meninggalkan residu akhir NiO pada suhu 500 °C sebesar 7,63 % (kalkulasi teoritis 9,29 %).



Gambar 4.4 Kurva TG-DTG {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n

Jika dibandingkan pada kompleks polimer yang lain, analisis termogravimetri yang dilakukan mempunyai 3 pola tahap penurunan berat yang sama, yakni: tahap pertama, mengalami kehilangan pelarut dan/atau beberapa ligan organik; tahap kedua, terjadi degradasi sisa ligan organik; tahap ketiga, mengalami degradasi ligan lebih lanjut sehingga akan tertinggal residu NiO atau NiC. Pada penelitian sebelumnya, seperti yang telah dilaporkan oleh Wöhlert dan Näther, (2013), ada 3 tahap penurunan berat [Ni₂(NCS)₄(pyridazine)₂]_n: tahap pertama, hilangnya pelarut metanol pada rentang suhu 130-210 °C; tahap kedua, terjadi dekomposisi ligan organik piridazin pada suhu 326 °C; tahap ketiga, dekomposisi terjadi disekitar 400-460 °C. Pada kompleks polimer yang sejenis [Ni₂(L)₂(NCS)₂]·H₂O (L: *6-mercapto-(1,4,8,11-tetraazaundecanyl)-6-carboxylic*) juga dilaporkan oleh Dumbravă et al., (2014), ada 3 tahap dekomposisi diantaranya: (1) eliminasi endotermik molekul air pada 67–115 °C; (2) terjadi degradasi pada ligan organik pada 115–380 °C; (3) dekomposisi sisa ligan organik dan tiosianat pada 380–626 °C, akhirnya pada suhu 670 °C terdapat residu NiO.

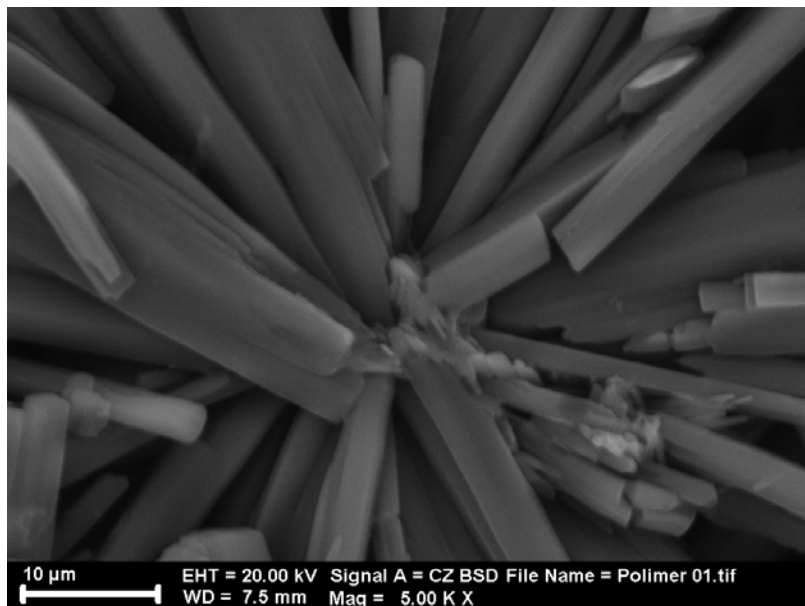
4.3 Karakterisasi

4.3.1 *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)*

Teknik ini digunakan sebagai visualisasi dari sampel padatan untuk mempelajari morfologi, struktur dan berbagai macam bentuk seperti butiran, fasa, partikel dan sebagainya dalam skala makro dan submikro. Berdasarkan visual obyek yang diamati dan sumber cahayanya SEM merupakan mikroskop elektron yang menggunakan elektron sebagai sumber cahaya.

Scanning electron microscopy (SEM) kompleks polimer {[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂]·DMF}_n dilakukan pelapisan (*coating*) menggunakan paladium (Pd) dengan tegangan 20 kV pada pembesaran 1500x. Jarak kerja (*working distance*) keluarnya elektron pada sampel adalah 7,5 mm. Dari Gambar 4.5 menunjukkan morfologi ukuran partikel rata-rata sebesar 10 μm.

Ukuran partikel terbentang dari 7-12 μm . Pada gambar tersebut, teramati pada setiap sisi kristal cukup homogen.



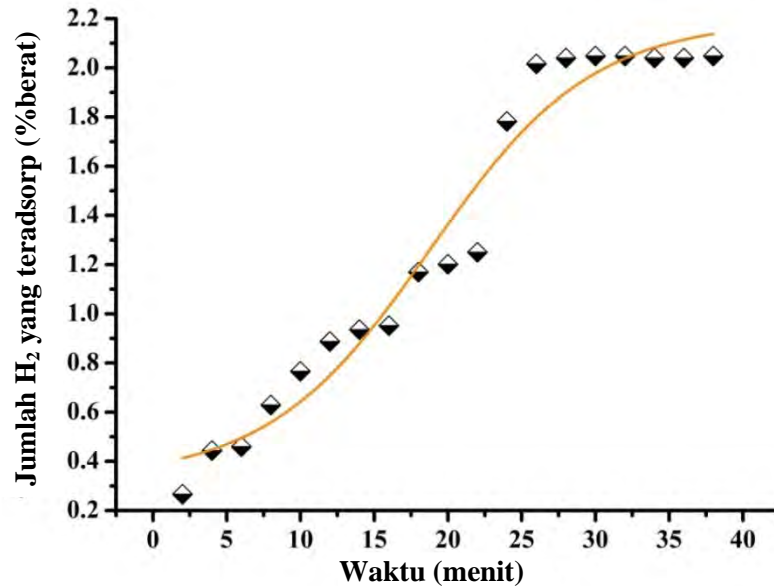
Gambar 4.5 Hasil Karakterisasi SEM pada $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$

4.3.2 Kapasitas Adsorpsi Hidrogen

Kemurnian kristal merupakan salah satu faktor penting untuk penentuan struktur yang berhubungan dengan sifat dan penggunaannya sebagai material penyimpan gas hidrogen. Hal ini berkaitan dengan jumlah penyerapan total melalui proses fisisorpsi. Khususnya, pada material yang mempunyai sisi aktif logam. Material $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ diperoleh dalam bentuk polikristalin, meskipun dalam bentuk padatan amorf, ion logam Ni^{2+} yang terkandung secara koordinatif dapat mengakses molekul H_2 ke dalam pori dan/atau permukaan material yang terbentuk.

Pada setiap logam transisi yang digunakan untuk material penyimpan hidrogen mempunyai pengaruh pada entalpi adsorpsi hidrogen. Dominasi ion logam dalam *framework* mengakibatkan entalpi adsorpsi hidrogen meningkat (Ma Shengqian, 2009). Hal tersebut dikarenakan ion logam Ni^{2+} memiliki pengaruh untuk mengikat hidrogen, sehingga menghasilkan energi ikat yang tinggi dibandingkan Zn, Co, Mn dan Mg. Disamping itu, peningkatan adsorpsi juga

didukung oleh adanya afinitas hidrogen yang tinggi (Ma Shengqian, 2009). Diantara logam transisi periode pertama (Zn, Co, Mn & Mg), Ni^{2+} mempunyai jari-jari ion terkecil ($0,63 \text{ \AA}$) dan jarak terpendek M-H_2 ($2,00 \text{ \AA}$) (Zhou et al., 2008).



Gambar 4.6 Jumlah adsorpsi H_2 $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ terhadap waktu (menit) pada 298 K

Total kapasitas adsorpsi bukan hanya kapasitas adsorpsi dengan jumlah kontribusi dalam kaitannya adsorpsi pada permukaan padatan, tetapi juga dipengaruhi oleh tekanan, sehingga saat adsorpsi banyak gas hidrogen yang termampatkan di permukaan dan pori pada suhu kamar. Hal tersebut dikarenakan adanya gaya van der Waals yang mendasari fisisorpsi tergolong lemah. Oleh karena itu, material berpori menjadi kecil kapasitasnya terhadap hidrogen pada suhu kamar. Adsorpsi hidrogen pada adsorben $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ diukur dalam kondisi standar 298 K dan 1 atm ditunjukkan pada Gambar 4.6. Kapasitas penyimpanan hidrogen yang didapatkan sebesar 2,048 % berat. Skema proses adsorpsi hidrogen ditunjukkan pada Lampiran B.

Pada Gambar 4.6 diatas menunjukkan kurva fungsi waktu terhadap %berat jumlah hidrogen yang teradsorp dengan waktu adsorpsi selama 38 menit. Pada

kurva tersebut tampak bahwa penyerapan konstan terjadi setelah memasuki menit ke-28. Hal ini menunjukkan bahwa adsorben membutuhkan waktu 28 menit untuk menyerap hidrogen secara optimal. Walaupun adsorpsi optimal hidrogen di dalam pori sangat sulit dicapai pada suhu kamar sebagai akibat gerakan cepat dari molekul H_2 (diameter kinetik H_2 2,827–2,89 Å). Hasil uji adsorpsi hidrogen ditunjukkan pada Lampiran H.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ telah berhasil disintesis dengan rasio molar 1 : 4 : 2 menggunakan metode solvotermal. Hasil sintesis diperoleh padatan berwarna hijau kekuningan. Warna yang dihasilkan tersebut menyerap pada spektrum sinar tampak dengan panjang gelombang 431 nm. Interaksi yang terjadi antara ion Ni(II) dan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol dapat dilihat pada spektra FT-IR dengan munculnya vibrasi Ni-N_(imidazol) pada bilangan gelombang 378 cm⁻¹. Pada analisa kandungan unsur, kompleks polimer ini mempunyai kadar Ni (7,28%); C (72,23 %); H (5,87 %); N (11,97 %); S (8,03 %) dengan rumus molekul C₄₉H₄₃NiN₇O₃S₂ dan massa molekul relatif 805,85 g/mol. Hasil analisis termal menggunakan TGA ditunjukkan bahwa kompleks polimer ini memiliki tiga langkah dekomposisi yaitu pada suhu 80 °C, 269 °C dan 320 °C. Hasil karakterisasi SEM pada pembesaran 1500x ditunjukkan bahwa padatan kompleks polimer memiliki ukuran partikel 7-12 µm dan cukup homogen. Kapasitas adsorpsi hidrogen yang diperoleh dengan metode gravimetri adalah 2,048 %berat. Oleh karena itu, adsorpsi yang dihasilkan ini dapat membuktikan bahwa adanya permukaan dan celah (pori) pada kompleks polimer, sehingga hidrogen dapat teradsorp. Berdasarkan hal ini kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ cukup berpotensi untuk diaplikasikan sebagai material penyimpan hidrogen karena dapat menyerap gas hidrogen cukup besar dan relatif stabil.

5.2 Saran

Perlu kajian lebih lanjut untuk memperoleh hasil sintesis kompleks polimer kristal tunggal, sehingga dapat menjadi ukuran yang ideal apabila kompleks polimer tersebut diuji aplikasinya terhadap gas yang lain, contohnya CO₂, O₂ dan CH₄.

DAFTAR PUSTAKA

- Anna Hruzewicz-Kołodziejczyk, Valeska P. Ting, Nuno Bimbo dan Timothy J. Mays., (2012), Improving Comparability of Hydrogen Storage Capacities of Nanoporous Materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2728-2736.
- Abuskhuna, Suaad, Briody, J., Mc Can, M., Devereux, M., Kavanagh, K., Barreira-fontecha, J., Mc Kee, V., (2004), Synthesis, Structure and Anti-fungal Activity of Dimeric Ag(I) Complexes Containing bis-imidazole Ligands, *Polyhedron*, 23, 1249-1255.
- Bailey R. A., Kozak S. L., Michelsen T. W. and Mills W. N., (1971), Infrared spectra of complexes of the thiocyanate and related ions, *Coord. Chem. Rev.*, 6, 407-445.
- Broom, D. P., (2007), The Accuracy of Hydrogen Sorption Measurements on Potential Storage Materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4871-4888.
- Brown, ME., (2001), *Introduction to thermal analysis: techniques and application*, 2nd edn., Kluwer Academic Publishers, New York.
- Clark R. J. S. and Williams C. S., (1966), Infra-red Spectra (3000-200 cm⁻¹) of Metal-isothiocyanate Complexes, *Spectrochim. Acta* 22, 1081-1090.
- Decurtin, S., H. W. Schemalle, dan H. R. Oswald, (1994), A Polymeric Two-dimensional Mixed-metal Network. Crystal Structure and Magnetic Properties of [P(Ph)₄][MnCr(ox)₃]_n, *Inorg. Chem. Acta.*, 216, 65-73.
- Dinca, M., Yu, Anta F., dan Long, Jeffrey R., (2006), Microporous Metal-Organic Frameworks Incorporating 1,4-Benzeneditetrazolate: Syntheses, Structures, and Hydrogen Storage Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8904-8913.
- Dumbravă A., Olar R., Badea M., Grecu M., Pătrascu F., Măruțescu L. and Stănică N., (2014), Synthesis and Characterization of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Complexes with An Acyclic Mannich Base Functionalised with Thioglycolate Moiety, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 115, 2447-2455.

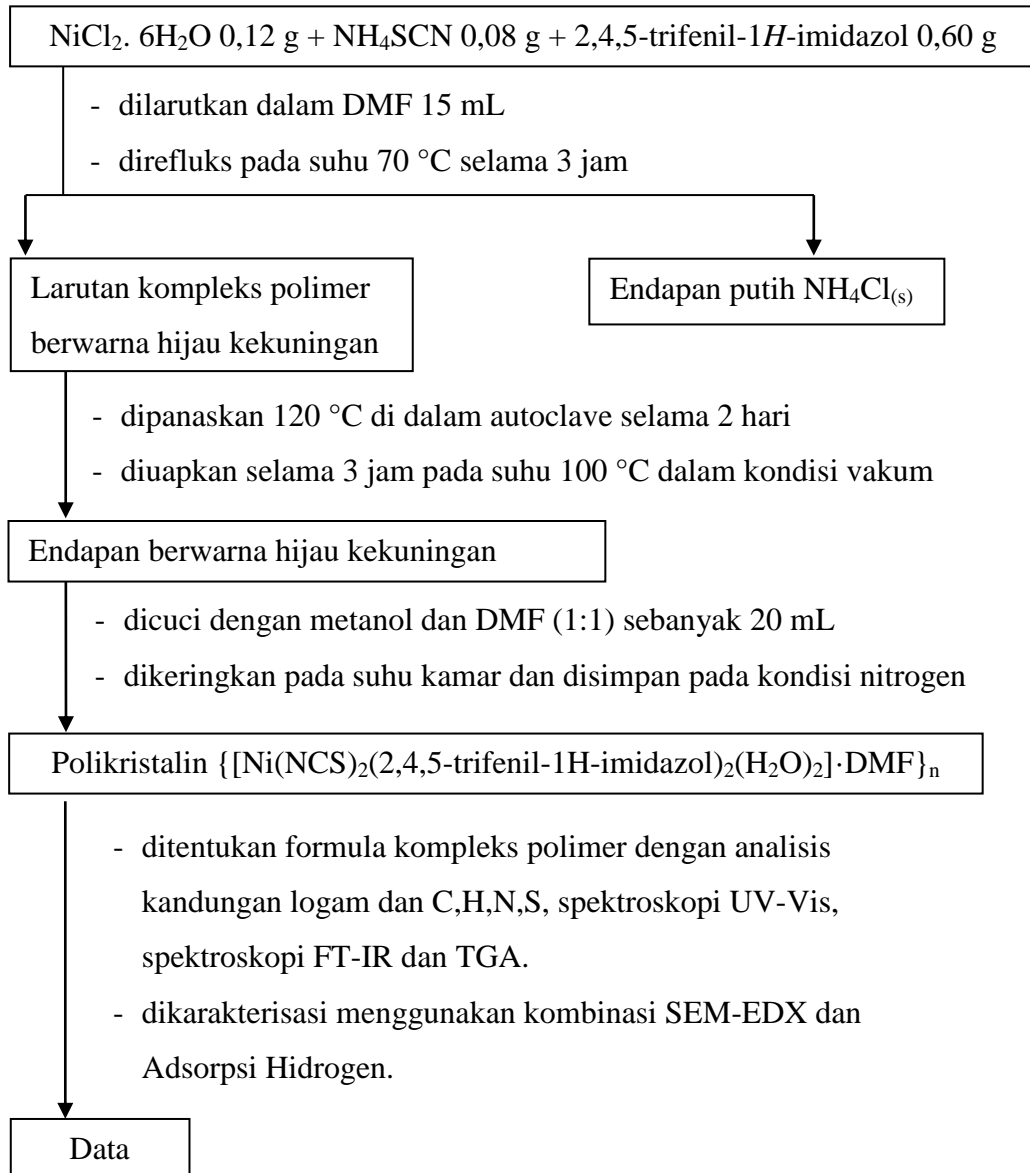
- Effendy, (2006), *Spektroskopi UV-Vis Senyawa Koordinasi*, FMIPA UM, Malang.
- Feng Jin, Hong-Ping Zhou, Xu-Chun Wang, Zhang-Jun Hu, Jie-Ying Wu, Yu-Peng Tian dan Min-Hua Jiang, (2007), Synthesis, Structures and Photoluminescence of Thiocyanate Bridged Metal-organic Polymers Containing Functional Imidazole Ligand, *Polyhedron*, 26, 1338-1346.
- Gadipelli S. and Guo Z. X., (2015), Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation, *Prog. Mater. Sci.*, 69, 1-60.
- Guillou, N., Qiuming Gao, Paul M. Forster, Jong-San Chang, Marc Nogue s, Sang-Eon Park, Ge rard Fe rey dan Anthony K. Cheetham, (2001), Nickel(ii) Phosphate VSB-5: A Magnetic Nanoporous Hydrogenation Catalyst with 24-Ring Tunnels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2831-2834.
- Karayannis, Nicholas M. dan Chester M. Mikulski, (1982), Lophine Complex with Nickel(II) Perchlorate, *Inorganica Chimica Acta*, 65, 1233-1234.
- Kaveh Mazloomi dan Chandima Gomes, (2012), Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3024-3033.
- Kazi Sabnam B., Sandip Mondal, Averi Guha, Sudhanshu das, Tanmay Chattopadhyay, Eringathodi Suresh, Ennio Zangrando dan Debasis Das, (2011), Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Polymeric Cadmium(II) Complexes with Imidazole and Its Derivatives Mediated by Thiocyanate and Dicyanamide Anions, *Polyhedron*, 30, 163-168.
- Leslie J. Murray, Mircea Dinca dan Jeffrey R. Long, (2009), Hydrogen Storage in Metal-organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1294-1314.
- Ma Shengqian, (2009), Gas Adsorption Applications of Porous Metal-organic frameworks, *Pure Appl. Chem.*, 81, 2235.
- Ma, S.-Qian., Christopher D. Collier dan Hong-Cai Zhou, (2009), Design and Construction of Metal-organic Frameworks for Hydrogen Storage and Selective Gas Adsorption, *John Wiley & Sons, Inc. Oxford, Ohio*.

- Mario Wriedt, Inke Jeß, dan Christian Näther, (2009), Synthesis, Crystal Structure, and Thermal and Magnetic Properties of New Transition Metal–Pyrazine Coordination Polymers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1406–1413.
- Marzouk, A., Vagif M. A., Avtandil H. T., dan Shaaban K. M., (2013), Synthesis of 2,4,5-Triphenyl Imidazole Derivatives Using Diethyl Ammonium Hydrogen Phosphate as Green, Fast and Reusable Catalyst, *World Journal of Organic Chemistry*, Science and Education Publishing, Vol.1, No.1, 6-10.
- Myunghyun Paik Suh, Hye Jeong Park, Thazhe Kootteri Prasad, dan Dae-Woon Lim, (2012), Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 782–835.
- Nakamoto, K., (1986), *Infrared and Roman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York.
- Nobakht, V., Beheshti, A., Proserpio, D. M., Carlucci, L. & Abrahams, C. T., (2014), Influence of the Counter Anion and Steric Hindrance of Pyrazolyl and Imidazolyl Flexible Ligands on the Structure of Zinc-based Coordination Polymers, *Inorganica Chim. Acta.*, 414, 217–225.
- Park, Kyo Sung., Zheng Ni, Adrien P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O’Keeffe dan Omar M. Yaghi, (2006), Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 103, 10186–10191.
- Pascal D. C. Dietzel, Barbara Panella, Michael Hirscher, Richard Blom dan Helmer Fjellvag, (2006), Hydrogen Adsorption in a Nickel Based Coordination Polymer with Open Metal Sites in the Cylindrical Cavities of the Desolvated Framework, *Chem. Commun.*, 959–961.
- Paul M. Forster, Juergen Eckert, Jong-San Chang, Sang-Eon Park, Gerard Ferey dan Anthony K. Cheetham, (2003), Hydrogen Adsorption in Nanoporous Nickel(II) Phosphates, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1309-1312.
- Puru Jena, (2011), Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 206-211.

- Principi, G., Agresti, F., Maddalena, A. dan Lo Russo, S., (2009), The Problem of Solid State Hydrogen Storage, *Energy*, 34, 2087-2091.
- Quan, Y.-P., Yin, P., Han, N.-N., Yang, A.-H., Gao, H.-L., Cui, J.-Z., Shi, W., Cheng, P., (2009), Novel hetero-polynuclear metal complexes $(\text{CuL})_3[\text{Mn}(\text{NCS})_5]_2$ and $(\text{NiL})_3[\text{Mn}(\text{NCS})_5]_2$ containing trigonal bipyramidal geometric $[\text{Mn}(\text{NCS})_5]^{3-}$ as bridging ligand, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, 469–472.
- Rabbani, M. G. dan Hani M. El-Kaderi, (2012), Synthesis and Characterization of Porous Benzimidazole-Linked Polymers and Their Performance in Small Gas Storage and Selective Uptake, *Chem. Mater.*, 24, 1511–1517.
- Wriedt, M. & Näther, C., (2011), Dimorphic Modifications of the Thiocyanato-Bridged Coordination Polymer $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{pyridazine})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$ with Different Magnetic Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 228–234.

LAMPIRAN A
BAGAN ALIR PROSEDUR KERJA

A. Sintesis Senyawa kompleks Polimer

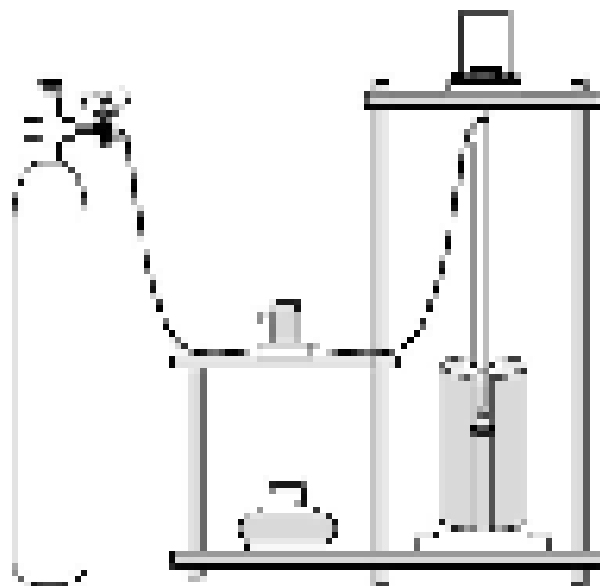
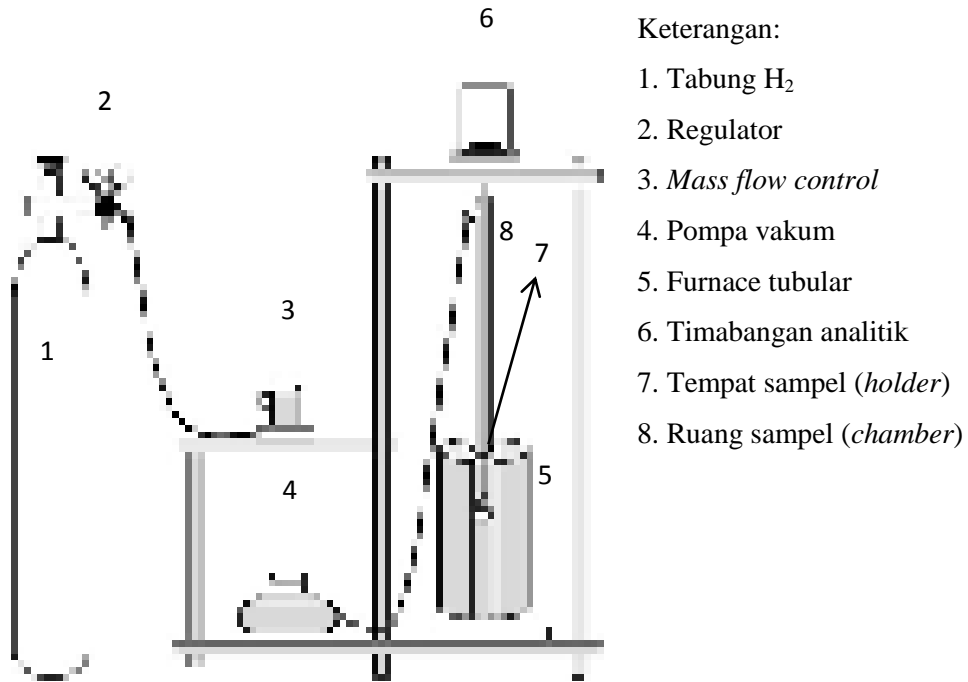




Gambar A.1 Tampak Foto Kristal

LAMPIRAN B
SKEMA PROSES ADSORPSI HIDROGEN

A. Proses *Degassing*



Gambar D.2 Proses adsorpsi hidrogen

LAMPIRAN C
PEMBUATAN LARUTAN

A. Pembuatan larutan NiCl₂·6H₂O 0,01; M 2,4,5-trifenil-1H-imidazol 0,01 M dan kompleks polimer 0,01 M

- Membuat larutan NiCl₂·6H₂O 0,01 M

$$M = \frac{n}{v}$$

$$0,01 \text{ M} = \frac{n}{100 \text{ mL}}$$

$$n = 1 \text{ mmol}$$

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$0,001 \text{ mol} = \frac{\text{massa}}{237,69 \text{ g/mol}}$$

Massa = 0,24 gram dalam labu ukur 100 mL dengan DMF hingga tanda batas

- Membuat larutan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol 0,01 M

$$M = \frac{n}{v}$$

$$0,01 \text{ M} = \frac{n}{100 \text{ mL}}$$

$$n = 1 \text{ mmol}$$

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$0,001 \text{ mol} = \frac{\text{massa}}{296,37 \text{ g/mol}}$$

Massa = 0,30 gram dalam labu ukur 100 mL dengan DMF hingga tanda batas

- Membuat larutan kompleks polimer 0,01 M

$$M = \frac{n}{v}$$

$$0,01 \text{ M} = \frac{n}{100 \text{ mL}}$$

$$n = 1 \text{ mmol}$$

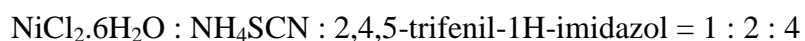
$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$0,001 \text{ mol} = \frac{\text{massa}}{805,85 \text{ g/mol}}$$

Massa = 0,80 gram dalam labu ukur 100 mL dengan DMF hingga tanda batas

B. Perhitungan mol reaksi

➤ Reaksi pembentukan kompleks polimer dengan perbandingan rasio molar



$$0,5 \text{ mmol NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{mg/Mr}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{mmol} \times \text{Mr} \\ &= 0,5 \times 237,69 \text{ g/mol} \\ &= 118,8 \text{ mg} = 0,12 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$1 \text{ mmol NH}_4\text{SCN} = \text{mg/Mr}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NH}_4\text{SCN} &= \text{mmol} \times \text{Mr} \\ &= 1 \times 76,12 \text{ g/mol} \\ &= 76,12 \text{ mg} = 0,08 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$2 \text{ mmol } 2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol} = \text{mg/Mr}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa } 2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol} &= \text{mmol} \times \text{Mr} \\ &= 2 \times 296,37 \text{ g/mol} \\ &= 596,74 \text{ mg} = 0,60 \text{ gram} \end{aligned}$$

C. Perhitungan Rendemen (%)

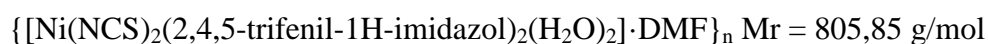
Rendemen $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ dihasilkan massa total pereaktan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,12 g, 0,5 mmol), 2,4,5-trifenil-1H-imidazol (0,60 g, 2 mmol) dan NH_4NCS (0,08 g, 1 mmol) dan massa kompleks polimer $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ yang terbentuk.

$$\begin{aligned} \text{Rendemen (\%)} &= \frac{\text{Massa kompleks polimer (g)}}{\text{Massa total pereaktan (g)}} \times 100 \% \\ &= \frac{0,31 \text{ g}}{0,80 \text{ g}} \times 100 \% \\ &= 38,75 \% \end{aligned}$$

LAMPIRAN D

PERHITUNGAN HASIL ANALISA AAS DAN UNSUR C, H, N & S

A. Perhitungan teoritis kadar unsur kompleks polimer



Persentase kadar unsur-unsur:

$$\% \text{ Ni} = \frac{58,69 \text{ g/mol}}{805,85 \text{ g/mol}} \times 100 \% = 7,28 \%$$

$$\% \text{ N} = \frac{7 \times 14,01 \text{ g/mol}}{805,85 \text{ g/mol}} \times 100 \% = 12,17 \%$$

$$\% \text{ C} = \frac{49 \times 12,01 \text{ g/mol}}{805,85 \text{ g/mol}} \times 100 \% = 73,03 \%$$

$$\% \text{ S} = \frac{2 \times 32,06 \text{ g/mol}}{805,85 \text{ g/mol}} \times 100 \% = 7,95 \%$$

$$\% \text{ H} = \frac{43 \times 1,01 \text{ g/mol}}{805,85 \text{ g/mol}} \times 100 \% = 5,39 \%$$

B. Perhitungan Kadar Logam Nikel dalam Kompleks Polimer

1. Tabel data absorbansi nikel dalam larutan standard

Tabel D.1 absorbansi terhadap konsentrasi (ppm) nikel dalam larutan standard

| Absorbansi | Konsentrasi (ppm) |
|------------|-------------------|
| 0 | 0 |
| 0.0237 | 1 |
| 0.0695 | 3 |
| 0.1121 | 5 |

2. Kurva kalibrasi larutan standard

3. Pembuatan larutan cuplikan

➤ 1000 ppm = 1000 mg/L

➤ 1000 mg/1000 mL

➤ 0,01 g/10 mL

$$\begin{aligned} 4. \text{ Massa cuplikan} &= \frac{\text{Mr Cuplikan}}{\text{Ar Ni}} \times \text{massa Ni} \\ &= \frac{805,85}{58,69} \times 0,01 \text{ g} \\ &= 0,14 \text{ g dalam 10 mL} \end{aligned}$$

5. Data absorbansi kadar logam nikel dalam larutan cuplikan

Tabel D.2 absorbansi terhadap konsentrasi logam nikel dalam larutan cuplikan

| Sampel | Absorbansi | Konsentrasi pada AAS (ppm) |
|---------------------------|------------|----------------------------|
| Cuplikan Kompleks Polimer | 0,9266 | 41,8311 |

$$\text{massa nikel (Ni) dalam larutan cuplikan} = \frac{41,8311 \times 805,85 \times 0,01}{58,69} = 5,7424 \text{ mg}$$

6. Persentase Ni(II) dalam larutan cuplikan

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} &= \frac{41,8311 \times 0,01}{5,7424} \times 100 \% \\ &= 7,28 \% \end{aligned}$$

MPIRAN E

ANALISIS UNSUR C, H, N & S

R 300 REPORT

lazol)₂(H₂O)₂]·DMF_n unk 38

igan\Eage 300 for EA1112\CHNS\NOV

Company Name: Thermo Finnigan

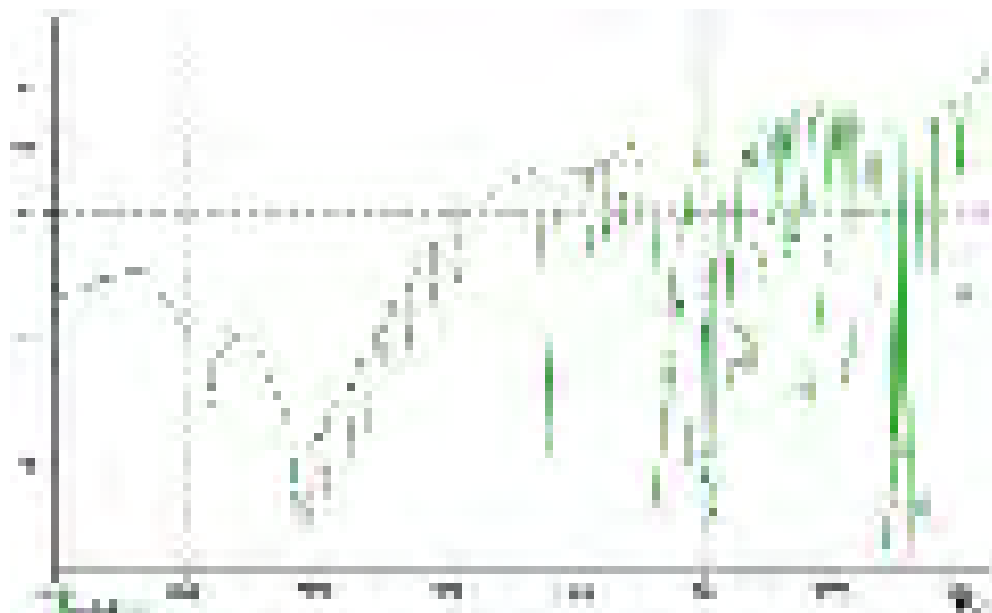
Printed : 15/11/2014 08:40

Instrument N : Instrument # 1

Sample Weight : 1,5

| Area | Ratio | K Factor |
|------|-----------|--------------|
| 5 RS | 8,193492 | -183933E+07 |
| RS | 1,358309 | -441334E+07 |
| RS | 16,706018 | -129646E+08 |
| RS | 12,21237 | -161245 E+07 |

LAMPIRAN F
ANALISIS SPEKTROFOTOMETRI FT-IR

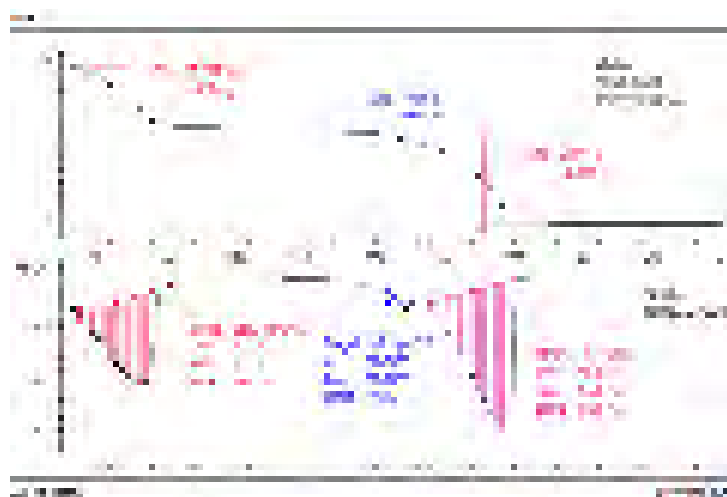


Gambar F.1 Spektrum FT-IR[Ni(NCS)₂(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)₂(H₂O)₂·DMF]

LAMPIRAN G

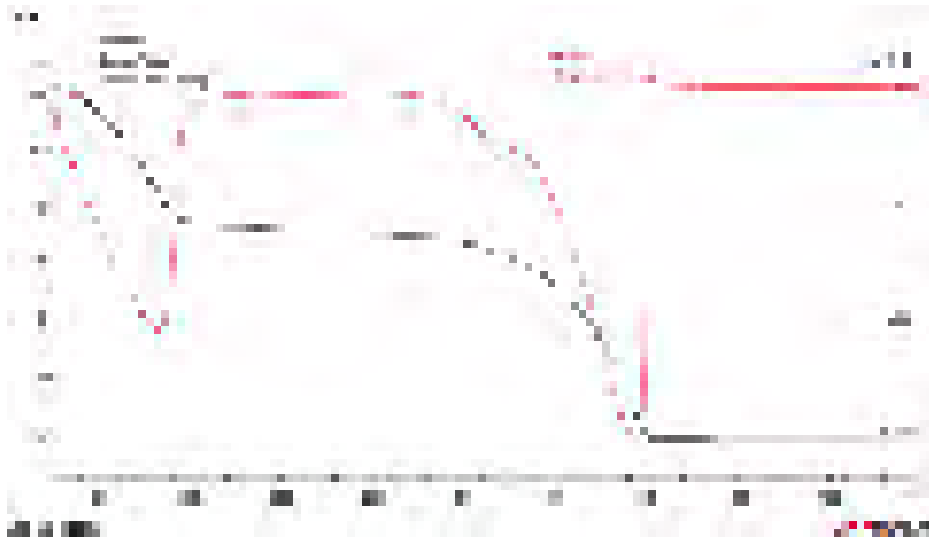
HASIL KARAKTERISASI TERMOGRAM TG-DTG

A. Penurunan berat sampel



Gambar G.1 Penurunan berat sampel

B. Berat sampel dan aliran panas (*heat flow*)



Gambar G.2 Berat sampel dan aliran panas (*heat flow*)

LAMPIRAN H
HASIL UJI ADSORPSI HIDROGEN

Tabel I.1 Data adsorpsi hidrogen

| No. | Waktu (menit) | ΣH_2 yang Teradsorp |
|-----|---------------|-----------------------------|
| 1. | 2 | 0,011 |
| 2. | 4 | 0,018 |
| 3. | 6 | 0,019 |
| 4. | 8 | 0,026 |
| 5. | 10 | 0,032 |
| 6. | 12 | 0,037 |

| | | |
|------------|----|-------|
| 7. | 14 | 0,039 |
| 8. | 16 | 0,039 |
| 9. | 18 | 0,048 |
| 10. | 20 | 0,050 |
| 11. | 22 | 0,052 |
| 12. | 24 | 0,074 |
| 13. | 26 | 0,083 |
| 14. | 28 | 0,084 |
| 15. | 30 | 0,085 |
| 16. | 32 | 0,085 |
| 17. | 34 | 0,084 |
| 18. | 36 | 0,084 |
| 19. | 38 | 0,085 |

- Increment waktu setiap 2 menit selama 38 menit dengan sampel awal 4,134 g.
- Adsorpsi hidrogen dilakukan pada kondisi standar.
- Rumus perhitungan %berat adsorpsi hidrogen:

$$\% \text{ massa} = \frac{\text{massa } H_2 \text{ yang teradsorp}}{\text{massa adsorben}} \times 100\%$$

BIODATA PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Fawait Afnani merupakan anak kedua dari pasangan Mahalli Masyud dan Kholifah yang lahir pada tanggal 22 Juli 1988. Penulis adalah lulusan SMA 1 Kraasaan Probolinggo dan melanjutkan kuliah di bidang kimia dengan jenjang S1 di Universitas Negeri Malang dan S2 di Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya. Di jurusan Kimia ITS ini, penulis mengambil bidang studi Kimia Organologam di bawah bimbingan Dr Fahimah Martak M.Si.

Penulis dapat dihubungi melalui email fawaitafnani@gmail.com untuk informasi lebih lanjut.