

# Kompleks Polymer dari Ion Logam Ni(II) dengan Ligan 2,4,5-triphenyl-1H-imidazol Sebagai Material Penyimpan Hidrogen

Fahimah Martak, Fawait Afnani, Agus Wahyudi

Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

Email : fahimahm@chem.its.ac.id

**Abstrak**--Kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-triphenyl-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  telah berhasil disintesis dengan metoda solvotermal. Hasil sintesis diperoleh padatan hijau kekuningan. Komposisi kimia senyawa hasil sintesis ditentukan dengan spektroskopi serapan atom dan analisis unsur (Ni = 7,28%; C = 72,23%; H = 5,87%; N = 11,97% and S = 8,03%). Terdapat vibrasi Ni-N<sub>(imidazole)</sub> pada bilangan gelombang 378 cm<sup>-1</sup> ditunjukkan spektrum infra merah. Hasil Analisis termal kompleks polimer diperoleh tiga tahap dekomposisi pada temperatur 80-320 °C. Ukuran partikel kompleks polimer ini antara 7-12 µm dan kapasitas adsorpsi hidrogen sebesar 2,048 % berat. Ini menunjukkan bahwa kompleks polimer ini berpotensi sebagai material penyimpanan hidrogen.

**Kata kunci:** adsorpsi hidrogen, ion logam Ni<sup>2+</sup>, kompleks polimer, 2,4,5-triphenyl-1H-imidazoles ligand, ligan thiocyanate, solvotermal, material penyimpanan hidrogen.

## I. Pendahuluan

Krisis dalam bidang energi dan ekonomi mengakibatkan harga crude oil semakin meningkat. Salah satu upaya kebijakan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral menurunkan ketergantungan ini adalah upaya energi terbarukan (*alternative energy*). Diantara energi alternatif, hidrogen adalah pilihan tepat sebagai bakar atau penyimpan energi karena energi yang dapat diperbarui dan bebas emisi [Mazloomi and Gomez, C., 2012]. Hidrogen mampu menghasilkan energi lebih tinggi sebesar 34.0 Kcal/g dibandingkan nilai petroleum yang menghasilkan energi dari 8.4 to 10.3 Kcal/g sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif sebagai pengganti bahan bakar fosil [Jain, P., 2009].

Kerapatan hidrogen yang rendah yang membuat hidrogen harus disimpan dengan menggunakan material penyimpan hidrogen [Hirscher, 2009]. Tentusaja, gas hidrogen harus disimpan sehingga kandungan energi sebesar 34,0 Kcal/g dapat digunakan. Salah satu material yang dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen adalah material berpori. Salah satu upaya untuk meningkatkan kerapatan hidrogen dalam dinding pori dalam jumlah besar pada tekanan dan temperatur rendah mendekati lingkungan. Material yang termasuk dalam kategori ini adalah zeolit, karbon nanostruktur (seperti karbon nanotube, grafit nanofiber, karbon nanohorn,

karbon aktif, klathrat hidrat, logam hidrida dan kompleks polimer (metal-organic framework) atau polimer organik mikropori [Thomas, K. M., 2007]. Material yang termasuk dalam kelompok kompleks polimer menunjukkan absorpsi H<sub>2</sub> dalam jumlah besar [Dinca, M., dkk, 2006]. Selain itu, kompleks polimer memiliki struktur tiga dimensi yang dapat membentuk geometri pori yang dapat digunakan sebagai adsorpsi-desorpsi hidrogen.

Kompleks polimer dapat dirancang melalui koordinasi ion logam dan ligan multidentate yang disebut sebagai ligan jembatan (bridging ligand), dimana ligand anion yang mengandung atom nitrogen, oksigen and sulfur biasa digunakan sebagai ligan jembatan dalam framework melalui ikatan koordinasi [Noro, dkk., 2009]. Ligan imidazol dapat sebagai ligan jembatan karena mempunyai dua atom N pada cincin imidazol sehingga dapat membentuk kompleks polimer. Ion logam Ni(II) sebagai ion logam pusat dalam framework berperan penting dalam interaksi dengan H<sub>2</sub> [Hoang, T., dkk, 2009]. Ion logam Ni(II) digunakan sebagai ion logam dalam kompleks polimer memiliki interaksi kuat sehingga dapat meningkatkan adsorpsi hidrogen seperti yang telah dilaporkan [Karayannis, dkk, 1982]. Struktur oktahedral kompleks yang mengandung ligand 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole dan ion logam Ni(II) memiliki efek sterik yang besar [Karayannis, N.M., 1982]. Oleh

karena itu, penambahan ligand -NCS- diperlukan untuk menurunkan efek sterik pada kompleks polimer [Nobakht, V., dkk, 2014].

Pada artikel ini, dipelajari kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$  ( $\text{L} = 2,4,5$ -triphenyl-1H-imidazole) yang telah disintesis dengan metode solvothermal pada temperatur  $120^\circ\text{C}$  selama 2 hari. Pelarut yang digunakan adalah dimetil formamida (DMF), pelarut ini dapat melarutkan rantai polimer yang sulit larut sehingga dapat digunakan untuk rekristalisasi [Wild, A., dkk, 2013]. Penambahan cincin aromatik pada turunan imidazol dapat meningkatkan interaksi dengan molekul hidrogen sehingga meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Telah dilaporkan Myunghyun, dkk. (2012), kompleks polimer yang memiliki cincin aromatik dapat meningkat kemampuan adsorpsi  $\text{H}_2$ . Kompleks polimer yang dihasilkan dilakukan pengukuran adsorpsi  $\text{H}_2$  untuk mengetahui kapasitas penyimpanan hidrogen.

## II. Metode Penelitian

### 2.1 Material

Bahan yang digunakan dalam studi ini adalah  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck), 2,4,5-triphenyl-1H-imidazol (Sigma-Aldrich),  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (Merck), DMF (Merck), methanol (Merck), KBr pellet, gas nitrogen dan hidrogen.

### 2.2 Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam studi ini adalah labu ukur, beker gelas, corong Buchner, neraca analitik, oven listrik, hotplate, magnetic stirrer, peralatan reflux, rotary evaporator R-210 (Buchi), analisis 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 Electron Microscope (SEM-Zeiss, EVO MA10) dan peralatan isotherms adsorpsi  $\text{H}_2$ .

### 2.3 Sintesis Kompleks Polimer

Kompleks polimer disintesis dengan perbandingan mol 1:4:2  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,12 g, 0,5mmol), 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole (0,60 g, 2 mmol) dan  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (0,08 g, 1 mmol) dilarutkan in DMF (15 mL) dan direluks pada  $70^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Kemudian larutan kompleks dipanaskan dalam oven pada  $120^\circ\text{C}$  selama 2 hari. Larutan tersebut dipanaskan selama 3 jam pada temperatur  $100^\circ\text{C}$  under vacuum to obtain kristal kuning kehijauan. Kristal yang dihasilkan disaring, ditempatkan pada desikator yang mengandung  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

Selanjutnya, kristal yang dihasilkan dilakukan karakterisasi.

### 2.4 Spektroskopi UV-Vis

Larutan  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , larutan 2,4,5- triphenyl-1H-imidazole, dan kristal kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-triphenyl-1H-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$  yang telah dilarutkan dalam DMF 0.01 M. Ketiga larutan ditentukan absorbansinya pada panjang gelombang 200-700 nm.

### 2.5 Analisis unsur dengan Spectrometer Serapan Atom (AAS) dan CHNS analyzer

Sebanyak 0,14 gram sampel kompleks polimer dalam 10 mL pelarut dianalisis dengan dengan Spektrometer Serapan Atom (AAS) untuk menentukan kandungan nikel.

Komposisi C, H, N and S diperoleh dengan elemental analyzer C, H, N, S. 1,5 mg sampel dimasukkan dalam aluminium foil, sampel tersebut ditambahkan vanadium oxide. Sampel ditempatkan pada cawan holder sebelum dibakar dengan oksigen. Sebelum instrument digunakan, dilakukan standarisasi dengan L-Cistina Standard ( $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{NiN}_7\text{O}_3\text{S}_2$  (805,85 g/mol).

### 2.6 Spektroskopi FT-IR

Polikristalin yang telah disintesis ditambahkan dengan Kbr (1:100), kemudian digerus dengan mortar agat sampai homogeny dan terbentuk pellet. Kemudian, pellet dimasukkan dalam holder FT-IR dan diidentifikasi pada  $\nu = 4000\text{-}375\text{ cm}^{-1}$

### 2.7 Thermal Gravimetry Analyzer (TGA)

Sampel 12,3 mg dianalisis dengan TGA-Mettler Toledo. Sampel dimasukkan pada holder. Kemudian dikarakterisasi dengan laju temperatur  $10^\circ\text{C}/\text{menit}$  dan tekanan gas nitrogen  $0\text{-}500^\circ\text{C}$

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

Sampel  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-triphenyl-1H-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$  dipreparasi dengan pengambilan sedikit sampel pada permukaan sampel holderyang telah diberi karbon. Kemudian sampel dilapisi dengan palladium. Selebihnya sampel dimasukkan pada sampel chamber dalam SEM dan dilakukan scanning untuk mengetahui performa morfologi Kristal

### 2.9 Kapasitas Adsorpsi Hidrogen

Pengukuran adsorbs gas hydrogen dilakukan dengan menggunakan metode gravimetric. Sampel dimasukkan dalam wadah sampel. Aliran gas hidrogen diatur  $20\text{mL}/\text{menit}$  secara konstan. Kemudian tabung furnish

dihubungkan pada pompa vakum yang telah dinyalakan dan diatur pada temperatur pada 350°C selama 3 jam untuk menghilangkan gas. Berat sampel dianalisis sampai mencapai berat konstan, kenaikan temperatur pada 350°C menggunakan persamaan 3.1. Berat sampel dicatat sebagai berat awal atau berat sebelum adsorpsi hidrogen ( $m_0$ ). Setelah tabung furnish dimatikan dan dibiarkan hingga mencapai temperatur kamar (28 oC). setelah mencapai temperatur kamar, silinder gas H<sub>2</sub> dihubungkan oleh reactor dan dialiri secara perlahan. Perubahan berat sampel diamati setiap 2 menit sampai mencapai berat konstan. Berat ini dicatat sebagai berat akhir atau berat setelah adsorpsi H<sub>2</sub> (mL). Kapasitas adsorpsi H<sub>2</sub> dihitung menggunakan persamaan dibawah ini :

$$\% H_2 = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100 \quad 3.1 \quad (1)$$

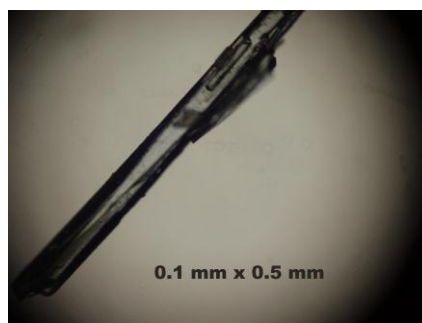
Dimana % H<sub>2</sub> adalah presentase berat gas hidrogen yang teradsorpsi,  $m_t$  adalah berat sampel setelah proses adsorpsi gas H<sub>2</sub>,  $m_0$  adalah berat awal sampel sebelum proses adsorpsi gas H<sub>2</sub>.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1 Synthesis kompleks polimer Ni(II)-tiosianat dengan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol

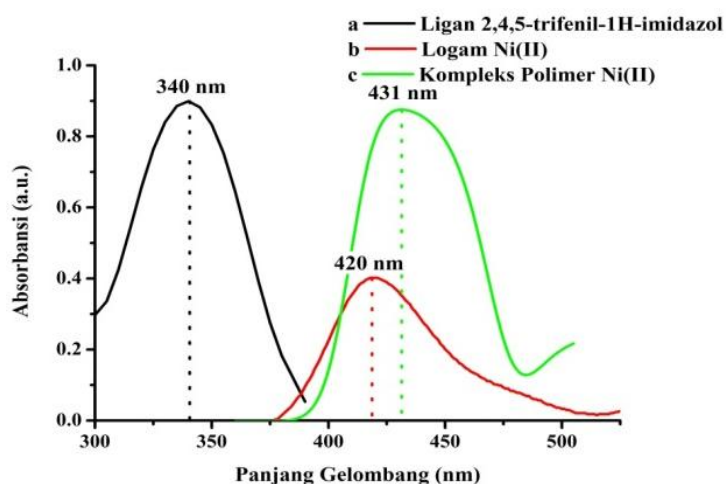
Berdasarkan penelitian Karayannis *et al.*, (1982) menunjukkan bahwa ligan 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole memiliki hambatan sterik yang cukup besar untuk membentuk ikatan kordinasi dengan ion logam Ni(II). Oleh karena itu, perlu ditambahkan penambahan ion NCS<sup>-</sup> untuk kestabilan kompleks yang terbentuk. Selain

itu kompleks tersebut dapat terbentuk struktur oktahedral yang dapat membentuk pori, jadi kompleks ligan NCS<sup>-</sup> dalam polimer membentuk kerangka pori dengan 2 ligan NCS<sup>-</sup> dan 2 ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol-1H-imidazol. Kristal kompleks yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 3.1.



**Gambar 3.1 Foto Kristal Kompleks Polimer**  
**{[Ni(NCS)<sub>2</sub>(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]  
•DMF}<sub>n</sub>**

Sintesis kompleks {[Ni(NCS)<sub>2</sub>(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>•DMF}<sub>n</sub> telah dilakukan dengan menggunakan metode solvotermal. Kristal kompleks yang dihasilkan memiliki rendemen 75% berat. Kompleks polimer yang terbentuk bersifat higroskopis, tetapi relative stabil pada temperatur ruang dan dapat disimpan dalam desikator. Kompleks polimer tidak larut dalam pelarut methanol, etanol, klorofom dan asetonitril. Kompleks larut dalam pelarut DMF karena senyawa tersebut dapat melarutkan senyawa polar aprotik dan senyawa polar (NH<sub>4</sub>SCN dan NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O) dan non-polar (2,4,5-trifenil-1H-imidazol).



**Gambar 3.2 Spektrum UV-Vis: A ligands 2,4,5-trifenil-1H-imidazol (b) Ion Ni(II) and (c) Kompleks Polimer**  
**{[Ni(NCS)<sub>2</sub>(2,4,5-trifenil-1H-imidazol)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]  
•DMF}<sub>n</sub>**

### 3.2 Analisis Kompleks Polimer Spektroskopi UV-Vis

Analisis spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk menentukan pola spectra dari senyawa kompleks. Warna kuning kehijauan dari kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  terbentuk dari transisi elektronik antara perbedaan dua tingkat energi. Analisis spektra senyawa kompleks polimer ditunjukkan pada pengukuran pada panjang gelombang 300-600 nm.

Gambar 3.2 menunjukkan bahwa panjang gelombang maksimum dari larutan  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adalah 420 nm dan larutan 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole sebesar 340 nm, sedangkan pada kondisi yang sama larutan kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  menyerap sinar tampak pada panjang gelombang 431 nm. Pergeseran panjang gelombang maksimum antara larutan  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , larutan ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol dan larutan kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  mengindikasikan bahwa telah terbentuk kompleks polimer antara ion Ni(II), NCS-, dan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol. Perbedaan panjang gelombang menunjukkan transfer muatan dari logam ke ligan, menghasilkan transisi elektronik dari sebuah elektron pada orbital molekul logam yang lebih dominan. Indikasi transfer muatan dari logam untuk ligan terjadi pada polimer kompleks  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  memiliki ligan dengan orbital  $\pi$  antibonding.

#### Analisis kandungan ion logam, unsur C, H, N dan S

Analisis dengan spektrofotometri serapan atom (SSA) dan mikroelement analyser digunakan untuk menentukan formula kompleks. Analisa AAS pada studi ini digunakan untuk mengetahui kandungan nikel, sedangkan C, H, N, S analyser digunakan untuk

menentukan karbon, hidrogen, nitrogen dan sulfur pada kompleks polimer. Tabel 3.1 menunjukkan hasil analisis unsur dan perhitungan teoritis formula yang paling sesuai untuk kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ .

Kandungan nikel pada kompleks polimer memiliki kesesuaian dengan perhitungan teoritis. Sementara perbedaan kandungan C, H, N dan S antara hasil eksperimen dan perhitungan teoritis karena ketidakmurnian senyawa, namun masih dapat diterima. Ini karena perbedaan antara perhitungan eksperimen dan teori dibawah 5 %. Data hasil analisis unsur senyawa dan perhitungan teoritis ditunjukkan pada Tabel 3.1.

#### Analisis Gugus Fungsi

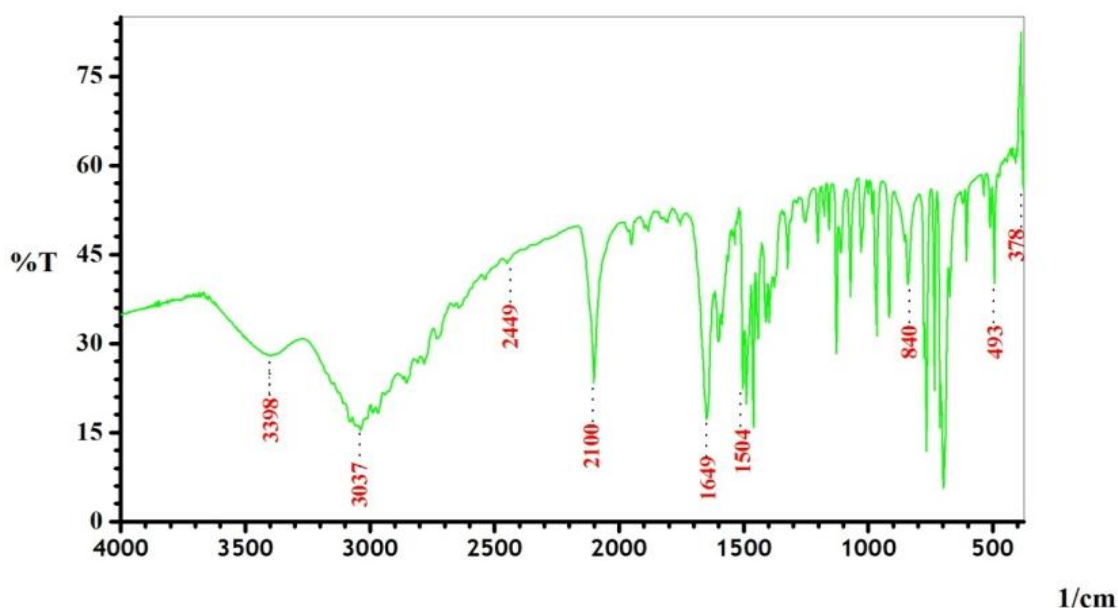
Pada uji Spektrofotometer FT-IR kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  diukur pada nilangan gelombang 4000-375  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil spektrum digunakan untuk mengindikasikan gugus fungsi senyawa organik ligan pada bilangan gelombang 4000-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil spektrum digunakan untuk mengindikasikan ikatan logam dengan ligan pada struktur kompleks polimer terjadi pada daerah finger print dibawah 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Spektrum dari ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol menyerap pada bilangan gelombang 1510  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan vibrasi stretching C=N, sedangkan pada bilangan gelombang 3434  $\text{cm}^{-1}$  muncul stretching vibrasi dari N-H, dan vibrasi pada 2993, 2470, 1638  $\text{cm}^{-1}$  dimana menunjukkan serapan stretching C=C aromatik [Marzouk, A., dkk, 2013]. Bila dibandingkan dengan kompleks polimer ini, vibrasi dari C=N dan N-H dari imidazol muncul pada 1504, 3398  $\text{cm}^{-1}$ , dan vibrasi dari C=C aromatik muncul di 3037, 2449, 1649  $\text{cm}^{-1}$ . Terdapat kesesuaian dengan laporan sebelumnya [Marzouk, A., dkk, 2013]. Spektrum FT-IR kompleks tersebut ditunjukkan pada Gambar 3.3.

**Tabel 3.1 Data Kandungan Unsur Kompleks dari Hasil Eksperimen dan Perhitungan Teoritis**

Rumus Molekul	Mr (g/mol)	% Ni	% C	% H	% N	% S
Sample (eksperimen)		7,32	72,23	5,87	11,68	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	72,03	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**



**Gambar 3.2** Spektrum FTIR  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}]_n$

Gerak vibrasi regangan C-N asimetris yang telah diteliti menghasilkan puncak serapan kuat pada  $2100\text{ cm}^{-1}$  ( $\mu\text{-NCS-bridging}$ ) [Bailey, R.A., dkk, 1971] dan vibrasi C-S pada  $840\text{ cm}^{-1}$ . Ikatan koordinasi NCS melalui atom N dengan ion logam Ni(II) pada bilangan gelombang  $493\text{ cm}^{-1}$  membuktikan keberadaan anion tiosianat yang terikat pada atom terminal N. Hal ini sesuai dengan kisaran vibrasi C-N pada bilangan gelombang  $2075\text{-}2128\text{ cm}^{-1}$ , rentang vibrasi C-S pada  $780\text{-}851\text{ cm}^{-1}$  dan vibrasi M-NCS terjadi disekitar  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$  [Clark, R.J.S. 1996]. Ikatan Ni-N (imidazol) bervibrasi di kisaran bilangan gelombang  $320\text{-}380\text{ cm}^{-1}$  dan  $400\text{-}230\text{ cm}^{-1}$  [Xue, G., dkk., 1994]. Pada spektrum FT-IR, kompleks  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  menunjukkan vibrasi Ni-N(imidazol) muncul pada bilangan gelombang  $378\text{ cm}^{-1}$ . Pergeseran bilangan gelombang menunjukkan terbentuk kompleks dengan ligan imidazol dan tiosianat [Nakamoto, 1986].

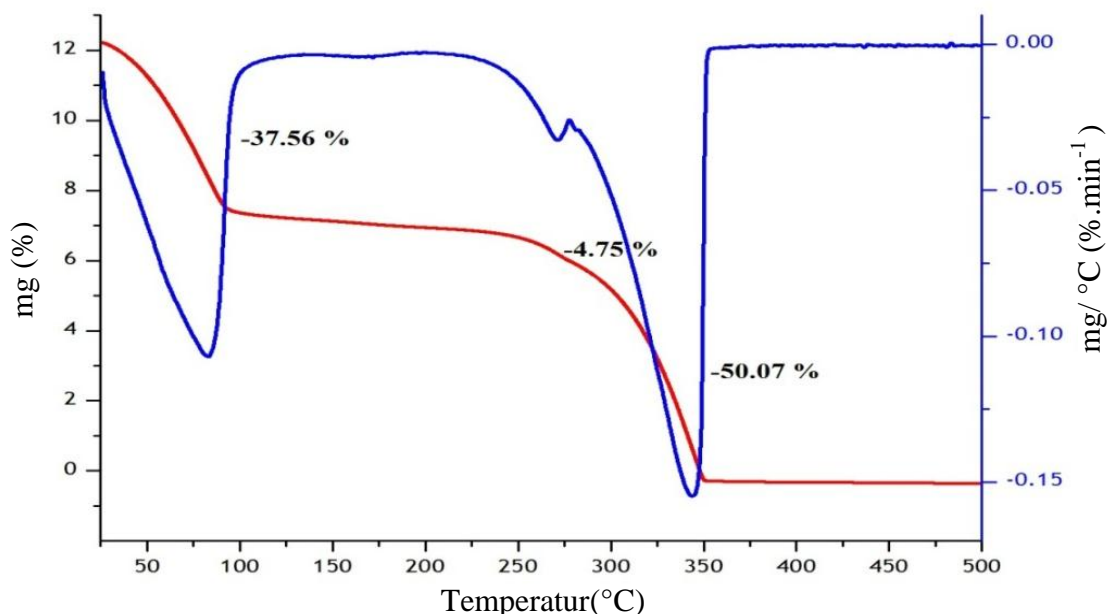
#### *Thermal Gravimetry Analyzer (TGA)*

Umumnya, aplikasi material kompleks polimer sebagai penyimpanan hidrogen yang memiliki stabilitas termal cukup tinggi. Pengujian stabilitas termal digunakan untuk menentukan dekomposisi termal padatan [Brown, M.E 2001]. Instrumen TGA dilengkapi timbangan yang berisi sampel dengan berat yang telah ditentukan. Gas pembawa (nitrogen) dialirkan ke sampel

dan timbangan, dipantau sebagai fungsi suhu. Stabilitas termal  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  dengan berat awal 12,3 mg dipanaskan pada suhu  $500\text{ }^\circ\text{C}$  dengan peningkatan pemanasan  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$  dalam aliran gas nitrogen ditunjukkan pada Gambar 3.4.

Dalam kurva TG-DTA, terdapat tiga puncak eksotermik antara  $50\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ . Tahap pertama dari penurunan berat terjadi pada rentang suhu  $50\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$  sebesar 37,55% yang diperkirakan kehilangan air kristal (superficial) sebagai akibat dari senyawa bersifat higroskopis. Proses dekomposisi lanjutan, kompleks polimer menghasilkan puncak eksotermik pada suhu  $269\text{ }^\circ\text{C}$  sebesar 4,75% yang menunjukkan hilangnya setengah mol DMF. Dalam tahap kedua ini terjadi dekomposisi lebih lanjut kompleks polimer anhidrat  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{DMF}\}_n$ . Ini ditunjukkan oleh penurunan berat yang sangat signifikan pada kisaran suhu  $294\text{-}347\text{ }^\circ\text{C}$  sebesar 50,07% terjadi dekomposisi ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol dan komponen organik. Kompleks polimer menghasilkan residu NiO pada suhu  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sebesar 7,63%.

Analisis termogravimetri memiliki 3 pola penurunan berat. Tahap pertama menunjukkan kehilangan pelarut dan/atau ligan organik; tahap kedua, degradasi ligan organik; dan tahap ketiga, degradasi lebih lanjut dari



**Gambar 3.4 Kurva DTA-TGA  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$**

ligan hingga menghasilkan residu NiO atau NiO. Pada kompleks polimer yang sama  $[\text{Ni}_2(\text{L})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$  (L: 6-mercapto- (1,4,8,11-tetraazaundecanil) -6-karboksilat) oleh Dumbra et al, (2014), melaporkan bahwa ada tiga fase dekomposisi yaitu (1) endotermik, pengurangan molekul air pada suhu 67-115 °C; (2) degradasi ligan organik pada 115-380 °C; (3) dekomposisi dari ligan organik dan tiosianat pada 380-626 °C, selanjutnya pada suhu 670 °C terjadi residu NiO.

### 3.3 Karakterisasi

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

Kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  dikarakterisasi dengan scanning electron microscopy (SEM) yang sudah dilapisi Palladium (Pd) terlebih dahulu, dengan tegangan pemercepat 20 kV dan perbesaran 1500x. Working distance yang digunakan adalah 7,5 mm, rata-rata morfologi ukuran partikel diketahui sebesar 10  $\mu\text{m}$ , dan ukuran partikel berkisar antara 7–12  $\mu\text{m}$ . Gambar 3.5 menunjukkan tiap sisi kristal berfasa homogen.

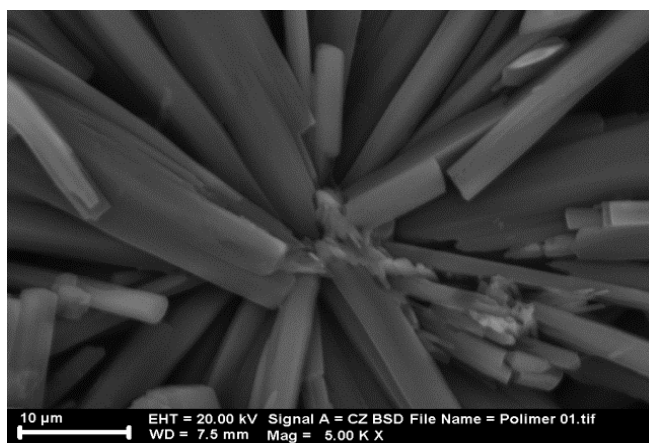
#### Kapasitas Adsorpsi Hidrogen

Kemurnian kristal merupakan salah satu faktor untuk menentukan struktur dan kemampuan material sebagai penyimpanan hidrogen. Hal ini berkaitan dengan jumlah dari adsorpsi total melalui proses fisisorpsi, khususnya untuk material yang mempunyai logam aktif. 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. Kristal tersebut memiliki pori sehingga molekul  $\text{H}_2$  dapat masuk ke dalam pori dan/atau pada permukaan material.

Logam transisi yang digunakan sebagai material penyimpanan hidrogen mempengaruhi entalpi adsorpsi hidrogen. Ion logam yang dominan pada framework meningkatkan entalpi adsorpsi hidrogen [Ma Shenggian, 2009]. Transition metal that used for hydrogen storage material have an influence on hydrogen adsorption enthalpy. The dominance of metal ions in the framework increasing hydrogen adsorption enthalpy [Ma Shenggian, 2009]. Dari semua logam transisi pada periode pertama (Zn, Co, Mn, dan Mg), ion  $\text{Ni}^{2+}$  memiliki radius paling kecil (0,63 Å) dan jarak M- $\text{H}_2$  yang paling pendek (2,00 Å) [Zhou, W., 2008], sehingga energi ikatan dari ion  $\text{Ni}^{2+}$  lebih tinggi daripada Zn, Co, Mn, dan Mg. Sebaliknya, peningkatan adsorpsi juga dipengaruhi oleh afinitas hidrogen.

Kapasitas adsorpsi total tidak hanya berasal dari kapasitas adsorpsi pada permukaan padatan tapi juga dipengaruhi oleh tekanan, oleh karena itu terdapat banyak gas hidrogen yang termampatkan di permukaan dan pori pada suhu ruang. Hal ini disebabkan oleh gaya van der Waals yang mendasari bahwa fisisorpsi relatif lemah. Oleh karena itu, kapasitas adsorpsi hidrogen dari material berpori menjadi kecil pada suhu ruang.



**Gambar 3.5 SEM characterization of complex polymer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$**

Adsorpsi hidrogen pada  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  ditentukan pada suhu 298 K, tekanan 1 atm, selama 38 jam. Berdasarkan adsorpsi hidrogen (Gambar 3.6), adsorpsi konstan diperoleh setelah 28 menit. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorben memerlukan waktu 28 menit untuk mengadsorb hidrogen secara optimal. Adsorpsi hidrogen optimal pada pori-pori tersebut tidak diperoleh pada suhu ruang, hal ini karena pergerakan yang cepat dari molekul  $\text{H}_2$  (diameter kinetik  $\text{H}_2$  sebesar 2,827-2,89 Å). Kapasitas penyimpanan hidrogen diperoleh sebesar 2,048% berat.

### Kesimpulan

Kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazole})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  telah berhasil disintesis dengan rasio molar 1 : 4 : 2 menggunakan metode solvothermal. Adanya permukaan dan pori yang terbuka pada senyawa polimer dibuktikan oleh jumlah kapasitas adsorpsi hidrogen yang diperoleh dari metode gravimetri yaitu sebesar 2,048% berat. Berdasarkan hal tersebut, kompleks polimer  $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(2,4,5\text{-trifenil-1H-imidazol})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\}_n$  mempunyai potensi untuk diaplikasikan sebagai material penyimpan hidrogen karena mampu untuk mengadsorb gas hidrogen dan sifatnya yang relatif stabil.

### Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih pada Direktorat Pendidikan Tinggi, Menteri Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia atas dukungan penelitian unggulan tahun 2015.

### Daftar Pustaka

- [1] 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.
- [2] Brown, ME., (2001), *Introduction to thermal analysis: techniques and application*, 2nd edn., Kluwer Academic Publishers, New York.
- [3] Clark R. J. S. and Williams C. S., (1966), Infra-red Spectra (3000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) of Metal-isothiocyanate Complexes, *Spectrochim. Acta* 22, 1081-1090.
- [4] Dinca, M., Yu, Anta F., dan Long, Jeffrey R., (2006), Microporous Metal-Organic Frameworks Incorporating 1,4-Benzeneditrazolate: Syntheses, Structures, and Hydrogen Storage Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8904-8913.
- [5] Hirscher, M., (2009), *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [6] Hoang, T.K.A., Antonelli, D.M., (2009), Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials, *Adv. Mater.*, 21, 1787–1800.
- [7] Jain I. P., (2009), Hydrogen The Fuel for 21st Century, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7368-7378.
- [8] Karayannis, Nicholas M. dan Chester M. Mikulski, (1982), Lophine Complex with Nickel(II) Perchlorate, *Inorganica Chimica Acta*, 65, 1233-1234.
- [9] Kaveh Mazloomi dan Chandima Gomes, (2012), Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3024-3033.
- [10] Ma Shengqian, (2009), Gas Adsorption Applications of Porous Metal-organic frameworks, *Pure Appl. Chem.*, 81, 2235.
- [11] 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.
- [12] Myunghyun P. S., Hye J. P., Thazhe K. P., dan Dae-Woon L., (2012), Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 782–835.
- [13] Nakamoto, K., (1986), *Infrared and Roman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York.
- [14] 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.
- [15] Norbury A. H., (1975), Coordination Chemistry of the Cyanate, Thiocyanate, and Selenocyanate Ions, In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (ed. H.J. Emeléus and A.G. Sharpe), Academic Press, pp. 231-386.
- [16] Noro, Shin-ichiro., Susumu K., Tomoyuki A. dan Takayoshi N., (2009), Coordination Polymers Constructed from Transition Metal Ions and organic N-containing Heterocyclic Ligands: Crystal Structures and Microporous Properties, *Progress in Polymer Science*, 34, 240-279.
- [17] 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 (CuL)<sub>3</sub>[Mn(NCS)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> and (NiL)<sub>3</sub>[Mn(NCS)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> containing trigonal bipyramidal geometric [Mn(NCS)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> as bridging ligand, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, 469–472.
- [18] Thomas K.M., (2007), Hydrogen Adsorption and Storage on Porous Materials, *Catalysis Today*, 120, 389-398.
- [19] Wild, A., Teichler, A., von der Ehe, C., Winter, A., Hager, M.D., Yao, B., Zhang, B., Xie, Z., Wong, W.-Y., Schubert, U.S., (2013), ZnII Bisterpyridine Metallopolymers: Improved Processability by the Introduction of Polymeric Side Chains, *Macromol. Chem. Phys.*, 214, 1072–1080.
- [20] Wöhlert, S. & Näther, C., (2013), New cobalt and nickel thiocyanato coordination polymers with pyridazine: Synthesis, structure and desolvation/resolvation behavior, *Spec. ISSUE 100th Anniv. AWARD 1913 NOBEL PRIZE Chem. ALFRED WERNER Celebr.*, 52, 1073–1080.
- [21] Xue, Gi., Dong, Jian., dan Sun, Yueming., (1994), Complex-Induced Activating Effect on Surface Species: Reactions of Imidazole on Zero Oxidation State Metal Surfaces, *Langmuir*, 10, 1477-1481.
- [22] Zhou, Wei., Hui Wu, dan Taner Yildirim, (2008), Enhanced H<sub>2</sub> Adsorption in Isostructural Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15268–15269.