



STUDI SINTESIS DAN PERTUMBUHAN KRISTAL ZIF-67 TERMODIFIKASI LOGAM Mg SEBAGAI KATALIS FIKSASI CO₂

Rizqia Faridotul Husna
21/478291/PA/20738

INTISARI

Sintesis *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF-67), modifikasi ZIF-67 dengan ion logam Mg²⁺, dan studi efek modifikasi Mg ke dalam struktur ZIF-67 dengan menggunakan metode Density Functional Theory (DFT) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh variasi rasio molar Co:Mg terhadap struktur kristal dan sifat elektronik ZIF-67 serta mengevaluasi potensinya sebagai katalis dalam reaksi fiksasi CO₂ menjadi karbonat siklik. ZIF-67 dan Mg@ZIF-67 disintesis melalui metode non-solvothermal menggunakan prekursor kobalt(II) nitrat heksahidrat dan 2-metilimidazol dalam pelarut metanol, dengan penambahan logam Mg pada variasi rasio molar Co:Mg sebesar 2:0,25; 2:0,5; 2:0,75; 2:1; 2:2; 1:2; dan 0:2. Material hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FE-SEM-EDX, FTIR, dan UV-Vis. Uji katalitik dilakukan dengan mereaksikan epiklorohidrin dan CO₂ pada tekanan 7 bar, suhu 80 °C selama 6 jam dengan penambahan TBAB sebagai ko-katalis, dan hasil konversi produk dianalisis menggunakan spektroskopi ¹H-NMR. Studi DFT dilakukan untuk memodelkan interaksi Mg dalam struktur ZIF-67 serta menganalisis perubahan energi ikat dan spektrum serapan UV-Vis teoritis.

Hasil karakterisasi menunjukkan ZIF-67 dan Mg@ZIF-67 berhasil disintesis. Struktur ZIF-67 tetap terjaga setelah modifikasi Mg, sebagaimana dibuktikan dengan kemunculan kembali puncak difraksi karakteristik ZIF-67 pada pola XRD Mg@ZIF-67 dan kesesuaian grup ruang I-43m dari hasil Le Bail *refinement*. Meskipun demikian, terjadi variasi ukuran kristal dan sedikit perubahan pada parameter sel kisi. Parameter sel kisi ZIF-67 tercatat sebesar a = b = c = 17,048 Å, sedangkan pada Mg@ZIF-67 mengalami sedikit peningkatan hingga maksimum 17,116 Å, dengan volume sel meningkat dari 4955,09 Å³ (ZIF-67) menjadi 5013,82 Å³ (Mg@ZIF-67 0:2). Studi DFT menunjukkan bahwa penambahan Mg menyebabkan nilai energi ikat menjadi semakin negatif, yang mencerminkan adanya perubahan kontribusi energi dalam sistem dan mengindikasikan adanya pengaruh terhadap karakteristik termodinamika struktur hasil modifikasi. Uji katalitik menunjukkan konversi tertinggi sebesar 83,33% pada rasio Co:Mg = 2:0,75, mendukung bahwa modifikasi Mg dapat meningkatkan aktivitas katalitik ZIF-67 melalui pengaruh terhadap struktur dan sifat elektroniknya.

Kata kunci: DFT, fiksasi CO₂, Mg@ZIF-67, ZIF-67.



STUDY OF SYNTHESIS AND CRYSTAL GROWTH OF Mg METAL MODIFIED ZIF-67 AS CO₂ FIXATION CATALYST

Rizqia Faridotul Husna
21/478291/PA/20738

ABSTRACT

Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-67), modification of ZIF-67 with Mg²⁺ ions, and study of the effect of Mg modification on ZIF-67 structure using Density Functional Theory (DFT) have been conducted. This study aims to examine the effect of Co:Mg molar ratio variation on the crystal structure and electronic properties of ZIF-67 and evaluate its potential as a catalyst in the CO₂ fixation reaction into cyclic carbonates. ZIF-67 and Mg@ZIF-67 were synthesized via a non-solvothermal method using cobalt(II) nitrate hexahydrate and 2-methylimidazole precursors in methanol solvent, with the addition of Mg metal at various Co:Mg molar ratios of 2:0.25; 2:0.5; 2:0.75; 2:1; 2:2; 1:2; and 0:2. The synthesized materials were characterized using XRD, FE-SEM-EDX, FTIR, and UV-Vis. Catalytic tests were carried out by reacting epichlorohydrin and CO₂ at 80 °C and 7 bar for 6 hours with the addition of TBAB as a co-catalyst, and the product conversion results were analyzed using ¹H-NMR spectroscopy. DFT studies were performed to model the interaction of Mg in the ZIF-67 structure and analyze the changes in binding energy, HOMO-LUMO orbital energy, and theoretical UV-Vis absorption spectra.

Characterization results confirmed the successful synthesis of ZIF-67 and Mg@ZIF-67. The crystal structure of ZIF-67 remained preserved after Mg modification, as evidenced by the reappearance of characteristic diffraction peaks in the XRD patterns of Mg@ZIF-67 and the consistent space group I-43m obtained from Le Bail refinement. Nevertheless, variations in crystal size and slight changes in unit cell parameters were observed. The unit cell parameter of ZIF-67 was recorded as a = b = c = 17.048 Å, while Mg@ZIF-67 showed a slight increase up to 17.116 Å, with the unit cell volume increasing from 4955.09 Å³ (ZIF-67) to 5013.82 Å³ (Mg@ZIF-67 0:2). The DFT study revealed that the addition of Mg caused the binding energy value to become more negative, reflecting a change in the energy contribution in the system and indicating an influence on the thermodynamic characteristics of the modified structure. Catalytic tests showed the highest CO₂ conversion of 83.33% at a Co:Mg molar ratio of 2:0.75, this supports the conclusion that Mg incorporation enhances the catalytic activity of ZIF-67 by altering its structural and electronic properties.

Keywords: CO₂ fixation, DFT, Mg@ZIF-67, ZIF-67.