

**KAJIAN SINTESIS DAN KARAKTERISASI METAL-ORGANIC FRAMEWORKS  
MOF-5 SEBAGAI MATERIAL PENYIMPAN HIDROGEN**  
(*STUDY OF SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-ORGANIC  
FRAMEWORKS MOF-5 AS HYDROGEN STORAGE MATERIAL*)

**Prapti Rahayu<sup>a</sup> dan Witri Wahyu Lestari<sup>ab\*</sup>**

<sup>a</sup> Jurusan Kimia, FMIPA, Universtas SebelasMaret, Jl. Ir. Sutami 36 A, Ketingan  
Surakarta 57126 telp. (0271) 663375

<sup>b</sup>Research Group of Porous Material for Sustainability, Chemistry Department, Sebelas  
Maret University, Jl. Ir. Sutami 36 A, Ketingan Surakarta 57126

\* email : [witri@mipa.uns.ac.id](mailto:witri@mipa.uns.ac.id)

DOI : 10.20961/alchemy.v12i1.934

*Received 13 October 2015, Accepted 21 February 2016, Published 01 March 2016*

**ABSTRAK**

*Metal-organic frameworks* (MOFs) merupakan polimer koordinasi berpori yang tersusun atas senyawa penghubung organik berupa ligan bi-dan polidentate yang berikatan dengan unit anorganik berupa kluster logam-oksida maupun kation logam yang berperan sebagai *secondary building unit* (SBU) membentuk struktur/jaringan tak terbatas. Karena porositas dan luas permukaan yang tinggi, stabilitas termal yang baik, dan adanya situs metal tak jenuh maupun faktor ligan yang menarik interaksi dengan gas, MOFs memiliki potensi untuk diaplikasikan sebagai material penyimpanan hidrogen. Salah satu jenis MOFs yang telah banyak dipelajari adalah  $[Zn_4O(\text{benzena-1,4-dikarboksilat})_3]$  yang disebut sebagai MOF-5. Variasi metode sintesis telah banyak dikembangkan untuk mendapatkan hasil yang optimum. Karakterisasi terhadap MOF-5 dari beberapa langkah sintesis seperti kristalinitas, kapasitas, stabilitas serta perilaku *quantum dot* telah dirangkum pada review ini.

**Kata kunci :** karakterisasi, MOF-5, penyimpanan hidrogen, sintesis

**ABSTRACT**

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous coordination polymer containing bi- or polidentate organic linker coordinated with inorganic part, such as metal oxide cluster or metal cation as node which called as secondary building unit (SBU) to form infinite structure. Due to high porosity and surface area, good thermal stability as well as the availability of unsaturated metal center or the linker influence attracts the interaction with gases, thus MOFs have potential to be applied as hydrogen storage material. One type of MOFs that have been widely studied is  $[Zn_4O(\text{benzene-1,4-dicarboxylate})_3]$ , namely, MOF-5. Various synthesis method have been developed to obtain optimum results. Characterization of MOF-5 from various synthesis method such as crystallinity, capacity, stability, and quantum dot behavior of MOF-5 have been summarized in this review.

**Keywords:** characterization, hydrogen storage, MOF-5, synthesis

## PENDAHULUAN

Energi yang digunakan saat ini, sebagian besar menggunakan bahan bakar fosil yang tidak dapat diperbarui dengan cepat. Pertumbuhan penduduk yang tinggi berimbas pada konsumsi energi yang meningkat. Hal ini menyebabkan bahan bakar fosil semakin menipis, sehingga dibutuhkan energi alternatif yang *sustainable* untuk menggantikan peran bahan bakar fosil (Yadav *et al.*, 2015).

Sebagai elemen yang paling melimpah, hidrogen adalah salah satu sumber energi yang menjanjikan (Eberle *et al.*, 2009) sebagai pengganti energi fosil. Energi kimia per massa dari hidrogen tiga kali lebih besar dibandingkan bahan bakar lainnya (Schlapbach and Züttel, 2001). Selain memiliki kapasitas energi yang besar, penggunaan hidrogen sebagai energi alternatif juga dapat mengurangi polusi udara yang disebabkan oleh gas buang hasil dari penggunaan bahan bakar fosil.

Teknologi penyimpanan hidrogen dengan biaya rendah yang memberikan kapasitas penyimpanan yang tinggi dan memiliki kinetika yang cepat merupakan faktor yang penting dalam pengembangan penggunaan hidrogen untuk transportasi (Hu and Ruckenstein, 2006). Teknologi yang umum digunakan adalah kompresi gas hidrogen dan penyimpanan hidrogen cair dalam tangki *cryogenical* (Rowell and Yaghi, 2005), tetapi masih kurang efektif karena membutuhkan tekanan yang tinggi dan suhu yang sangat rendah (Züttel, 2003). Penyimpanan hidrogen juga dapat dilakukan secara kimia, antara lain dengan menggunakan material *clathrate hydrogen hydrate* dan *metal hydride*. Namun, secara kinetika, pembentukan *clathrate hydrogen hydrate* relatif lambat sehingga isi ulang hidrogen sulit dilakukan untuk diaplikasikan pada sel bahan bakar kendaraan (Hu and Ruckenstein, 2006), sedangkan *metal hydride* memerlukan biaya yang besar, mudah terpengaruh oleh pengotor dan memiliki kapasitas *reversible gravimetric* yang rendah (Rowell and Yaghi, 2005). Material lain yang saat ini menarik untuk dipelajari dan memiliki potensi untuk penyimpanan hidrogen adalah *metal-organic frameworks* (MOFs). Salah satu jenis MOFs yang telah banyak diteliti adalah MOF-5 ( $Zn_4O(BDC)_3$ ; BDC = benzena-1,4-dikarboksilat) yang memiliki kestabilan termal, area permukaan yang tinggi, dan kapasitas penyimpanan hidrogen yang baik (Xin *et al.*, 2010). MOF-5 memiliki struktur kubik kristalin berpori dengan kluster  $Zn_4O$  sebagai simpul (*node*) yang dihubungkan dengan ligan bidentat benzena-1,4-dikarboksilat (Li *et al.*, 1999).

## **METODE PENELITIAN**

### **Pencampuran langsung dengan trietilamin (TEA)**

Zink(II) nitrat heksahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dan asam tereftalat ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) dilarutkan dalam N,N'-dimetilformamida (DMF) dengan pengadukan sedang, kemudian TEA ditambahkan ke dalam larutan di bawah kondisi agitasi. Sistem tertutup dan diaduk pada temperatur ruang selama 2 jam. Produk berwarna putih disentrifugasi dan dicuci dengan DMF dan dikeringkan pada 373 K selama 3 - 4 jam (Li *et al.*, 1999).

### **Difusi lambat (*slow diffusion*) menggunakan TEA (tri etil amina)**

MOF-5 disintesis dengan difusi trietilamina ( $\text{NEt}_3$ ) ke dalam larutan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dan asam tereftalat ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) dalam pelarut DMF/klorobenzena yang menyebabkan deprotonasi  $\text{H}_2\text{BDC}$  dan bereaksi dengan  $\text{Zn}^{2+}$ . Campuran kemudian ditambah dengan sejumlah kecil hidrogen peroksida. Hasil yang diperoleh berupa kristal kubik tak berwarna dengan rumus  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3(\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})]$ . DMF dan klorobenzena menjadi *guest* pada *host* MOF-5 (Li *et al.*, 1999).

### **Sintesis solvotermal**

MOF-5 disintesis dengan pemanasan menggunakan metode solvotermal dengan menggunakan autoklaf (teflon berbalut dengan stainless steel). Zink(II) nitrat tetrahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dan  $\text{H}_2\text{BDC}$  dilarutkan dalam *1-methyl-2-pyrrolidone*. Campuran reaksi dimasukkan ke dalam autoklaf dan diaduk di bawah gas nitrogen hingga diperoleh larutan bening. Larutan tersebut dipanaskan dengan cepat pada temperatur sintesis yang berkisar 368-408 K, dengan waktu optimum pemanasan hingga 36 menit (Choi *et al.*, 2008).

Sintesis solvotermal lainnya dengan cara  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{H}_2\text{BDC}$  dilarutkan dalam DMF. Larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan pada 373 K selama 24 jam. Produk reaksi didinginkan pada temperatur ruang, padatan kemudian dikumpulkan dengan sentrifugasi, dicuci dengan DMF dan dikeringkan pada temperatur ruang (Li *et al.*, 2009).

### **Sintesis pada suhu ruang**

Sintesis MOF-5 pada suhu ruang (*room temperatur synthesis*) dilakukan dengan pembuatan larutan asam tereftalat dan tri-etil-amin dalam DMF yang disiapkan secara terpisah dengan larutan garam zink asetat hidrat  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kemudian larutan garam ditambahkan kedalam larutan organik dengan pengadukan selama lebih dari 15 menit, terjadi pembentukan endapan, dan campuran terus diaduk selama 2,5 jam yang cepat pada temperatur ambien. Endapan disaring dan direndam dengan DMF semalaman. Larutan

disaring kembali dan direndam dalam  $\text{CHCl}_3$ . Pelarut diganti 3 kali setelah: 2 hari, 3 hari, dan 7 hari. Pelarut didekantasi dan produk diberi tekanan 10 mTorr selama semalam untuk menguapkan pelarut yang tersisa (Tranchemontagne *et al.*, 2008).

## PEMBAHASAN

### Kondisi sintesis

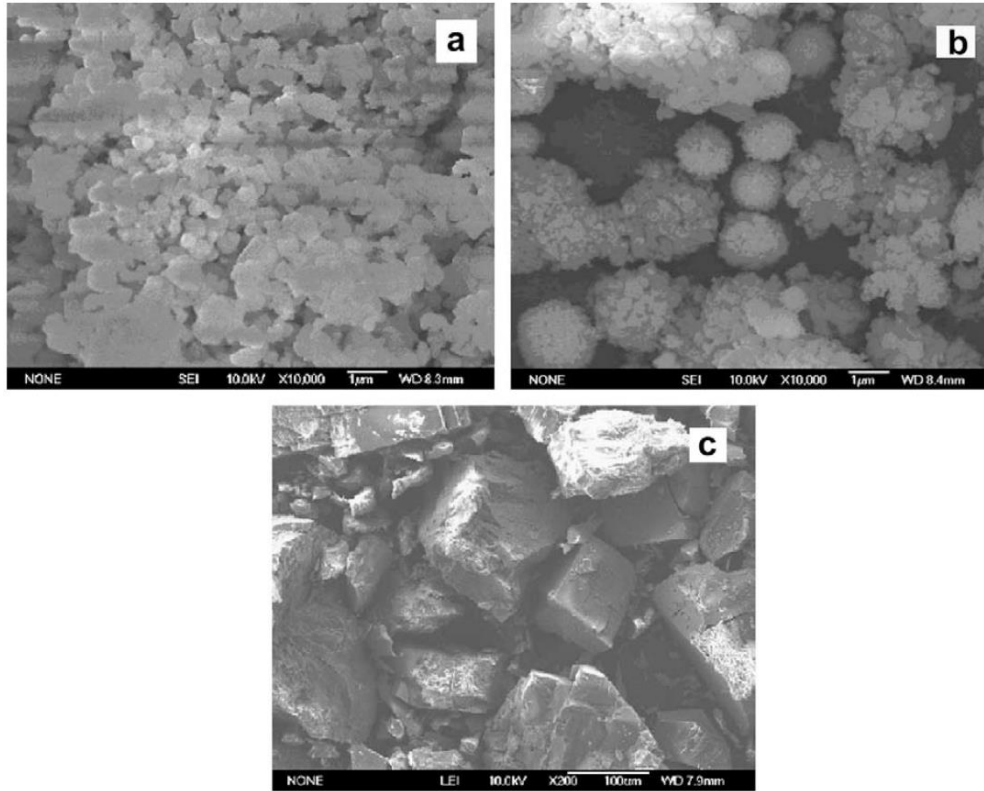
Kondisi sintesis mempengaruhi kualitas pembentukan MOF-5. Pada sintesis dengan metode pencampuran langsung dan metode difusi lambat dengan TEA menunjukkan bahwa TEA berperan penting dalam sintesis, dimana semakin besar perbandingan antara TEA dan  $\text{H}_2\text{BDC}$  makin besar, kristalinitas MOF-5 yang terbentuk makin tinggi. Berdasarkan penelitian Li *et al.* (2009), kondisi optimum untuk memperoleh kristalinitas relatif yang tinggi dengan metode pencampuran langsung maupun dengan metode difusi lambat dengan TEA yaitu  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})/\text{H}_2\text{BDC} = 2/1$ ;  $\text{TEA}/\text{H}_2\text{BDC} = 7,91/1$ ; dan  $\text{DMF}/\text{H}_2\text{BDC} = 258,5/1$ ; dengan waktu reaksi masing-masing 2 jam dan 48 jam. Hal ini jauh berbeda pada metode solvo/hidrotermal. TEA yang berperan sebagai basa tidak terlalu dibutuhkan pada sintesis solvotermal Li *et al.*, (2009) dan sintesis pada temperatur ruang dengan garam  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Tranchemontagne *et al.*, 2008). Pada sintesis solvotermal, dengan tidak adanya TEA dapat meningkatkan kristalinitas MOF-5 (Li *et al.*, 2009).

### Morfologi

Morfologi MOF-5 diamati dengan *scanning electron microscopy* (SEM) (Gambar 1). Sampel yang disintesis dengan pencampuran langsung dan difusi lambat TEA terdiri dari partikel kecil tak beraturan, sedangkan kenampakan sampel yang disintesis secara solvotermal mempunyai kristalinitas lebih baik dan terdiri dari partikel yang lebih besar.

### Porositas dan Kristalinitas

Karena *disorder*, besarnya rongga yang terukur melalui analisis *single X-Ray* untuk MOF-5 hasil sintesis dengan *guest* DMF dan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (Li *et al.*, 1999) tidak menunjukkan nilai yang sesungguhnya, sehingga tidak dapat digunakan untuk menentukan struktur yang sebenarnya (Eddaoudi *et al.*, 2001). Dari Tabel 1, penentuan secara langsung stabilitas *frameworks* dilakukan dengan MOF-5 dengan *guest* DMF dan kloro benzene, MOF yang didesolvasi, dan MOF dalam kondisi vakum.



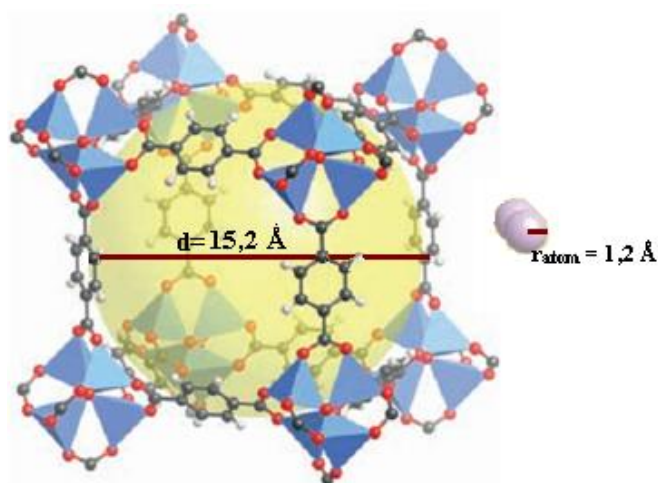
**Gambar 1.** Hasil analisis SEM dari sampel MOF-5 yang disintesis dengan metode: (a) pencampuran langsung dengan TEA; (b) difusi lambat (*slow diffusion*) TEA; (c) sintesis solvotermal (Li *et al.*, 2009).

**Tabel 1.** Data kristal untuk MOF-5 (Eddaoudi *et al.*, 2001).

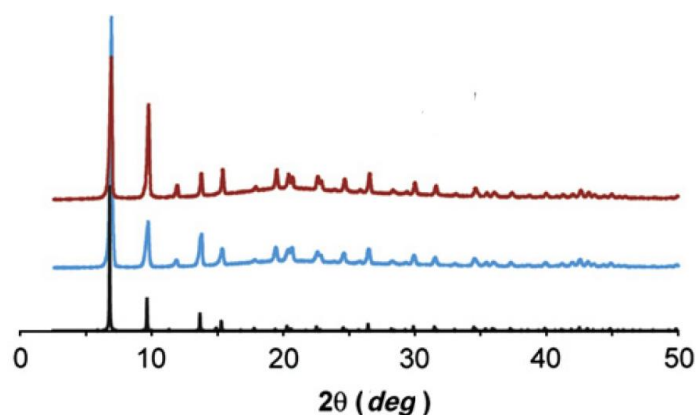
	[Zn <sub>4</sub> O(BDC) <sub>3</sub> . (DMF) <sub>8</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl)] hasil sintesis	[Zn <sub>4</sub> O(BDC) <sub>3</sub> ]		
		desolvasi penuh	desolvasi 573 K selama 24 jam di udara	vakum
T (K)	213 ± 2	169 ± 2	149 ± 2	165 ± 2
space group	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
a (Å)	25,6690(3)	25,8849(3)	25,84,96(3)	25,8556(3)
Z	8	8	8	8
V (Å <sup>3</sup> )	16913,2(3)	17343,6(3)	17272,7(3)	17284,8(3)
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	1,2	0,59	0,59	0,59
R, R <sub>w</sub>	0,11; 0,31	0,023; 0,026		0,019; 0,024
maks./min.(e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> )	1,56/-0,45	0,25/-0,17		0,20/-0,30

Kristal dari desolvasi pemanasan penuh di udara pada 573 K selama 24 jam menunjukkan morfologi dan kristalinitas yang tidak berbeda dari kristal dari desolvasi tanpa pemanasan. Hal ini menunjukkan bahwa MOF-5 stabil dan rigid dengan pori permanen karena meski tanpa adanya *guest*, struktur kristal dapat dianalisis dengan akurasi yang tinggi menggunakan difraksi sinar-X. Kristal yang ditempatkan dalam keadaan vakum menunjukkan struktur kristal yang tepat untuk MOF-5 dengan R = 0,019. Jarak

antara gugus fenil pada MOF-5 diilustrasikan sebagai pori bulat yang berdiameter 15,2 Å, yang lebih besar dari diameter kinetik dari H<sub>2</sub> (Gambar 2).



**Gambar 2.** Pori (bulatan kuning) pada MOF-5 berdiameter 15,2 Å lebih besar dari ukuran molekul hidrogen (ungu, jari-jari atom van der Waals 1,2 Å) (atom C: hitam, H: putih, O: merah, Zn: tetrahedra biru) (Rowsell *and* Yaghi, 2005).

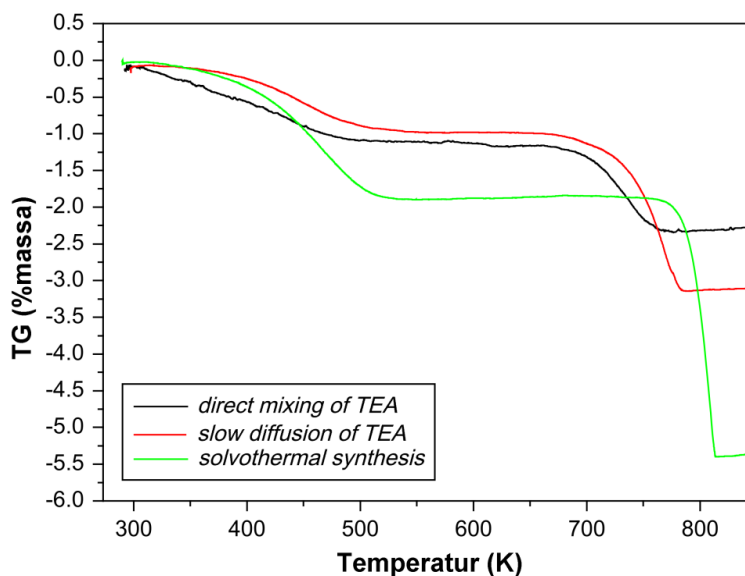


**Gambar 3.** Difraktogram dari MOF-5, warna hitam menunjukkan difraksi simulasi kristal MOF-5, warna merah dan biru difraksi MOF-5 yang disintesis dengan metode sintesis pada temperatur ruang, masing-masing dengan bahan awal garam  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Tranchemontagne *et al.*, 2008).

Gambar 3 menunjukkan perbandingan difraktogram dari kristal yang disintesis dengan metode sintesis pada temperatur ruang dengan difraksi simulasi kristal MOF-5. Teramati bila kristalinitas MOF-5 yang disintesis dengan metode sintesis pada temperatur ruang tidak berbeda dengan MOF-5 simulasi kristal MOF-5.

### Sifat Termal

MOF-5 memiliki kristalinitas dan stabilitas termal yang tinggi. Stabilitas termalnya dapat mencapai 673 K dari pengukuran TGA (*Thermogravimetric Analysis*) (Gambar 4). Dari analisis difraksi sinar X sebelumnya (Tabel 1) juga menunjukkan kristalinitas MOF-5 tidak berubah setelah dipanaskan 573 K.

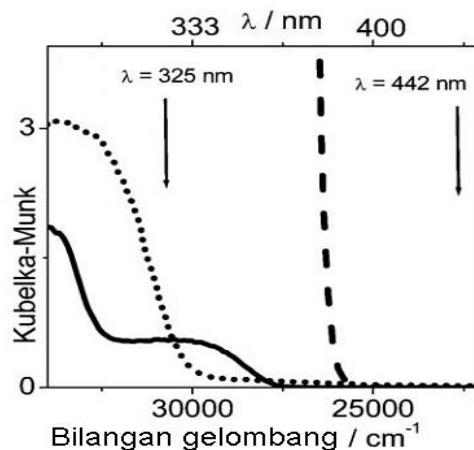


**Gambar 4.** Kurva TGA MOF-5 yang disintesis dari 3 metode yang berbeda (Li *et al.*, 2009).

Sampel MOF-5 yang disintesis dengan 3 metode yang berbeda (pencampuran langsung dengan TEA, difusi lambat (*slow diffusion*) TEA dan sintesis solvotermal) menunjukkan kurva *thermogravimetric* (TG) yang mirip. Diasumsikan hilangnya massa dibawah 523 K terjadi akibat hilangnya DMF dari *framework*. Pada temperatur diatas 523 K, kurva TG hanya berubah sedikit. Kehilangan massa selanjutnya menunjukkan kerusakan *framework*. Sampel yang disiapkan dengan metode pencampuran langsung dengan TEA atau dengan metode difusi lambat (*slow diffusion*) TEA mengalami kerusakan saat dipanaskan hingga temperatur 673 K, sedangkan sampel yang disiapkan dengan metode sintesis solvotermal mengalami kerusakan saat dipanaskan hingga temperatur 773 K. Stabilitas termal dari MOF-5 yang disintesis dengan metode sintesis solvotermal lebih tinggi daripada MOF-5 yang disintesis dengan metode lainnya (Li *et al.*, 2009).

### Spektra UV-Vis

Bordiga *et al.* (2004) melaporkan spektra UV-Vis dari MOF-5 dan membandingkannya dengan spektra UV-Vis dari ZnO dan garam dinatrium tereptalat (Gambar 3). Pada ZnO, *band gap* yang lebar berada di daerah UV dekat dengan bilangan gelombang  $26300\text{ cm}^{-1}$ . Transisi elektronik yang terjadi adalah transisi transfer muatan ligan ke logam (*ligan to metal charge transfer*, LMCT) yang diilustrasikan seperti  $\text{O}^{2-}\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{O}^-\text{Zn}^+$ . Garam dinatrium tereptalat menunjukkan serapan yang intens dan kompleks, mulai dari  $31000\text{ cm}^{-1}$  dan serapannya melebar ke daerah UV. Transisi elektronik yang terjadi yaitu transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  pada cincin aromatik yang terkonjugasi oleh 2 gugus karboksilat ( $\text{CO}_2^-$ ).



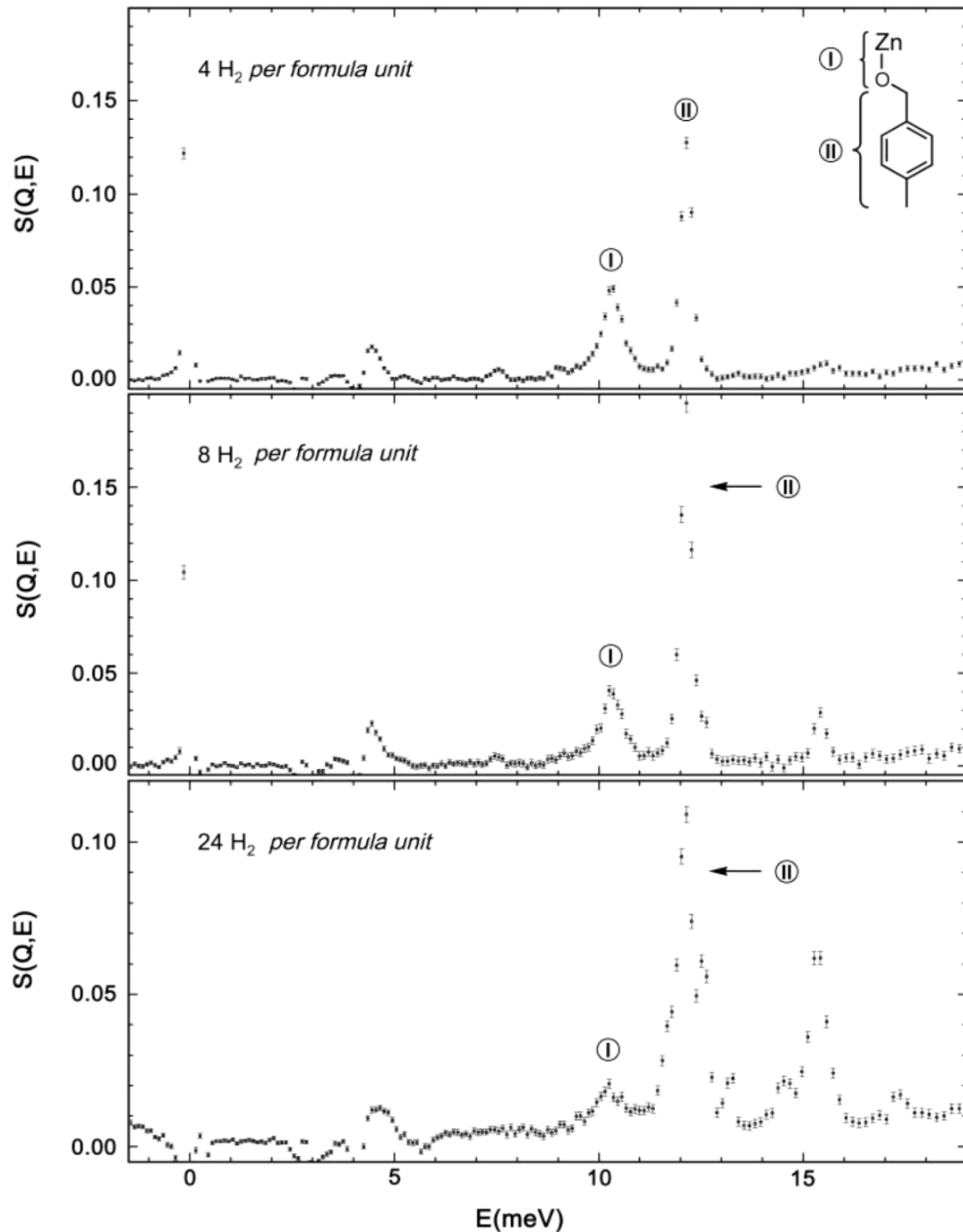
**Gambar 5.** Spektra UV-Vis dari ZnO (garis putus-putus), garam dinatrium tereftalat (titik-titik) dan MOF-5 (garis tegas) (Bordiga *et al.*, 2004).

Pada MOF-5 terdapat dua karakteristik utama: maksimum, berada pada  $34500\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan serapan bagian organik dan  $28600\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan serapan dari bagian anorganik. Serapan pada  $28600\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan transisi  $\text{O}^{2-}\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{O}^-\text{Zn}^+$ . Bila dibandingkan dengan serapan pada ZnO, terjadi pergeseran biru (*blue shift*) sebesar  $2300\text{ cm}^{-1}$  pada MOF-5 karena perilaku ZnO *quantum dot*. Hal ini terjadi karena ikatan antara Zn dan O dari BDC sehingga terbentuk susunan  $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-$  yang memiliki pola yang mirip yang teramati pada ETS-10 titanosilikat yang memiliki  $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$  yang menyebabkan pergeseran biru (Bordiga *et al.*, 2004).

### Penyerapan Hidrogen pada MOF

Rosi *et al.* (2003) menunjukkan penyerapan hidrogen pada MOF-5 terjadi pada 2 *binding site* yaitu pada klaster anorganik,  $\text{Zn}_4\text{O}$ , dan pada *linker* organiknya, BDC, dengan menggunakan metode spektroskopi *inelastic neutron scattering* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Spektrum dari MOF-5 tanpa *guest* (blangko) berkurang pada setiap percobaan. Pengurangan yang paling signifikan di dekat 4 meV muncul dari puncak pada daerah sampel blangko, yang tidak dapat dihilangkan dengan pemanasan di bawah kondisi vakum. Penetapan transisi menggunakan model potensial dan mengamati pergeseran isotop yang dari spektrum  $\text{D}_2$  pada MOF-5. Puncak pada 10,3 dan 12,1 meV ditetapkan sebagai transisi 0-1 untuk dua *binding site* utama (I dan II, dilabeli pada spektra). Penetapan puncak transisi tentatif lainnya adalah 4,4 meV (1-2, *binding site* II); 15,5 meV (0-2, *binding site* II); 7,5 meV (1-2, *binding site* I); 17,5 meV (0-2, *binding site* I) dan 14,5 meV ( $\text{H}_2$  padat).



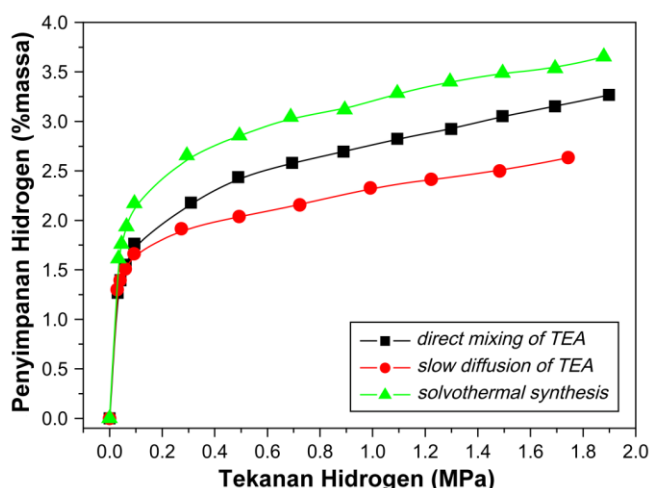


**Gambar 6.** Spektra *Inelastic Neutron Scattering* (INS) ( $T = 10$  K) untuk penyerapan hidrogen pada MOF-5 dengan *loading* 4 H<sub>2</sub> (atas), 8 H<sub>2</sub> (tengah) dan 24 H<sub>2</sub> (bawah) per unit formula [Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>] diperoleh pada spektrometer *Quasielastic Neutron Spectroscopy* (QENS) pada *Intense Pulsed Neutron Source* (IPNS). MOF-5 dikelompokkan menjadi sisi I dan II yang ditunjukkan pada skema di pojok kanan atas (Rosi *et al.*, 2003).

Pada tahun 2005, Yang dan Zhong dengan studi simulasi molekul sistematis menjelaskan bahwa kluster anorganik metal-oksida merupakan *binding site* yang lebih disukai pada MOF dan efek *linker* organik lebih terlihat pada penambahan tekanan. Lebih lanjut dengan metode studi komputasi, Yang dan Zhong (2006) menyatakan mekanisme

penyerapan hidrogen pada MOF secara umum sama. Pertama, hidrogen menempati bagian tengah pori pada MOF, kemudian dengan bertambahnya tekanan hidrogen akan mulai terserap pada sisi klaster anorganik dan dengan tekanan yang lebih besar, hidrogen akan mulai terserap pada bagian *linker* organiknya.

MOF-5 yang disintesis dengan menggunakan metode solvotermal menunjukkan adsorpsi hidrogen 1,3 % massa H<sub>2</sub> pada temperatur 77 K dengan tekanan 1 atm menurut Rowsell *et al.* (2004). Perbandingan kapasitas penyimpanan hidrogen MOF-5 dari 3 metode sintesis yang berbeda ditunjukkan pada Gambar 7. Nilai penyimpanan hidrogen mencapai 3,20 % massa untuk MOF-5 hasil sintesis melalui pencampuran langsung dengan TEA, 2,63 % massa untuk MOF 5 yang disintesis dengan *slow diffusion* TEA, dan 3,60 % massa untuk metode solvotermal pada tekanan 1,74 MPa dan temperatur 77 K (Li *et al.*, 2009). MOF-5 menunjukkan bertambahnya kapasitas penyerapan hidrogen 7,1 % pada 77 K dengan tekanan 40 bar, dan pada 100 bar total penyerapan hidrogen pada MOF-5 dapat mencapai 10 % massa berdasarkan pengamatan pada penyimpanan volumetrik dengan densitas 66 g L<sup>-1</sup> (Kaye *et al.*, 2007).



**Gambar 7.** Desorpsi isoterm hidrogen pada temperatur 77 K pada sampel MOF-5 yang disintesis dengan 3 metode yang berbeda setelah *guest* organik dikeluarkan (Li *et al.*, 2009).

Penyerapan hidrogen pada MOF-5 akan berkurang drastis dengan adanya air, karena ikatan koordinasi logam Zn dan oksigen lemah sehingga mudah diserang oleh molekul air. Penambahan gugus hidrofobik, seperti gugus metil, pada *linker* organik secara signifikan membuat struktur MOF-5 menjadi kurang sensitif terhadap air tanpa menurunkan kapasitas penyerapan hidrogennya (Yang *et al.*, 2011).

Upaya peningkatan kapasitas penyimpanan hidrogen dapat dilakukan dengan beberapa cara. Doping kation Li terhadap MOF dapat meningkatkan *binding energy* H<sub>2</sub>

sehingga kapasitas penyerapan hidrogen lebih tinggi (Dalach *et al.*, 2008). Efek *spillover* dengan *loading* nanopartikel Pt (Kim *et al.*, 2015) atau impregnasi dengan Pd pada MOF-5 (Sabo *et al.*, 2007) dapat mendisosiasi molekul H<sub>2</sub> dan meningkatkan kapasitas penyerapan hidrogen pada MOF melalui pembentukan metal hidrida pada pori MOF. Selain dengan efek *spillover*, Purewal *et al.* (2012) menunjukkan bahwa dengan densifikasi MOF-5 juga dapat meningkatkan kapasitas penyerapan hidrogen. Kapasitas penyerapan tertinggi yang diperoleh yaitu pada pellet yang memiliki densitas 0,31 g/cm<sup>3</sup>. Berbagai upaya pengembangan material penyimpan hidrogen ini merupakan wujud kontribusi para ilmuwan untuk menunjang penggunaan hidrogen sebagai bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan.

## KESIMPULAN

*Metal-organic framework* jenis MOF-5 merupakan material hibrid berpori yang terdiri dari klaster anorganik Zn<sub>4</sub>O dengan *linker* berupa ligan bidentat, benzena-1,4-karboksilat (BDC) yang memiliki kristalinitas dan stabilitas yang baik. Diameter MOF-5 15,2 Å, sehingga dapat mengadsorpsi hidrogen 1,3 % massa H<sub>2</sub> pada temperatur 77 K dengan tekanan 1 atm dan beberapa upaya untuk meningkatkan kapasitas penyerapan hidrogen telah dilakukan. MOF-5 memiliki sifat termal yang baik dengan stabilitas termal hingga 400 °C dan kristalinitasnya tidak berubah saat dipanaskan hingga 300 °C. Beberapa metode sintesis telah dikembangkan dan menunjukkan produk MOF-5 yang memiliki sifat sedikit berbeda. Berdasarkan metode yang telah diulas, sintesis solvotermal memberikan hasil MOF-5 yang memiliki sifat yang relatif lebih baik dari pada metode lainnya. Spektra UV-Vis dari MOF-5 menunjukkan perilaku *quantum dot* yang menyebabkan pergeseran biru pada serapan di bagian anorganiknya (klaster Zn<sub>4</sub>O).

## DAFTAR PUSTAKA

- Bordiga, S., Lamberti, C., Ricchiardi, G., Regli, L., Bonino, F., Damin, A., Lillerud, K.-P., Bjorgen, M., and Zecchina, A., 2004, Electronic and Vibrational Properties of a MOF-5 Metal-Organic Frameworks: ZnO Quantum Dot Behaviour, *Chemical Communication*, pp. 2300-2301.
- Choi, J.-S., Son, W.-J., Kim, J., and Ahn, W.-S, 2008, Metal-Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to be Considered, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 116, pp. 727-731.
- Dailly, A., Vajo, J.J., and Ahn, C.C., 2006. Saturation of Hydrogen Sorption in Zn Benzenedicarboxylate and Zn Naphthalenedicarboxylate, *The Journal of Physical Chemistry Letters B*, vol. 110, pp. 1099-1101.

- Dalach, P., Frost, H., Snurr, R.Q., and Ellis, D.E., 2008, Enhanced Hydrogen Uptake and the Electronic Structure of Lithium-Doped Metal-Organic Frameworks, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 9278–9284.
- Eberle, U., Michael, F., and Schüth, F., 2009, Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 6608-6630.
- Eddaoudi, M., Moler, D.B, Li, H., Chen, B., Reineke, T.M., O’Keeffe, M., and Yaghi, O.M., 2001, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Material Metal-Organic Carboxylate Frameworks, *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, pp. 319-330.
- Hirscher, M., and Panella, B., 2007, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Scripta Materialia*, vol. 56, pp. 809–812.
- Hu, Y. H., and Ruckenstein E., 2006, Clathrate Hydrogen Hydrate—A Promising Material for Hydrogen Storage, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 2011-2013.
- Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., and Yan, Y., 2003. Synthesis, Morphology Control, and Properties of Porous Metal-Organic Coordination Polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 58, pp.105-114.
- Kaye, S.S., Dailly, A., Yaghi, O.M., and Long, J.R., 2007, Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of  $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$  (MOF-5), *Journal of American Chemical Society*, vol. 129, pp. 14176-14177.
- Kim, J., Yeo, S., Jeon, J.-D., and Kwak, S.-Y., 2015, Enhancement of Hydrogen Storage Capacity and Hydrostability of Metal–Organic Frameworks (MOFs) with Surface-Loaded Platinum Nanoparticles and Carbon Black, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 202, pp. 8–15.
- Li, H., Eddaoudi M., O’Keeffe, M., and Yaghi, O.M., 1999, Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework, *Nature*, vol. 402, pp. 276-279.
- Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long P., and Dong, J., 2009, Synthesis and Hydrogen-Storage Behavior of Metal-Organic Framework MOF-5, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 1377-1382.
- Purewal, J.J., Liu, D., Yang, C., Sudik, A., Siegel D.J., Maurer, S., and Muller, U., 2012, Increased Volumetric Hydrogen Uptake of MOF-5 by Powder Densification, *International Journal of Hydrogen Storage*, pp. 2723-2727.
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O’Keeffe, M., and Yaghi, O.M., 2003, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, vol. 300, pp. 1127-1129.
- Rowsell, J.L.C., Millward A.R., Park, K.S., and Yaghi, O.M., 2004, Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks, *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, pp.5666-5667.
- Rowsell, J.L.C., and Yaghi, O.M., 2005, Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, pp. 4670-4679.

- Sabo, M., Henschel, A., Fröde, H., Klemm, E., and Kaskel S., 2007, Solution Infiltration of Palladium into MOF-5: Synthesis, Physisorption and Catalytic Properties, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 3827–3832.
- Schlapbach, L., and Züttel, A., 2001, Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications, *Nature*, vol. 414, pp. 353-338.
- Tranchemontagne, D.J., Hunt, J.R., and Yaghi, O.M., 2008, Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, vol. 64, pp. 8553-8557.
- Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., and Yaghi, O.M., 2006, Exceptional H<sub>2</sub> Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, pp. 3494-3495.
- Xin, Z., Bai, J., Pan, Y., and Zaworotko, M.J., 2010, Synthesis dan Enhance H<sub>2</sub> Adsorption Properties of a Mesoporous Nanocrystal of MOF-5: Controlling Nano-/Mesostructures of MOFs to Improve Their H<sub>2</sub> Heat Adsorption, *Chemistry A European Journal*, vol. 16, pp.13049-13052.
- Yadav, S., Tam, J., and Singh C.V., 2015, A First Principle Study of Hydrogen Storage on Lithium Decorated Two Dimensional Carbon Allotropes, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 6128-6136.
- Yang, J., Grzech, A., Mulder, F.M., and Dingemans, T.J., 2011, Methyl Modified MOF-5: a Water Stable Hydrogen Storage Material, *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 5244-5246.
- Yang, Q. and Zhong, C., 2005, Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 11862-11864.
- Yang, Q. and Zhong, C., 2006, Understanding Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: A Computational Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 655-658.