

SINTESIS METAL ORGANIC FRAMEWORK (MOF) UNTUK PENYIMPAN HIDROGEN

Miftahul Khair

Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA UNP, email: miftah@fmipa.unp.ac.id

ABSTRACT

Metal–organic frameworks (MOFs) which are constructed from metal ions or metal ion clusters and bridging organic linkers, have recently emerged as an important family of porous materials due to their unique structural and functional properties. This review provides the recent progress in synthesizing MOF structures. In this review, we present some methods of the inorganic synthesis chemistry for obtaining good crystal of MOF. We emphasize on the use of Microwave Assisted Solvothermal Synthesis due to some benefits it has, some of which are the efficiency of energy and time saving which are crucial for large scale application. Crystal Engineering as novel discipline in inorganic chemistry is also pertained by defining some basic terms generally used and its way in predicting MOF structures.

Keywords: *Metal–organic framework, Hydrogen Storage, Crystal Engineering*

PENDAHULUAN

Bahan bakar fosil seperti minyak bumi, gas alam dan batu bara adalah sumber daya alam yang tak dapat diperbaharui dan tersedia dalam waktu yang terbatas. Indonesia dan dunia pada umumnya menyaksikan ketidakseimbangan antara ketersediaan dan konsumsi energi. Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral menyebutkan bahwa minyak bumi mendominasi 54 persen penggunaan energi di Indonesia, sedangkan penggunaan gas bumi sebesar 26,5 persen dan batu bara hanya 14 persen dari total penggunaan energi. Data lebih lanjut

juga menyebutkan bahwa cadangan minyak bumi Indonesia hanya cukup untuk 18 tahun ke depan, sementara cadangan gas bumi masih mencukupi untuk 61 tahun ke depan dan cadangan batu bara baru habis dalam waktu 147 tahun lagi (KOMINFO newsroom.2009).

Untuk itu energi alternatif sebagai pengganti minyak bumi sangat mendesak diperlukan, dan diantara sektor primer konsumen energi tersebut adalah sektor transportasi. Kendaraan berbahan bakar bensin harus berpindah ke bahan bakar lain. Baterai dan *Fuel cell* (sel bahan bakar) yang memakai hidrogen adalah calon pengganti bensin yang paling prospektif. Hidrogen bersifat bebas karbon,

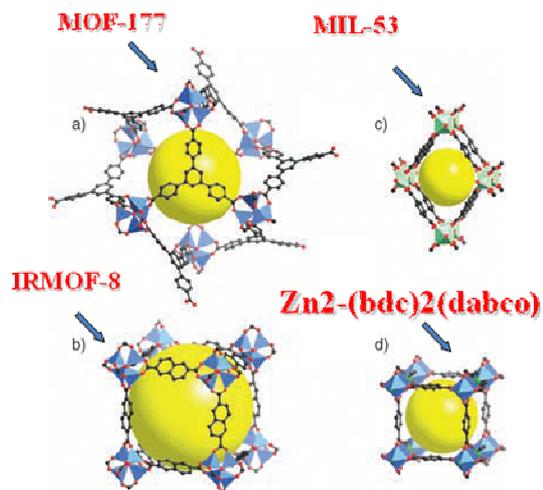
banyak tersedia dari air dengan jalan elektrolisis, dan memiliki kerapatan energi/massa yang tinggi (Berg and Area 2008). Permasalahan mendasar pada sistem *fuel cell* adalah pada teknik penyimpanan hidrogen. MOF (*Metal Organic Framework*) yang ditemukan oleh Omar Yaghi muncul sebagai material penyimpan gas hidrogen yang sangat menjanjikan. Ribuan macam MOF telah disintesis untuk mencapai tujuan ini. Tulisan ini mengulas bagaimana progres terkini aspek teknik sintesis dari MOF.

PEMBAHASAN

1. Metal Organic Framework

Metal Organic Framework (MOF) merupakan senyawa koordinasi organik logam yang bersifat polimerik dan memiliki struktur jaringan satu, dua, atau tiga dimensi. MOF umumnya mengandung logam atau kluster logam yang saling terkoneksi oleh *linker* (penghubung) organik yang di, tri, atau multifungsi (Parkin 2004; Mao-Chun Hong 2009).

MOF menjadi sangat menarik untuk menyimpan Hidrogen (dan juga gas/material lain) disebabkan karena luas permukaannya yang besar (1 gram MOF = luas lapangan sepakbola) serta pori-pori yang berkisar pada 11-12 Å (Zaworotko 2010).



Gambar1. Beberapa contoh MOF. Pori-pori digambarkan dengan bola kuning yang bisa berfungsi sebagai adsorben. (C: hitam, N : hijau, O : merah, Zn : polihedra biru, M: oktahedra hijau) (Rowsell and Yaghi 2005)

2. Sintesis Umum Mof

Metode sintesis yang paling umum digunakan dalam rangka menumbuhkan kristal MOF adalah metode penguapan pelarut atau mendinginkan larutan jenuh. Beberapa teknik lain juga digunakan seperti teknik difusi, hidro(solvo) termal, ultrasonic dan yang terkini *microwave* (Qiu and Zhu 2009). Khusus mengenai *microwave* akan dijelaskan dalam sub bab tersendiri.

a. Teknik penguapan pelarut

Beberapa persyaratan yang diperlukan dalam teknik ini adalah : (1) penumbuhan kristal di dalam larutan jenuh; (2) kelarutan meningkat dengan meningkatnya temperature dan (3) kristal bisa muncul selama proses pendinginan. Diantara struktur MOF yang bisa disintesis

dengan teknik ini adalah kompleks tembaga(II)–lantanida(III) dinuklir yang dijematani oleh $\text{CuLa}(\text{mml})_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (Zhang, Yang et al. 2008).

b. Teknik difusi

Dengan teknik ini kita secara perlahan-lahan mendekati dua spesi yang berbeda. Teknik ini sangat bagus untuk mendapatkan kristal tunggal yang cocok untuk analisis XRD. Fang, Zhu telah berhasil mensintesis kristal JUC-48 dengan menggunakan $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2bpdc dan DMF (Fang, Zhu et al. 2007).

c. Teknik hydro(solvo)termal

Teknik ini dilakukan dengan mencampurkan *linker* organik dan garam logam dalam pelarut yang biasanya mengandung gugus formamida. Teknik ini memanfaatkan proses *self assembly* produk reaksi dari prekursor yang dapat larut. Pertama kali digunakan orang untuk mensintesis zeolit yang kemudian diterapkan untuk proses sintesis MOF. Temperatur yang digunakan berkisar pada 80–260 °C, yakni temperatur dalam *autoclave* (sistim tertutup) pada tekanan otogen, yakni tekanan karena adanya kenaikan temperatur dalam *autoclave*. Diantara faktor yang mempengaruhi proses ini adalah kecepatan pendinginan pada waktu akhir reaksi. Kekurangan teknik ini ada pada waktu sintesis yang lama yakni beberapa hari dan tidak cocok untuk material yang sensitif terhadap panas. Keuntungan dengan proses solvotermal adalah kristal yang didapatkan sangat cocok untuk analisis dengan XRD kristal tunggal.

d. Reaksi dengan bantuan *microwave* dan teknik ultrasonik

Teknik ini tergolong baru dengan kelebihan utama berupa kecepatan sintesis yang sangat tinggi. Keuntungan lain dari teknik ini adalah kita bisa mengontrol ukuran dan bentuk kristal produk.

3. *Microwave* Untuk Sintesis Mof

Untuk pembuatan MOF dalam jumlah besar, perlu dicarikan teknik sintesis dengan efisiensi energi yang tinggi serta waktu reaksi yang singkat. Pilihan kemudian jatuh pada penggunaan teknis sintesis yang lazim di kimia organik, yakni *Microwave*.

Microwave (gelombang mikro) adalah gelombang elektromagnetik dengan frekuensi 0.3 hingga 300 GHz yang berada pada posisi frekwensi yang tinggi dalam daerah gelombang radio (UHF, SHF, EHF). Frekwensi standar *microwave* yang lebih persisnya adalah 2450 ± 50 MHz and 915 ± 13 MHz. Sesuai dengan persamaan $\lambda = \frac{c}{f}$, maka frekwensi diatas bersesuaian dengan panjang gelombang 12.24 dan 32.75 cm berturut-turut.

Pemanasan suatu material karena menyerap energi *microwave* dikenal dengan proses *dielectric heating*. Meningkatnya suhu material terjadi karena dua mekanisme berikut : polarisasi dipolar (*dipolar polarization*) and rugi konduksi (*conduction losses*). Mekanisme polarisasi dipolar hanya berkenaan dengan senyawa polar seperti air, metanol, etanol, yang

memiliki momen dipol permanen (Berlan, 1995).

Ada beberapa hal yang terjadi pada dipol bila dikenakan medan listrik dengan frekwensi tertentu; pada frekwensi rendah dipol-dipol tetap sefase dengan medan listrik terapan dan suhu dari medium yang diradiasi hampir tak naik sama sekali. Pada frekwensi tinggi waktu respon dipol terlalu lama yang diikuti osilasi cepat medan listrik dan tak ada energi yang diserap. Pada frekwensi *microwave* rotasi dipol tertinggal dari perubahan medan listrik dan menghasilkan pemanasan pada material yang diradiasi.

Tapi ada masalah lain yang belum terpecahkan secara detail terkait dengan penggunaan *microwave* yang disebut dengan daerah *hot spot*. Walaupun *microwave* menggunakan *mass heating*, distribusi daerah yang dipanaskan tidaklah merata; oleh karenanya energi tidak dilepaskan secara homogen. Daerah *hot spot* terjadi bila pembangkitan panas lebih cepat dari transfer panas (Berlan, 1995).

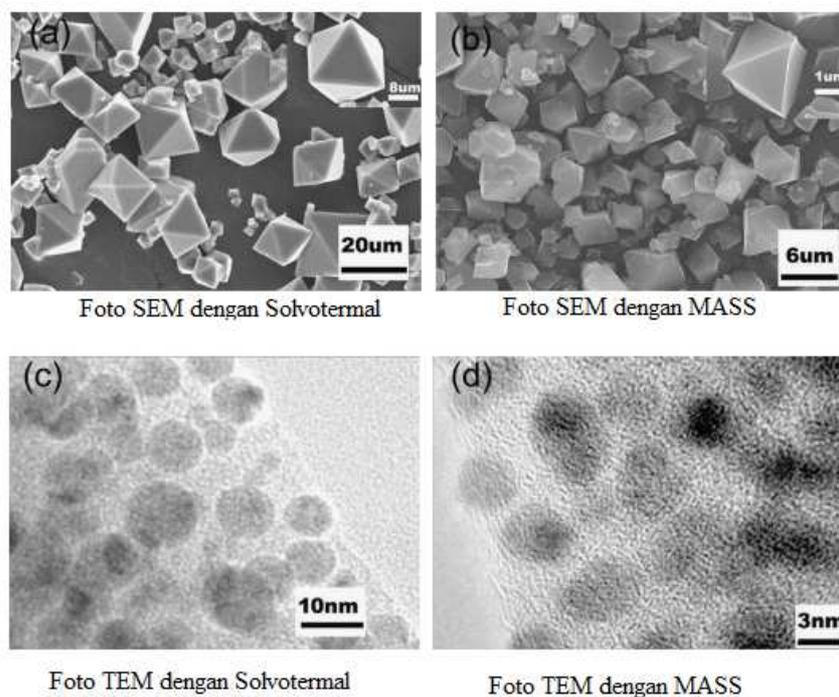
Pada pemanasan dengan *microwave* panas dilepaskan di bagian dalam medium yang diradiasi; merupakan *mass heating*, dan transfer panas terjadi dari media yang diradiasi ke bagian luar. Sedangkan pada pemanasan metode konvensional transfer panas terjadi dari perangkat pemanasan ke media. Pada *Microwave* karena adanya efek *mass heating*, kenaikan temperature yang lebih cepat dapat diperoleh, tergantung pada daya *Microwave* dan faktor

rugi (*loss factor*) material yang diradiasi, sementara pada yang konvensional tergantung pada konduktivitas termal, perbedaan temperature sepanjang material, dan pada arus konveksi, akibatnya, kenaikan temperature lebih lambat.

Untuk saat ini, pembuatan MOF berskala besar untuk keperluan produksi dalam waktu yang cepat serta efisiensi energi yang tinggi, pilihan ada pada penggunaan teknik *Microwave* ini. Sementara metode aktivasi konvensional menunjukkan fakta hilangnya pelarut serta dapat menimbulkan tegangan permukaan yang mendorong hancurnya pori-pori struktur yang kemudian akan sangat mempengaruhi kinerja MOF (Walton and Snurr, 2007).

Perbandingan penggunaan antara Solvothermal dan *Microwave* untuk sintesis MOF telah diperlihatkan hasilnya oleh Xiang, Z., et al (Xiang, Cao et al. 2010) dalam sintesis $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Dengan teknik sintesis solvothermal yang dibantu *Microwave* (*Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis/MASS*), MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ disintesis dengan cara : Asam benzen-1,3,5-trikarboksilat dan tembaga nitrat hemiheksadhidrat disonikasi selama beberapa menit dalam pelarut DMF, etanol, dan air yg dideionisasi. Wadah yang berisi sampel ini kemudian ditempatkan dalam oven *microwave* rumah tangga biasa dan dipanaskan pada daya 700 W selama 4 menit, dan didapatkan hasil berupa suspensi (kristal) biru. Visua

lisasi MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ diperiksa dengan SEM dan TEM seperti Gambar 2.



Gambar 1 . Foto SEM dan TEM $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ dengan menggunakan teknik solvothermal dan teknik MASS (a) dan (b) refer to the Foto SEM teknik solvothermal and Foto SEM teknik MASS (Xiang, Cao et al. 2010)

Foto SEM dan TEM diatas menunjukkan bahwa partikel yang didapatkan dengan teknik MASS memiliki ukuran yang lebih kecil daripada dengan teknik solvothermal biasa. Fenomena ini mungkin disebabkan oleh efek homogenitas yang menyebabkan kondisi pembenihan (*seeding*) kristal yang seragam. Dengan radiasi *microwave*, banyak bibit Kristal terbentuk dalam waktu yang teramat singkat, yang menyebabkan sedikitnya kesempatan bibit tersebut untuk tumbuh. Maka partikel yang dipreparasi dengan teknik MASS memperlihatkan ukuran yang lebih kecil. Kesimpulan yang dapat ditarik adalah dengan teknik MASS ini kita dapat dengan cepat menghasilkan material dengan ukuran yang kecil dan

distribusi partikel yang agak seragam (Xiang, Cao et al, 2010).

Tapi masih ada faktor yang mesti dipertimbangkan dalam penggunaan MASS, yakni waktu radiasi yang terlalu lama akan menyebabkan rusaknya sifat-sifat fisik dan kimia dari MOF. Ini ditunjukkan oleh Choi, J.-S., dkk yang mendapatkan bahwa MOF-5 mulai meng kristal setelah 15 menit dengan teknik MASS, sementara kualitas produk terbaik didapatkan setelah pemanasan 30 menit, jika lebih 30 menit akan merusak struktur MOF-5 dan menimbulkan banyak cacat permukaan (Choi, Son et al, 2008). Artinya perlu diketahui juga waktu optimal untuk preparasi MOF dengan teknik MASS ini, walaupun struktur kristal dengan kualitas

lebih tinggi, dan juga mungkin daya adsorpsi gas yang lebih baik bisa diwujudkan dengan teknik MASS ini.

Keampuan teknik *microwave* ini untuk menyerap gas kemudian diperiksa oleh Lu, et al (Lu, Liu et al, 2010). Lu mendapatkan bahwa kualitas struktur kristal MOF lebih baik dengan sifat adsorpsi CO₂ yang juga lebih baik dengan waktu sintesis yang lebih pendek dari pada teknik refluks.

4. Sintesis Mof Pada Suhu Kamar

Sintesis MOF menyediakan banyak ruang untuk eksplorasi. Teknik sintesis MOF yang bertumpu pada penumbuhan kristal ternyata juga bisa dilakukan secara sederhana dan mudah pada suhu kamar. Dengan kata lain, pemanasan tidaklah merupakan kemestian untuk mendapatkan kristal MOF dengan kristalinitas yang tinggi. Ini ditunjukkan oleh Tranche montagne yang berhasil mensintesis MOF-5 pada suhu kamar. MOF-5 dibuat dengan menggunakan *starting material* standar yang dicampur pada suhu kamar, kemudian ditambahkan trietilamin untuk mendeprotonasi jembatan organiknya (*organic linker*, ligand), sehingga didapatkan endapan MOF-5 (Tranchemontagne, Hunt et al, 2008).

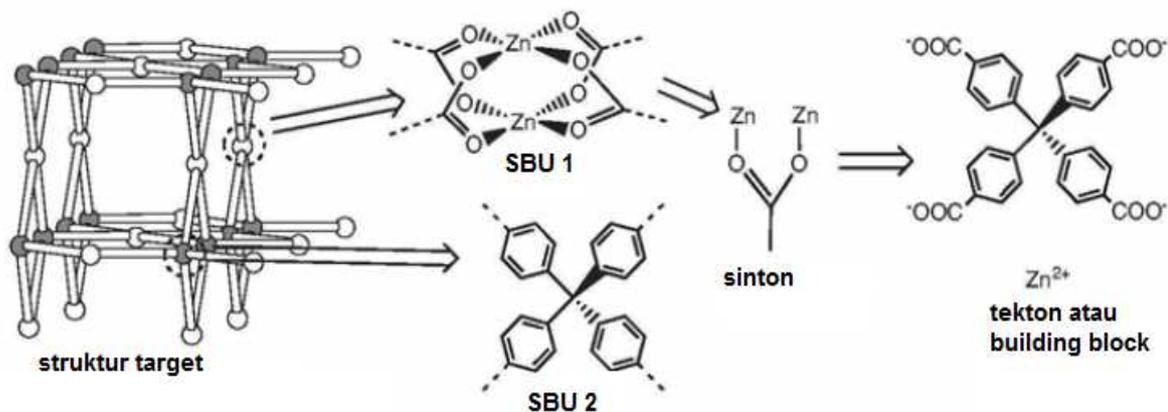
5. Crystal Engineering Untuk Sintesis Mof

Sebagai material yang mempunyai potensi dalam hal magnetik, luminesen dan optoelektronik, struktur MOF yang beraneka ragam bisa direkayasa agar

mendapatkan sifat-sifat dengan yang dikehendaki diatas. Maka tujuan dari *crystal/ molecular engineering* adalah untuk mendapatkan MOF dengan struktur dan sifat-sifat yang dikehendaki dari awal.

Konsep SBU (secondary building unit) yang selama ini dipakai pada zeolit, digunakan pula dalam MOF untuk memudahkan pemahaman disain dan sintesis struktur kerangka (*framework*) polimer koordinasi (MOF). Lalu masih dalam konteks ini, beberapa istilah lain dikenalkan untuk memudahkan pemahaman tentang struktur MOF, diantaranya; SBU, nodal (*node*), net (*network*), sinton, dan tekton.

SBU (Secondary Building Unit) adalah unit molekuler yang mendefinisikan geometri pada sebuah nodal. Nodal adalah titik dimana *link-link* bertemu dalam sebuah net atau polihedra. Sementara net (*network*) adalah struktur teratur ke segala arah dari nodal dan koneksi diantara mereka. Sinton adalah interaksi ikatan atau pola antara dua molekul dalam sebuah unit supramolekuler. Tekton adalah *building block* dengan beberapa kefleksibelan (Öhrström and Larsson 2005). Gambar 4 menggambarkan masing-masing istilah diatas.



Gambar 2. Struktur target, dua buah SBU dan sinton (Öhrström and Larsson 2005).

Kimia sintesis anorganik berperan dalam rangka mengatasi tantangan untuk memproduksi *network* target dari reaksi antara ion logam dengan *linker* organik. Apabila nodal *network* sangat jelas dan terdefinisi, maka struktur *network* yang akan disintesis dapat diprediksi.

Ada banyak sekali kemungkinan struktur yang bisa didapatkan untuk setiap bentuk geometri. Misalnya 100 topologi yang berbeda akan didapatkan dari menghubungkan *building block* yang berbentuk tetrahedral dengan hanya satu jenis nodal, seperti topologi intan, topologi zeolit, dan sebagainya. Struktur yang lebih rumit dapat diperoleh dengan pemilihan SBU dan *linker* yang cocok, serta memper timbangkan efek pelarut dan kondisi reaksi (Yaghi, O'Keeffe et al, 2003) dan (Férey, 2008). Bilangan koordinasi dan geometri pusat logam (*metal center*) menentukan bentuk nodal dari struktur *network* yang menjadi target.

KESIMPULAN

MOF yang dibangun dari kluster ion logam atau ion logam dengan jembatan *linker* organik, dengan sifat berpori dan luas permukaan yang tinggi adalah kandidat yang sangat menjanjikan untuk penyimpanan hidrogen. Keunikan struktur dan fungsional yang bisa dimodifikasi membuka peluang pemilihan teknik sintesis yang paling tepat sesuai dengan manfaat

yang diinginkan. Teknik sintesis dengan bantuan *microwave* walau masih baru cukup prospektif untuk pembuatan MOF. Sementara disiplin ilmu *Crystal Engineering* (Rekayasa Kristal) menjadikan topik sintesis material berbasis net ini menjadi berkembang dan menarik untuk dikaji.

DAFTAR PUSTAKA

- Berg, A. W. C. v. d. and C. O. Area. (2008). **Chem. Commun.**: 668–681.
- Berlan, J. (1995). **Microwaves in chemistry: Another way of heating reaction mixtures.** *Radiation Physics and Chemistry* **45**(4): 581-589.
- Choi, J.-S., W.-J. Son, et al. (2008). **Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered.** *Microporous and Mesoporous Materials* **116**(1-3): 727-731.
- Fang, Q.-R., G.-S. Zhu, et al. (2007). **Mesoporous Metal - Organic Framework with Rare etb Topology for Hydrogen Storage and Dye Assembly** **13**. *Angewandte Chemie International Edition* **46**(35): 6638-6642.
- Férey, G. (2008). **Hybrid porous solids: Past, present, future.** *Chemical Society Reviews* **37**(1): 191-214.

- KOMINFOnewsroom. (2009). **berita**. from <http://bipnewsroom.info>.
- Lu, C.-M., J. Liu, et al. (2010). **Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles**. *Chemical Engineering Journal* **156**(2): 465-470.
- Mao-Chun Hong, L. C., Ed. (2009). **Design and Construction of Coordination Polymers**, Wiley InterScience.
- Öhrström, L. and K. Larsson (2005). **Introduction and a short dictionary of network terminology**. *Molecule-Based Materials*. Amsterdam, Elsevier Science: 1-17.
- Parkin, G. (2004). **Synthetic Analogues Relevant to the Structure and Function of Zinc Enzymes**. *Chemical Reviews* **104**(2): 699-768.
- Qiu, S. and G. Zhu (2009). **Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties**. *Coordination Chemistry Reviews* **253**(23-24): 2891-2911.
- Rowsell, J. L. C. and O. M. Yaghi (2005). **Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks**. *Angewandte Chemie International Edition* **44**(30): 4670-4679.
- Tranchemontagne, D. J., J. R. Hunt, et al. (2008). **Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0**. *Tetrahedron* **64**(36): 8553-8557.
- Walton, K. S. and R. Q. Snurr (2007). **Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks**. *Journal of the American Chemical Society* **129**(27): 8552-8556.
- Xiang, Z., D. Cao, et al. (2010). **Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: A combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation**. *Chemical Engineering Science* **65**(10): 3140-3146.
- Yaghi, O. M., M. O'Keeffe, et al. (2003). **Reticular synthesis and the design of new materials**. *Nature* **423**(6941): 705-714.
- Zaworotko, M. J. (2010). **Design and Construction of Coordination Polymers**. *Journal of the American Chemical Society* **132**(22): 7821-7821.
- Zhang, W.-X., Y.-Y. Yang, et al. (2008). **Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Copper(II)-Lanthanide(III) Complexes Bridged by 2-Hydroxy methyl-1-methylimidazole**. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**(5): 679-685.