

Mini-Review Mengenai Pemanfaatan Material Berbasis Polimer Koordinasi Berpori untuk Penyimpanan Hidrogen

A Mini-Review on Utilization of Porous Coordination Polymers based Materials for Hydrogen Storage

Husna Syaima^{1*}, Sahara Hamas Intifadhah²

¹Program Studi Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman

²Program Studi Fisika, Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman

*Corresponding author: husna.syaima@fmipa.unmul.ac.id

Received: 12 Juni 2023, Accepted: 01 Agustus 2023

ABSTRACT

This review aims to summarize the various types of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and their utilization for hydrogen storage. MOFs have high surface area, flexibility, good stability and tunability, various active sites, and abundant raw materials. These characteristics make MOFs worthy of being considered as a new material in hydrogen storage applications. The potential for using MOFs is very broad because its properties can be determined from the choice of metal and linker. Hydrogen gas storage commonly requires high pressure tanks whereas in liquid form, it requires cryogenic temperatures due to its very low boiling point, the challenge is to synthesize MOF with high hydrogen adsorption capacity under mild conditions. Moreover, it is crucial to learn about the relationship among the pore volume and surface area of MOFs, physisorption of hydrogen, and adsorption condition.

Keywords: *coordination polymers, metal-organic frameworks, hydrogen, physisorption*

PENDAHULUAN

Konsumsi energi dari bahan bakar fosil telah meningkat delapan kali lipat selama satu abad dan diperkirakan akan meningkat sebesar 56% pada tahun 2040 [1,2]. Padahal bahan bakar fosil menghasilkan efek negatif yang besar seperti emisi gas rumah kaca yang dan produk sampingan yang berbahaya bagi lingkungan [3,4]. Sumber energi tak terbarukan perlahan-lahan berkurang dan permintaan meningkat pesat. Maka, diperlukan solusi untuk menanggulangi hal tersebut salah satunya dengan pengembangan sumber energi terbarukan.

Hidrogen sebagai sumber energi alternatif telah mendapat banyak perhatian dari para peneliti karena sifatnya yang ramah lingkungan, melimpah, bernilai kalori tinggi dan bebas polusi [5,6,7]. Namun, permasalahan utama dari energi ini adalah mudah terbakar sehingga dapat memicu risiko kebakaran dan ledakan [8]. Hidrogen dapat disimpan sebagai gas atau cairan [9]. Penyimpanan gas hidrogen membutuhkan tangki bertekanan tinggi sedangkan apabila disimpan dalam bentuk cairan memerlukan suhu kriogenik karena titik didihnya yang sangat rendah [10]. Kelemahan dalam transportasi dan penyimpanan inilah

yang menjadi permasalahan utama dalam pengembangan dan pemanfaatan material sebagai penyimpan energi hidrogen [11]. Oleh karena itu, kandidat material untuk aplikasi penyimpanan hidrogen harus memiliki kapasitas tinggi, reversibilitas yang baik, reaktivitas cepat dan berpotensi keberlanjutan.

Pemanfaatan MOFs telah berkembang pesat selama dekade terakhir karena karakteristiknya yang menarik: luas permukaan yang tinggi, stabilitas kimia dan termal, situs pengikatan yang cukup, penyeteran pori, dan kapasitas pemuatan yang tinggi [12,13]. Karena sifat-sifat tersebut, material ini banyak digunakan dalam bidang adsorpsi dan pemisahan gas serta menunjukkan kapasitas penyimpanan hidrogen yang luar biasa [14]. Adsorpsi hidrogen dengan fisisorpsi pada *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) ditemukan lebih layak dan stabil dibandingkan dengan proses konversi fasa lainnya seperti penyimpanan cair dan penyimpanan terkompresi pada suhu sangat rendah [15].

MOF adalah struktur kristal dengan porositas tinggi dengan area permukaan besar yang berpotensi menyerap sejumlah besar molekul gas di rongganya [16]. Melalui penambahan panas atau tekanan,

hidrogen dapat dengan cepat diserap melalui gaya *van der Waals* pada pori-pori MOF. Sebagai material berpori, MOF merupakan penyimpan hidrogen yang sangat menjanjikan karena berpotensi menyimpan hidrogen dalam bentuk molekul pada suhu rendah dan memampatkan hidrogen ke dalam pori secara efektif. Maka, dalam *review* ini akan dibahas mengenai perkembangan dan jenis-jenis material MOF yang telah dilaporkan memiliki kapasitas penyimpanan hidrogen.

METODOLOGI

Review ini menggunakan artikel-artikel referensi dari basis data di Scencedirect dan Scopus terkait pemanfaatan *Metal-Organic Frameworks* (MOF) dalam aplikasi penyimpanan hidrogen. Tabel data MOF menggunakan kata kunci yang digunakan adalah “MOF”, “Metal Organic Framework”, “MOF hydrogen storage”, “MOF energy storage” dan “MOF for hydrogen storage” sepuluh tahun terakhir. Beberapa kata kunci lain digunakan sebagai pembanding atau pengumpulan referensi di pendahuluan yaitu “fuel” dan “hydrogen storage mechanism”.

Langkah pertama yang dilakukan adalah menentukan ruang lingkup artikel yang akan digunakan dalam *review* ini. Langkah kedua adalah mencari dan mengunduh artikel-artikel sesuai topik yang diperiksa yaitu mengenai aplikasi MOF untuk penyimpanan hidrogen. Langkah ketiga adalah menyajikan data dan perbandingan hasil. Langkah terakhir adalah memberikan kesimpulan yang di dalamnya terdapat pula peluang dan tantangan pada penelitian-penelitian selanjutnya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metal-Organic Frameworks

MOF adalah tipe material yang menyambungkan ion logam pusat dengan *linker* membentuk struktur tiga dimensi [17]. *Linker* atau ligannya adalah senyawa organik yang biasanya tersusun dari atom donor oksigen atau nitrogen [18]. Logam pusatnya dapat berupa logam transisi, lantanida, maupun alkali. MOF memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, stabilitas struktur yang baik, situs aktif, dan ketersediaan bahan baku yang mudah sehingga menjadikan MOF bahan penting untuk berbagai aplikasi mulai dari pengiriman obat, katalisis, hingga perangkat penyimpanan energi [19]. MOF juga memiliki *tunability* tinggi yaitu struktur, ukuran pori, dan morfologinya dapat disesuaikan dan dikendalikan sehingga memberikan keleluasaan untuk desain MOF

yang dibuat khusus untuk aplikasi yang spesifik lainnya.

Dalam hal aplikasi konversi dan penyimpanan energi, MOF dapat digunakan dengan beberapa cara yaitu pemanfaatan langsung, sebagai bahan penunjang dalam produksi nanomaterial atau sebagai substrat pendukung untuk material logam dan oksida logam [20]. MOF memiliki banyak keuntungan sebagai bahan penyimpan hidrogen, namun MOF juga memiliki kekurangannya sendiri, terutama dalam hal stabilitas. Struktur kristal dari sebagian MOF akan rusak saat berada pada suhu dibawah 400 °C [21]. Meskipun begitu, telah banyak MOF yang dilaporkan memiliki suhu dekomposisi termal dapat mencapai 600 °C dan dapat menjaga stabilitas struktur di dalam air, aseton, benzena, DMF, dan pelarut organik lainnya [22].

Aplikasi MOF untuk Penyimpanan Hidrogen

Mekanisme penyimpanan hidrogen pada material tertentu memiliki variasi yang berbeda. Hal-hal yang sangat penting dalam penyimpanan molekul hidrogen adalah interaksi antarmuka antara permukaan material dan molekul hidrogen, disosiasi molekul hidrogen serta difusi atom hidrogen [23]. Terdapat dua prinsip mekanisme penyimpanan hidrogen yaitu mekanisme fisisorpsi (*physisorption*) atau kemisorpsi (*chemisorption*). Mekanisme fisisorpsi (*physisorption*) yaitu mekanisme penyerapan molekul hidrogen melalui gaya *van der Waals*. Gaya tersebut tergolong rendah yaitu dalam rentang 2–10 kJ/mol dengan tidak merubah struktur elektronik H₂ [23]. Oleh karena itu, material dengan mekanisme fisisorpsi umumnya memiliki reversibilitas tinggi dan kinetika serapan atau pelepasan hidrogen yang cepat. Salah satu material yang menggunakan mekanisme fisisorpsi adalah MOF.

Dalam meninjau performa dari material penyimpan hidrogen, telah dilakukan beberapa metode karakterisasi pada penelitian sebelumnya. *X-ray Diffraction* (XRD) digunakan untuk meninjau struktur mikro serta kristalinitas dari material. Gambaran struktur morfologi material dihasilkan dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) dan *Field Emission-Scanning Electron Microscopy* (FE-SEM) Analisis distribusi elemen didapatkan dengan karakterisasi *Energy-Dispersive X-ray Spectrometer* (EDS). Pengujian dengan metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) untuk menghitung luas permukaan material [24]. Selain itu, untuk mengetahui kinetika dan perilaku isothermal dari proses hidrogenasi dan dehidrogenasi, diukur menggunakan perangkat tipe *Automatic Sievert* [24]. Pengukuran *Pressure*

Composition Isotherm (PCT) dan siklus hidrogenasi/dehidrogenasi reversibel dilakukan dengan *Manometric Gas Sorption Analyzer*. Selanjutnya, kinerja desorpsi sampel terhidrogenasi dievaluasi menggunakan DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) [25].

Pada MOF, kemampuan menyerap hidrogen pada umumnya dilihat dari nilai luas area permukaan, ukuran pori, dan juga adsorpsi volumetri dan

gravimetri nya. Tabel 1 menunjukkan berbagai tipe material berbasis MOFs sebagai penyimpanan hidrogen beserta data luas permukaan dari hasil BET, suhu (°K), tekanan (bar), adsorpsi H₂ (wt%). Kapasitas penyerapan hidrogen pada MOF dinyatakan dalam persen berat (*weight percent, %wt*) yang dihitung dengan rumus [1]:

$$\text{Adsorpsi H}_2 (\% \text{ wt}) = \frac{\text{massa H}_2}{\text{massa H}_2 + \text{massa MOF}} \times 100\%$$

Tabel 1. Material berbasis MOF dan kemampuan adsorpsi hidrogen di beberapa variasi kondisi

MOF	Luas Permukaan BET (m ² /g)	Suhu (K)	Tekanan (bar)	Adsorpsi H ₂ (%wt)	Referensi
Zn(BDC-CH ₃)TED _{0,5}	1.089	77	1	1,91	[21]
MOF-5	732	77	1,01	186	[26]
Mg Mg/ZIF-67 Mg/MOF-74 Mg/ZIF-8	22,708 33,572 19,057 118,452	77,4	60	4,8 5,1 4,0 5,3	[24]
IRMOF-8 Pt/IRMOF-8-2 Pt/IRMOF-8-3 Pt/IRMOF-8-1	1.430 1.071 1.014 1.175	298	100	0,44 0,67 0,49 0,85	[27]
Li-MOF-519	2.358	77	1	2,265	[28]
Zr-MOF	1.367	77	1	1,5	[29]
MIL-101 1 wt% Pd/MIL-101 3 wt% Pd/MIL-101 5 wt% Pd/MIL-101	3.190 2.571 2.449 2.385	298	73	0,28 0,42 0,64 0,48	[30]
MOF-199 PCN-6' MOF-399 PCN-20	1.132 2.869 7.157 3.525	77	50	8,3 4,2 6,2 3,6	[31]

Berdasarkan Tabel 1, berbagai material berbasis MOF telah menunjukkan luas permukaan yang tinggi dan kemampuan adsorpsi hidrogen. MOF dapat diaplikasikan secara langsung, misalnya MOF-5, MOF-199, MOF-399 dan lain sebagainya. Material ini juga dapat dikompositkan atau didoping dengan material lainnya. Logam inert seperti Pt dan Pd dapat didoping dengan MOF untuk meningkatkan kapasitas penyerapan hidrogen. Peningkatan kapasitas juga dapat dicapai melalui adsorpsi hidrogen dengan *cryo-adsorption*, yang melibatkan kombinasi adsorpsi dan penyimpanan kriogenik. Selain itu, tekanan juga berpengaruh pada proses adsorpsi hidrogen. Material berbasis MOF ini memiliki kapasitas penyerapan

hidrogen yang bervariasi sesuai dengan struktur, jenis ligan dan logamnya. Oleh karena itu, hubungan stuktur MOF, volume pori, jumlah adsorpsi hidrogen, dan nilai luas permukaan spesifik MOF juga perlu dipelajari lebih lanjut. Faktor-faktor inilah yang dapat dikembangkan sehingga dapat meningkatkan performa MOF dalam penyimpanan hidrogen.

KESIMPULAN

Penelitian polimer koordinasi berpori atau MOF terus meningkat untuk diaplikasikan di bidang energi khususnya hidrogen. MOF memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, stabilitas struktur yang baik, situs aktif, dan ketersediaan bahan baku yang

mudah sehingga menjadikan material tersebut sebagai kandidat potensial dalam penyimpanan hidrogen. MOF dapat menyerap hidrogen secara fisisorpsi. Aplikasi MOF dalam hal ini dapat digunakan secara langsung, maupun sebagai katalis dan pendukung material lainnya. Luas permukaan dan kemampuan penyimpanan hidrogen pada MOF tersebut bervariasi dan dapat disesuaikan berdasarkan jenis ion logam pusat, jenis linker, serta strukturnya. Tantangan dalam pengaplikasian MOF untuk penyimpanan hidrogen adalah menciptakan struktur dengan stabilitas yang baik namun memiliki kapasitas penyerapan hidrogen yang optimum.

DAFTAR PUSTAKA

1. Uzair Ali, M., Gong, Z., Ali, M. U., Asmi, F., dan Muhammad, R. (2020). CO₂ emission, economic development, fossil fuel consumption and population density in India, Pakistan and Bangladesh: A panel investigation. *International Journal of Finance & Economics*, 27(1), 18-31.
2. Shet, S. P., Shanmuga Priya, S., Sudhakar, K., dan Tahir, M. (2021). A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21), 11782-11803.
3. Abrar, I., Arora, T., dan Khandelwal, R. (2023). Bioalcohols as an alternative fuel for transportation: Cradle to Grave Analysis. *Fuel Processing Technology*, 242, 107646.
4. Gaidukova, O. S., Dorokhov, V. V., Misyura, S. Y., Morozov, V. S., Shlegel, N. E., dan Strizhak, P. A. (2023). Co-combustion of methane hydrate and conventional fuels. *Fuel*, 344, 128046.
5. Han, X., Si, T., Liu, Q., Zhu, F., Li, R., Chen, X., Liu, J., Sun, H., Zhao, J., Ling, H., Zhang, Q., dan Wang, H. (2021). 2D Bimetallic ruti alloy co-catalysts remarkably enhanced the photocatalytic H₂ evolution performance of G-C₃N₄ nanosheets. *Chemical Engineering Journal*, 426, 130824.
6. Zhao, J., Patwary, A. K., Qayyum, A., Alharthi, M., Bashir, F., Mohsin, M., Hanif, I., dan Abbas, Q. (2022). The determinants of renewable energy sources for the fueling of Green and sustainable economy. *Energy*, 238, 122029.
7. Soni, P. K., Bhatnagar, A., dan Shaz, M. A. (2023). Enhanced hydrogen properties of MGH₂ by Fe nanoparticles loaded hollow carbon spheres. *International Journal of Hydrogen Energy*.
8. Brun, K., dan Allison, Timothy. (2022). *Machinery and energy systems for the Hydrogen Economy*. Elsevier.
9. Ulucan, T. H., Akhade, S. A., Ambalakatte, A., Autrey, T., Cairns, A., Chen, P., Cho, Y. W., Gallucci, F., Gao, W., Grinderslev, J. B., Grubel, K., Jensen, T. R., de Jongh, P. E., Kothandaraman, J., Lamb, K. E., Lee, Y.-S., Makhloufi, C., Ngene, P., Olivier, P., Webb, J.C., Wegman, B., Wood, B.C., dan Weidenthaler, C. (2023). Hydrogen storage in liquid hydrogen carriers: Recent activities and new trends. *Progress in Energy*, 5(1), 012004.
10. Alesaadi, S.J. dan Sabzi, F. (2014). Hydrogen storage in a series of Zn-based mofs studied by PHSC equation of State. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(27), 14851-14857.
11. Andersson, J., dan Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11901-11919.
12. Yousefi, R., Asgari, S., Banitalebi Dehkordi, A., Mohammadi Ziarani, G., Badiei, A., Mohajer, F., Varma, R. S., dan Irvani, S. (2023). MOF-based composites as photoluminescence sensing platforms for pesticides: Applications and mechanisms. *Environmental Research*, 226, 115664.
13. Mohtadi, R. dan Orimo, S.-ichi (2016). The renaissance of hydrides as Energy Materials. *Nature Reviews Materials*, 2(3).
14. Garg, A., Almáši, M., Rattan Paul, D., Poonia, E., Luthra, J. R., dan Sharma, A. (2021). Metal-organic framework MOF-76(ND): Synthesis, characterization, and study of hydrogen storage and humidity sensing. *Frontiers in Energy Research*, 8.
15. Shet, S. P., Shanmuga Priya, S., Sudhakar, K., dan Tahir, M. (2021). A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21), 11782-11803.
16. Du, P. D., Thanh, H. T., To, T. C., Thang, H. S., Tinh, M. X., Tuyen, T. N., Hoa, T. T., dan Khieu, D. Q. (2019). Metal-organic framework MIL-101: Synthesis and photocatalytic degradation of Remazol Black B Dye. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 1-15.
17. Raptopoulou, C.P. (2021). Metal-organic frameworks: Synthetic methods and potential applications. *Materials*, 14(2), 310.

18. Zhu, Z.W. dan Zheng, Q.R. (2023) "Investigation of cryo-adsorption hydrogen storage capacity of rapidly synthesized MOF-5 by Mechanochemical Method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(13), 5166–5174.
19. Chen, L., Zhang, X., Cheng, X., Xie, Z., Kuang, Q., dan Zheng, L. (2020). The function of metal–organic frameworks in the application of MOF-based composites. *Nanoscale Advances*, 2(7), 2628–2647.
20. Mageto, T., de Souza, F. M., Kaur, J., Kumar, A., dan Gupta, R. K. (2023). Chemistry and potential candidature of metal-organic frameworks for Electrochemical Energy Storage Devices. *Fuel Processing Technology*, 242, 107659.
21. Li, R., Han, X., Liu, Q., Qian, A., Shen, H., Liu, J., Pu, X., Xu, H., dan Mu, B. (2022). Porous carbon materials with improved hydrogen storage capacity by carbonizing Zn(BDC)Ted0.5. *Journal of Solid State Chemistry*, 314, 123409.
22. Healy, C., Patil, K. M., Wilson, B. H., Hermanspahn, L., Harvey-Reid, N. C., Howard, B. I., Kleinjan, C., Kolien, J., Payet, F., Telfer, S. G., Kruger, P. E., dan Bennett, T. D. (2020). The thermal stability of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 419, 213388.
23. Liu, S dan Shui, J. (2022). Mechanism and properties of emerging nanostructured hydrogen storage materials". *Wiley: Battery Energy*.
24. Wang, Y., Lan, Z., Huang, X., Liu, H., dan Guo, J. (2019). Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF = ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium. *Elsevier: Hydrogen Energy Publications*.
25. Yap, MFAAH., Yahya, MS., Noratiqah, S., Ali, NA., Mustafa, NS., Sulaiman, NN., dan Ismail, M. (2021). Study of the Hydrogen Storage Properties and Catalytic Mechanism of a MgH₂–Na₃AlH₆ System Incorporating FeCl₃. *ACS Omega* 6, 18948–18956.
26. Feng, Y., Jiang, H., Chen, M., dan Wang, Y. (2013). Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure. *Powder Technology*, 249, 38–42.
27. Wang, L., Stuckert, N.R., Chen, H., dan Yang, R.T.. (2011). Effects of Pt Particle Size on Hydrogen Storage on Pt-Doped Metal-Organic Framework IRMOF-8". *J. Phys. Chem. C*, 115, 4793–4799.
28. Xia, L., Bo, Z., Liu, Q., Zhang, X., dan Pei, Y. (2019). Li-doped and functionalized metal-organic framework-519 for enhancing hydrogen storage: A computational study. *Elsevier : Computational Materials Science*, 166, 179–186.
29. Ren, J., Langmi, H. W., North, B. C., Mathe, M., dan Bessarabov, D. (2014). Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (ZR-MOF) for Hydrogen Storage Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2), 890–895.
30. Qin, W., Cao, W., Liu, H., Li, Z., dan Li, Y. (2014). Metal–organic framework MIL-101 doped with palladium for toluene adsorption and hydrogen storage. *Journal The Royal Society of Chemistry*, 4, 2414–2420.
31. Srivastava, S., Shet, S. P., Shanmuga Priya, S., Sudhakar, K., dan Tahir, M. (2022). Molecular simulation of copper based metal-organic framework (CU-MOF) for Hydrogen adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(35), 15820–15831.