



## Material MOFs (*Metal Organic Frameworks*) dalam Aplikasi Fotokatalisis: Mini Review

Rahmat Hidayat <sup>a,\*</sup>, Anggi Saputra <sup>a</sup>, Murni Fitria <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Jurusan Teknologi Pertanian, Politeknik Negeri Lampung, Lampung, Indonesia

\*corresponding author: [rahmathidayat@polinela.ac.id](mailto:rahmathidayat@polinela.ac.id)

DOI : [10.20885/ijca.vol5.iss2.art7](https://doi.org/10.20885/ijca.vol5.iss2.art7)

### ARTIKEL INFO

Diterima : 13 Agustus 2022  
Direvisi : 09 September 2022  
Diterbitkan : 23 September 2022  
Kata kunci : MOFs, Modifikasi,  
Fotokatalitik, Karakterisasi

### ABSTRAK

MOFs (*Metal Organic Frameworks*) telah banyak dilaporkan berhasil diaplikasikan dalam berbagai bidang salah satunya fotokatalitik. MOFs tersusun dari ion logam atau kluster logam oksida, senyawa penghubung organik (*linker*), dan senyawa lain sebagai tamu (*guest*) yang memberikan banyak keunggulan dalam proses fotokatalisis. Kemampuan menyerap foton dari cahaya serta porositas yang baik menyebabkan MOFs menarik untuk diaplikasikan sebagai fotokatalis. Desain MOFs dikembangkan untuk mengatasi permasalahan kestabilan sifat kimia yang kurang baik dan tidak begitu sensitif terhadap sinar tampak. Berbagai metode telah dilakukan dengan memodifikasi ion logam, *linker*, maupun pada senyawa tamu (*guest*) yang selanjutnya diketahui sebagai fotokatalis MOFs tipe I, II, dan III. Peningkatan luas area permukaan dan kemampuan menyerap banyak sinar tampak diketahui dari analisis terhadap MOFs seperti gugus fungsi dengan FTIR, kristalografi dengan XRD, Morfologi dengan SEM atau TEM, kestabilan termal dengan TG/DTA, dan sifat elektronik dengan spektrofotometer Uv-Vis.

### ARTICLE INFO

Received : 13 August 2022  
Revised : 09 September 2022  
Published : 23 September 2022  
Keywords : MOFs, Modification,  
Photocatalytic, Characterization

### ABSTRACT

MOFs (*Metal Organic Frameworks*) have been reported for photocatalytic application. MOFs were arranged by metal ion or metal oxide cluster, organic linker, and guest compound that have many advantages as a photocatalyst. The absorption of photons from the light and the good porosity are interesting for the photodegradation activity. The development of MOFs was designed to overcome the chemical stability properties and lack sensitivity of visible light that were the important problem. The various methods were performed on modification of metal ion, linker, and a guest which produce type I, II, and II MOFs photocatalyst. The enhancement of chemical stability, surface area, and visible light absorption was revealed from MOFs characterization, functional groups by FTIR spectrophotometer, crystallography by XRD, morphology by SEM or TEM, thermal



## 1. PENDAHULUAN

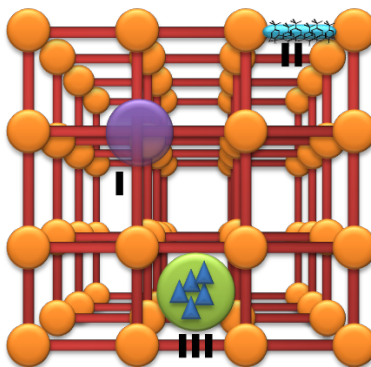
Pertumbuhan penduduk menyebabkan kebutuhan energi dan kebutuhan pokok meningkat [1]. Pemenuhan kebutuhan pokok sampai saat ini belum diimbangi dengan teknik pengolahan hasil samping produk (limbah) yang memadai sehingga menyebabkan penurunan kualitas lingkungan hidup. Berbagai teknik telah dikembangkan untuk menemukan suatu cara pengolahan yang efektif, efisien, dan mudah. Teknik fotokatalisis merupakan teknik degradasi yang diawali dengan adanya penyinaran atau pemanfaatan energi cahaya sehingga menyebabkan terjadinya reaksi degradasi terhadap senyawa kontaminan. Proses fotokatalitik secara umum terdiri dari tiga tahapan; pertama, fotosensitizer menyerap cahaya sehingga mengalami eksitasi; kedua, dalam kondisi tereksitasi terjadi pemisahan muatan, elektron dan lubang (*hole*); akhirnya, elektron yang bergerak atau hole bereaksi dengan substrat. Fotokatalis terjadi karena menyerap energi cahaya dan yang paling penting menggunakan energi untuk menghasilkan pusat aktif redoks baru yang merupakan jantung dari fotokatalisis [2].

Pemanfaatan energi cahaya untuk memicu reaksi kimia biasanya membutuhkan material semikonduktor fotokatalitik oksida logam, dimana material titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) merupakan salah satu material yang banyak dipelajari [3]. Penggunaan  $\text{TiO}_2$  sebagai semikonduktor diperkenalkan pertama kali oleh Fujishima dan Honda pada tahun 1972 dimana  $\text{TiO}_2$  digunakan dalam pemecahan molekul air dan degradasi kontaminan dibawah radiasi sinar UV [4, 5]. Akan tetapi, ketidaksensitifan  $\text{TiO}_2$  terhadap sebagian besar spektrum cahaya tampak dari energi matahari (44%) mendorong peneliti untuk mengembangkan material fotokatalis yang mampu menyerap energi pada cahaya tampak [6]. Pada umumnya, fotokatalis yang baik memiliki sifat daya serap yang kuat pada cahaya tampak, berumur panjang saat keadaan tereksitasi, kondisi pemisahan elektron dan lubang yang baik dan mobilitas elektron yang baik serta secara fisik, fotokatalis heterogen sangat diminati karena dapat digunakan kembali dan mudah dipisahkan dari substrat [7].

Dalam satu dekade terakhir ditemukan material berpori baru yang dikenal sebagai MOFs (*Metal Organic Frameworks*) dimana aplikasi MOFs ini sangat luas karena sifat yang dimilikinya. MOFs merupakan material koordinasi hibrid berpori (mikro/meso) 3D yang tersusun dari bahan logam atau simpul kluster logam oksida interkoneksi dengan penghubung organik (*linker*) multi-dentate [8]. Keunggulan MOFs dari material padat berpori lain ada pada kerangka kerja serbaguna dan modularnya dimana MOFs dapat disintesis dari banyak *linker* organik yang berbeda dan difungsikan dalam berbagai bidang kimia. Sifat optik yang baik menyebabkan MOFs berkembang pesat dalam aplikasi di bidang optoelektronik, pemanenan cahaya dan katalisis heterogen yang terinduksi cahaya [9, 10]. Telah banyak dilaporkan MOFs berhasil digunakan dalam aktivitas fotokatalitik dengan memanfaatkan fleksibilitas sintesis dan pasca sintesisnya untuk mengkatalisis dalam transformasi organik [11], pengurangan proton [12], degradasi  $\text{CO}_2$  [13], oksidasi air [14] dan sebagainya. MOFs merupakan kandidat ideal dalam desain fotokatalitik karena komponen MOFs (simpul logam, *linker* organik, dan pori) dapat dengan mudah untuk didesain karena mengkombinasikan kimia organik dan anorganik. Bibi *et al.* (2018) telah berhasil mengaplikasikan MOFs berbasis  $\text{UiO-66-NH}_2$  yang menunjukkan kemampuan fotokatalis yang baik terhadap degradasi rodamin B mencapai 83% selama dua jam di bawah iradiasi sinar tampak [15]. Selain itu, MOFs berbasis MIL-88A(Fe) yang disintesis melalui teknik hidrotermal memiliki kemampuan fotodegradasi sampai 90% terhadap rodamin B [16]. Selanjutnya, ukuran pori yang seragam sangat bermanfaat untuk interaksi substrat-katalis dan struktur kristal yang jelas dapat menjelaskan dengan baik hubungan antara struktur dengan mobilitas muatan. MOFs bersifat fotokatalis heterogen sehingga mudah dipisahkan dari campuran reaksi untuk digunakan pada reaksi berikutnya maka umur katalis lebih panjang serta berpotensi mengurangi limbah dan kontaminasi terhadap lingkungan [2].

Fotokatalis MOFs menurut Zeng *et al.* (2016) terbagi menjadi 3 macam yaitu tipe I (MOFs dengan kluster anorganik 0D sebagai simpul logam), tipe II (MOFs dengan molekul zat warna

sebagai linker organik) dan tipe III (MOFs dengan spesies fotoredoks terenkapsulasi dalam pori) [2]. Fotokatalis MOFs tipe I terdapat simpul-simpul klaster anorganik 0D sebagai fotokatalis dots semikonduktor yang terisolasi dengan baik pada linker organik dan kadang-kadang di dalam pori MOFs. MOFs ini diilustrasikan pada Gambar 1 dimana titik-titik (dots) semikonduktor termonodispersi secara teratur dan seragam dalam kisi kristal. Fotokatalis MOFs tipe II, linker dapat berupa gugus fungsi organik dan logam-zat warna organik yang terkonsolidasi dan dipisahkan oleh simpul-simpul logam. MOFs tipe II dikenal sebagai fotokatalis heterogen berbasis zat warna dalam model terisolasi dengan susunan berurutan. Sedangkan fotokatalis MOFs tipe III, terdapat spesies fotokatalis yang dapat diatur ukuran dan strukturnya yang terenkapsulasi dalam pori MOFs. Jenis MOFs tipe III dianggap sebagai sistem supramolekul yang terdistribusi teratur dan terisolasi dalam jaringan MOFs [2].



Gambar 1. Ilustrasi dari 3 tipe fotokatalis MOFs [2].

Peningkatan kinerja MOFs sebagai fotokatalis selain optimasi pada 3 komponennya dapat dilakukan kajian pada morfologi dan mikrostrukturnya [17]. Morfologi dan mikrostruktur berpengaruh langsung terhadap interaksi yang terjadi antara fotokatalis MOFs dengan substrat yang menyebabkan efektivitas aktivitas fotokatalitiknya. Selain itu, aktivitas fotokatalitik berbasis MOFs juga ditentukan oleh beberapa faktor seperti celah pita energi (*band gap*), situs aktif atau ko-katalis (tipe fotokatalis MOFs) dan kemampuan pemisahan dan kecepatan transfer muatan [1]. Penurunan celah pita energi dapat dilakukan dengan metode modifikasi kovalen. Sebagai contoh, celah pita energi dari fotokatalis MOFs dapat berkurang karena pasangan diazo dengan substitusi ligan amino dan molekul-molekul lain [18]. Aktivitas fotokatalitik dengan memodifikasi MOFs seperti itu menunjukkan pergeseran merah (*red shift*) dari spektra absorpsi sehingga mengindikasikan nilai celah pita energi atau kemampuan absorpsi cahaya tampak memiliki peran penting dalam aktivitas fotokatalitik [1]. Kemudian, efisiensi pemisahan dan kecepatan transfer muatan juga berperan penting dalam aktivitas fotokatalitik. Konstruksi *heterojunction* merupakan salah satu langkah efektif untuk meningkatkan kemampuan transfer atau pemisahan muatan dari pasangan elektron-*hole* [19].

TABEL I. Perbandingan material fotokatalis konvensional dengan material fotokatalis berbasis MOFs.

Material Fotokatalis	Metode Sintesis	Luas Area Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Zat Warna	Degradasi (60 menit)	Ref
TiO <sub>2</sub> -rGO <sup>a</sup>	Hidrotermal	248	Rhodamin B	70%	[20]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /GO <sup>a</sup>	Sonokimia-Hidrotermal	-	Rhodamin B	83%	[21]
Zr-UiO-66	Hidrotermal	627	Metil Orange	65%	[22]
Fe-MOFs	Microwave-assisted ball-milling	22	Rhodamin B, Orange II, Congo Red	50%, 65%, 90%	[23]
Zn-MOF	Hidrotermal	-	Metilen Biru, Metil Orange	80%, 70%	[24]

MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe)	Ultrasonikasi	315	Metil Orange	65%	[25]
GO@MIL-88A(Fe)	Hidrotermal	409	Rhodamin B	90%	[16]
MOZIF	Solvotermal	35	Metil Orange	40%	[26]

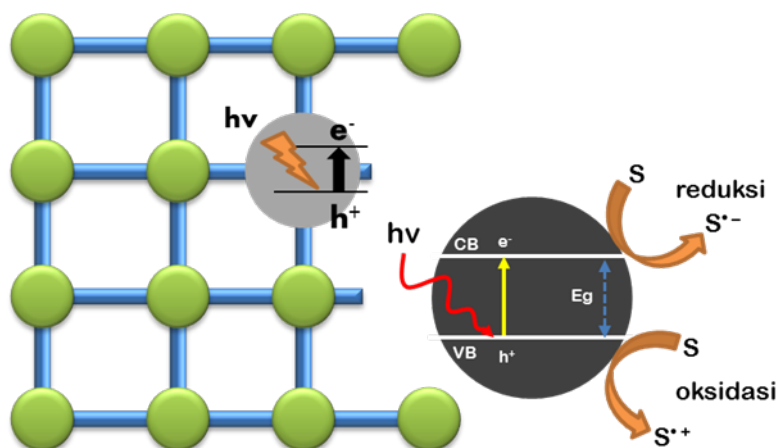
<sup>a</sup>Fotokatalis konvensional (non MOFs)

Tabel 1 menunjukkan beberapa material fotokatalis logam oksida (konvensional) dan berbasis MOFs. Kinerja fotokatalitik dari MOFs belum sepenuhnya baik akan tetapi jika dilihat dari potensinya maka MOFs dapat digunakan sebagai pengganti semikonduktor logam oksida. Pada beberapa penelitian juga dilaporkan bahwa satu jenis material MOFs dapat digunakan dalam fotokatalisis berbagai macam substrat bahkan secara simultan. Salah satu kekurangan yang ada pada penggunaan MOFs terdapat pada proses sintesisnya yang mana membutuhkan waktu yang relatif lebih lama dan sedikit tidak sederhana dibandingkan semikonduktor logam oksida seperti yang dilakukan pada penelitian sebelumnya yang menggunakan komposit TiO<sub>2</sub>/rGO dalam mendegradasi zat warna rodamin B hingga 70% selama 60 menit [20]. Review ini memberikan gambaran potensi MOFs sebagai fotokatalis dimana objek penelitian MOFs sebagai fotokatalis masih sangat luas karena optimasi kinerja fotokatalitik dapat ditinjau dari setiap unsur penyusun MOFs. Pengembangan MOFs yang dilakukan secara kontinyu akan menghasilkan sebuah material alternatif fotokatalis dengan kemampuan yang jauh lebih baik dibanding dengan fotokatalis konvensional.

## 2. DESAIN MOFs UNTUK FOTOKATALIS

### 2.1. Fotokatalis MOFs Tipe I

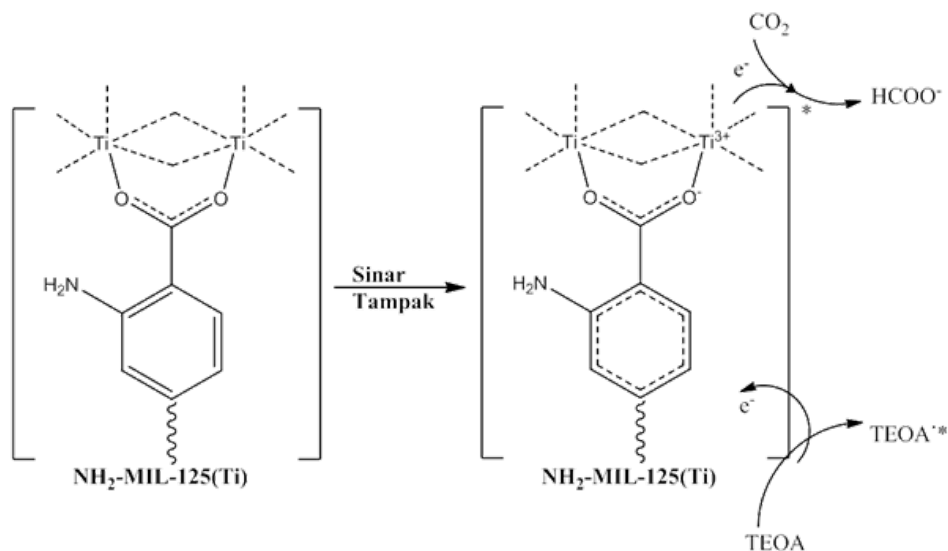
Fotokatalis berbasis MOFs tipe I mengkaji pada ion logam atau kluster logam oksida dimana hal ini didasari pada material fotokatalis sebelum MOFs yaitu semikonduktor anorganik yang berperan penting dalam aktivitas fotokatalitik [27]. Logam anorganik (kluster logam oksida) berpengaruh pada proses absorpsi foton dari energi cahaya dimana proses absorpsi berhubungan dengan besar nilai celah pita energi yaitu celah atau jarak antara pita valensi dengan pita konduksi yang dapat menyebabkan pemisahan muatan elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi. Kluster logam oksida merupakan simpul dari MOFs dimana kelompok-kelompok ini dapat disederhanakan sebagai titik-titik semikonduktor yang diisolasi dan didistribusikan secara teratur dalam jaringan MOFs [28]. Dibandingkan dengan semikonduktor logam oksida anorganik, titik-titik semikonduktor pada MOFs lebih efisien karena mampu meminimalisir terjadinya rekombinasi muatan yang menjadi masalah utama. Adapun skema proses kerja fotokatalis MOFs ditunjukkan Gambar 2 dimana tahapan terjadinya fotokatalisis diawali dengan penyerapan sinar, eksitasi elektron dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB), pergerakan muatan pada permukaan partikel, oksidasi substrat oleh *hole* (h<sup>+</sup>) dan reduksi substrat oleh elektron (e<sup>-</sup>) [29].



Gambar 2. Skema tahapan fotokatalisis pada titik-titik semikonduktor dalam MOFs [29].

Material MOFs memiliki sangat berpotensi untuk menjadi material fotokatalis karena memiliki porositas yang tinggi sehingga membuat substrat (zat warna) dapat berada lebih dekat dengan titik semikonduktor sehingga produksi elektron aktif dan *hole* tidak terjadi di permukaan saja, serta kerapatan (densitas) titik-titik semikonduktor lebih tinggi daripada sistem homogen, dan *linker* organik dapat berfungsi sebagai penangkap sinyal foton untuk meningkatkan penyerapan sinar tampak oleh semikonduktor disamping sebagai isolator titik-titik semikonduktor. Garcia *et al.* (2007) melaporkan MOF-5 sebagai material semikonduktor dengan pemisahan muatan terjadi dalam waktu mikrodetik setelah iradiasi dan mempunyai celah pita energi sekitar 3.4 eV [30]. Setelah itu, beberapa MOFs dilakukan kajian terhadap aktivitas fotokatalitik seperti MOFs UiO-66 dan seri MIL sebagai semikonduktor [31]. Han *et al.* (2015) melakukan penambahan Ag nanoklaster pada MOF Rb-Cyclodextrin dimana hal ini tidak hanya membuat bahan isolator menjadi konduktor tetapi juga menjadikan material fotokonduktivitas dengan konduktivitas meningkat 4 kali dari besarnya iradiasi cahaya [32].

MOFs-Ti telah dikaji secara intensif oleh Dan-Hardi *et al.* (2009) dimana MOFs-Ti disebut sebagai MIL-125(Ti) yang mana konversi fotoinduksi terjadi dari Ti(IV) ke Ti(III) [33]. Kemudian Fu *et al.* (2012) memodifikasi MIL-125(Ti) dengan menambahkan gugus fungsi  $-NH_2$  yang bersifat aktif pada fotokatalitik reduksi  $CO_2$  menjadi  $HCOO^-$  di bawah radiasi sinar tampak [34]. Skema mekanisme fotokatalitik  $NH_2$ -MIL-125(Ti) ditunjukkan oleh Gambar 3. Fotodegenerasi reduksi  $CO_2$  dilakukan dalam asetonitril dengan trietanolamin sebagai donor elektron. Iluminasi sinar tampak dari warna kuning terang menjadi hijau diakibatkan  $Ti^{3+}$  mereduksi  $CO_2$  menjadi  $HCOO^-$ . Serta masih banyak lagi MOFs lain dalam hal ini klaster logam oksida maupun ion logam dari MOFs sebagai semikonduktor fotokatalis.



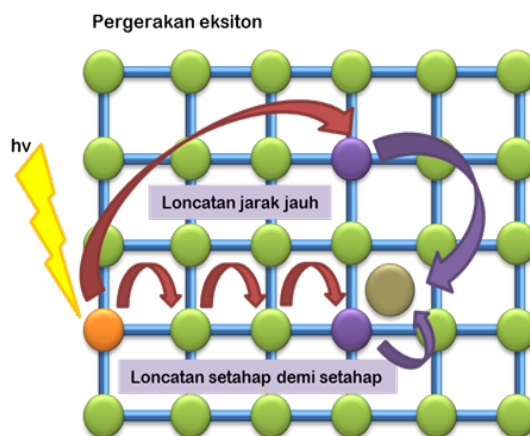
Gambar 3. Mekanisme yang diusulkan pada proses fotokatalitik reduksi  $CO_2$  dengan  $NH_2$ -MIL-125(Ti) di bawah iradiasi sinar tampak [34].

Meskipun MOFs tipe I banyak digunakan dalam fotokatalitik hidrogen dan reduksi karbondioksida, hal ini menunjukkan bahwa fotokatalis MOFs mempunyai kemampuan dalam aktivitas fotokatalitik yang baik serta masih dapat dikembangkan. Fotokatalis MOFs tipe I dapat diubah menjadi tipe II dengan memberikan kompleks Re atau Ir, derivatisasi porfirin dan POMs pada struktur MOFs sebagai *linker*.

## 2.2. Fotokatalis MOFs Tipe II

MOFs merupakan material heterogen yang sempurna sebagai penghubung aktivitas fotonik karena tersebar secara teratur sebagai katalis situs tunggal dalam struktur MOF, dan jarak antara keduanya dapat disesuaikan secara halus untuk kinerja yang lebih baik; sifat MOF yang berpori menyediakan ruang yang cukup untuk aktivasi substrat dan keberangkatan produk [8]. Sementara itu, ikatan koordinasi yang kuat memastikan stabilitas dan kemampuan penggunaan ulang dari

MOFs. Semakin banyak peneliti yang menunjukkan bahwa fotokatalis homogen murni dapat mendorong fotokatalisis lebih efisien dan juga setelah memasukkan suatu material ke dalam MOFs. Fotokatalis berbasis MOFs tipe II fokus pada jenis senyawa penghubung (*linker*) dimana linker berupa molekul zat warna organik yang berguna dalam penyerapan sinar tampak dan keberadaan di level eksitasi yang lebih lama. Penggabungan molekul zat warna yang mampu melakukan fotoredoks menjadikan MOFs mengalami peningkatan dalam fotokonversi seperti yang dinyatakan oleh Zhang *et al.* (2016) bahwa energi melompat melalui suatu ruang pada level eksitasi *singlet* ke tetangga terdekat (Gambar 4) hingga 67% dari laju pergerakan energi dalam material berbasis truksene [35]. Fenomena tersebut hanya dapat diamati pada jaringan dengan arah teratur dan menyediakan rute tambahan untuk transfer energi dan perpindahan eksiton.

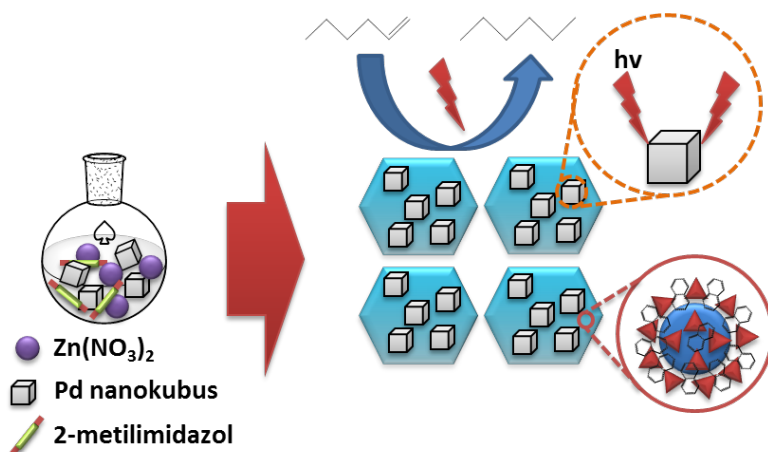


Gambar 4. Ilustrasi tahapan lompatan ke situs terdekat dan rute lompatan jarak jauh dari perpindahan eksiton dalam jaringan kromofor [35].

Wang *et al.* (2011) mengembangkan pendekatan baru untuk fotokatalitik HER (*Hydrogen Evolution Reaction*) menggunakan MOFs dari derivatisasi kompleks Ru/Ir [10]. Selain itu, fotokatalitik HER dengan komposit Pt@MOFs dengan menggunakan TEA sebagai donor elektron dan Ir-fosfor sebagai penyerap sinar tampak kemudian mentransfer elektron pada nanopartikel Pt di akhir tahap reduksi. Peningkatan efisiensi fotokimia dikarenakan sinergisitas antara fotoeksitasi dari jaringan MOFs dan injeksi electron ke nanopartikel Pt yang teremban. Komposit Pt@MOFs dapat dengan mudah untuk didaur ulang dan digunakan kembali [10]. Sifat alamiah dari struktur MOF menyebabkan MOF memiliki potensi yang tidak terbatas dalam pembuatan material multifungsional tidak terkecuali juga dalam kasus MOF yang mengandung spesies fotoaktif. Berbagai fungsionalisasi dapat dilakukan pada bagian fotoaktif MOF dengan simpul logam atau linker kedua. Adanya unit-unit dengan fungsionalisasi berbeda menyebabkan MOF fotoaktif dapat digunakan secara simultan dan dapat memanfaatkan energi matahari secara sinergis. Liu *et al.* (2015) menyatakan MOF dengan fungsi ganda secara simultan dapat menetralkan 2 CWAs (*chemical warfare agents stimulants*) pada suhu ruang [36]. Efisiensi deaktivasi dari CWAs mensyaratkan rute dengan jumlah yang banyak pada proses detoksifikasi seperti hidrolisis dan oksidasi sehingga terjadi secara simultan karena memprediksi CWAs akan deaktivasi sulit dilakukan. Jadi, MOFs secara alami bersifat multifungsi sehingga membuat MOFs sebagai material yang menjanjikan dengan menggabungkan bagian fotoaktif sebagai material detoksifikasi. MOF dengan fungsi ganda tersusun dari simpul  $Zr_6$  dan *linker* organik porpirin. Ketika berlangsung iradiasi sinar tampak, gas 2-kloroetil etil sulfida teroksidasi menjadi produk nontoksik oleh oksigen singlet yang tergenerasi dari fotosensitasi porpirin. Sementara itu, simpul  $Zr_6$  yang mengandung  $Zr-OH-Zr$  dalam MOF menyerupai situs aktif  $Zn-OH-Zn$  pada PTE. Struktur MOF fungsi ganda tetap terjaga setelah katalisis dan penggunaan untuk degradasi CWA memiliki efisiensi sama dengan saat digunakan pertama kali katalisis. Multifungsionalitas dan kemudahan dibentuk dari MOF mengindikasikan bahwa penggunaan MOF dalam peralatan penyaringan udara dan mendestruksi bahan-bahan kimia berbahaya memungkinkan untuk dilakukan. Lebih lanjut dapat dilakukan penurunan ukuran kristal MOF menjadi skala nanometer untuk mendapatkan percepatan proses fotokatalisis.

### 2.3. Fotokatalis MOFs Tipe III

Fotokatalis MOFs tipe yang ke-3 berupa enkapsulasi suatu material (spesies) yang bersifat fotoredoks dalam pori MOFs. Material fotoredoks yang dapat terenkapsulasi harus memiliki ukuran yang sesuai dengan ukuran pori MOFs dimana material tersebut bertindak sebagai tamu (*guest*) yang dapat mendukung dan meningkatkan fotoaktivitas karena terisolasi antara satu dengan yang lain [37]. Pori-pori MOFs dapat diatur dengan baik sebagai tempat berlangsungnya transfer energi dan elektron sehingga membuat fotokatalis berbasis MOFs mirip seperti katalisis enzimatik [38]. Porositas yang tinggi tidak hanya mencukupi kebutuhan ruang interaksi substrat-katalis tetapi juga selektivitas ukuran untuk fotokatalisis [39]. Ketiga tipe fotokatalis MOFs menawarkan banyak ide untuk dieksplorasi dan keberhasilan penerapan dalam fotokatalisis. Keunggulan MOFs karena dapat tersusun dari komponen dengan fungsi yang banyak sehingga bersifat multifungsi yang mendukung transfer energi dan elektron yang lebih baik dibanding semikonduktor konvensional.



Gambar 5. Ilustrasi skema penataan struktur nanokubus Pd@ZIF-8 dan katalisis hidrogenasi olefin [40].

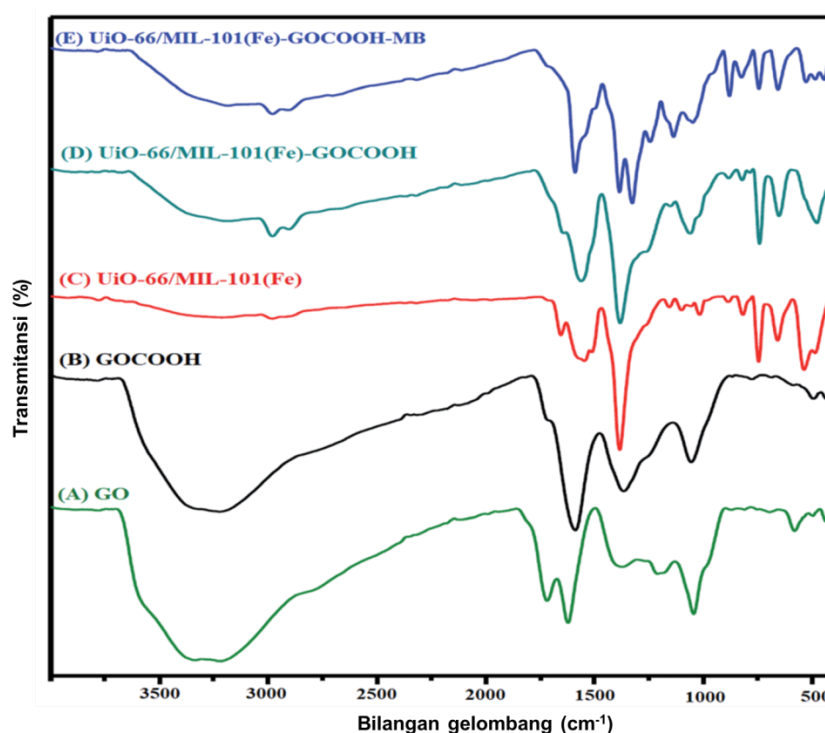
Berdasarkan pada sifatnya yang unik, MOFs dapat dikembangkan dalam bidang fotokatalisis campuran fase gas. Yang *et al.* (2016) melakukan sintesis komposit Pd nanokubus@ZIF-8 untuk fotokatalisis hidrogenasi olefin yang efisien dan selektif pada suhu ruang di bawah iradiasi sinar. Proses enkapsulasi nanokubus Pd dalam ZIF-8 terjadi secara penataan sendiri dimana mampu memecahkan beberapa masalah saat katalisis seperti terjadi agregasi dan dispersi acak nanokubus Pd dalam kondisi homogen. Pori yang seragam dari cangkang ZIF-8 memiliki peran penting dalam efisiensi hidrogenasi yang dapat mempercepat reaksi dengan penambahan  $\text{H}_2$  dan bertindak sebagai penyaring molekul untuk olefin dengan ukuran spesifik. Ketika terjadi iradiasi sinar, Pd NCs@ZIF-8 mengawali hidrogenasi 1-heksana hingga terkonversi hampir 100% pada waktu 90 menit dibanding Pd NCs hanya 58% dengan waktu yang sama [40].

## 3. KARAKTERISASI MATERIAL MOFs

### 3.1. Analisis gugus fungsi

Keberhasilan pembentukan MOFs salah satunya dapat dilihat dari hasil analisis FTIR yang berupa spektra infra merah. Sinyal IR mewakili keberadaan gugus fungsi dengan mendeteksi energi getaran pada ikatan molekul ketika diberikan energi infra merah. Identifikasi gugus fungsi ini selain menjelaskan gugus – gugus fungsi yang terdapat pada material MOFs, juga dapat mengindikasikan pembentukan ikatan antar molekul dengan adanya pergeseran nilai bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ). Lestari *et al.* (2018) melaporkan bahwa pembentukan ikatan antara 1,3,5-trikarboksilat dan Zn(II) teramati dari pergeseran yang signifikan puncak serapan gugus karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) dari  $1715 \text{ cm}^{-1}$  menjadi  $1613 \text{ cm}^{-1}$ . Selain itu, serapan O–H juga mengalami pergeseran bilangan gelombang yang mengindikasikan bahwa molekul air terkoordinasi dalam  $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$  [41].

Eltaweil *et al.* (2020) melaporkan hasil pemindaian dengan FTIR diberikan Gambar 6 dimana terjadi perubahan pola serapan infra merah dari material sebelum direaksikan dengan setelah terjadi reaksi antara grafen oksida (GO), grafen oksida-karboksilat (GOCOOH), komposit MOFs UiO-66/MIL-101(Fe), dan modifikasi MOFs. Dari grafik, diketahui bahwa semua spektra memiliki serapan lebar pada  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  yang mengindikasikan keberadaan gugus  $-\text{OH}$ . Kemudian, spektra GOCOOH menunjukkan serapan pada  $1039 \text{ cm}^{-1}$  (C-O),  $1714 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), dan  $1353 \text{ cm}^{-1}$  serta  $1577 \text{ cm}^{-1}$  (COOH) sehingga diketahui bahwa interaksi GO dengan COOH telah terbentuk. Di samping itu, keberhasilan pembentukan komposit UiO-66/MIL-101(Fe) dapat teramati dengan adanya serapan  $486 \text{ cm}^{-1}$  dan  $549 \text{ cm}^{-1}$  yang mewakili adanya keberadaan gugus Zr-O dan Fe-O. Modifikasi GOCOOH pada MOFs menunjukkan semua puncak serapan MOFs mengalami penurunan intensitas seiring kemunculan puncak pada  $1060 \text{ cm}^{-1}$  sebagai C-H dari COOH. Jadi, dari pemindaian dengan spektra infra merah mengungkapkan keberhasilan modifikasi MOFs. Selain itu, FTIR ini juga dapat mengamati interaksi yang terjadi antara MOFs dengan zat yang dijerap dimana ketika digunakan untuk menyerap metil biru (MB), spektra IR MOFs menunjukkan kemunculan puncak baru pada  $1384$  dan  $1327 \text{ cm}^{-1}$  sebagai cincin aromatik dari molekul MB [42].



Gambar 6. Spektra infra merah hasil analisis FTIR dari material MOFs dan modifikasinya [42].

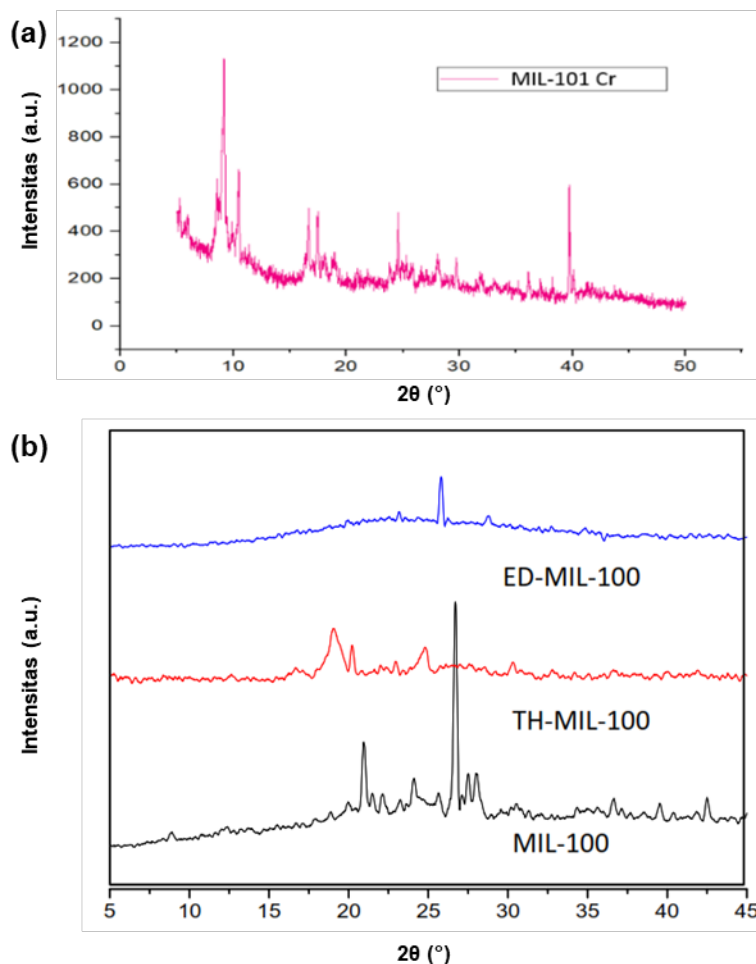
### 3.2. Analisis difraksi sinar-X

Pengukuran difraksi sinar-X digunakan untuk mengetahui struktur dan derajat kristalinitas material MOFs. Identifikasi struktur kristal dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer sinar-X atau XRD dimana data yang didapatkan berupa difraktogram yang dicocokkan dengan kristal yang sudah diteliti sebelumnya atau dengan database kristal tunggal hasil pemodelan komputasi [43]. Analisis XRD tidak hanya memberikan informasi struktur kristal saja akan tetapi juga ukuran unit sel, parameter kisi, dan ukuran kristalit. Ukuran kristalit dihitung dari pelebaran puncak difraksi yang memiliki intensitas dominan dengan menggunakan persamaan Scherrer yang diberikan pada persamaan (1).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$



Dimana  $D$  merupakan ukuran kristalit,  $k$  adalah konstanta Scherrer ( $0.84 - 0.98$  tergantung pada bentuk kristal),  $\beta$  adalah lebar pada setengah puncak maksimum (FWHM), dan  $\theta$  merupakan sudut difraksi Bragg sesuai puncak yang diukur [44]. Analisis difraksi sinar-X diperlukan MOFs untuk menentukan kristalisasi serta pembentukan komposit dan ikatan *heterojunction* yang terjadi.



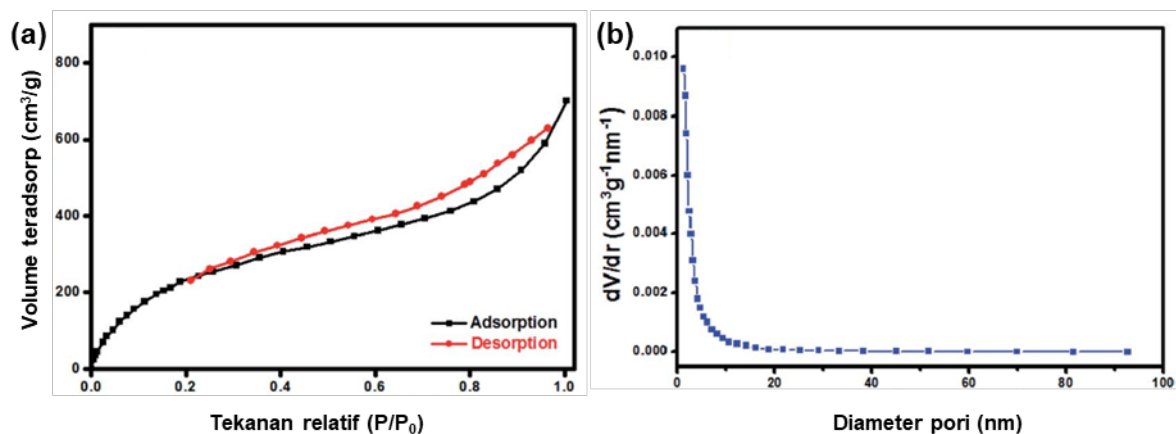
Gambar 7. Difraktogram hasil analisis spektrofotometer sinar-X dari (a) MIL 101-BDC [45] dan (b) MIL 100 serta modifikasinya [46].

Yulia *et al.* (2019) berhasil mensintesis MIL 101-BDC dimana pada hasil karakterisasi difraksi sinar-X menunjukkan keberadaan impuritas  $\text{CO}_2$ . Difraktogram juga menunjukkan kemiripan pada MOF yang disintesis sebelumnya serta puncak intensif dan sempit mengindikasikan bahwa MOF yang disintesis memiliki kristalinitas yang baik seperti yang diberikan Gambar 7(a) [45]. Kemudian Tella *et al.* (2021) telah berhasil mensintesis MIL-100 dan fungsionalisasinya dengan metode refluks dimana hasil karakterisasi sinar-X diberikan pada Gambar 7(b). Pola difraktogram menunjukkan puncak – puncak khas dari MIL-100 sesuai dengan literatur pada  $2\theta$   $26.58^\circ$ ,  $27.48^\circ$ , dan  $27.98^\circ$ . Sedangkan puncak pada  $2\theta$   $20.94^\circ$  dan  $24.10^\circ$  yang mewakili MIL-100 bergeser menjadi  $20.24^\circ$  dan  $24.86^\circ$  setelah dilakukan modifikasi dengan material fungsional [46]. Jadi, dari analisis difraksi sinar-X juga dapat mengindikasikan keberhasilan fungsionalisasi MOFs melalui pergeseran puncak difraksi.

### 3.3. Analisis luas area permukaan

Angka luas area permukaan menunjukkan bagian dari material yang dapat berinteraksi dengan material lain yang berarti semakin tinggi maka semakin banyak yang bisa berinteraksi. Karakterisasi luas area permukaan dilakukan pendekatan secara 128sothermal adsorpsi – desorpsi  $\text{N}_2$  (suhu  $-196^\circ\text{C}$ ) dimana aktivitas adsorpsi  $\text{N}_2$  di atas permukaan material padat pada suhu titik didih nitrogen cair sehingga menghasilkan 128sothermal adsorpsi [47]. Selain luas area permukaan, analisis ini juga

memberikan informasi tentang volume pori, distribusi pori, dan rata – rata ukuran pori. Pola grafik adsorpsi – desorpsi mengindikasikan tipe 129sothermal fisisorpsi yang diklasifikasikan menjadi enam tipe (IUPAC) kemudian ditambahkan oleh Thommes *et al.* (2015) bahwa tipe I dibagi menjadi I(a) dan I(b) kemudian tipe IV menjadi IV(a) dan IV(b) [48]. Pola grafik adsorpsi – desorpsi mengindikasikan prediksi mekanisme kerja adsorpsi dan struktur pori. Umumnya MOFs memiliki ukuran luas area permukaan ( $>2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dan porositas yang tinggi yang diidentifikasi sebagai material mikropori sehingga memiliki bentuk 129sothermal adsorpsi tipe I. Akan tetapi, nilai tersebut akan menurun seiring dengan adanya modifikasi terhadap material MOFs. Pengukuran luas area permukaan menggunakan prinsip pendekatan BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) sedangkan pada parameter porositas menggunakan pendekatan BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) untuk 129sotherm dan HK (*Horwath-Kawazoe*) untuk mikropori [47].



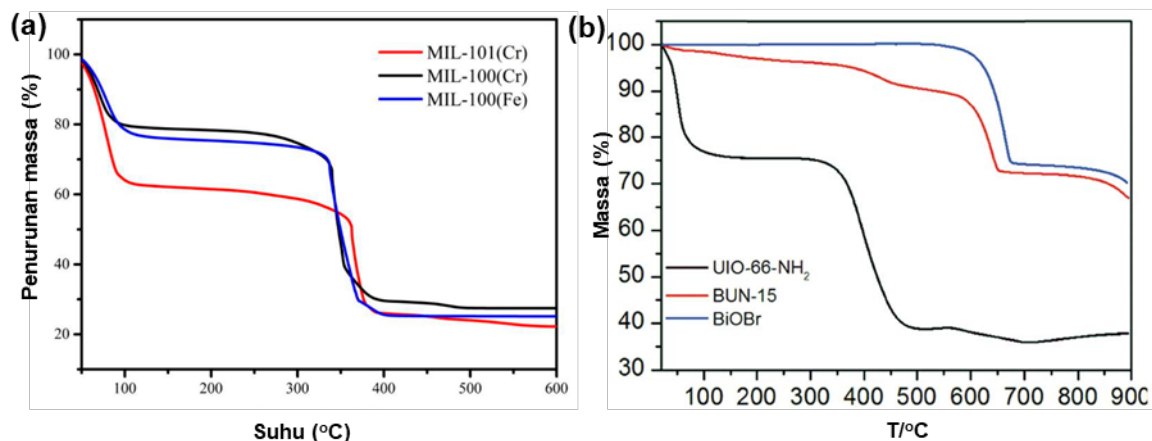
Gambar 8. Data hasil karakterisasi luas area permukaan material MOFs UiO-66/MIL-101(Fe)-GOCOOH (a) 129sothermal adsorpsi – desorpsi  $\text{N}_2$  dan (b) distribusi ukuran pori [42].

Gambar 8(a) menunjukkan grafik 129sothermal adsorpsi – desorpsi dari MOFs UiO-66/MIL-101(Fe)-GOCOOH yang dilaporkan oleh Eltaweil *et al.* (2020). Pola grafik adsorpsi yang mirip saat desorpsi menunjukkan bahwa pengisian dan pengeluaran molekul  $\text{N}_2$  pada MOFs memiliki urutan yang sama. Kemudian, jarak histerisis adsorpsi dengan desorpsi yang 129sotherm singkat juga mengindikasikan nilai dari volume pori dimana semakin kecil jaraknya maka volume pori juga semakin kecil sehingga diameter pori juga mengecil seperti yang diberikan Gambar 8(b). Dari hasil perhitungan BET, komposit MOFs UiO-66/MIL-101(Fe)-GOCOOH memiliki luas area permukaan  $917.24 \text{ m}^2/\text{g}$  sedangkan diameter pori sebesar  $1.22 \text{ nm}$ . Karakterisasi ini juga memberikan data pendukung tentang kapasitas adsorpsi dari suatu material MOFs terhadap zat yang akan dijerap sehingga besar atau kecil kapasitas adsorpsi dari MOFs dapat diprediksikan dengan pendekatan sothermal ini.

### 3.4. Analisis degradasi termal / *thermogravimetric* (TGA)

Pengukuran TGA menunjukkan massa dari material yang hilang (variabel terikat) akibat adanya suhu sebagai variabel bebas pada tekanan atmosfer. Analisis TGA menunjukkan kestabilan terhadap fungsi panas dari MOFs dan menghitung volume pori yang dapat terisis oleh pelarut. Dekomposisi MOFs dapat teramati di bawah gas pembawa  $\text{N}_2$ , udara, atau  $\text{O}_2$  yang bergantung pada tujuan pengamatan. Grafik TGA berupa massa MOFs yang hilang (%) lawan perubahan suhu dimana dekomposisi pertama pada suhu  $40\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$  mengindikasikan kehilangan molekul pelarut dan pada dekomposisi kedua menunjukkan kehilangan molekul modifikasi dari MOFs pada  $300\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$  [47]. Chen *et al.* (2019) berhasil mensintesis MOFs berbasis MIL-100 dan MIL-101 dimana grafik TGA dari MOFs MIL-100(Fe), MIL-100(Cr), dan MIL-101(Cr) diberikan pada Gambar 9 (a) yang menunjukkan dua pola penurunan massa yang signifikan. MIL-100 memiliki penurunan massa yang relatif lebih kecil dibandingkan dengan MIL-101 pada suhu  $30\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$  yang menunjukkan volatilisasi dari molekul tamu pada struktur MOFs. Sedangkan penurunan massa pada  $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$  mengindikasikan reaksi pirolisis dari molekul ligan dalam MOFs yang menyebabkan struktur rusak

(dapat dibuktikan dengan analisis XRD). Akan tetapi, pada umumnya MOFs MIL-100 dan MIL-101 memiliki kestabilan termal yang baik sampai suhu 350 °C [49].



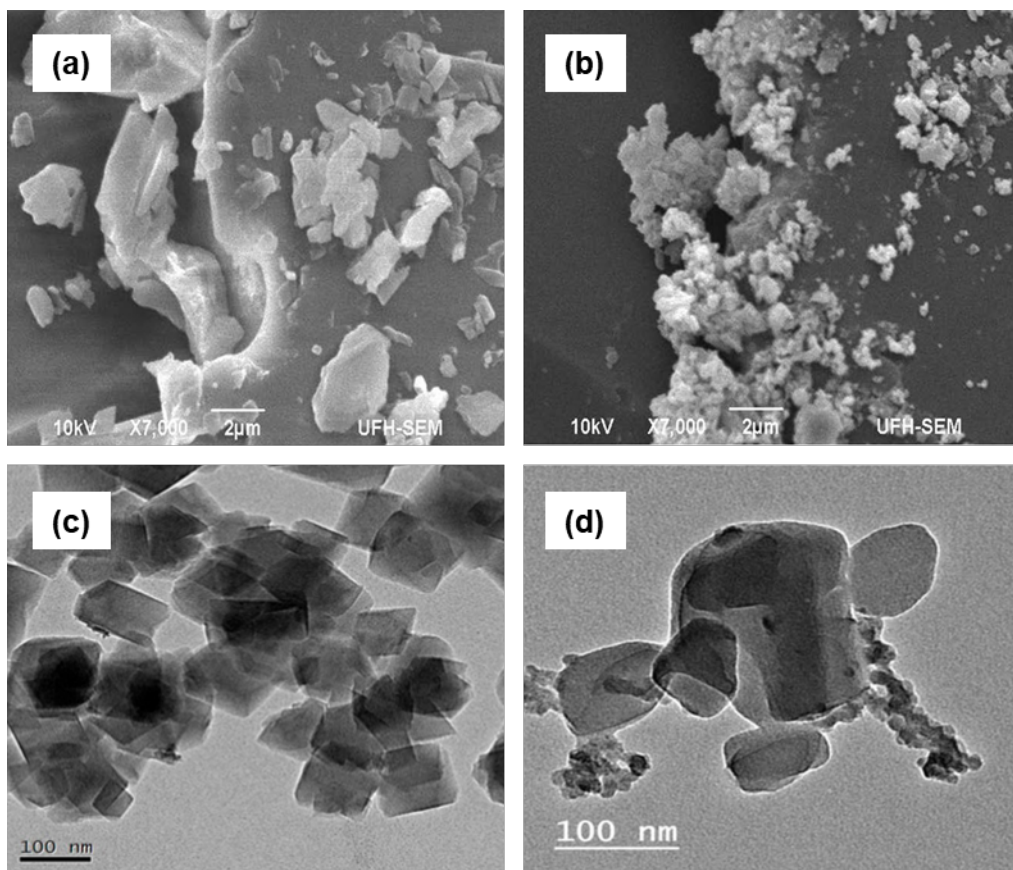
Gambar 9. Pola penurunan massa akibat pengaruh pemanasan (a) MOFs berbasis MIL-100 [49] dan (b) MOFs berbasis UiO-66 [15]

Pola grafik TGA MOFs lain berbasis UiO-66 dilaporkan oleh Bibi *et al.* (2018) memiliki kesamaan pola dekomposisi yang ditunjukkan Gambar 9(b). Jika dibandingkan antara material BiOBr dengan UiO-66-NH<sub>2</sub>, maka BiOBr mengalami penurunan signifikan pada suhu 600 – 700 °C sebagai pembentukan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sedangkan pada UiO-66-NH<sub>2</sub> pada suhu 100 °C dan 300 °C terjadi penurunan massa, berturut – turut akibat kehilangan molekul pelarut dan perombakan struktur menjadi ZrO<sub>2</sub>. Kemudian MOFs termodifikasi (BUN-15) mengalami dekomposisi massa dengan pola yang mirip dengan kombinasi masing – masing penyusunnya [15].

### 3.5. Analisis morfologi

Penampakan morfologi material MOFs dapat dilakukan dengan cara pemindaian permukaan atau *scanning* (SEM) dan penggambaran dalam atau *transmission* (TEM). Analisis SEM maupun TEM menghasilkan penggambaran material secara dua dimensi dengan resolusi yang tinggi dimana selain mengungkapkan morfologi juga memberikan informasi ukuran partikel, bentuk, dan campuran fase [47]. Teknik ini andalan dalam mengetahui penyusutan material nanopartikel dalam MOFs karena memberikan data mengenai ukuran dan sebaran (dispersi) nanopartikel. Metode mikroskopi ini dapat memberikan informasi komposisi unsur penyusun material MOFs apabila dipasangkan dengan EDAX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*) sedangkan TEM dengan resolusi yang tinggi (HR-TEM) dan FE-SEM (*Field Emission-SEM*) memperlihatkan sampai mikrostruktur dan parameter kisi kristal [50].

Tella *et al.* (2021) berhasil mensintesis MOFs MIL-100 dengan menggunakan metode refluks dimana hasil pemindaian SEM ditunjukkan Gambar 10(a). MIL-100 memiliki morfologi permukaan kristalin halus sebelum dilakukan modifikasi dan setelah dimodifikasi berubah menjadi kasar (Gambar 10(b)) akibat adanya distorsi pada kerangka MOFs termodifikasi [46]. Kemudian, Chen *et al.* (2019) berhasil mensintesis MOFs berbasis MIL-100 dan MIL-101 dengan metode hidrotermal. Hasil pemindaian dengan TEM ditunjukkan Gambar 10(c) dimana merupakan mikrograf dari MIL-101(Cr). Jika dari SEM terlihat struktur permukaan, dari TEM dapat diketahui sampai bentuk material MOFs, seperti kubus, bulat, batang, dll. Hasil TEM tersebut menunjukkan MIL-101(Cr) memiliki dimensi mikrokristal dengan ukuran 200-300 nm [49]. Pada penelitian Abdelmoaty *et al.* (2022), MOFs berbasis UiO-66 berhasil dimodifikasi dengan melamin memberikan morfologi TEM pada Gambar 10(d). Jika pada UiO-66 menunjukkan partikel bulat dengan ukuran 20 sampai 60 nm, maka dengan adanya modifikasi maka penampakan morfologi berubah dengan adanya penumpukan melamin pada permukaan MOFs. Konsekuensi dengan adanya penambahan molekul melamin pada permukaan MOFs maka meningkatkan porositas dari MOFs UiO-66 yang dibuktikan dari analisis luas area permukaan (BET dan BJH) [51].



Gambar 10. (a) Morfologi hasil analisis SEM dari MOFs berbasis MIL-100, (b) MIL-100 termodifikasi [46], (c) mikrograf TEM dari MIL-101(Cr) [49], dan (d) morfologi MOFs berbasis UiO-66 termodifikasi melamin [51]

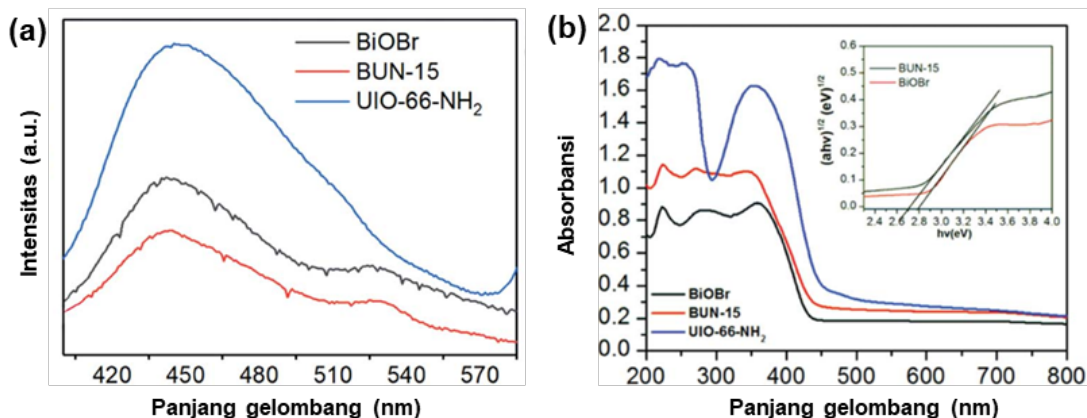
### 3.6. Analisis sifat elektronik

Karakterisasi spektrofotometri UV-Vis digunakan untuk mengetahui sifat optik dan sifat elektronik dari material MOFs yang berkaitan dengan penyerapan sinar. Berdasarkan komponen penyusunnya, MOFs memiliki kemiripan dengan material semikonduktor dimana sama – sama mengandung logam oksida sehingga dapat bertindak sebagai fotokatalis dimana di dalamnya terjadi eksitasi elektron dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB) dengan meninggalkan lubang (*hole*). Mekanisme ini sama dengan penempatan pada orbital HOMO sebagai VB dan LUMO sebagai CB pada senyawa organik. Perpindahan elektron tersebut teramati jejaknya oleh spektrofotometer UV-Vis dimana semakin banyak level perpindahan maka puncak serapan juga semakin banyak dan apabila hanya terjadi eksitasi yang seragam maka biasanya hanya memberikan puncak tunggal yang lebar. Jarak antara VB dengan CB dikenal sebagai energi celah pita dimana semakin kecil nilainya maka energi yang dibutuhkan untuk elektron tereksitasi semakin rendah.

Bibi *et al.* (2018) berhasil mensintesis MOFs berbasis UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan metode hidrotermal untuk mendegradasi rodamin B. Sifat elektronik dari material MOFs termodifikasi diamati dengan *Photoluminescence Emission Spectra* (PL) yang hasilnya ditunjukkan Gambar 11 (a). Material MOFs dengan dan tanpa modifikasi terjadi puncak eksitasi pada panjang gelombang 320 nm. Material BUN-15 (MOFs termodifikasi) memiliki sinyal emisi yang lebih rendah dibandingkan dengan BiOBr dan UiO-66-NH<sub>2</sub> sehingga menunjukkan bahwa level rekombinasi elektron-*hole* lebih rendah. Jadi, MOFs termodifikasi memiliki waktu pemisahan elektron dengan *hole* yang lebih lama sehingga efektifitasnya lebih tinggi saat bekerja sebagai fotokatalis. Di samping itu, nilai energi celah pita juga dapat diukur dari perhitungan hasil pengukuran spektrofotometer UV menggunakan persamaan (2).

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

Dimana  $\alpha$  merupakan koefisien absorpsi,  $h$  adalah konstanta Plank,  $\nu$  frekuensi sinar,  $E_g$  adalah energi celah pita, dan  $A$  adalah konstanta. Sedangkan nilai  $n$  berhubungan dengan transisi optik dari semikonduktor ( $n=1$  untuk transisi langsung dan  $n=4$  untuk transisi tidak langsung). Persamaan tersebut kemudian diplotkan pada kurva yang dikenal sebagai Plot Tauc yaitu  $\alpha(h\nu)^{n/2}$  melawan  $h\nu$ . Dari hasil plot grafik maka diketahui nilai energi celah pita sebesar 2.76 eV untuk MOFs termodifikasi [15].



Gambar 11. (a) Spektra absorpsi UV-Vis dan (b) pengukuran celah pita energi material MOFs dan MOFs termodifikasi [15]

Ekstrapolasi dengan metode Tauc tidak hanya menunjukkan celah VB dan CB saja, akan tetapi juga mewakili kemampuan material tersebut dalam menangkap energi dari sinar yang berhubungan dengan efisiensi. Pergeseran puncak serapan ke daerah sinar tampak menunjukkan nilai efisiensi yang relatif tinggi ketika fotodegradasi dilakukan menggunakan sinar tampak (sinar matahari). Sebaliknya, pergeseran ke daerah sinar UV menunjukkan bahwa material semikonduktor hanya bekerja secara efektif jika terdapat sumber sinar UV dan tidak aktif jika dipaparkan pada sinar matahari. Analisis sifat elektronik dengan spektrofotometer UV-Vis ini merupakan salah satu karakterisasi wajib mengingat dapat mengindikasikan kemampuan suatu material fotokatalis. Dari sifat elektronik tersebut, maka diketahui besar energi yang dibutuhkan untuk menginisiasi terjadinya reaksi fotokatalisis dimana semakin rendah energi maka kemampuan kinerja pada cahaya tampak memungkinkan terjadi.

## 4. APLIKASI MOFs SEBAGAI FOTOKATALIS

### 4.1. Kemampuan penyerapan cahaya tampak

Penyerapan terhadap sinar tampak menjadi salah satu fokus penelitian dalam bidang fotokatalisis dikarenakan keberadaan sinar tampak di dunia lebih banyak bahkan pada cahaya matahari yang masuk ke permukaan bumi. Desain MOFs untuk meningkatkan kemampuan dalam penyerapan sinar tampak sudah banyak dilakukan oleh peneliti dimana Liu *et al.* (2018) mensintesis MIL-88A(Fe)/Grafena Oksida untuk meningkatkan penyerapan sinar tampak. Grafena oksida (GO) lapis tipis diimbangkan pada MIL-88A(Fe) untuk fotodegradasi rodamin B [16]. Keberadaan GO dapat membentuk heterojunction serta memiliki kemampuan pergerakan pembawa muatan yang sangat baik, luas area permukaan tinggi, dan konduktivitas listrik yang baik. Sintesis GO/MIL-88A(Fe) dilakukan secara hidrotermal dimana keberhasilan pembentukan komposit MOFs dapat dilihat dari hasil P-XRD didukung dengan data FTIR yang menunjukkan gugus-gugus fungsi yang terbentuk.

Peningkatan luas area permukaan terjadi ketika komposit telah terbentuk. Tabel 2 menunjukkan sebelum dikompositkan baik GO maupun MIL-88A(Fe) memiliki luas area permukaan yang relatif rendah sedangkan ketika dikombinasikan luas area mencapai 408,9 m<sup>2</sup>/g untuk GO yang ditambahkan sebesar 9%. Peningkatan luas area permukaan sangat berguna ketika terjadi interaksi antara katalis dengan substrat. Penambahan katalis lebih banyak lagi ternyata justru menurunkan luas

area permukaan dimana hal ini disebabkan oleh banyaknya gugus fungsi pada GO menempati situs aktif pada MIL-88 serta dapat menyebabkan distorsi struktur dari MOFs [16].

TABEL II. Data Karakteristik Luas Area Permukaan Material Fotokatalis [39].

Material	Luas Area Permukaan (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Volume Pori (cc/g)
GO	12,8	0,031
MIL-88A(Fe)	15,9	0,036
M88/GO-1	80,6	0,093
M88/GO-5	239,9	0,184
M88/GO-9	408,9	0,360
M88/GO-11	240,5	0,197

Nilai celah pita energi (Eg) dengan adanya GO menyebabkan penurunan yang mengindikasikan penyerapan sinar tampak lebih optimal dari 2,58 eV menjadi 2,19 eV. Kemudian ketika digunakan dalam fotokatalisis maka M88/GO-9 ternyata mampu menurunkan kandungan rodamin B diatas 90% dalam waktu 80 menit. Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi luas area permukaannya yang paling tinggi. Kestabilan M88/GO juga sangat baik karena jika digunakan dalam uji perulangan kinerja fotodegradasinya tidak mengalami penurunan signifikan masih diatas 90%. Selain dengan pembentukan komposit, peningkatan kemampuan penyerapan sinar tampak dapat dilakukan dengan pemberian senyawa penghubung *linker* yang mengandung gugus kromofor seperti yang dilakukan Pu *et al.* (2015) bahwa preparasi material Zr-UiO-66 dengan *linker* gugus kromofor antrasen-9,10-asam dikarboksilat dapat menyebabkan pergeseran batokromik ke daerah sinar tampak [22]. Panjang gelombang maksimum bergeser dari 350 nm menjadi 440 nm dimana UiO-66 hanya mampu mendegradasi 10% metil orange dan ketika diberikan linker maka mampu mendegradasi metil orange hingga 65% selama 90 menit. Gugus kromofor pada *linker* juga menyediakan situs konjugasi sehingga rekombinasi elektron dapat diminimalisir.

#### 4.2 Optimasi degradasi dengan pembentukan komposit

Pembentukan komposit pada MOFs dapat dilakukan dengan MOFs lain atau oksida logam anorganik. Sintesis MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe) dilakukan oleh Abdpour *et al.* (2018) dengan menggunakan metode ultrasonikasi. Keberadaan MIL-100(Fe) di permukaan MIL-53(Fe) ternyata mampu meningkatkan luas area permukaan dari MIL-53(Fe) dari 18 m<sup>2</sup>/g hingga 315 m<sup>2</sup>/g. Peningkatan luas area permukaan menyebabkan jumlah situs aktif juga meningkat sehingga memudahkan dalam proses transfer muatan maka terjadi peningkatan aktivitas fotokatalitik [25]. Celah pita energi juga mengalami penurunan dari 2,65 eV hingga 1,84 eV dimana celah pita energi lebih rendah mempermudah dalam proses eksitasi elektron dari VB ke CB.

Tabel III. Luas area permukaan (BET) dan total volume pori dari fotokatalis berbasis MIL [38].

Material	Luas Area Permukaan (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Total Volume Pori (cm <sup>3</sup> /g)
MIL-53(Fe)	18	0,0602
0.01-MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe)	95	0,1224
0.02-MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe)	163	0,1700
0.03-MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe)	289	0,2206
0.04-MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe)	315	0,2961

Pengujian performa fotokatalitik terhadap MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe) dilakukan dengan menggunakan metil *orange*. Degradasi selama 80 menit menyebabkan penurunan konsentrasi metil *orange* hingga 65% dibandingkan MIL-53(Fe) yang hanya sekitar 35% dan MIL-100(Fe) sekitar 45% saja. Sedangkan jika ditambahkan hidrogen peroksida, degradasi metil *orange* mencapai diatas 95%. Kemampuan penggunaan ulang dari MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe) juga cukup baik karena pada perulangan ke-5, degradasi masih diatas 90% dan penurunan tidak signifikan sehingga dapat

dikatakan bahwa MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe) memiliki kestabilan performa yang baik. Selain MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe), material MIL-125 yang difungsionalisasi NH<sub>2</sub> juga mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari senyawa benzil alkohol menjadi benzaldehid [26]. Fungsionalisasi dari hasil karakterisasi menunjukkan peningkatan penyerapan optik sehingga aktivitas fotokatalitik juga meningkat.

## 5. KESIMPULAN

Fotokatalis berbasis MOFs memiliki potensi sangat besar dalam penanganan kontaminan lingkungan karena sifat kestabilan termal dan elektronik yang baik. Fotokatalis MOFs termasuk dalam fotokatalis heterogen sehingga memungkinkan untuk digunakan kembali dan mudah dipisahkan dari campuran reaksi. Perkembangan material MOFs yang semakin meningkat bukan tidak mungkin dihasilkan fotokatalis MOFs dengan efektivitas dan efisiensi yang maksimal. Adapun kajian yang dapat dilakukan fotokatalis berbasis MOFs dapat pada kristalinitas MOFs (sifat konduktor), modifikasi pasca sintesis dengan penggantian gugus logam atau ligan atau enkapsulasi spesies fotoaktif yang dapat memperluas aplikasi fotokatalis berbasis MOFs, memasukkan gugus fungsi berbeda dalam satu MOFs, merekayasa morfologi dan mikrostruktur yang berpengaruh terhadap luas area permukaan dan volume pori aktif sehingga interaksi dengan substrat lebih baik serta peningkatan penyerapan cahaya pada daerah tampak.

Berbagai pengembangan melalui proses modifikasi dan rekayasa terhadap MOFs dapat menghasilkan suatu material fotokatalis yang efektif dan efisien dalam pemanfaatan sumber sinar matahari sebagai sumber energi reaksi fotodegradasi. Jika dibandingkan dengan fotokatalis konvensional seperti TiO<sub>2</sub> dan material oksida lainnya, MOFs memiliki potensi lebih besar. MOFs dapat disintesis dengan berbagai teknik yang menghasilkan MOFs dengan jumlah yang banyak. Kestabilan kimia dan termal MOFs khususnya dalam air juga mendukung penggunaan MOFs sebagai bahan yang ramah terhadap lingkungan. Ke depan, pengembangan tersebut menjadikan MOFs sebagai alternatif material yang berpotensi besar dalam penanganan pencemaran lingkungan perairan melalui teknik fotokatalisis.

## Daftar Pustaka

- [1] W. Wang, X. Xu, W. Zhou, and Z. Shao, "Recent Progress in Metal-Organic Frameworks for Applications in Electrocatalytic and Photocatalytic Water Splitting," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1600371, 2017.
- [2] L. Zeng, X. Guo, C. He, and C. Duan, "Metal-Organic Frameworks: Versatile Materials for Heterogeneous Photocatalysis," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 11, pp. 7935-7947, 2016.
- [3] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, "Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919-9986, 2014.
- [4] A. Fujishima, and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, 1972.
- [5] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, and X. Wang, "Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5234-5244, 2014.
- [6] T. P. Yoon, M. A. Ischay, and J. Du, "Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis," *Nat Chem*, vol. 2, no. 7, pp. 527-532, 2010.
- [7] X. Lang, X. Chen, and J. Zhao, "Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 473-486, 2014.
- [8] H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 673-674, 2012.

- [9] S. M. Cohen, "Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 970-1000, 2012.
- [10] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, and W. Lin, "Doping metal-organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 34, pp. 13445-13454, 2011.
- [11] C.-C. Wang, J.-R. Li, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang, and G. Guo, "Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2831-2867, 2014.
- [12] S. Pullen, H. Fei, A. Orthaber, S. M. Cohen, and S. Ott, "Enhanced Photochemical Hydrogen Production by a Molecular Diiron Catalyst Incorporated into a Metal-Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 45, pp. 16997-17003, 2013.
- [13] S. Wang, W. Yao, J. Lin, Z. Ding, and X. Wang, "Cobalt imidazolate metal-organic frameworks photosplit CO<sub>2</sub> under mild reaction conditions," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 53, no. 4, pp. 1034-1038, 2014.
- [14] K. Meyer, M. Ranocchiari, and J. A. van Bokhoven, "Metal organic frameworks for photo-catalytic water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 1923-1937, 2015.
- [15] R. Bibi, Q. Shen, L. Wei, D. Hao, N. Li, and J. Zhou, "Hybrid BiOBr/UiO-66-NH<sub>2</sub> composite with enhanced visible-light driven photocatalytic activity toward RhB dye degradation," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 4, pp. 2048-2058, 2018.
- [16] N. Liu, W. Huang, X. Zhang, L. Tang, L. Wang, Y. Wang, and M. Wu, "Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB," *Appl. Catal.*, vol. 221, pp. 119-128, 2018.
- [17] Z. F. Huang, J. Song, K. Li, M. Tahir, Y. T. Wang, L. Pan, L. Wang, X. Zhang, and J. J. Zou, "Hollow Cobalt-Based Bimetallic Sulfide Polyhedra for Efficient All-pH-Value Electrochemical and Photocatalytic Hydrogen Evolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 4, pp. 1359-1365, 2016.
- [18] E. H. Otal, M. L. Kim, M. E. Calvo, L. Karvonen, I. O. Fabregas, C. A. Sierra, and J. P. Hinestroza, "A panchromatic modification of the light absorption spectra of metal-organic frameworks," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 40, pp. 6665-6668, 2016.
- [19] D. Friebel, M. W. Louie, M. Bajdich, K. E. Sanwald, Y. Cai, A. M. Wise, M. J. Cheng, D. Sokaras, T. C. Weng, R. Alonso-Mori, R. C. Davis, J. R. Bargar, J. K. Nørskov, A. Nilsson, and A. T. Bell, "Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 1305-1313, 2015.
- [20] R. Hidayat, S. Wahyuningsih, G. Fadillah, and A. H. Ramelan, "Highly Visible Light Photodegradation of RhB as Synthetic Organic Dye Pollutant Over TiO<sub>2</sub>-Modified Reduced Graphene Oxide," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 85-93, 2022.
- [21] Y. P. Putra, S. Wahyuningsih, A. H. Ramelan, and R. Hidayat, "Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/graphene oxide composite as visible light-driven photocatalytic in degradation of rhodamine B dyes," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 12, pp. 126207, 2019.
- [22] S. Pu, L. Xu, L. Sun, and H. Du, "Tuning the optical properties of the zirconium-UiO-66 metal-organic framework for photocatalytic degradation of methyl orange," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 52, pp. 50-52, 2015.
- [23] F. Wei, D. Chen, Z. Liang, and S. Zhao, "Comparison Study on the Adsorption Capacity of Rhodamine B, Congo Red, and Orange II on Fe-MOFs," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, 2018.
- [24] C.-C. Wang, Y.-Q. Zhang, T. Zhu, P. Wang, and S.-J. Gao, "Photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange in a Zn(II)-based Metal-Organic Framework," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 38, pp. 17844-17851, 2016.
- [25] S. Abdpour, E. Kowsari, and M. R. A. Moghaddam, "Synthesis of MIL-100(Fe)@MIL-53(Fe) as a novel hybrid photocatalyst and evaluation photocatalytic and photoelectrochemical performance under visible light irradiation," *J. Solid State Chem.*, vol. 262, pp. 172-180, 2018.



- [26] M. B. Chambers, X. Wang, L. Ellezam, O. Ersen, M. Fontecave, C. Sanchez, L. Rozes, and C. Mellot-Draznieks, "Maximizing the Photocatalytic Activity of Metal-Organic Frameworks with Aminated-Functionalized Linkers: Substoichiometric Effects in MIL-125-NH(2)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 24, pp. 8222-8228, 2017.
- [27] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 52, no. 29, pp. 7372-7408, 2013.
- [28] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel, "Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 41, pp. 7502-7513, 2009.
- [29] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, and H. García, "Metal-Organic Framework (MOF) Compounds: Photocatalysts for Redox Reactions and Solar Fuel Production," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, no. 18, pp. 5414-5445, 2016.
- [30] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena, and H. Garcia, "Semiconductor Behavior of a Metal-Organic Framework (MOF)," *Eur. J. Chem.*, vol. 13, no. 18, pp. 5106-5112, 2007.
- [31] C. G. Silva, A. Corma, and H. García, "Metal-organic frameworks as semiconductors," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 16, pp. 3141-3156, 2010.
- [32] S. Han, S. C. Warren, S. M. Yoon, C. D. Malliakas, X. Hou, Y. Wei, M. G. Kanatzidis, and B. A. Grzybowski, "Tunneling Electrical Connection to the Interior of Metal-Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 25, pp. 8169-8175, 2015.
- [33] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, and G. Férey, "A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 31, pp. 10857-10859, 2009.
- [34] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, and Z. Li, "An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO<sub>2</sub> Reduction," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, no. 14, pp. 3364-3367, 2012.
- [35] Q. Zhang, C. Zhang, L. Cao, Z. Wang, B. An, Z. Lin, R. Huang, Z. Zhang, C. Wang, and W. Lin, "Förster Energy Transport in Metal-Organic Frameworks Is Beyond Step-by-Step Hopping," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 16, pp. 5308-5315, 2016.
- [36] Y. Liu, S.-Y. Moon, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "Dual-Function Metal-Organic Framework as a Versatile Catalyst for Detoxifying Chemical Warfare Agent Simulants," *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 12358-12364, 2015.
- [37] Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, and S. Kitagawa, "Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework," *Nat Commun*, vol. 2, pp. 168, 2011.
- [38] P. Wu, C. He, J. Wang, X. Peng, X. Li, Y. An, and C. Duan, "Photoactive Chiral Metal-Organic Frameworks for Light-Driven Asymmetric  $\alpha$ -Alkylation of Aldehydes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 14991-14999, 2012.
- [39] D. Shi, C. He, B. Qi, C. Chen, J. Niu, and C. Duan, "Merging of the photocatalysis and copper catalysis in metal-organic frameworks for oxidative C-C bond formation," *Chemical Science*, vol. 6, no. 2, pp. 1035-1042, 2015.
- [40] Q. Yang, Q. Xu, S. H. Yu, and H. L. Jiang, "Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal-Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 55, no. 11, pp. 3685-3689, 2016.
- [41] W. W. Lestari, M. Arvinawati, R. Martien, and T. Kusumaningsih, "Green and facile synthesis of MOF and nano MOF containing zinc(II) and benzen 1,3,5-tri carboxylate and its study in ibuprofen slow-release," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 204, pp. 141-146, 2018.
- [42] A. S. Eltaweil, E. M. Abd El-Monaem, G. M. El-Subruti, M. M. Abd El-Latif, and A. M. Omer, "Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 32, pp. 19008-19019, 2020.

- [43] J. Qin, S. Wang, and X. Wang, "Visible-light reduction CO<sub>2</sub> with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst," *Appl. Catal.*, vol. 209, pp. 476-482, 2017.
- [44] T. J. B. Holland, and S. A. T. Redfern, "Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics," *Mineral. Mag.*, vol. 61, no. 404, pp. 65-77, 1997.
- [45] V. J. U. N. A. Z. Fayza Yulia, "Synthesis, Characterizations, and Adsorption Isotherms of CO<sub>2</sub> on Chromium Terephthalate (MIL-101) Metal-organic Frameworks (Mofs)," *Int. J. Technol.*, vol. 10, no. 7, pp. 291-319, 2019.
- [46] A. C. Tella, J. T. Bamgbose, V. O. Adimula, M. Omotoso, S. E. Elaigwu, V. T. Olayemi, and O. A. Odunola, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) MIL-100(Fe) functionalized with thioglycolic acid and ethylenediamine for removal of eosin B dye from aqueous solution," *SN Applied Sciences*, vol. 3, no. 1, pp. 136, 2021.
- [47] J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. J. Rodríguez, and C. Belver, "A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification," *Catalysts*, vol. 9, no. 1, 2019.
- [48] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [49] M. L. Chen, S. Y. Zhou, Z. Xu, L. Ding, and Y. H. Cheng, "Metal-Organic Frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for Aromatic Amines Adsorption from Aqueous Solutions," *Molecules*, vol. 24, no. 20, 2019.
- [50] G. Gao, L. Nie, S. Yang, P. Jin, R. Chen, D. Ding, X. C. Wang, W. Wang, K. Wu, and Q. Zhang, "Well-defined strategy for development of adsorbent using metal organic frameworks (MOF) template for high performance removal of hexavalent chromium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 457, pp. 1208-1217, 2018.
- [51] A. S. Abdelmoaty, S. T. El-Wakeel, N. Fathy, and A. A. Hanna, "High Performance of UiO-66 Metal-Organic Framework Modified with Melamine for Uptaking of Lead and Cadmium from Aqueous Solutions," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, no. 7, pp. 2557-2567, 2022.