

SINTESIS DAN APLIKASI MATERIAL BARU

KERANGKA LOGAM ORGANIK (METAL ORGANIC FRAMEWORK, MOF)

Bagian 1

**Mahreni
Yuli Ristianingsih
Nur Suhascaryo**

**SINTESIS DAN APLIKASI MATERIAL BARU
KERANGKA LOGAM ORGANIK
(METAL ORGANIC FRAMEWORK, MOF)**

BAGIAN I

Mahreni

Yuli Ristianingsih

Nur Suhascaryo

**UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL
“VETERAN YOGYAKARTA”**

2020

Sintesis dan Aplikasi Material Baru Kerangka Logam Organik (Metal Organik Framework, MOF)

Ir. Mahreni, MT., Ph.D
Yuli Ristianingsih, ST., M.Eng
Dr. Ir. Nur Suhascaryo

Copyright © Ir. Mahreni, MT., Ph.D, Yuli Ristianingsih, ST., M.Eng,
Dr. Ir. Nur Suhascaryo
2020

Hak cipta dilindungi oleh undang-undang

Dilarang mengutip atau memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun, baik secara elektronik maupun mekanis, termasuk memfotocopy, merekam atau dengan sistem penyimpanan lainnya, tanpa izin tertulis dari penulis.

Cetakan pertama, 2020

ISBN: 978-623-7840-79-4

Diterbitkan oleh:

Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat

UPN Veteran Yogyakarta

Jl. SWK 104 (Lingkar Utara), Condong Catur, Yogyakarta, 55283

Telp. (0274) 486188, 486733, fax. (0274) 486400

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Esa karena berkat rahmat-Nya kami dapat menyelesaikan buku ajar dengan judul “Sintesis dan Aplikasi Material Baru Kerangka Logam Organik”. Buku ajar ini merupakan salah satu luaran hasil Penelitian kluster serta merupakan tugas dan tanggungjawab seorang dosen dalam Tridharma Perguruan Tinggi. Penyelesaian penyusunan buku ajar ini tidak lepas dari bantuan banyak pihak, untuk itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak atas segala dukungan, bantuan, masukan dan pengarahan yang telah diberikan kepada penulis.

Demikian buku ajar ini kami susun, semoga dapat bermanfaat bagi berbagai pihak khususnya bagi perkembangan ilmu pengetahuan yang berhubungan dengan sintesis dan pemanfaatan kerangka logam organik. Kami menyadari bahwa buku ajar ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang membangun tetap kami harapkan untuk lebih menyempurnakan buku ini.

Yogyakarta, September 2020

Penyusun

DAFTAR ISI

Halaman Judul	i
Kata Pengantar	iii
Daftar Isi	v
Daftar Gambar	vii
Daftar Tabel	viii
1. Pendahuluan	1
1.1. Definisi Metal Organic Frameworks (MOF)	1
1.2. Struktur MOF	5
1.2.1. Unit Penyusun Utama	7
1.2.2. Unit Penyusun Kedua	8
1.3. Klasifikasi MOF	9
2. Perkembangan Teknik Sintesis MOF	13
2.1. Sintesis Sovotermal/ Hidrotermal	14
2.2. Mechanochemical Method	16
2.3. Microwave Assisted Synthesis	18
2.4. Metode Sintesis Elektrokimia	21
2.5. Metode Sintesis Secara Sonokimia	23
3. Faktor Yang Mempengaruhi Sintesis MOFs	26
3.1. Solven	26
3.2. Temperatur dan pH	30

4. Aplikasi MOF di Industri	32
4.1. MOF Sebagai Penyimpan Gas dan Pemisahan	32
4.2. MOF Sebagai Sensor	35
4.3. MOF Pada Aplikasi Biomedis	42
4.4. MOF Sebagai Electrical Property	53
4.5. MOF Sebagai Katalis	56
5. Peranan Katalis Berbasis MOF pada Beberapa Industri Kimia	58
5.1. Struktur Kristal dan Karakterisasi Katalis MOF	59
5.2. Prinsip Dasar dan Pembuatan Katalis MOF	64
5.3. Aplikasi Katalis MOF pada Berbagai Proses Kimia	73
Daftar Pustaka	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Proses Terbentuknya MOFs Secara Umum	4
Gambar 2. Secondary Building Units	9
Gambar 3. Klasifikasi Mode Eleksibilitas MOF	11
Gambar 4. Struktur MOF Pada Sintesis Secara Elektrokimia	22
Gambar 5. Sintesis Sonokimia Pada Struktur MOFs	24
Gambar 6. Pelarut yang Digunakan Pada Sintesis MOF	27
Gambar 7. Pengaruh Pelarut Terhadap Morfologi MOF	29
Gambar 8. Ilustrasi dan Enkapsulasi Pelepasan Obat Oleh MOFs	43
Gambar 9. Ilustrasi penggabungan agen biomedis secara langsung, penggabungan agen biomedis pada pori secara ikatan non kovalen dan ikatan kovalen	46
Gambar 10. Reaksi katalis asam lewis pada MOF	60
Gambar 11. Cacat struktural pada MOF	61
Gambar 12. Pembentukan cacat struktural yang disengaja Pada MOF	62
Gambar 13. Komponen utama penyusun asam Bronsted pada MOF	66

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Pembuatan MOF dengan metode hidrotermal/ Solvothermal	15
Tabel 2. Pembuatan MOF dengan metode microwave Synthesis	20
Tabel 3. Pembuatan MOF menggunakan metode sonokimia	25
Tabel 4. Pengaruh pH terhadap berbagai sifat MOF	31

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Definisi *Metal Organic Frameworks* (MOF)

Kerangka logam-organik adalah material gabungan dari logam dan bahan organik melalui ikatan koordinasi antara kluster (logam) dan ligan (organik) untuk membentuk struktur satu, dua, atau tiga dimensi. Metal Organic Frameworks (MOFs) merupakan bahan Kristal berpori yang terdiri dari pusat atau kluster logam dengan penghubung berupa ion atau logam organik dimana asam karboksilat yang mengandung N biasanya digunakan untuk membentuk kerangka dengan seng, tembaga, kromium, aluminium, zirkonium, dan elemen lainnya. Karena memiliki luas permukaan yang besar strukturnya yang fleksibel dan ukuran pori yang dapat disesuaikan, MOF banyak digunakan dalam proses adsorpsi dan penyimpanan gas, proses pemisahan, katalisis, dll

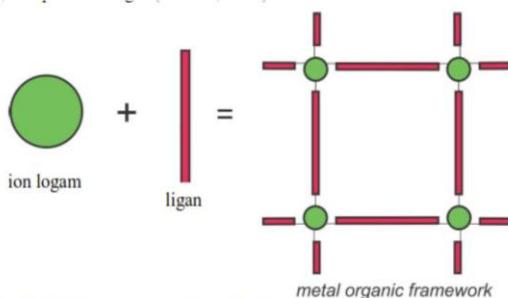
Menurut Lee (2013), Kerangka organik logam (MOFs) adalah kelas senyawa hibrid anorganik atau

organik kristal yang dibentuk melalui koordinasi gugus atau ion logam dengan penghubung organik, di mana asam karboksilat bivalen atau trivalen atau aromatik yang mengandung N biasanya digunakan untuk membentuk kerangka dengan seng, tembaga, kromium, aluminium, zirkonium, dan elemen lainnya.

Menurut Hanif dkk (2018) Metal Organic Frameworks (MOFs) atau polimer koordinasi berpori merupakan material hibrid organik-anorganik berpori yang terbentuk secara self assembly. Material ini terdiri dari ion logam atau kluster oksida logam dengan suatu ligan bivalen atau polivalen aromatik maupun alifatik yang memiliki gugus fungsional karboksilat, fosfonat, sulfonat, imidazolat, amina, atau pyridil maupun kombinasinya sebagai senyawa organik penghubung (linker). Sebagaimana yang diilustrasikan pada Gambar 1, ion logam (kluster oksida logam) sebagai node (simpul) berkoordinasi dengan linker organik dan akan membentuk suatu rangka (framework) yang disebut MOFs. Ion logam

yang pernah dikaji diantaranya golongan alkali tanah seperti kalsium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}) (Yang et al., 2012), alumunium (Al^{3+}) (Joaristi et al., 2012), logam transisi seperti besi (Fe^{3+}) (Horcajada et al., 2006), kromium (Cr^{6+}) (Li et al., 1999), seng (Zn^{2+}) (Li et al., 1999), tembaga (Cu^{2+}) (Seo et al., 2009), kobalt (Co^{2+}) (Cho et al., 2012), zirkonium (Zr^{4+}) (Abid et al., 2012) maupun lanthanida seperti gadolinium (Gd^{3+}) (Kathryn et al., 2008). Sedangkan linker organik yang pernah diteliti yakni asam mukonat, asam fumarat, asam trimesat, asam tereftalat, dan asam amino tereftalat (Horcajada et al., 2010). MOFs memiliki karakteristik yang menarik, diantaranya kemampuan struktur untuk dapat beradaptasi, sifat fleksibilitasnya, pori kristalin yang teratur, dan sisi koordinasi yang beragam (Sun et al., 2017). Begitu banyak jumlah MOFs yang dapat disintesis dengan kombinasi organik linker dan logam pusat menjadi peluang untuk mengatur luas permukaan, ukuran pori, dan gugus fungsional pada permukaannya (Tranchemontagne et al., 2009).

Material MOFs mempunyai struktur pori yang stabil dan keuntungan dari material MOFs, sifat fisika dan kimianya dapat dikembangkan dengan cara memasukkan material lain ke dalam pori pori membentuk struktur baru yang stabil. Oleh karena itu MOFs dapat digunakan sebagai bahan penyimpanan gas seperti hidrogen dan karbon dioksida. Aplikasi lain yang mungkin dari MOF adalah dalam pemurnian gas, pemisahan gas, sebagai katalis, sebagai bahan penghantar listrik dan sebagai superkapasitor. Gambar 1 berikut merupakan proses terbentuknya MOF secara umum.



Gambar 1. Proses terbentuknya *Metal Organic Frameworks* secara umum

1.2. Struktur MOF

MOF terdiri dari dua komponen utama yaitu ion logam atau gugus ion logam dan molekul organik yang disebut linker. Satuan organik biasanya berupa ligan mono-, di-, tri-, atau tetraavalen. Pemilihan logam dan linker sangat menentukan struktur dan sifat dari MOF. Sebagai contoh preferensi koordinasi logam mempengaruhi ukuran dan bentuk pori-pori dengan menentukan berapa banyak ligan yang dapat mengikat logam dan dengan orientasi yang mana.

Dilihat dari strukturnya MOF memiliki banyak kelebihan diantaranya memiliki luas permukaan yang tinggi, porositas yang besar serta memiliki stabilitas kimia/ suhu yang tinggi. Selain banyak kelebihan, MOF juga memiliki beberapa kelemahan dan kekurangan. Kelemahan utama sebagian besar MOF adalah kurangnya stabilitas struktural di bawah kondisi reaksi dan ketidakmampuannya untuk diaktifkan kembali dengan perlakuan termal. Terdapat beberapa MOF yang berubah strukturnya setelah penyimpanan karena pengaruh

kelembaban, seperti MOF-5. MOF jenis lain tidak dapat menahan kontak dengan reagen tertentu, terutama yang dapat membentuk interaksi logam-ligan yang kuat atau dapat menyebabkan reduksi ion logam. Sebagai contoh, MOF yang terdiri dari kation logam divalen seperti Zn^{2+} dan Cu^{2+} memiliki kelemahan kurang stabil dibandingkan yang mengandung ion logam tri- atau tetra positif yang membentuk tarikan Coulomb lebih kuat dengan linker bermuatan negatif. Ada juga beberapa jenis MOF yang memiliki stabilitas termal dan kimia yang tinggi seperti padatan berbasis MIL

Terlepas dari ketidakstabilan MOF yang melekat yang berasal dari kekuatan ikatan koordinasi metal-linker dan sifat organik dari linker, sekarang ada beberapa contoh struktur MOF yang menikmati stabilitas termal dan kimia yang luar biasa. Contoh MOF yang kuat ini adalah beberapa padatan berbasis MIL seperti [MIL-100 (Cr) dan MIL-101 (Cr^{3+} , atau Fe^{3+})] dan beberapa MOF berbasis Zr^{4+} .

Secara umum struktur MOF terdiri dari dua bagian, yaitu penyusun utama dan penyusun sekunder.

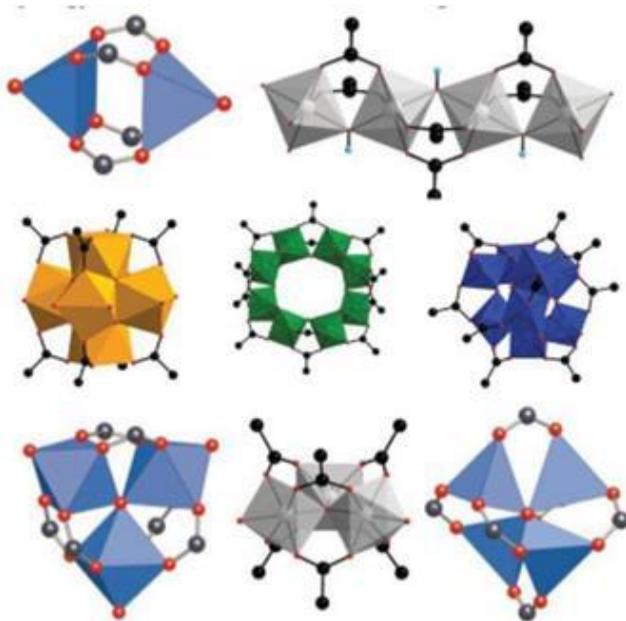
1.2.1. Unit Penyusun Utama

Ion logam (penghubung) yang menghubungkan polimer organik merupakan unit primer dasar yang menghasilkan struktur tiga dimensi berpori MOFs. Ion logam dan senyawa organik yang digunakan dalam pembentukan kerangka logam organik (MOFs) disebut sebagai “Satuan Bangunan Primer”. Umumnya ion logam yang digunakan sebagai SBP (Satuan Bangunan Primer) merupakan deret transisi baris pertama, contohnya adalah logam Cr yang digunakan sebagai penghubung dalam pembentukan MOFs Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . Selain deret transisi baris pertama, beberapa ion logam alkali, ion logam alkali tanah, dan ion logam tanah juga sering digunakan sebagai penghubung logam dalam sintesis MOFs. Logam nitrat, asetat, sulfat, klorida dan oksida digunakan sebagai prekursor untuk pembuatan MOF melalui sebagian besar

metode sintesis/ pembuatan MOFs. Namun, dalam sintesis secara elektrokimia, batang logam yang digunakan sebagai SBP pada pembuatan MOF. Penghubung organik yang digunakan umumnya mengandung gugus fungsi yang mampu membentuk ikatan koordinasi seperti karboksilat, fosfat, sulfonat, amina, nitril, dll.

1.2.2. Unit Penyusun Kedua

Dalam MOFs, linker organik dihubungkan melalui kluster karbon oksigen logam (KOL), bukan ion logam saja. Kluster karbon oksida logam ini disebut sebagai “Unit Bangunan Sekunder” (SBU). Gambar 1. berikut merupakan beberapa contoh *secondary buiding units*.



Gambar 2. Secondary Building Units

1.3. Klasifikasi MOF

Berdasarkan ciri-ciri struktural, MOF diklasifikasikan dalam beberapa kelompok sebagai berikut:

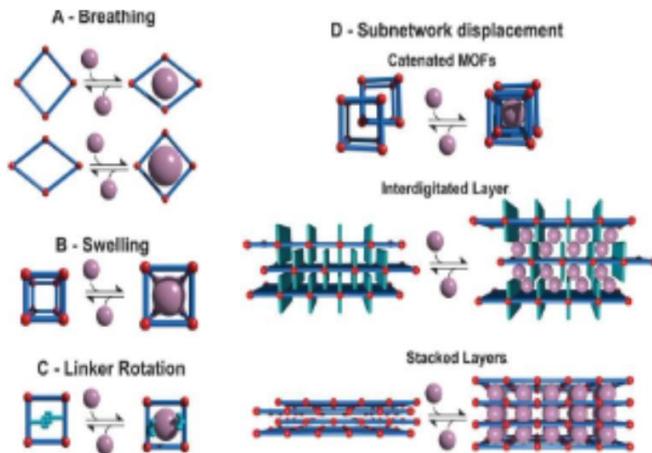
a) Rigid frameworks (kerangka kaku).

Merupakan kerangka berpori yang stabil dan kuat dan selalu berusaha mempertahankan kerangka berporinya baik pada saat adsorpsi maupun

desorpsi molekul lain (molekul tamu). MOF ini dapat diterapkan dalam pengayakan molekuler.

b) Flexible Dynamic Frameworks (Kerangka kerja fleksibel/ dinamis)

Kerangka fleksibel merupakan kerangka yang dapat merubah struktur porinya. Kerangka ini memberikan perubahan bentuk maksimal saat terjadi pengikatan maupun pelepasan partikel tamu yang dipengaruhi oleh faktor eksternal seperti tekanan dan suhu. MOF dinamis menunjukkan perubahan kerangka pada penghilangan molekul pelarut tetapi mempertahankan struktur berpori mereka pada adsorpsi molekul gas pada tekanan tinggi. MIL-5, MIL-8 dan SNU-M10 adalah beberapa MOF yang menunjukkan efek pernapasan selama adsorpsi dan desorpsi. Dalam pernapasan MOFs ada perubahan yang signifikan dalam satuan volume sel (volume pori) pada saat proses adsorpsi/desorpsi molekul tamu. Berbagai jenis mode fleksibilitas diidentifikasi dan ditinjau seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Klasifikasi Mode Fleksibilitas MOF

c) Situs logam terbuka

Kinerja MOF dapat ditingkatkan dengan adanya situs logam terbuka. Keberadaan air di situs logam terbuka MOF meningkatkan kemampuan menangkap CO_2 dari MOF. Sebagai contoh, HKUST-1 $[(\text{Cu})_3(\text{btc})_2]$ yang memiliki struktur tapak logam terbuka dan terdiri dari unit *paddlewheel* $\text{Cu}_2(\text{COO})$ yang dihubungkan melalui ligan btc^{3-} , menunjukkan peningkatan

yang signifikan dalam adsorpsi CO₂ bila mengandung 4% berat air.

d) Kerangka fungsional permukaan

Kemampuan adsorpsi MOF dapat ditingkatkan dengan mencangkokkan gugus fungsi ke permukaan MOF. Gugus fungsi yang memiliki afinitas tinggi terhadap CO₂ (misalnya arilamina, alkilamina, hidroksil) diketahui dapat meningkatkan kapasitas dan selektivitas MOFs untuk adsorpsi CO₂ ketika gugus fungsi ini dicangkokkan ke permukaan kerangka berpori baik melalui modifikasi ligan atau koordinasi ke pusat logam tak jenuh.

BAB II

PERKEMBANGAN TEKNIK SINTESIS MOF

MOF terdiri dari dua komponen utama yaitu ion logam dan linker organik atau ligan penghubung. Secara konvensional, MOF dibuat dengan menggabungkan ion logam dan linker organik dalam kondisi ringan untuk mendapatkan jaringan kristal dan berpori. Ini disebut sebagai "Sintesis Modular".

Sejauh ini MOFs secara umum dibuat melalui reaksi hidrotermal, atau solvothermal menggunakan pemanas listrik yang membutuhkan waktu reaksi yang bervariasi dari beberapa jam sampai beberapa hari. Metode lain dikembangkan untuk mengurangi waktu sintesis serta untuk memperoleh Kristal yang lebih kecil dengan ukuran yang seragam seperti sintesis menggunakan bantuan gelombang mikro, metode sonokimia, elektrokimia, metode mechanochemical, dll. Berikut merupakan uraian dari beberapa metode dalam proses sintesis MOF.

2.1. Sintesis Solvotermal/ Hidrotermal

Metode sintesis hidrotermal merujuk pada sintesis melalui reaksi kimia dalam larutan aqueous di atas titik didih air, sedangkan solvotermal dalam larutan non-aqueous pada temperatur yang relatif tinggi. Saat ini, para kimiawan umumnya menghubungkan sintesis hidrotermal atau solvotermal sebagai sintesis melalui reaksi kimia suatu zat dalam larutan aqueous yang tertutup dan dipanaskan pada temperatur sekitar 100-1000°C dan tekanan 1-100 Mpa. Secara normal, reaksi hidrotermal dan solvotermal dilakukan dalam wadah tertutup khusus atau autoclave bertekanan tinggi di bawah pelarut berkondisi subkritis atau superkritis. Penelitian tentang sintesis hidrotermal dan solvotermal utamanya terfokus pada reaktivitas reaktan, keteraturan kondisi dan reaksi sintesis, dan hubungannya dengan struktur dan sifat produk

Dalam sintesis solvotermal konvensional, penghubung organik dan ion logam dicampur dalam pelarut dan kemudian dipanaskan menggunakan botol kaca (untuk suhu lebih rendah) atau autoklaf

berlapis teflon atau reaktor bom (untuk suhu lebih tinggi dari ~ 400 K). Jika pelarut menggunakan air, maka metode ini disebut metode hidrotermal.

Parameter yang dikontrol untuk mendapatkan struktur tertentu terdiri dari tekanan, suhu, komposisi pelarut, konsentrasi reagen dll. Suhu campuran reaksi merupakan parameter utama dalam sintesis MOFs. Ketika suhu reaksi lebih tinggi dari titik didih pelarut, reaksi tersebut disebut reaksi solvotermal dan bila suhu lebih rendah dari titik didih pelarut disebut reaksi non-isotermal. Temperatur reaksi ini sangat menentukan sifat morfologi kristal yang terbentuk. Tabel 1 berikut merupakan contoh pembuatan MOF dengan metode solvotermal/ hridrotermal.

Tabel 1. Pembuatan MOF dengan metode hidrotermal/ solvotermal

MOFs	Precursors	Solvent	Reference
Cu-	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,	H_2O , EtOH	Schlesinger
HKUST-1	H_3BTC		et al., 2010
Zn-MOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,	DEF	Hausdorf et
	H_2BDC		al., 2007

2.2. Mechanochemical Method

Metode *mechanochemical* disebut juga dengan metode non konvensional. Metode *mechanochemical* pertama kali dilakukan pada tahun 2006. Pada metode *mecanochemical* ini, terjadi kerusakan mekanis ikatan intramolekuler yang diikuti oleh transformasi kimia.

MOF secara mekano kimia dapat terjadi pada suhu kamar dalam kondisi bebas pelarut, MOF yang diperoleh dengan metode ini memiliki ukuran partikel yang kecil yang dapat diperoleh dalam waktu reaksi yang singkat, biasanya dalam kisaran 10-60 menit. Sintesis *mechanochemical* lebih sesuai digunakan pada bahan baku yang berupa oksida logam karena hanya menghasilkan produk samping berupa air yang mudah untuk dipisahkan.

Pada metode ini, campuran garam logam dan linker organik digiling menggunakan mortar alu atau ball mill tanpa menggunakan solven. Setelah digiling, campuran dipanaskan perlahan untuk menguapkan air atau molekul volatil lainnya yang dibentuk sebagai produk samping. Dalam metode

mechanochemical ini, terjadi putusya ikatan antarmolekul oleh gaya mekanik dan diikuti oleh transformasi kimia. Metode *mechanochemical* ini sangat ramah lingkungan karena tidak menggunakan pelarut apapun dan diperoleh hasil dengan nilai *yield* yang lebih tinggi. Kristal MOFs dengan ukuran pori kecil dapat diperoleh dalam waktu singkat sekitar 10-60 menit. Secara umum bahan baku yang banyak digunakan berasal dari oksida logam jika dibandingkan dengan garam logam. Hal ini dikarenakan oksida logam hanya menghasilkan produk samping berupa air.

Contoh pembuatan MOF dengan metode *mechanochemical* dapat dilihat pada penelitian yang dilakukan oleh Shinde dkk (2016). Penelitian tersebut membandingkan pembuatan kerangka organik kovalen (COF) berbasis biperidena dengan menggunakan metode solvotermal/ hidrotermal dan mekanokimia. Berdasarkan penelitian yang dilakukan diperoleh hasil bahwa sifat penghantar proton hanya dapat terjadi pada COF yang disintesis secara mekanokimia. Penambahan

pelarut dalam jumlah kecil dalam campuran reaksi mempercepat reaksi mekanokimia dengan meningkatkan mobilitas reaktan.

2.3. Microwave Assisted Synthesis

Teknik sintesis gelombang mikro telah banyak diterapkan pada sintesis organik dan banyak diaplikasikan secara luas dalam sintesis cepat bahan nanopori pada kondisi hidrotermal. Dalam metode ini, energi untuk reaksi disediakan dalam bentuk radiasi gelombang mikro (MW). Selain proses kristalisasi yang berlangsung cepat, keuntungan potensial lainnya dari teknik ini meliputi selektivitas fasa, distribusi ukuran partikel yang sempit, dan kontrol morfologi yang bagus. Peralatan microwave komersial menyediakan keluaran daya yang dapat disesuaikan dan memiliki pengontrol suhu serat optik dan pengontrol tekanan. Dalam sintesis gelombang mikro, campuran substrat dalam pelarut yang sesuai dipindahkan ke bejana teflon, disegel dan diikat dalam unit gelombang mikro, dan dipanaskan selama waktu yang diinginkan pada

suhu yang telah diatur. Pada pendekatan gelombang mikro, medan listrik berosilasi dan digabungkan dengan momen dipol permanen molekul dalam medium sintesis yang menginduksi rotasi molekul, menghasilkan pemanasan cepat pada fase cair.

Beberapa MOF yang mengandung Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ce^{3+} telah berhasil disintesis menggunakan metode MW. Cr-MIL-100 merupakan MOF pertama yang berhasil disintesis melalui metode MW yang dilakukan oleh Jhung dkk pada tahun 2005.

Penelitian lain tentang pembuatan MOF dengan metode gelombang mikro (MW) dilakukan pada suhu lebih dari 100°C dengan waktu reaksi lebih dari 1 jam. Secara umum, MOF dapat dibentuk dengan cepat melalui iradiasi MW yang berhubungan dengan proses pemanasan listrik konvensional. Dengan menerapkan metode sintesis gelombang mikro (MW), dua buah MOF yaitu IRMOF-1 dan HKUST-1 dipelajari secara rinci oleh Lu dkk (2010). Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, IRMOF-1 menunjukkan kristal dengan

kualitas yang lebih tinggi dan adsorpsi CO₂ yang lebih baik ketika disintesis melalui metode gelombang mikro (MW) jika dibandingkan dengan HKUST-1. Akan tetapi HKUST-1 yang dibuat dengan metode gelombang mikro (MW) dengan waktu reaksi yang singkat selama 30 menit memiliki mikropori yang sangat murni dengan volume tinggi sekitar 0,79cm² gm⁻¹. Tabel 1 berikut merupakan beberapa penelitian pembuatan MOF menggunakan metode microwave synthesis dengan bahan baku dan solven yang berbeda-beda.

Tabel 2. Pembuatan MOF menggunakan metode microwave synthesis dengan perkusor dan pelarut yang berbeda

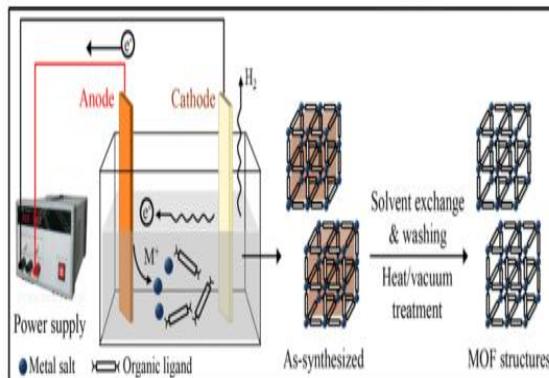
MOF	Precursors	Solvent	Referensi
Cr-MIL-100	Cr(NO ₃) ₃ .XH ₂ O, H ₃ BTC	H ₂ O, HF	Sung et al., 2005
Fe-MIL-100	FeCl ₃ .6H ₂ O, NH ₂ -H ₂ BDC	EtOH, DMF, HCl, H ₂ O	Ana Arenas et al., 2020
Zn-MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, H ₂ BDC	NMP	Choi et al., 2008
Cu-HKUST-1	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O, H ₃ BTC	H ₂ O, EtOH	Seo et al., 2009

2.4. Metode Sintesis Elektrokimia

Pembentukan MOFs melalui sintesis elektrokimia dilakukan dengan menggunakan ion logam yang secara kontinyu dihasilkan melalui pelarutan anodik sebagai sumber logam (bukan garam logam) yang bereaksi dengan molekul penghubung terlarut dan garam konduksi dalam media reaksi. Deposisi logam pada katoda dihindari dengan menggunakan pelarut protik, tetapi dalam proses ini H_2 dihasilkan. Sintesis secara elektrokimia juga memungkinkan dilakukan pada proses kontinyu untuk mendapatkan kandungan padatan yang lebih tinggi dibandingkan dengan reaksi *batch* normal.

Sintesis MOFs secara elektrokimia pertama kali dilakukan pada tahun 2005 oleh para peneliti di BASF produk MOFs yang diteliti berupa HKUST-1. Penelitian ini menggunakan pelat tembaga curah yang disusun sebagai anoda dalam sel elektrokimia dengan H_3BTC yang dilarutkan dalam metanol sebagai pelarut dan katoda tembaga. Reaksi dijalankan selama 150 menit pada tegangan 12-19 V dan kuat arus sebesar 1,3 A sampai dihasilkan

endapan berwarna biru kehijauan. Setelah aktivasi, diperoleh bubuk berwarna biru tua (kristal oktahedral dalam ukuran 0,5 sampai 5 μm) yang memiliki luas permukaan 1.820 m^2/g . Gambar 4 berikut merupakan struktur MOFs secara elektrokimia.



Gambar 4. Struktur MOFs Pada Sintesis Secara Elektrokimia

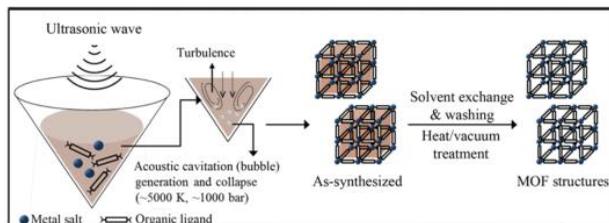
Berikut ini merupakan beberapa keuntungan dari metode elektrokimia:

1. Proses sintesis lebih cepat terjadi pada suhu rendah jika dibandingkan dengan sintesis secara konvensional (hidrotermal dan solvotermal).
2. Garam logam tidak diperlukan, sehingga pemisahan anion seperti NO_3^- dan Cl^- dari larutan sintesis tidak diperlukan pada saat menggunakan pelarut yang baru (fresh).
3. Pemanfaatan linker secara maksimal dapat dicapai dalam kombinasi dengan efisiensi Faraday yang tinggi.

2.5. Metode Sintesis Secara Sonokimia

Metode sonokimia merupakan metode pembuatan MOF yang paling cepat dan ramah lingkungan. Pada metode ini pembuatan MOFs menggunakan radiasi ultrasonik 20 kHz-10 MHz. Metode ini, melalui nukleasi homogen dan dipercepat, juga dapat mempersingkat waktu kristalisasi dan mengurangi ukuran partikel yang secara signifikan lebih kecil jika dibandingkan dengan sintesis solvotermal konvensional. Gambar 5 merupakan contoh pembuatan MOFs dengan

menggunakan metode sonokimia. Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa campuran larutan substrat yaitu garam logam dan ligan organik dimasukkan ke reaktor Pyrex tipe tanduk yang dipasang ke batang sonikator dengan keluaran daya yang dapat disesuaikan tanpa pendinginan eksternal. Pada saat ultrasonik energi tinggi berinteraksi dengan cairan maka akan terjadi proses kavitasi yaitu proses pembentukan gelembung pertumbuhan Kristal halus MOFs serta dihasilkan suhu local yang sangat tinggi ($\sim 5.000\text{K}$) dan tekanan ($\sim 1.000\text{ bar}$) serta laju pemanasan yang sangat cepat ($> 10^{10}\text{ K / s}$).



Gambar 5. Sintesis Sonokimia Pada Struktur MOFs

Lu et al (2010) telah berhasil membuat kristal MOF-5 berkualitas tinggi dengan ukuran partikel

Kristal berkisar antara 5-25 μm diperoleh dalam waktu 30 menit dengan sintesis sonokimia menggunakan NMP (1-methyl-2-pyrrolidone) sebagai pelarut. Karakterisasi Kristal MOF-5 hasil penelitiannya memiliki sifat fisik yang hamper identik dengan sampel yang dibuat secara konvensional. Tabel 3 berikut merupakan pembuatan MOF dengan metode sonokimia.

Tabel 3. Pembuatan MOF menggunakan metode Sonokimia

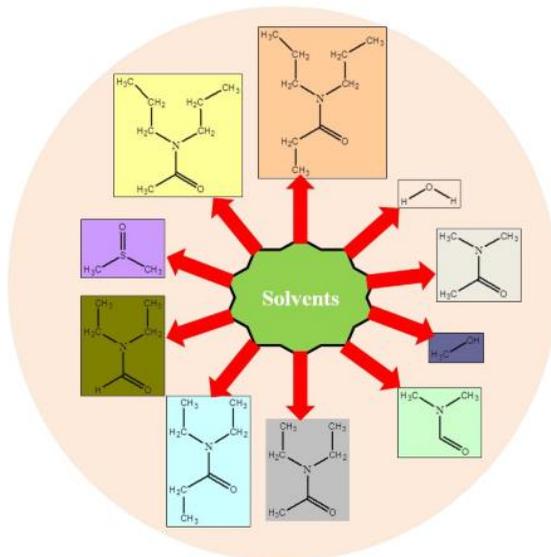
MOF	Precursors	Solvent	Referensi
Cu-HKUST-1	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H ₂ BDC	DMF, EtOH, H ₂ O	Li et al., 2009
Zn-MOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H ₂ BDC	NMP	Son et al., 2008
Fe-MIL-53	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H ₂ BDC	DMF	Haque et al., 2010
Ce-UIO-66	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, H ₂ BDC	H ₂ O, DMF	Stawowy et al., 2019

BAB III

FAKTOR YANG MEMPENGARUHI SINTESIS MOFs

3.1. Solven

Solven (pelarut) memainkan peran penting dalam sintesis MOF serta dalam menentukan morfologi MOFs. Pelarut dapat berkoordinasi dengan ion logam serta dapat bertindak sebagai molekul pengisi ruang. Disamping itu, pelarut juga bertindak sebagai agen pengarah struktur (penentu struktur suatu MOF). Pelarut yang digunakan dalam sintesis MOF harus memiliki titik didih tinggi dan sifat polar. Contoh pelarut yang sering digunakan pada sintesis MOF seperti: dimetil formamida (DMF), dietil formamida (DEF), dimetil sulfoksida (DMSO), dimetil asetat (DMA), alkohol, aseton, asetonitril, dll. Kadang-kadang juga digunakan campuran pelarut yang bergantung pada kelarutan bahan baku. Gambar 6 berikut merupakan contoh beberapa jenis pelarut yang sering digunakan pada sintesis MOF.

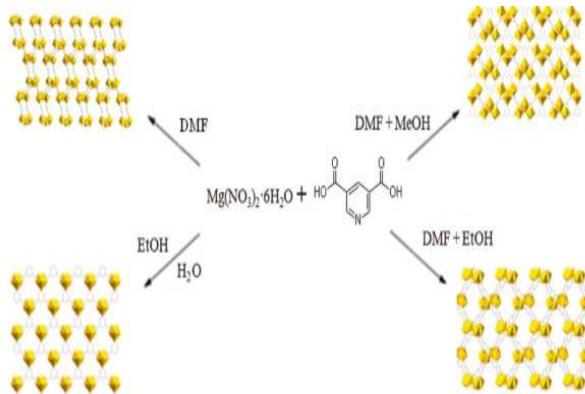


Gambar 6. Pelarut yang digunakan pada sintesis MOF

Proses sintesis MOF dipengaruhi oleh media reaksi karena polaritas pelarut yang digunakan serta sifat kelarutan dan protolisis dari linker organik. Berdasarkan penelitian yang telah banyak dilakukan, diketahui bahwa dengan sistem pelarut yang berbeda dalam kondisi reaksi yang sama, dapat memberikan morfologi MOF yang berbeda. Hal ini mungkin terjadi karena perbedaan derajat

deprotonasi linker organik pada sistem pelarut yang berbeda.

Banerjee et al (2011) melaporkan bahwa MOF yang mengandung magnesium dan PDC (3,5-pyridine dicarboxylic acid) memiliki struktur kristal berbeda meskipun dibuat dalam kondisi yang sama menggunakan sistem pelarut yang berbeda. Hal itu dikarenakan kemampuan koordinasi pelarut dengan logam menentukan dimensi jaringan MOF. Diantara DMF, H₂O, EtOH dan MeOH, H₂O lah yang memiliki afinitas tertinggi terhadap Mg sedangkan EtOH dan MeOH tidak memiliki afinitas untuk berkoordinasi dengan pusat logam ketika DMF/ MeOH dan EtOH/ H₂O digunakan sebagai pelarut. Gambar 7 berikut merupakan pengaruh system solven pada morfologi MOF.



Gambar 7. Pengaruh Pelarut Terhadap Morfologi MOF

Selain struktur, sistem pelarut yang berbeda akan menghasilkan sintesis MOF yang memiliki perbedaan ukuran pori. Huang dkk (2013) melaporkan bahwa MOFs dari kobalt dan 4,4'-((5-carboxy-1,3-phenylene bis (oxy)) dibenzoic acid (H_3CPBDA) yang disintesis menggunakan tiga pelarut yang berbeda yaitu DMP, DMA dan DMF pada kondisi yang sama akan menghasilkan ukuran pori-pori yang berbeda. Ukuran pori MOF dengan pelarut DMP, DMA dan DMF masing-masing adalah 76,84 Å, 74,37 Å dan 72,76 Å. Perubahan ukuran pori karena pelarut yang berbeda telah berkorelasi

dengan ukuran molekul pelarut. Diantara ketiga pelarut yang digunakan ukuran molekul bervariasi seperti DMP>DMA>DMF. Ukuran pori terkecil diperoleh dari MOF yang disintesis dengan menggunakan pelarut DMF.

3.2. Temperatur dan pH

Temperatur dan pH media reaksi memiliki pengaruh yang besar terhadap sintesis MOFs. Mode koordinasi yang berbeda dapat diterapkan oleh linker pada kisaran pH yang berbeda. Selanjutnya, derajat deprotonasi linker meningkat seiring dengan peningkatan nilai pH.

Misalnya, ion Al^{3+} berkoordinasi dengan empat, enam, dan delapan karboksil O-atom dengan peningkatan pH menghasilkan masing-masing MIL-121 (pH = 1,4), MIL-118 (pH = 2) dan MIL-120 (pH = 12,2) (Volklinger et al., 2010). Jaringan interpenetrasi terbentuk pada nilai pH yang lebih tinggi dan tidak tertembus pada pH yang lebih rendah. Selain struktur, warna senyawa MOF juga bergantung pada pH media reaksi. Secara lebih rinci hasil penelitian Chu Q dkk (2008) tentang

pengaruh pH pada berbagai sifat MOF dapat dilihat pada Tabel 1 berikut:

Tabel 4. Pengaruh pH terhadap berbagai sifat MOF

Properties of Co-MOFs	Complex-1	Complex-2	Complex-3
Rumus kimia	$[\text{Co}_2(\text{L})(\text{HBTC})_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}_3(\text{L})_2(\text{BTC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}_2(\text{L})(\text{BTC})(\mu_2\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Morfologi	Monoklinik	Monoklinik	Orthorombik
Space group	P2/c	C2/c	Pccn
pH	5	7	9
Warna	Merah muda	Ungu	Coklat

Suhu reaksi merupakan faktor penting lain yang mempengaruhi sifat MOFs yang disintesis. Temperatur tinggi mendukung kristalisasi yang lebih cepat karena kelarutan reaktan yang tinggi dan menghasilkan pembentukan kristal besar berkualitas bagus. Laju pertumbuhan nukleasi dan kristal dipengaruhi oleh suhu campuran reaksi. Morfologi MOF yang disintesis juga dapat diubah dengan memvariasikan suhu media reaksi.

BAB IV

APLIKASI MOF DI INDUSTRI

4.1. MOF Sebagai Penyimpan Gas dan Separasi

Terdapat beberapa metode untuk penyimpanan gas secara efektif, namun biasanya metode konvensional dalam penyimpanan gas membutuhkan tangki dengan volume besar, bertekanan tinggi dan menggunakan kompresor bertingkat. Metode-metode konvensional yang digunakan dalam penyimpanan gas biayanya sangat mahal sehingga diperlukan metode lain yang lebih sederhana dan ekonomis.

Untuk mengatasi masalah dilakukan berbagai penelitian sehingga ditemukan metode baru dalam penyimpanan gas. Metode yang lebih aman dan lebih murah dalam penyimpanan suatu gas adalah dengan menggunakan bahan berpori seperti karbon aktif, zeolite dan MOF. Berdasarkan penelitian, MOF memiliki keunggulan jika dibandingkan materi berpori lainnya. Hal ini disebabkan metode preparatif yang mudah, luas permukaan yang tinggi,

peluang fungsionalisasi yang luas, dan struktur pori yang dapat disesuaikan membuat MOF lebih disukai dibandingkan dengan material berpori lainnya.

Lebih dari 300 MOF telah diuji untuk penyimpanan gas H₂. Salah satu MOF yang menjanjikan untuk penyimpanan gas H₂ adalah MOF-177 yang terdiri dari kluster [Zn₄O] dan 4,4',4'-benzene-1,3,5-triyltribenzoate (BTB). MOF tersebut memiliki luas permukaannya yang tinggi (~5000 m²g⁻¹) dan volume pori yang besar menunjukkan serapan H₂ gravimetri sebesar 7,5% berat pada 70 bar dan 77 K. MOF-5 (IRMOF-1), yang dibuat dari [Zn(OAc)₂] dan asam terephthalic, memiliki luas permukaan BET 3800 m²g⁻¹ dan membutuhkan 7,1% berat pada 40 bar dan 77 K. Selain kedua MOF tersebut (MOF-177 dan MOF-5), ada juga beberapa MOF yang banyak digunakan dalam penyimpanan gas hydrogen seperti: MOF-210, MIL-101, HKUST-1, NU-100, PCN-12, NOTT-102 dan MOF-205.

Umumnya MOFs dengan situs logam terbuka memberikan luas permukaan yang tinggi sehingga dapat memfasilitasi interaksi yang lebih kuat antara ion logam dan molekul H₂. Inilah yang menjadi alasan utama di balik serapan H₂ yang tinggi pada MOF. NU-100 memiliki kapasitas penyimpanan hidrogen berlebih tertinggi yaitu 99,5 mgg⁻¹ pada tekanan 56 bar dan suhu 77 K. MOF-210 dilaporkan sebagai kapasitas penyimpanan H₂ total tertinggi dengan nilai 176 mgg⁻¹ pada tekanan 80 bar dan suhu 77K. Selain itu secara eksperimental, ini dilaporkan bahwa MOF dengan ion logam dapat meningkatkan kapasitas serapan H₂ dibandingkan dengan sistem penyimpanan H₂ lainnya seperti hidrida logam transisi. MOF membutuhkan sedikit energi untuk melepaskan hidrogen yang teradsorpsi. Hidrogen yang dilepaskan ini dapat digunakan dalam industri mobil dan sel bahan bakar.

Selain penyimpanan gas hydrogen, MOF juga banyak digunakan pada separasi gas CO₂. MOF dilaporkan berguna untuk mengurangi tingkat CO₂

di atmosfer. Misalnya, MOF-210 adalah jenis MOF yang memiliki luas permukaan tertinggi sebesar $10450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. MOF-210 tersebut telah disintesis dari 4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)] tribenzoate (H_3BTE), bifenil-4,4'-dicarboxylat (H_2BPDC), dan seng (II) nitrat heksahidrat dan memiliki serapan CO_2 sebesar 2400 mgg^{-1} (74,2% berat, tekanan 50 bar pada suhu 298 K) yang melebihi bahan berpori lainnya. MOF-200 memiliki serapan CO_2 yang serupa dengan MOF-210 dalam kondisi eksperimental yang serupa.

Gas berbahaya seperti CO dan NO juga dapat dipisahkan dari campuran gas dengan menggunakan MOF. Meskipun pemisahan CO dalam MOF tidak dapat dicapai secara eksperimental, diyakini bahwa interaksi antara dipol CO dan situs logam terbuka di MOF merupakan faktor yang mendominasi kinerja penyerapan. Di sisi lain, MOF telah digunakan untuk menangkap gas NO, seperti Cu-SIP-3 dan Zn(TCNQ-TCNQ) (bpy). Dimana [TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-p-quinone]

dimethane dan bpy= 4,4'-bipyridyl]. Biasanya kedua MOF ini tidak keropos dan tidak menyerap gas seperti Ar, N₂, CO₂ dll.

4.2. MOF Sebagai Sensor

Untuk mendeteksi analit fase gas dan uap dibutuhkan sensor yang bersifat sensitif dan selektif terhadap suatu senyawa/ molekul tertentu. Sensor biasanya diaplikasikan pada berbagai proses industri, deteksi ancaman bahan kimia, diagnostik medis, kontrol kualitas makanan, keselamatan kerja, dan pemantauan lingkungan. Mayoritas sensor yang dikomersialkan mengandalkan film organik polimerik atau anorganik semikonduktor yang menyerap atau bereaksi dengan molekul analit. Biasanya, perubahan sifat listrik, fotofisika, atau mekanis dari film-film inilah yang akan dipantau. Besarnya perubahan biasanya sangat bergantung pada konsentrasi analit, serta karakteristik kimia dan fisik analit seperti keasaman atau kebasaan, kecenderungan untuk menyumbangkan atau menerima elektron, dan

kemampuan untuk meresap pada lapisan film. Sementara berbagai sensor kimia telah berhasil dikomersialkan, misalnya: sensor H_2 yang didasarkan pada pengambilan H_2 yang dapat dibalik dan disosiatif oleh film-film paladium unsur (dan modulasi resistivitas film, reflektifitas, dll.) Secara bersamaan rentan terhadap keracunan oleh CO dan H_2S . Sensor kimiawi tahan nyamuk, berdasarkan oksida logam, biasanya harus dioperasikan pada suhu tinggi ($> 200^{\circ}C$) untuk mendorong reaksi spesies oksigen yang terikat di permukaan. Berdasarkan penelitian, MOF dapat mengatasi berbagai permasalahan yang dimiliki suatu sensor terutama dalam hal selektivitas yang mengganggu material sensor lainnya. Banyak MOF juga terbukti kuat secara termal, biasanya tahan terhadap dekomposisi pada suhu hingga $300^{\circ}C$ atau lebih tinggi (dan dalam beberapa kasus hingga di atas $500^{\circ}C$).

Elemen penting yang harus diperhatikan dalam mengoptimalkan kinerja dan kegunaan sensor kimia adalah sensitivitas, selektivitas, waktu respons,

stabilitas bahan, dan usabilitas. Bahan yang sangat berpori seperti MOFs harus secara inheren sensitif terhadap deteksi gas atau uap karena mereka secara efektif memusatkan molekul analit pada tingkat yang lebih tinggi daripada yang ada di atmosfer eksternal. Faktanya, beberapa instrumen analitik portabel lapangan canggih yang digunakan oleh organisasi militer untuk mendeteksi ancaman kimia termasuk langkah persiapan sampel di mana analit dipusatkan menggunakan bahan penyerap berpori. Deteksi langsung analit di dalam sorben akan menyederhanakan sistem portabel ini. Sementara sensitivitas sebagian bergantung pada metode transduksi sinyal, itu juga tergantung pada kekuatan pengikatan analit ke MOF (pengikatan yang lebih kuat diterjemahkan ke dalam batas deteksi yang lebih rendah) dan pada dinamika transpor analit di dalam MOF. Pengangkutan yang sangat lamban dapat menyebabkan waktu respons yang lama yang sulit dibedakan dari penyimpangan baseline. Sinyal observasi maksimum harus

bergantung sebagian pada kapasitas serapan dari MOF.

Sejumlah besar MOF telah dilaporkan bersifat photoluminescent yaitu emisi cahaya dari segala bentuk materi setelah penyerapan foton. Hal ini dikarenakan MOF memiliki unit penghubung aromatik yang menyebabkan eksitasi dengan menyerap sinar UV-tampak dan memberikan luminesensi. MOF sebagai bahan bercahaya atau fosfor dapat digunakan dalam tabung sinar katoda, televisi proyeksi, tabung fluoresen dan detektor sinar-X, sensor molekul kecil, sensor pH, konsentrator cahaya untuk perangkat fotovoltaiik, antena dalam senyawa bioinorganik peka foto dan teknologi tinggi optik. Ion logam lantanida trivalen banyak digunakan untuk sintesis luminescent MOF karena transisi elektroniknya dari d- ke f-shell, dengan emisi foton yang menyertainya. Lantanida seperti Eu, Tb, Dy, Sm, Nd, Gd, Er dan Yb digunakan sebagai ion logam bercahaya. Jenis ligan naftalena, antrasena, pirena, perilena dan

stilben paling sering digunakan untuk sintesis MOF bercahaya/ luminescent MOF.

Baik logam maupun linker (penghubung) dapat digunakan untuk menghasilkan pendaran, dan selanjutnya dapat berinteraksi (melalui efek antena) untuk meningkatkan kecerahan dan hasil kuantum. 4,4- [(2,5-Dimetoksi-1,4-fenilena)-di-2,1-etenediil] asam bisbenzoat (H_2pvdc) digunakan untuk meningkatkan sensitifitas emisi NIR ion Yb^{3+} di ca secara efisien. LnMOFs yang digabung bersama dengan beberapa ion Ln^{3+} dapat digunakan sebagai pemancar cahaya bimodal (atau warna-warni). Emisi bimodal (atau warna-warni) dapat diterapkan dalam deteksi multipleks dan pencitraan sel terapeutik.

Ln-MOF digunakan dalam penginderaan kation, penginderaan anion serta pengindraan molekul. Perubahan warna pada material yang terlihat merupakan salah satu wujud dari hasil penginderaan. Misalnya, MOF nanotubular, $\{[(WS_4Cu_4)_2(dptz)_3] \cdot DMF\}_n$, dimana (dptz= 3,6-di-(pyridin-4-yl)-1,2,4,5-tetrazine dan DMF= N,N-

dimethylformamide) dilaporkan dapat digunakan sebagai sensor pada molekul dengan sedikit pelarut. Dengan menggunakan jenis pelarut yang berbeda maka akan menghasilkan warna yang berbeda pula tergantung dari pelarut yang digunakan. Berdasarkan hasil penelitian, MOF kationik air yang stabil diketahui dapat menyerap polutan oksoanionik seperti MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. MOF juga dapat digunakan sebagai sensor kimia untuk pendinginan fluoresensi selektif dari TNP eksplosif (2,4,6-tri nitro fenol) dalam air menggunakan kerangka logam-organik berbasis urotropin (Ur-MOF).

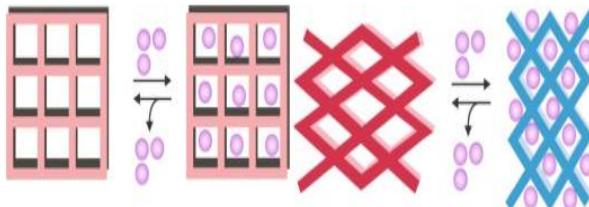
Penelitian terbaru penggunaan MOF sebagai alat sensor dikembangkan pada pembuatan media cetak tanpa tinta dan dapat terhapus sendiri. Dengan mensintesis MOF fotokromik yang mengandung 1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI) dan Ca, Mg, Sr serta bahan dasar tinta printer memungkinkan hasil cetakan yang dapat dihapus sendiri setelah 24 jam sehingga memungkinkan mengurangi pemborosan kertas.

4.3. MOF Pada Aplikasi Biomedis

MOFs memiliki karakteristik yang menarik, diantaranya kemampuan struktur untuk dapat beradaptasi, sifat fleksibilitasnya, pori kristalin yang teratur, dan sisi koordinasi yang beragam (Sun et al., 2017). Begitu banyak jumlah MOFs yang dapat disintesis dengan kombinasi organik linker dan logam pusat menjadi peluang untuk mengatur luas permukaan, ukuran pori, dan gugus fungsional pada permukaannya (Tranchemontagne et al., 2009). Sifat fisika dan kimia MOFs yang menarik tersebut membuatnya dapat diaplikasikan pada penyimpanan dan pengantaran obat (Taylor et al., 2010), katalis (Lee et al., 2009), sensor, material luminescent (Allendorf et al., 2009), penyimpanan gas (Rosi et al., 2003), dan pemisahan gas (Prapti dan Witri, 2016).

MOFs memiliki beberapa kelebihan jika dibandingkan dengan sistem pembawa obat sebelumnya seperti liposom maupun polimer (Riehemann et al., 2009). Kelebihan tersebut diantaranya struktur yang dapat diatur sesuai

kebutuhan, dengan merubah ion logam dan atau organik linkernya sehingga memiliki ukuran pori tertentu. Ukuran pori umumnya disesuaikan dengan ukuran obat yang akan diloading. Selain itu, luasnya permukaan MOFs juga memberikan potensi dalam loading obat. Semakin besar luas permukaan, ukuran maupun jumlah pori, enkapsulasi obat dengan kapasitas yang lebih banyak akan lebih memungkinkan (Sun et al., 2013). Gambar 8 merupakan ilustrasi enkapsulasi dan pelepasan obat oleh MOFs.



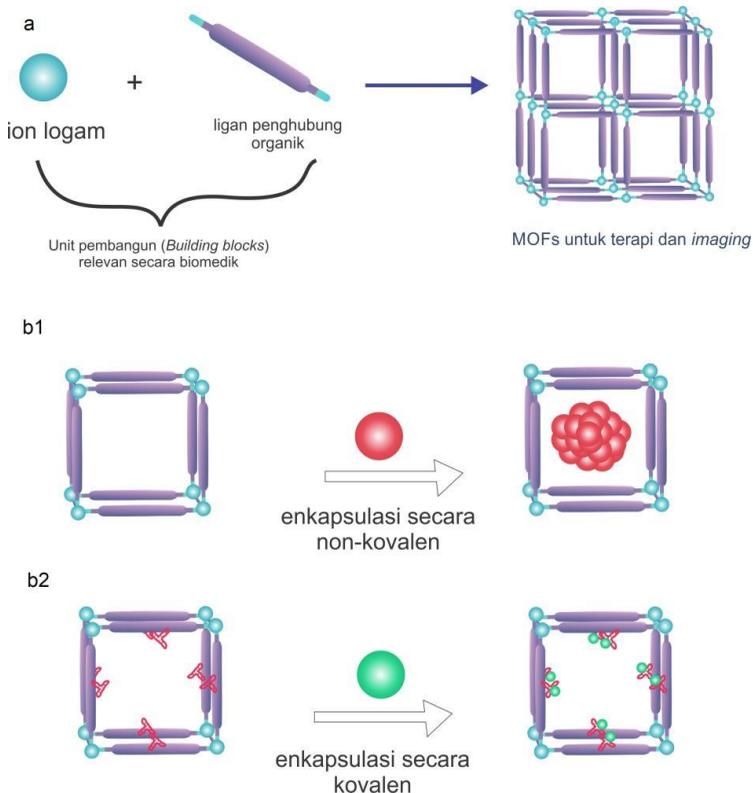
Gambar 8. Ilustrasi enkapsulasi dan pelepasan obat oleh MOFs

Kelebihan lain yaitu kerangka MOFs yang didesain dapat menghasilkan sifat fleksibel pada MOFs sehingga mampu beradaptasi pada porinya untuk menyesuaikan bentuk maupun ukuran molekul organik. Sifat-sifat inilah yang menjadikan MOFs dapat digunakan baik sebagai

loading obat maupun mengontrol pelepasan obat pada area target dalam tubuh. Secara umum, tahapan penyimpanan dan pelepasan obat diilustrasikan pada Gambar 8. Obat tertentu yang diloaded dengan MOFs akan menghasilkan obat terenkapsulasi MOFs. Pada proses loading obat dapat masuk pada pori-pori MOFs ataupun berada dipermukaan dan berinteraksi secara fisika selama beberapa waktu. Interaksi yang tidak terlalu kuat ini memungkinkan obat dapat tersimpan dan akan terlepas secara mudah pada periode tertentu tergantung pada jumlah maupun kekuatannya. Sehingga obat dapat terlepas dari MOFs dan bereaksi dengan sel yang sakit.

Secara umum, metode dalam pengapsulan (loading) obat terdiri dari dua kategori, yakni penggabungan agen biomedis secara langsung (saat awal sintesis MOFs) dan pengapsulan melalui metode post-synthesis (saat MOFs sudah terbentuk). Dua teknik ini diperlihatkan pada Gambar 9. Teknik penggabungan secara langsung (a) umumnya menggunakan material baik ligan maupun ion logamnya memiliki sifat yang membuatnya dapat diaplikasikan secara langsung tanpa perlu ditambahkan obat atau agen biomedis lainnya. Ion logam paramagnetik seperti Gd^{3+} , Fe^{3+} , dan Mn^{2+} yang tidak

hanya berfungsi sebagai logam penghubung tetapi juga berperan sebagai agen peningkat kontras warna pada aplikasi Magnetic Resonance Imaging (MRI). Logam Gd^{3+} yang digabungkan dengan benzena dikarboksilat (BDC) maupun BDC terfungsionalisasi dengan gugus amin ($-NH_2$) dapat diaplikasikan sebagai pengontras MRI. Ion logam Mn^{2+} dapat berfungsi sebagai pengontras MRI dan pengontras optik bila digabungkan dengan ligan BDC maupun benzena trikarboksilat (BTC). Adapun ion logam Fe^{3+} dapat berfungsi sebagai pengontras MRI dan pengontras optik bila digabungkan dengan dikarboksilat alkena rantai pendek sebagai ligannya. Pada aplikasinya sebagai pengantar obat, sintesis MOFs dengan metode penggabungan agen biomedis secara langsung juga telah dilakukan. MOFs ini menggunakan ion logam Tb^{3+} dengan $c,c,t-Pt(NH_3)_2Cl_2(succinate)_2$ atau cisplatin sebagai ligan sekaligus agen-agen anti kankernya.



Gambar 9. Ilustrasi penggabungan agen biomedis secara langsung, penggabungan agen biomedis pada pori secara ikatan non kovalen dan ikatan kovalen

Teknik penggabungan secara post-synthesis dapat dilakukan dengan loading agen aktif biomedisnya pada pori framework secara ikatan non kovalen (b1) maupun kovalen (b2). Adanya

ikatan tersebut, MOFs melepas obat secara sangat lambat dan terus menerus, sehingga meminimalkan efek pelepasan obat secara besar-besaran. Masing-masing MOFs mempunyai kapasitas yang berbeda dalam menyimpan molekul obat. Kapasitas loading MOFs dapat mencapai 1,4 g untuk menyimpan obat ibuprofen. Telah dilakukan pula pengembangan loading obat lainnya yang bersifat hidrofilik, amfifilik, dan hidrofobik. Pada intinya, untuk mendapatkan kapasitas loading yang tinggi diperlukan ukuran pori dan luas permukaan yang optimum.

Loading obat secara non kovalen merupakan proses yang reversibel, sehingga beberapa perlakuan akan memungkinkan terjadinya pelepasan obat secara dini. Penggabungan dengan ikatan kovalen lebih dapat menjaga obat dan hanya akan terlepas jika MOFs telah terdekomposisi. Pada metode ini, gugus fungsi yang berada pada pori framework akan mengikat agen aktif secara kovalen. Seperti yang dilakukan oleh Horcajada et al. (2010), penggabungan Fe^{3+} dan ligan BDC yang difungsionalisasi dengan gugus amin ($-\text{NH}_2$) dapat

diaplikasikan sebagai pengantar obat untuk azidotimidine (AZT) maupun cidofovir (CDV).

Senyawa MOFs yang telah terloading obat akan dapat melepaskan obat tersebut dengan disertai degradasi dari material MOFs itu sendiri pada kondisi fisiologis tubuh. Degradasi yang terjadi ini menimbulkan sifat toksik tambahan, sehingga untuk mengatasinya dibuatlah suatu material yang sekaligus berperan sebagai agen aktifnya. Material ini dapat disebut juga bioaktif MOFs. Telah dilaporkan sintesis dan pengujian bioaktif MOFs dengan ion logam berbasis Fe (III) dan asam nikotinat (piridin-3-asamkarboksilat atau niacin atau vitamin B3) sebagai linkernya yang kemudian diberi nama Bio-MIL-1. Hasil kajian kinetika pelepasannya terjadi relatif cepat yakni satu jam pada kondisi Simulated Body Fluid (SBF) dengan suhu 37 °C. Degradasi yang cepat ini dikarenakan rendahnya kestabilan material.

Agen aktif yang digunakan dapat berasal dari linker atau ion logamnya, seperti ion logam perak (Ag^+) yang memiliki sifat antibakteri. Beberapa

material nonpori berbasis polimer koordinasi menggunakan Ag^+ telah disintesis dan memperlihatkan sifat antimikroba. Telah dilaporkan pula sintesis MOFs berbasis Zn (II) dengan ligan endogenus seperti turunan fenil alanin dan tirosin serta ligan eksogenus politopik yang memiliki aktivitas terapis.

Sebelum MOFs diaplikasikan, perlu dilakukan aktivasi untuk menghilangkan molekul air ataupun pelarut lain yang terikat sebagaimana guest pada porinya. Aktivasi secara konvensional dilakukan dengan pemanasan material MOFs pada kondisi vakum. Perlakuan ini dapat menghilangkan ikatan koordinasinya dengan pelarut seperti air secara menyeluruh. Namun di sisi lain, teknik sederhana ini menjadi pemicu hilangnya sebagian dan bahkan keseluruhan pori dari MOFs. Metode alternatif lain dilakukan oleh Eddaoudi et al. (2002), dimana MOFs diaktivasi dengan cara mengganti pelarut sisa pada MOFs dengan pelarut lain yang memiliki titik didih yang lebih rendah, baru kemudian pelarut tersebut dihilangkan. Sehingga dengan cara ini,

porositas dari MOFs dapat dipertahankan. Namun pada beberapa kasus, metode penggantian pelarut ini tidak dapat menghasilkan luas permukaan pori seperti yang diharapkan. Cara lainnya dapat dilakukan melalui penggantian pelarut sisa selama sintesis MOFs dengan benzene kemudian penghilangan molekul benzena dengan pengondisian suhu yang rendah (freezedrying)

Pembuatan MOFs sebagai pengantar obat diinisiasi oleh Horcajada et al. dengan MIL-nya (Material Institut Lavoisier). MOFs yang kaku yakni MIL-100 dan MIL-101 memiliki kapasitas penyimpanan ibuprofen yang sangat tinggi mencapai 1,4 g/g material berpori. Pelepasan secara keseluruhan pada kondisi buffer membutuhkan waktu tiga hingga enam hari. Keduanya disintesis dari ion logam Fe (III) dengan senyawa tereftalat, asam tereftalat untuk MIL-101 dan asam trimesat untuk MIL-100. MIL-53 disintesis dengan ligannya asam tereftalat dan $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ sebagai logamnya. MIL-53(Cr) dan MIL-53 (Fe) dapat mengadsorpsi ibuprofen sebesar 0,22 g dan

0,21 g tiap gram materialnya secara berturut-turut. Kapasitas loading yang mencapai 20% berat ibuprofen untuk kedua material ini menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi tidak dipengaruhi oleh logam. Pelepasan ibuprofen secara keseluruhan membutuhkan waktu hingga tiga minggu. Sifat hampir sama yang ditunjukkan oleh kedua material ini memungkinkan penggunaan dari salah satu material saja yakni Fe ($LD_{50}(\text{Fe}) = 30 \text{ g kg}^{-1}$, $LD_{50}(\text{asam tereftalat}) > 6,4 \text{ g kg}^{-1}$) dengan pertimbangan sifat toksik dari Cr, sehingga toksisitas material berpori dapat diminimalisir dengan pemilihan logam tersebut.

Metode pengujian drug release

a. Simulasi pelepasan obat

Material MOFs yang ter-loading obat umumnya disimulasikan pada kondisi tertentu. Kondisi ini disesuaikan dengan lingkungan biologis di dalam tubuh, seperti keasaman lambung, kebasaaan dalam usus dan enzim. Maka pengujian dilakukan pada kondisi Simulated Body Fluid (SBF) yang merupakan sistem yang menyerupai

sifat biologis tubuh dengan suhu 37 °C. Simulasi dapat pula dilakukan pada Phosphate Buffer Saline (PBS) maupun Bovine Serum Albumin (BSA). Pada kondisi-kondisi tersebut, formulasi material pengantar yang diasosiasikan dengan obat dalam bentuk serbuk, pellet, tablet ataupun gel tidak secara cepat terlarut/ terdegradasi akan tetapi melalui proses yang berlangsung secara terus-menerus dari beberapa jam, hari, minggu atau lebih lama dari itu. Rentang ini dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti struktur, komposisi, ukuran partikel, dan formulasinya. Kuantitas obat yang terlepas dianalisa secara periodik menggunakan uv-vis spektrofotometer pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada obat yang digunakan.

b. In Vivo

Pengaplikasian MOFs pada bidang medis dibutuhkan pemahaman mengenai bagaimana proses pengantarannya, distribusinya, metabolisme/ degradasinya, dan parameter yang berhubungan dengan toksisitas material. Maka

kajian ini dilakukan dengan rute intravena pada tikus. Dosis yang digunakan hingga 220 mg kg^{-1} untuk nano-MOFs besi karboksilat yang berbeda struktur maupun ligannya, seperti endogenus-eksogenus, hidrofobik-hidrofilik, maupun linker alifatik-aromatik. Penyelidikan mengenai toksikologinya dilakukan selama tiga bulan setelah injeksi intravena, dengan memantau beberapa parameter seperti berat tubuh, tingkah laku hewan, organ, aktivitas enzim, dan serum biokimia. Adapun kajian biodistribusi material dilakukan dengan mengkuantifikasi jumlah logam maupun linker pada berbagai jaringan menggunakan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) untuk logamnya dan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) untuk analisa kuantitatif dari linker senyawa organik.

c. In Vitro

Selain pengujian in vivo, material MOFs yang diaplikasikan pada bidang medis perlu dilakukan pengujian secara in vitro untuk mengetahui aktivitasnya dalam menghambat pertumbuhan

virus maupun bakteri pada sel yang sakit. Cytotoksisitas MIL100 yang diloading busulfan diuji dengan sel leukemia manusia (CCRF-CEM) dan human multiple myeloma (RPMI-8226) yang diperbandingkan dengan MIL-100 dan busulfan saja. Hasilnya MIL-100 dapat menghantarkan secara keseluruhan busulfan yang terloading dalam pori material. MIL-100 ter-loading azidothymidine trifosfat diuji dengan human Peripheral Blood Mononuclear Cells (PBMCs) dari darah sehat yang diinjeksi virus HIV-1-LAI. Penghambatan atau sifat anti-HIV ditunjukkan pada material MIL-100 yang mengandung azidothymidine trifosfat ini dengan persentase inhibisi mencapai 90%.

4.4. MOF Sebagai Electrical Property

MOF telah dibuktikan sebagai bahan perangkat yang berguna untuk penyimpanan energi. Kapasitas penyimpanan listrik MOFs di Co-doped MOF-5 yaitu Co8-MOF-5 sebagai elektroda untuk superkapasitor telah dilaporkan oleh Yang et al (2014). Namun,

MOF ini memiliki kapasitansi yang jauh lebih rendah daripada karbon aktif komersial. Lee et al memperkenalkan film MOF berbasis Cobalt yang memiliki sifat pseudocapacitor dengan kapasitansi spesifik hingga 206,76 F/ g dan densitas energi 7,18 Wh kg⁻¹ pada 0,6 A g⁻¹. MOF berbasis Ni dengan doping Zn dengan mikrosfer mirip bunga menunjukkan kapasitansi spesifik tinggi (1620 F/g) dan 860 F/ g pada 0,25 dan 10 A g⁻¹, kemampuan laju yang baik dan stabilitas siklus yang baik (91% untuk MOF dengan Zn / Ni 0,26).

Pada tahun 2014, sebanyak 23 MOF nanocrystalline berbeda (nMOFs) telah diteliti kapasitas penyimpanan energi elektrokimianya. Di antara nMOF tersebut, MOF berbasis zirkonium yaitu nMOF-867 menunjukkan kapasitansi tinggi. nMOF-867 memiliki tumpukan dan kapasitansi masing-masing sebesar 0,64 dan 5,09 mF cm⁻². Angka ini diperkirakan enam kali lebih besar daripada superkapasitor yang terbuat dari karbon aktif. Baru-baru ini, MOF berbasis Mn digunakan sebagai bahan pelapis aktif untuk meningkatkan

kapasitas lapisan Li yang kaya akan oksida $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ seperti katoda untuk baterai ion Li. Bahan oksida yang dimodifikasi permukaan ini menunjukkan kapasitas pelepasan yang besar, stabilitas termal yang baik tanpa merusak stabilitas siklus, efisiensi coulomb awal yang tinggi, dan kemampuan laju yang tinggi.

4.5. MOF Sebagai Katalis

MOF memenuhi persyaratan suatu material yang dapat digunakan sebagai katalis heterogen fase cair maupun fase gas, diantaranya: luas permukaan yang tinggi, porositas, stabilitas termal yang tinggi. MOF adalah polimer koordinasi berpori kristalin yang memiliki node dari satu atau beberapa ion logam yang dikoordinasikan dengan linker organik bipodal/ multipodal kaku, seringkali polikarboksilat aromatik atau heterosiklik nitrogen. Arah ikatan logam-ligan dan kekakuan ligan organik yang menghubungkan lebih dari satu simpul ini menentukan bagaimana kisi dibangun di sekitar simpul yang menciptakan ruang pori terbuka.

Volume kosong MOF dan kerapatan kerangka yang rendah (misalnya: massa dalam volume sel satuan) lebih baik dibandingkan dengan jenis padatan berpori lainnya. Selain itu, ukuran pori pada beberapa MOF secara signifikan lebih besar daripada zeolit berpori besar konvensional, mulai dari mikro hingga mesopori.

Alasan utama yang mendasari pentingnya MOF dalam katalisis heterogen adalah kemungkinan untuk merancang MOF dengan pemilihan ukuran dan geometri ligan yang tepat, serta sifat simpul logam dan geometri koordinasinya. Mengetahui parameter ini, secara umum dimungkinkan untuk memprediksi ukuran pori, geometri, dan stabilitas material. Telah ditunjukkan bahwa MOF isomorfik dapat diperoleh dengan mempertahankan simpul logam dan menggunakan penghubung organik dengan arah koordinasi yang identik tetapi dimensi molekul yang bervariasi.

BAB V

PERANAN KATALIS BERBASIS MOF PADA BERBAGAI INDUSTRI KIMIA

Katalisis heterogen terjadi melalui interaksi situs aktif pada permukaan padat dengan substrat dan reagen dalam fase cair atau gas. Karena interaksi ini terjadi pada antarmuka antara fase padat dan fluida, salah satu parameter terpenting yang menentukan aktivitas katalitik dari satu material adalah luas permukaan spesifik di mana pusat aktif berada, serta aksesibilitas ke situs ini. Untuk alasan ini, sebagian besar katalis padat dengan kinerja terbaik menunjukkan luas permukaan spesifik yang besar dan peningkatan parameter ini merupakan strategi umum untuk meningkatkan aktivitas katalitik dari bahan tertentu.

Ada dua strategi utama untuk meningkatkan luas permukaan suatu material. Salah satunya didasarkan pada penurunan ukuran partikel hingga berukuran nanometer. Alternatif pelengkap adalah pengembangan bahan berpori di mana bagian

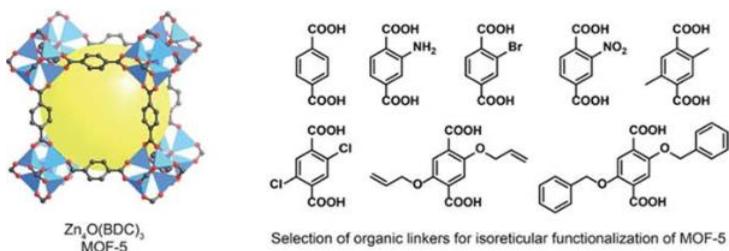
dalam partikel dapat diakses melalui saluran yang terbuka ke permukaan luar, yang memungkinkan difusi massa dari bagian luar ke bagian dalam partikel ketika diameter kinetik substrat lebih kecil dari diameter pori. Salah satu contoh bahan mikropori yang mendominasi katalisis dalam pemurnian dan petrokimia adalah zeolit, yang merupakan kristal aluminosilikat dengan pori-pori terbuka yang memungkinkan transit molekul masuk dan keluar dari kristal.

5.1. Struktur Kristal dan Karakterisasi Katalis

MOF

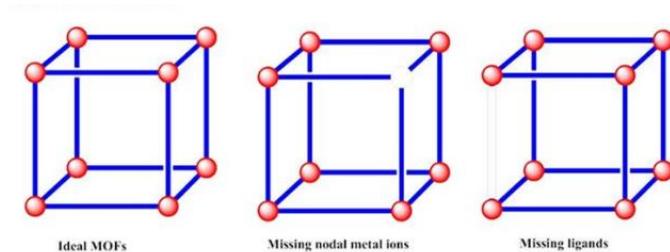
Dikarenakan banyaknya posisi koordinasi nodal, ada beberapa posisi koordinat yang tidak terlibat dalam konstruksi kisi berpori sehingga memungkinkan ditempati oleh molekul pelarut yang dapat ditukar atau ligan monopodal lain yang ada selama sintesis material. Akibatnya, sifat dan komposisi MOF dengan kandungan logam transisi tinggi dan kemungkinan posisi koordinasi yang dapat dipertukarkan di sekitar logam transisi, luas

permukaannya yang tinggi, dan porositasnya menguntungkan untuk mendorong katalisis asam Lewis dan reaksi oksidasi/ reduksi. Gambar 10 menyajikan beberapa reaksi katalis asam Lewis yang telah sering diuji untuk mengevaluasi kinerja katalitik MOFs.



Gambar 10. Reaksi Katalis Asam Lewis Pada MOF

Selain posisi yang dapat dipertukarkan di sekitar kation logam transisi yang mungkin terdapat dalam kisi kristal yang ideal, perlu diperhatikan juga peran cacat struktural pada padatan. Ketidaksempurnaan struktural ini dapat menghasilkan posisi tak jenuh secara koordinatif di sekitar ion logam yang jika tidak, idealnya harus jenuh sepenuhnya. Cacat khas adalah hilangnya ligan atau ion logam nodal, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 11 berikut:

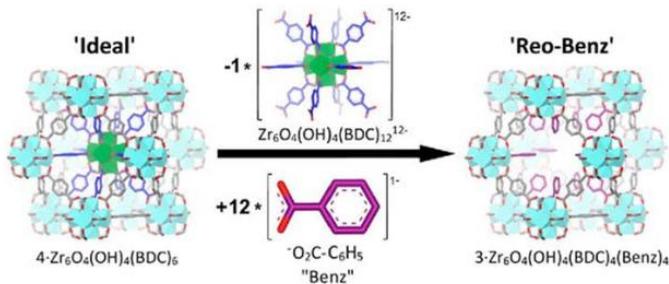


Gambar 11. Cacat Struktural Pada MOF

Cacat struktural pada MOF terjadi secara tidak sengaja maupun disengaja selama proses sintesis berlangsung. Cacat struktural disengaja yang terjadi selama proses sintesis adalah pada saat penambahan proporsi tertentu pada ligan yang berbeda dengan struktur yang terkait erat dengan penaut struktural, tetapi dengan satu situs pengikatan yang hilang. Misalnya, menggunakan modulator asam benzoat untuk menggantikan asam tereftalat dalam proporsi tertentu.

Kehadiran modulator ini dalam proporsi yang sesuai selama sintesis memiliki pengaruh yang kuat pada kristalinitas padatan yang dihasilkan, tingkat densitas cacat dan katalisis. Gambar 12 merupakan

proses cacat struktural yang disengaja menggunakan modulator selama sintesis MOF.



Gambar 12. Proses Pembentukan Cacat Struktural yang Disengaja Pada MOF

Karena sifat MOF didominasi oleh kristalinitas yang dapat ditentukan dengan difraksi sinar-X (XRD), kerapatan cacat selalu sulit untuk dinilai dan diukur. Analisis termogravimetri data analitik dan studi pencitraan memungkinkan seseorang untuk menilai apakah ada perbedaan antara rumus teoritis untuk struktur MOF yang ideal dan nilai eksperimental. Perbedaan ini secara umum diterima sebagai indikasi adanya cacat pada material.

Selain node logam sebagai situs aktif, MOFs sebagai katalis padat juga menawarkan

kemungkinan memiliki ligan tersubstitusi dengan asam Brönsted atau situs basa yang juga dapat berpartisipasi dalam katalisis. Selain aktivitas intrinsik substituen pada linker organik sebagai gugus asam atau basa, keberadaan elektron kuat dengan penarikan atau substituen donor pada ligan juga menawarkan kontrol tertentu pada kekuatan asam dari logam nodal dan redokspotensinya dengan menyetel kerapatan elektron pada ikatan kovalen koordinasi logam dengan linker melalui efek induktif.

Meskipun MOF memiliki banyak kelebihan sebagai katalisis heterogen, MOF juga memiliki beberapa kelemahan dan kekurangan. Kelemahan utama pada sebagian besar MOF jika diaplikasikan sebagai katalis adalah kurangnya stabilitas struktural dalam kondisi reaksi dan ketidakmampuannya untuk diaktifkan kembali dengan perlakuan termal. Hal ini mengakibatkan, ada beberapa MOF yang berubah strukturnya setelah penyimpanan karena pengaruh kelembaban, seperti MOF-5. Kelemahan lainnya

adalah tidak dapat menahan kontak dengan reagen tertentu, terutama yang dapat membentuk interaksi logam-ligan yang kuat atau dapat menyebabkan reduksi ion logam. Sebagai aturan umum, MOF yang terdiri dari kation logam divalen seperti Zn^{2+} atau Cu^{2+} kurang stabil jika dibandingkan MOF yang mengandung ion logam tri- atau tetra-positif yang membentuk tarikan Coulomb yang lebih kuat dengan linker bermuatan negatif.

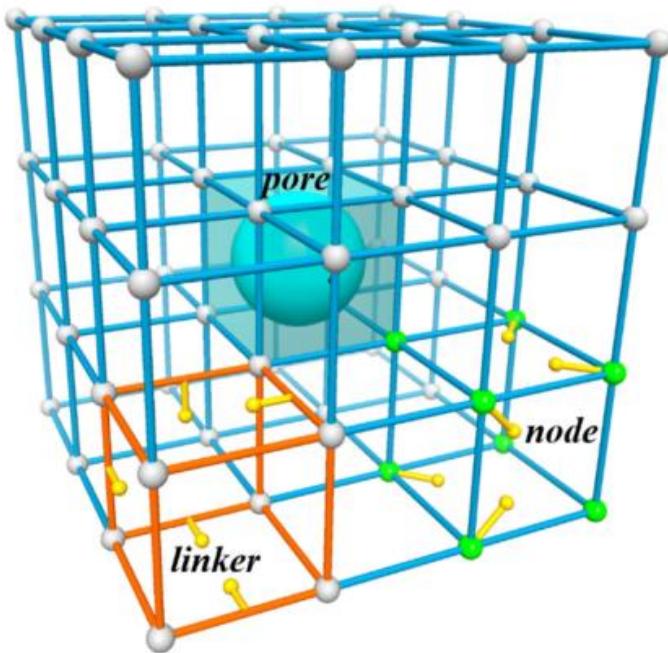
Terlepas dari ketidakstabilan MOF dikarenakan kekuatan ikatan koordinasi penghubung logam dan sifat organik dari linker, ada beberapa contoh struktur MOF yang memiliki stabilitas termal dan kimia yang tinggi. Contohnya adalah beberapa padatan berbasis MIL [MIL-100 (Cr) dan MIL-101 (Cr^{3+} atau Fe^{3+})] dan beberapa MOF berbasis Zr^{4+} .

5.2. Prinsip Dasar dan Pembuatan Katalis MOF

Kerangka logam-organik terdiri dari dua bagian individu sebagai simpul logam dan konektor organik. Akibatnya, berdasarkan konsep dasar asam Brønsted yang disebutkan di atas, proton

harus direkayasa baik pada simpul logam atau pada unit organik untuk mencapai BA-MOF. Dan kemungkinan besar, kimia sintetik dapat dieksploitasi sepenuhnya untuk memasukkan berbagai situs asam Brønsted ke dalam MOFs. Selain itu, rongga yang dihasilkan di dalam kerangka juga dapat berfungsi sebagai inang untuk menampung gugus asam untuk pembuatan BA-MOF. Namun, sintesis langsung atau tidak langsung dari BA-MOF yang kuat, terutama MOF superasidik, masih sangat menantang karena kombinasi dari tiga faktor utama: i) gugus fungsi yang menunjukkan keasaman Brønsted yang kuat (misalnya, asam klorida, asam sulfonat dan gugus fosfonat) yang sering membahayakan kekuatan kerangka kerja; ii) kemampuan koordinasi yang kuat dari gugus asam Brønsted sering berpartisipasi dalam perakitan MOF yang dihasilkan, dan akibatnya kehilangan keasaman Brønsted; iii) kesulitan dalam mengkarakterisasi keasaman Brønsted dengan keandalan dan akurasi yang tinggi. Secara umum, ada tiga pendekatan efektif

untuk memasukkan keasaman Brønsted ke dalam MOF, yaitu modifikasi sebelum dan sesudah sintetik dari penghubung organik, fungsionalisasi simpul logam, dan enkapsulasi dan impregnasi keasaman Brønsted dalam pori-pori (Gambar 13), yang akan menjadi rinci disajikan di bawah ini.



Gambar 13. Komponen Utama Penyusun Asam Bronsted Pada MOF

Situs asam Brønsted dapat dimasukkan baik dengan disintesis langsung dari ligan organik yang bersifat asam atau modifikasi pasca sintesis MOF yang telah terbentuk sebelumnya melalui reaksi organik.

Pembuatan Katalis MOF

Tidak seperti katalis berbasis material berpori lainnya, MOF memiliki banyak keunggulan dalam proses katalisis diantaranya adalah:

- (I). memiliki area permukaan ultra-tinggi sehingga MOF memungkinkan kontak substrat dan situs aktif bahan katalitik yang menghasilkan dapat meningkatkan reaktivitas dari katalis MOF
- (II). Kemudahan fungsionalisasi dan penggabungan situs aktif katalitik menjadi MOF sehingga membantu menyesuaikan nano environment untuk meningkatkan aktivitas katalitik
- (III). Tunabilitas pori-pori MOF memberikan keuntungan pada selektivitas produk katalitik. Namun, ketidakstabilan beberapa MOF

menimbulkan tantangan besar bagi penerapan MOF dalam bidang katalis.

Stabilitas merupakan masalah yang penting dalam katalis heterogen karena mempengaruhi masa pakai katalis dan kemampuan daur ulang. Misalnya, dalam sintesis Fisher-Tropsch yang bekerja di bawah suhu tinggi (HTFT) yang biasanya dalam kisaran 350 ° C dapat merusak kerangka kerja MOF yang tidak stabil hingga kisaran suhu tersebut. Akan tetapi keistimewaan MOF selain dapat digunakan sebagai katalis juga dapat berfungsi sebagai material untuk mensintesis nanopartikel logam. Oleh karena itu, MOF dapat diubah menjadi logam berpori/ karbon nanokomposit yang lebih stabil dan memiliki keunggulan dalam hal struktur kristalnya seperti area permukaan tinggi, porositas tinggi, dll. Keuntungan lainnya MOF di FTS adalah bahwa MOF dapat disintesis dengan koordinasi logam transisi yang mencakup Fe dan Co yang merupakan logam aktif dalam FTS, turunannya memiliki komposisi unsur yang sama dengan MOF

murni dan memberikan kinerja yang bagus dalam FTS.

Penelitian pembuatan katalis MOF dilakukan menggunakan berbagai bahan baku dan pelarut yang berbeda serta metode sintesis yang berbeda-beda. Sebagai contoh adalah pembuatan katalis Co-MOF dan Ca-MOF yang dilakukan oleh jamil dkk (2020). Penelitian tersebut menggunakan bahan kimia diantaranya adalah tembaga (II) sulfat anhidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 99,99%), pereaksi kalsium karbonat (CaCO_3) 99%, 1,4-benzenedicarboxylic acid (BDC) 98%. Pelarut yang digunakan adalah metanol (MeOH) 99,8%, dimetilformamida (DMF) 99,99%. Bahan pendukung lainnya seperti H_2SO_4 98%, kalium hidroksida (KOH) 85% dan air deionisasi (DI).

Sintesis Cu-MOF dilakukan dengan menggunakan metode solvothermal termodifikasi. Sebanyak 1: 1 M garam logam ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dan benzena-1, asam 4-dikarboksilat (BDC) masing-masing terdispersi dalam air DI dan DMF. Setelah dicampur bersama-sama dalam gelas kimia, sampel

disimpan di hotplate dan diaduk terus menerus pada suhu 85 °C selama 24 jam. Sampel dicuci menggunakan air DI dan kemudian dilakukan filtrasi untuk menghilangkan pelarut ekstra, dilanjutkan dengan pengeringan oven pada suhu 110°C selama 24 jam. Sebelum digunakan, pengeringan oven vakum juga dilakukan pada suhu 110 ° C selama 3 jam. Pembuatan katalis Ca-MOF dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal termodifikasi. CaCO₃ dan BDC (1:1 M) dilarutkan dalam air DI dan DMF masing-masing dan dimasukkan dalam autoclave Teflon kemudian ditutup rapat. Selanjutnya disimpan dalam oven selama 48 jam pada suhu 110°C. DMF digunakan sebagai surfaktan dan pertumbuhan Kristal katalis. Selanjutnya dilakukan filtrasi untuk menghilangkan kelebihan pelarut, dilanjutkan dengan pengeringan oven pada suhu 110°C selama 7 jam. Sebelum digunakan, pengeringan oven vakum juga dilakukan pada suhu 110 ° C selama 3 jam. Katalis Cu-MOF dan Ca-MOF yang terbentuk kemudian dianalisis

SEM, XRD dan BET untuk mengetahui karakterisasi dan struktur kristalnya.

Penelitian lain pembuatan kalais MOF dilakukan oleh Wang dkk (2020). Wang dkk (2020) membuat katalis ZIF-67 dengan metode solvotermal. Untuk sintesis ZIF-67 digunakan sebanyak 4,36 gram kobalt nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98% dan 150 ml pelarut metanol (CH_3OH) dicampur secara seragam untuk membuat larutan A, dan sebanyak 9,85 gram pelarut 2-methylimidazole ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99%) dilarutkan dalam 150 ml metanol untuk membuat larutan B. Larutan A segera dituangkan ke dalam larutan B. Campuran diaduk selama 30 menit dan kemudian didiamkan selama 12 jam pada suhu kamar. Produk padat, ZIF-67, dikumpulkan dengan sentrifugasi pada kecepatan putar 14900 rpm dan dikeringkan pada suhu 80°C . Selanjutnya, sintesis ZIF-67/ ZIF-8 dilakukan. Sebanyak 0,2 gram ZIF-67 ditambahkan dalam 30 ml metanol dan dicampur selama 10 menit dan disebut sebagai larutan C. Seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%) sebanyak 0,3 gram dicampur dengan 15 ml metanol

dan larutan metanol 2-metlimidazol sebanyak 0,656 gram dicampur dengan 15 ml metanol secara bersamaan ditambahkan ke larutan C dan diaduk selama 12 jam. Produk ZIF-67/ ZIF-8 dikumpulkan dengan sentrifugasi pada kecepatan putar 14900 rpm dan dikeringkan pada 80 °C. Partikel ZIF-67/ ZIF-8 yang dihasilkan dikalsinasi pada suhu 800°C selama 5 jam dengan laju alir Nitrogen sebesar 2 °C min⁻¹. Setelah didinginkan, serbuk hitam dibentuk sebagai CNT-Co/ NC. Selain itu, ZIF-67 dan ZIF-8 disintesis dan dikarbonisasi secara individual dalam kondisi yang sama untuk membandingkan kinerja elektrokimia dengan CNT-Co/ NC, dan kemudian disebut sebagai sebagai CoC dan NC. CNT-Co/ NC yang telah disintesis dioksidasi pada suhu 250 °C di udara selama 40 menit dalam muffle furnace dengan laju pemanasan 1 °C/ menit untuk mendapatkan katalis CNT-Co₃O₄/ NC. Katalis yang dihasilkan tersebut kemudian dianalisis SEM, BET dan XRD untuk mengetahui karakterisasi dan struktur kristalnya.

5.3. Aplikasi Katalis MOF Pada Berbagai Proses Kimia

Katalis berbasis MOF banyak digunakan pada berbagai proses kimia seperti: reaksi transesterifikasi pada pembuatan biodiesel, reaksi reduksi oksigen, sintesis senyawa organik, reaksi oksidasi, sikloadisi CO₂, dll.

Katalis MOF Pada Proses Produksi Biodiesel

Jamil dkk (2020) melakukan penelitian pembuatan katalis Cu-MOF dan Ca-MOF dan diaplikasikan pada proses pembuatan biodiesel. Pada penelitian tersebut menghasilkan katalis Cu-MOF dan Ca-MOF yang memiliki ukuran Kristal masing-masing 49,1 nm dan 20,8 nm berdasarkan analisis XRD. Hasil analisis SEM menunjukkan bentuk kubus 1,5 μm dan 2 μm untuk katalis Cu-MOF dan Ca-MOF. Analisis TGA menggambarkan stabilitas termal Cu-MOF hingga 400 °C dan Ca-MOF hingga 520 °C. Setelah dikarakterisasi, katalis tersebut kemudian diaplikasikan pada pembuatan biodiesel berbahan baku minyak jelantah. Katalis Cu-MOF menunjukkan yield biodiesel sebesar

78,3% sedangkan Ca-MOF menghasilkan biodiesel dengan yield 78%. Kombinasi katalis heterogen Cu-MOF dan Ca-MOF memperoleh yield biodiesel sebesar 85%. Berdasarkan analisis ASTM biodiesel yang disintesis memenuhi standar ASTM di semua aspek. Selanjutnya dilakukan analisis berbasis RSM untuk tujuan optimasi dan ditemukan bahwa pembebanan katalis dan suhu reaksi merupakan parameter terpenting yang mempengaruhi yield biodiesel, sedangkan rasion alkohol terhadap minyak mempengaruhi kualitas biodiesel. Studi ini dapat menjadi dasar untuk penelitian lebih lanjut dalam hal katalisis heterogen untuk produksi biodiesel dari WCO dalam skala yang lebih besar.

Katalis MOF Pada Proses Oksidasi Toluena

Aplikasi katalis MOF pada proses oksidasi toluene dilakukan oleh P.Wang dkk (2020). Pada penelitiannya, dilakukan pembuatan katalis MOF-Sm/CeO₂ dengan bahan baku Ce(NO₃)₃.6H₂O dan Sm(NO₃)₃.4H₂O dan pelarut yang digunakan berupa campuran air-metanol.

Penelitian tersebut berhasil memperoleh x% Sm/CeO₂ dengan pirolisis prekursor Sm/Ce-MOF, dan diaplikasikan untuk oksidasi toluena. Karakterisasi menegaskan bahwa katalis 1% Sm/CeO₂ memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar, reduksi suhu rendah yang lebih tinggi, kekosongan oksigen permukaan lebih banyak dan cacat karena konsentrasi spesies Ce yang lebih tinggi sehingga meningkatkan sifat redoks. Hasilnya, katalis 1% Sm/CeO₂ memiliki kinerja terbaik untuk oksidasi toluena dengan konversi 50% dan 100% pada suhu 194 dan 222 °C masing-masing di bawah WHSV 60.000 mL/(g.jam). Selain itu, katalis 1% Sm/CeO₂ juga menunjukkan stabilitas yang sangat baik dan toleransi yang tinggi terhadap kelembaban, sehingga katalis tersebut sangat menjanjikan untuk diaplikasikan pada proses oksidasi VOC.

Aplikasi katalis MOF pada reaksi oksidasi juga dilakukan oleh Fang dkk (2020). Pada penelitiannya Fang mengaplikasikan katalis Fe/FeC@N untuk reaksi oksidasi katalitik senyawa sulfide menjadi sulfoxida. Bahan baku yang digunakan pada

penelitiannya adalah besi (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Pelarut yang digunakan adalah metanol, asam asetat, DMF. Hasil penelitian ini diperoleh katalis nanopartikel Fe/Fe₃C (dengan ukuran terutama dalam kisaran 20-30 nm) bertatahkan dengan baik dalam matriks karbon berpori N-doped, yang secara efektif membatasi agregasi dan pertumbuhan nanopartikel logam dan mendorong perpindahan massa reaktan. Hibrid berbasis logam transisi ini menunjukkan kinerja katalitik yang sangat efisien dan stabil dalam hal oksidasi beberapa sulfur menjadi sulfoksida yang sesuai. Selain itu, hibrida Fe/Fe₃C@NC yang dikembangkan dapat diperoleh kembali dengan mudah menggunakan magnet eksternal dan dapat digunakan kembali setidaknya enam kali tanpa kehilangan efisiensi.

Katalis MOF Pada Reaksi Reduksi Oksigen

Pemanfaatan katalis MOF pada reaksi reduksi oksigen dilakukan oleh Ahmed dkk (2020). Katalis dibuat dengan mereaksikan sebanyak 0,1 g anilin,

amonium peroksidisulfat dan FeCl_3 dan dilarutkan dalam 10 mL larutan berair HCl 1 M secara terpisah. Kemudian amonium peroksidisulfat dan FeCl_3 dicampur dan larutan ini dengan cepat dituangkan ke dalam larutan anilin dengan pengadukan yang kuat. Campuran dibiarkan diaduk pada suhu 5°C selama 24 jam. Polimer yang diendapkan (disebut sebagai $\text{Fe}_{\text{NPs}} @\text{PANI}$) kemudian diperoleh dengan filtrasi dan dicuci tiga kali dengan air. Penelitian ini berhasil membuat katalis $\text{Fe}_{\text{NPs}} @\text{PANI}/\text{rGO}$ berbasis MOF melalui strategi ligan logam dengan metode ORR elektrokimia. Fe_{NPs} -ditanamkan ke dalam PANI selama polimerisasi, sehingga terbentuk Fe_{NPs} berukuran relatif lebih kecil dan berorientasi homogen yang terhubung dengan nitrogen dalam PANI pada rGO. Dengan memanfaatkan struktur berpori dan situs aktif Fe-N-C yang dienkapsulasi, $\text{Fe}_{\text{NPs}} @\text{PANI}/\text{rGO}$ yang telah dihasilkan memberikan kinerja ORR yang sangat baik dalam larutan elektrolit alkali yang terhubung dengan E_{onset} , $E_{1/2}$ dan j_k . Jika dibandingkan dengan katalis

Pt/C dan elektroda yang biasanya digunakan, katalis $\text{Fe}_{\text{NPs}}@\text{PANI}/\text{rGO}$ lebih bagus karena katalis $\text{Fe}_{\text{NPs}}@\text{PANI}/\text{rG}$ tidak terlalu terpengaruh oleh kondisi buruk seperti ion SCN dan metanol selama ORR.

DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H.R., Tian, H., Ang, H.M., Tade, M.O., Buckley, C.E. and Wang, S. 2012. Nanosize Zr-Metal Organic Frameworks (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide storage. **Chemical Engineering Journal**. Vol 187: 415-420
- Ahmed M.S., Begum H., Kim Y.B. 2020. Iron Nanoparticles Implanted Metal Organic Frameworks Based Fe–N–C Catalysts for High Performance Oxygen Reduction Reaction. **Journal of Power Sources**. Vol 451: 1-10
- Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K. and Houk, R.J.T. 2009. Critical Review: Luminescent Metal Organic Frameworks. **Chemical Society Reviews**. Vol 38: 1330–1352.
- Ana Arenas V, David A, Patricia H. 2020. Phase Selective Microwave Assisted synthesis of Iron (III) Aminoterephthalate MOF. **Material**. Vol 13 (6). Hal: 1469
- Banerjee D, Finkelstein J, Smirnov A, Forster PM, Borkowski LA, Teat SJ, Parise JB. 2011. Synthesis and structural characterization of magnesium based coordination networks in different solvents. **Cryst Growth**. Vol 11: 2572-2579.
- Choi J.S., Son W.J., Kim J., Ahn W.S. 2008. Metal Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to be Considered. **Microporous and Mesoporous Materials**. Vol 116 (1-3): 727-731

- Cho, H.Y., Yang, D.A., Kim, J., Jeong, S.Y., and Ahn, W.S. 2012. CO₂ Adsorption and Catalytic Application of Co-MOF-74 Synthesized by Microwave Heating. **Catalysis Today**. Vol 185: 35-40.
- Chu Q, Liu GX, Okamura T, Huang YQ, Sun WY, Ueyama N. 2008. Structure modulation of metal-organic frameworks via reaction pH: Self-assembly of a new carboxylate containing ligand N-(3-carboxyphenyl) iminodiacetic acid with cadmium (II) and cobalt(II) salts. **Polyhedron**. Vol 27(2): 812-820.
- Eddaoudi, M., Kim, J. Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., and Yaghi, O.M. 2002. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**. Vol 295: 469-472.
- Fang L., Xu Q., Qi Y., Wu X., Fu Y., Xiao Q., Zhang F., Zhu W. 2020. Fe/Fe₃C@N-doped Porous Carbon Microspindles Templated from a Metal Organic Framework as Highly Selective and Stable Catalysts for the Catalytic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. **Molecular Catalysis**. Vol 486: 110863
- Hanif Q.A., Nugraha R.E., Lestari W.W. 2018. Kajian Metal Organic Frameworks (MOFs) Sebagai Material Baru Pengantar Obat. **Alchemy Jurnal Penelitian Kimia**. Vol 14 (1): 16-36
- Hausdorf S., Baitalow F., Seidel J., Florian. 2007. Gaseous Species as Reaction Tracers in the Solvothermal Synthesis of the Zinc Oxide

- Terephthalate MOF-5. **The Journal of Physical Chemistry A**. Vol 111 (20): 4259-4266
- Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J.F., Heurtaux, D., Clayette P., Kreuz, C., Chang, J., Hwang, Y.K., Marsaud, V., Bories, P.N., and Cynober, L. 2010. Porous Metal-Organic Frameworks Nanoscale Carriers as Potential Platform for Drug Delivery and Imaging. **Nat. Mat.** Vol 9: 172-178.
- Huang WH, Yang GP, Chen J, Chen X, Zhang CP, Wang YY, Shi QZ. 2013. Solvent influence on sizes of channels in three new Co(II) complexes, exhibiting an active replaceable coordinated site. **Cryst Growth**. Vol 13(1): 66-73.
- Jamil U., Khoja A.H., Liaquat R., Naqvi S.R., Omar W.N., Amin N.A.S. 2020. Copper and Calcium-Based Metal Organic Framework (MOF) Catalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: A Process Optimization Study. **Energy Conversion and Management**. Vol 215: 1-14
- Jhung SH, Lee JH, Chang JS. 2005. Microwave Synthesis of Nanoporous Hybrid Material, Chromium trimesate. **Bull Korean Chem Soc**. Vol 26: 880-881.
- Kabir O.O., Liu X., Diane H. 2020. Review: Metal Organic Framework (MOF) Derived Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Recent Progress and Future Perspectives. **Journal of Energy Chemistry**. Vol 51: 230-245
- Kathryn, M., Taylor, L., Jin, A., and Lin, W. 2008. *Angewandte Chemie International Edition* 47, 7722 –7725.

- Lauren E. Kreno, Kirsty Leong, Omar K. Farha, Mark Allendorf, Richard P. Van Duyne, Joseph T. Hupp. 2012. Metal Organic Framework Materials as Chemical Sensor. **Chem. Rev.** Vol 112: 1105-1125
- Lee, J.Y., Farha, O.K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.T, and Hupp, J.T. 2009. Review: Metal Organic Frameworks as Catalysts. **Chemical Society Reviews.** Vol 38: 1450–1459.
- Lee Y.R., Kim J., Ahu W.S., 2013. Synthesis of Metal Organic Frameworks: A Mini review. **Korean J. Chem. Eng.** Vol 30 (9): 1667-1680
- Li Z.Q., Qiu L.G., Tao Xu., Yun Wu. 2009. Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. **Materials Letters.** Vol 63: 78-80
- Lu CM, Liu J, Xiao K, Harris AT.2010. Microwave Enhanced Synthesis of MOF-5 and its CO_2 Capture Ability at Moderate Temperatures Across Multiple Capture and Release Cycles. **Chem Eng J.** Vol 156: 465-470
- Prahti Rahayu, Witri Wahyu Lestari. 2016. Kajian Sintesis dan Karakterisasi Metal Organic Framework MOF-5 Sebagai Material Penyimpan Hidrogen. **Alchemy Jurnal Penelitian Kimia.** Vol 11 (2): 14-26
- P. Wang., Wang J., Shi J., Xiau Du., Hao X. 2020. Low Content of Samarium Doped CeO_2 Oxide Catalysts Derived from Metal Organic Framework Precursor for Toluene Oxidation. **Molecular Catalysis.** Vol 492: 111027

- Riehemann, K., Schneider, S.W., Luger, T.A., Godin, B., Ferrari, M., and Fuchs, H. 2009. Review: Nanomedicine-Challenge and Perspective. **Angewandte Chemie International Edition** 48: 872–897.
- Rosi, N.L., Eckert, J., and Eddaodi, M. 2003. Hydrogen Storage in Microporous Metal Organic Frameworks. **Science**. Vol 300: 1127–1129.
- Schlesinger M., Schulze S., Hietschold M. 2010. Evaluation of synthetic methods for microporous metal organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. **Microporous and Mesoporous Materials**. Vol 132: 121-127
- Shinde DB, Aiyappa HB, Bhadra M, Biswal BP, Wadge P, Kandambeth S, Garai B, Kundu T, Kurungot S, Banerjee R. 2016. A mechanochemically synthesized covalent organic framework as a Proton Conducting Solid Electrolyte. **J Mater Chem**.
- Seo, Y.K., Hundal, G., Jang, I.T., Hwang, Y.K., Jun, C.H. and Chang, J.S. 2009. Microwave Synthesis of Hybrid Anorganic-Organic Materials Including Porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu (III)-Trimesate Mixture. **Microporous Mesoporous Materials**. Vol 119 (1): 331-337.
- Son W.J., Kim J., Ahn W.S. 2008. Sonochemical Synthesis of MOF-5. **ChemComm**. Vol 47:6336-6338
- Soni S., Bajpai P.K., Arora C. 2019. A Review On Metal Organic Frameworks: Synthesis,

- Properties and Application. **Characterization and Application of Nanomaterials**. Vol 2: 1-20
- Stawowy M., Roziewicz M., Ewa S., Albero J.S. 2019. The Impact of Synthesis Method on the Properties and CO₂ Sorption Capacity of UiO-66(Ce). **Catalysts**. Vol 9 (4): 309
- Sung Hwa Jung, Jin Ho Lee, Jong San Chang. 2005. Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate. **Bull.Korean Chem. Soc.** Vol 26 (6): 880-881
- Sun, C.Y., Qin, C., Wang, X.L., and Su, Z.M. 2013. Review: Metal Organic Frameworks as Potential Drug Delivery Systems. **Expert Opinion on Drug Delivery**. Vol 10 (1): 89101.
- Taylor, K.M.L., Rocca, J.D., Huxford, R.C., Lin, W. 2010. Feature Article: Hybrid Nanomaterials for Biomedical Applications. **Chemical Communication**. Vol 46: 58325849.
- Tranchemontagne, D.J., Cortes, J.L.M., O'Keeffe, M., and Yaghi, O.M. 2009. Review: Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal Organic Frameworks. **Chemical Society Reviews**. Vol 38: 1257–1283.
- Volkringer C, Loiseau T, Guillou N, Férey G, Haouas M, Taulelle F, Elkaim E, Stock N. 2010. High throughput aided synthesis of the porous metal-organic framework-type aluminium pyromillitate MIL-121 with extra carboxylic acid functionalization. **Inorg Chem**. Vol 49: 9852-9862.
- Wang C, Ying JY. 1999. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile

- Titania Nanocrystals. *Chem Mater.* Vol 11: 3113–3120.
- Wang C.C., Hung K.Y., Hosseini S., Li Y.Y. 2020. Carbon-nanotube-grafted and Nano-Co₃O₄ Doped Porous Carbon Derived from Metal Organic Framework as an Excellent Bifunctional Catalyst for Zinc Air Battery. **Journal of Power Sources.** Vol 452: 227841
- Wei G., Liu Y., Li H., Cui Y. 2020. Metal Organic Frameworks as Solid Brønsted Acid Catalysts for Advanced Organic Transformations. **Coordination Chemistry Review.** Vol 420: 213400
- Yang, D.A., Cho, H.Y., Kim, J., Yang, S.T. and Ahn, W.S. 2012. CO₂ Capture and Conversion Using Mg-MOF-74 Prepared by a Sonochemical Method. **Energy Environmental Science.** Vol 5: 6465-6473.
- Yang J, Zheng C, Xiong P, Li Y, Wei M. 2014. Zn-doped Ni-MOF materials for high supercapacitive performance. **J. Mater. Chem. A.** Vol 2: 19005-19010.

Sintesis dan Aplikasi Material Baru Kerangka Logam Organik (Metal Organic Framework, MOF)

Ir. Mahreni, MT., Ph.D

Yuli Ristianingsih, ST., M.Eng

Dr. Ir. Nur Suhascaryo

Metal Organic Frameworks (MOFs) merupakan bahan Kristal berpori yang terdiri dari pusat atau kluster logam dengan penghubung berupa ion atau logam organik dimana asam karboksilat yang mengandung N biasanya digunakan untuk membentuk kerangka dengan seng, tembaga, kromium, aluminium, zirkonium, dan elemen lainnya. Karena memiliki luas permukaan yang besar strukturnya yang fleksibel dan ukuran pori yang dapat disesuaikan, MOF banyak digunakan dalam proses adsorpsi dan penyimpanan gas, proses pemisahan, katalisis, dll. MOF dapat disintesis melalui berbagai metode yaitu metode solvotermal/ hidrotermal, metode sonokimia, metode elektrokimia, metode microwave sintesis, dll. Katalis MOF banyak diaplikasi pada berbagai proses industry kimia diantaranya pada reaksi transesterifikasi pada pembuatan biodiesel, reaksi pembentukan senyawa organik, reaksi oksidasi dll.



Penerbit:

Lembaga Penelitian dan pengabdian Kepada Masyarakat
Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta