

SINTESIS NANOMATERIAL PERAK DENGAN KONTROL TERHADAP BENTUK DAN UKURAN

Wegik Dwi Prasetyo^{1,2}

¹Program Studi Teknik Kimia Universitas PERTAMINA

²Functional Nanomaterials Laboratory, King Abdullah University of Science and Technology

E-mail: wegik.dp@universitaspertamina.ac.id

ABSTRACT

Silver nanomaterials is widely investigated since its promising application for optics, catalysis, sensor, and anti-bacterial agent. The physical and chemical properties of nanomaterials are strongly dependent to its size and shape. Thus, it is important to be able to produce nanomaterials with define size and shape to better understand the most dominant factor influence its properties. Silver nanocubes with edge length of 50 nanometer is synthesized through polyol synthesis method using silver nitrate as the precursor. Seed-mediated growth technique is further utilized to synthesis silver nanocubes with larger edge length of about 200 nanometer. In conclusion, polyol method is a facile method to synthesize nanocubes with varieties of edge length.

Keywords: *Nanomaterial, Nanocubes, Silver, Polyol*

ABSTRAK

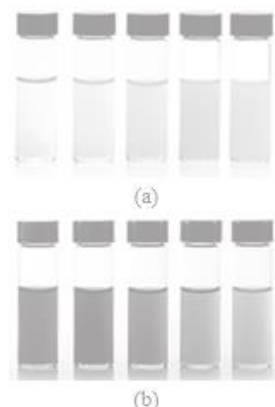
Nanomaterial dari logam perak sedang giat diteliti karena potensinya untuk aplikasi diberbagai bidang, misalnya optik, katalisis, sensor, dan agen anti bakteri. Sifat fisika dan kimia suatu nanomaterial sangat dipengaruhi oleh ukuran dan bentuknya. Sehingga kemampuan untuk dapat memproduksi nanomaterial dengan ukuran dan bentuk yang dapat dikontrol sangat penting. Hal ini akan mempermudah dalam melakukan riset dasar atau riset fundamental untuk mengetahui faktor yang paling dominan yang menentukan sifat fisika dan kimia suatu material nano. Didalam penelitian ini didemonstrasikan sintesis nanokubus dari perak dengan edge length 50 nanometer melalui metode sintesis polyol. Nanokubus perak dengan edge length yang lebih besar (sekitar 200 nanometer) dapat ditumbuhkan dengan menggunakan bibit nanokubus dengan ukuran yang lebih kecil. Hal ini menunjukkan bahwa metode polyol merupakan metode sintesis yang handal untuk memproduksi nanokubus perak dengan edge length yang beragam.

Kata kunci: *Nanomaterial, Nanokubus, Perak, Polyol*

1. PENDAHULUAN

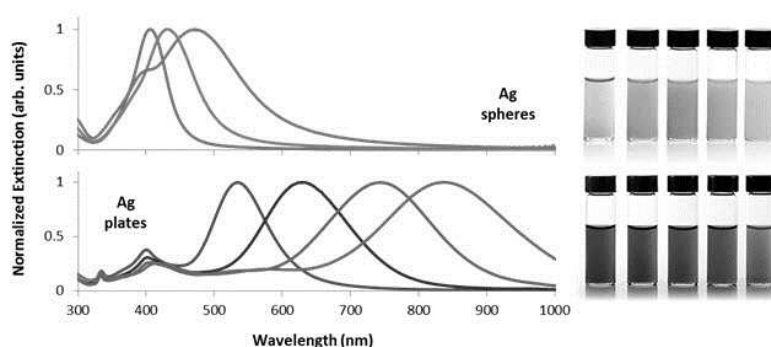
Nanomaterial perak digunakan dalam berbagai aplikasi seperti *localized surface plasmon resonance* (LSPR), *surface-enhanced Raman scattering* (SERS), *metal-enhanced fluorescence*, dan katalisis [1]. Untuk berbagai aplikasi tersebut diperlukan kendali yang kuat dalam hal bentuk dan ukuran dari nanomaterial karena sifat fisika dan kimia dari material nano sangat bergantung pada ukuran dan bentuknya. Sifat fisika dan kimia dapat berupa optikal, katalitik, dan magnetik. Salah satu nanomaterial dari logam yang banyak diteliti adalah nanomaterial dari logam perak karena nanomaterial perak dapat diaplikasikan pada sensor, dapat diintegrasikan kedalam material sel surya, dan dapat digunakan untuk agen anti bakteri.

Nanomaterial perak menunjukkan interaksi yang kuat terhadap cahaya. Logam perak yang berukuran nanometer menyerap cahaya pada panjang gelombang yang berbeda-beda tergantung pada ukuran dan bentuknya. Didalam wadah sampel seperti ditunjukkan pada Gambar 1 terdapat larutan yang mengandung *nanospheres* dari logam perak dengan ukuran yang berbeda-beda dengan rentang diameter 10 – 100 nanometer. Melalui penyinaran sinar tampak (*visible light*), larutan dalam wadah sampel menampilkan warna yang berbeda-beda.



Gambar 1. Penyinaran sinar tampak pada (a) berbagai sampel yang mengandung *nanospheres* dengan diameter 10 – 100 nanometer (b) berbagai sampel yang mengandung *nanoplates* dengan ukuran diameter 50 – 150 nm [2]

Melalui analisa spektrum sinar ultraviolet-sinar tampak, sifat optikal dari nanomaterial ini dapat dikonfirmasi dengan melihat *extinction spectrum* dari spektrofotometer *uv-visible*.



Gambar 2. *Extinction spectrum* dari larutan yang mengandung *nanospheres* perak dan *nanoplates* perak dengan ukuran yang berbeda-beda [2]

Didalam proses sintesis nanomaterial dengan pendekatan *bottom-up* maupun *top-down* seringkali ditemui kendala dalam mengendalikan ukuran dan bentuk dari nanomaterial yang dihasilkan. Hal ini menyulitkan dalam melakukan determinasi faktor-faktor apa saja yang dominan terhadap sifat fisika dan kimia suatu nanomaterial apabila didalam sampel yang diteliti terdapat nanomaterial dengan berbagai ukuran dan bentuk. Sehingga perlu dilakukan pengembangan metode untuk mensintesis nanomaterial dengan keseragaman yang tinggi dari aspek bentuk dan ukuran. Riset fundamental untuk mendiseminasi sifat fisika dan kimia suatu bahan nanomaterial akan lebih mudah dilakukan apabila sampel nanomaterial yang diteliti seragam dalam hal bentuk dan ukuran. Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan metode sintesis yang dapat memfasilitasi produksi nanomaterial dengan bentuk dan ukuran yang dapat dikontrol.

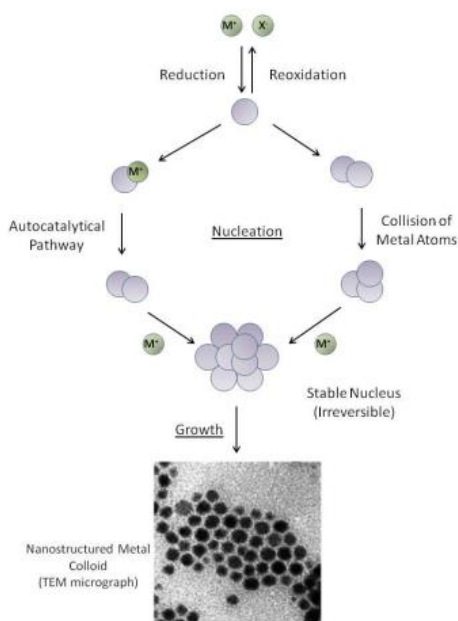
2. DASAR TEORI /MATERIAL DAN METODOLOGI/PERANCANGAN

2.1 Mekanisme Pembentukan Nanomaterial

Pengetahuan dalam mekanisme pembentukan nanomaterial dibutuhkan untuk dapat mengontrol proses pembentukan nanomaterial. Secara umum dikenal 3 macam mekanisme untuk menjelaskan pembentukan nanomaterial, yaitu mekanisme *LaMer*, mekanisme *Ostwald ripening*, dan mekanisme *digestive ripening* [3]. Menurut mekanisme *LaMer*, pembentukan nanomaterial dimulai dari tahap pembentukan nukleus (*nucleation*) dan berlanjut ke tahap pertumbuhan nanomaterial (*growth*). Kedua tahap ini tidak berlangsung secara bersamaan. Proses pembentukan nukleus dan pertumbuhan nanomaterial lebih lanjut dibedakan menjadi tiga tahap: (I) peningkatan secara cepat konsentrasi monomer dalam larutan (II) monomer mengalami nukleasi berantai yang membuat konsentrasi monomer dalam larutan berkurang (III) pertumbuhan nukleus karena difusi monomer didalam larutan. Proses nukleasi berantai berlangsung dengan sangat cepat dan seketika berhenti ketika konsentrasi monomer menjadi sangat rendah. Menurut mekanisme *Ostwald ripening*, mekanisme pertumbuhan nukleus dipengaruhi oleh kelarutan atau solubilitas nanopartikel. Partikel dalam larutan yang memiliki ukuran lebih kecil akan terlarut kembali karena memiliki solubilitas dan energi permukaan yang lebih tinggi dibandingkan dengan partikel yang berukuran lebih besar. *Digestive ripening* merupakan proses kebalikan dari *Ostwald ripening*. Pada mekanisme *digestive ripening*, pertumbuhan nanopartikel diakibatkan karena terlarutnya partikel besar dan tumbuhnya partikel kecil.

2.2 Metode *Polyol* untuk Sintesis Nanomaterial

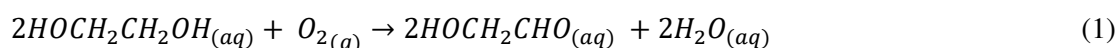
Secara umum, terdapat dua jalur dalam pembuatan koloid nanopartikel dari logam: metode *top-down* dengan memecah material yang besar menjadi nanopartikel dengan perlakuan fisik dan metode *bottom-up* dengan menumbuhkan nanopartikel dari atom logam pada keadaan gas atau larutan [4]. Metode *top-down* dapat memfasilitasi produksi nanopartikel dalam jumlah besar namun dengan keterbatasan dalam pengendalian keseragaman bentuk dan ukuran nanopartikel yang dihasilkan. Keseragaman nanopartikel dalam hal bentuk dan ukuran mampu dikontrol dengan baik apabila sintesis nanopartikel ini dilakukan dengan metode pendekatan *bottom-up* melalui sintesis kimia. Sintesis koloid nanopartikel logam melalui sintesis kimia merupakan proses yang rumit dan memerlukan ketelitian yang tinggi. Beberapa metode sintesis kimia untuk nanopartikel yang umum adalah reduksi kimia garam logam, sintesis elektrokimia, dan dekomposisi terkontrol kompleks *metastable* organo-metal. Metode sintesis *polyol* merupakan salah satu teknik dalam sintesis nanopartikel dengan cara reduksi garam logam. Metode ini teruji dalam sintesis nanomaterial dari logam dengan kemampuan untuk mengontrol ukuran dan bentuk dari material yang dihasilkan. Beragam senyawa kimia (polimer atau surfaktan) digunakan pada metode sintesis *polyol* untuk mengontrol pertumbuhan nanopartikel dan mencegah terjadinya aglomerasi. Skematik proses dari pembentukan koloid nanopartikel logam ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Pembentukan Koloid Nanostruktur Logam dengan Reduksi Garam Logam [3]

2.2.1 Pengaruh *Reducing Agent* dan Senyawa Ionik dalam Proses *Polyol*

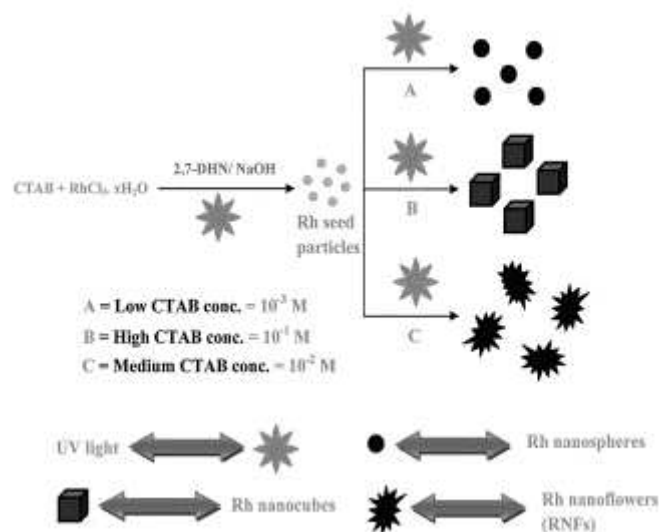
Senyawa kimia etilen glikol digunakan dalam metode *polyol* karena mempunyai peran penting sebagai *reducing agent* dalam reaksi. Parameter reaksi yang menentukan kemampuan *reducing agent* adalah suhu reaksi dan kehadiran oksigen (O_2). Perubahan kondisi reaksi yang paling kecil sekalipun dapat menyebabkan proses nukleasi dan pertumbuhan atom logam menjadi nanomaterial yang tidak seragam dari aspek ukuran dan bentuk. Kehadiran oksigen dalam reaksi meningkatkan konsentrasi glikol aldehida [5]. Glikol aldehida merupakan produk reaksi etilen glikol dengan oksigen.



Proses reduksi etilen glikol menjadi glikol aldehida terjadi pada suhu 140 – 160 °C. Glikol aldehida memiliki kemampuan sebagai *reducing agent* yang lebih kuat dibandingkan dengan etilen glikol. Dengan begitu, proses reduksi prekursor menjadi nanomaterial akan lebih cepat dicapai.

2.2.2 Pengaruh Rasio Molar Reaktan

Pada sintesis nanokubus rhodium dengan agen pereduksi *2,7-dihydroxy naphthalene* (2,7-DHN) ditemukan bahwa ukuran dan morfologi (bola, bentuk seperti bunga, kubus) nanopartikel rhodium yang terbentuk dipengaruhi oleh rasio molar antara surfaktan dengan ion logam dan konsentrasi 2,7-DHN [6]. Nanokubus rhodium yang ditunjukkan pada gambar dibawah ini dihasilkan dari reaksi antara $RhCl_{3 \cdot x}H_2O$, 2,7-DHN, NaOH, dan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) dengan radiasi sinar ultraviolet (UV) selama 6 jam. Tidak seperti reaksi yang lainnya dengan bantuan pemanasan, reaksi pembentukan nanokubus rhodium ini diakselerasi dengan radiasi cahaya. Nanokubus rhodium secara eksklusif terbentuk pada konsentrasi CTAB yang tinggi sedangkan nano-bola dan nano-bunga rhodium terbentuk jika konsentrasi CTAB rendah.



Gambar 4. Skematik proses pembentukan nanopartikel rhodium [5]

Rasio molar antar reaktan sangat penting untuk bisa menghasilkan nanopartikel dengan bentuk eksklusif. Selain itu, lama radiasi sinar juga berpengaruh terhadap bentuk dari nanopartikel rhodium yang dihasilkan. Nanokubus rhodium terbentuk pada radiasi sinar selama 6 jam. Bila waktu reaksi diperpanjang hingga 8 – 10 jam, maka nanopartikel yang dihasilkan tidak memiliki preferensi bentuk tertentu. Studi dengan *transmission electron microscope* (TEM) memperlihatkan bahwa pada awalnya nano-bola rhodium yang terbentuk dan seiring waktu nano-bola ini ter-adsorpsi pada *facets* yang spesifik dari kristal rhodium yang mendireksikan pertumbuhan 3D (tiga dimensi) menjadi nano-kubus rhodium.

2.3 Material dan Metodologi

Material dan bahan kimia. Etilen glikol (EG, $\geq 99,0\%$) yang digunakan sebagai media pelarut diperoleh dari J.T.Baker. Prekursor perak nitrat (AgNO₃, $\geq 99,99\%$), sodium hidrosulfida (NaHS), *poly(vinyl pyrrolidone)* (PVP, MW ≈ 55.000), dan etanol (CH₃CH₂OH, $\geq 99,5\%$) diperoleh dari Sigma-Aldrich. Aseton dan aquades digunakan untuk mencuci sampel hasil reaksi. Material dan peralatan yang digunakan adalah *vial* dengan volume 20 mL, labu reaksi volume 100 mL, suntikan *syringe*, *hotplate* dan *magnetic stirrer*. *Silicone oil* digunakan dalam *bath* pemanas.

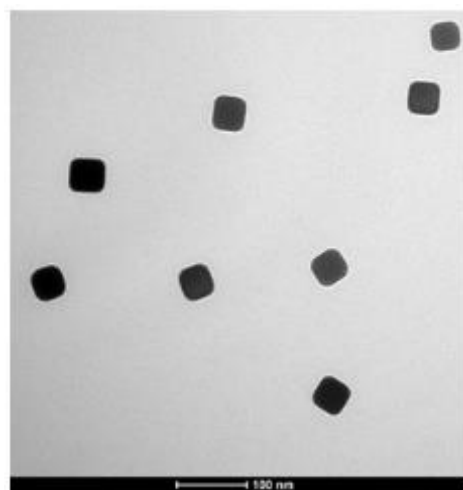
Sintesis nanokubus dengan edge length 50 nanometer. Reaksi sintesis nanokubus perak dijalankan pada suhu 150 °C dimana suhu reaksi ini harus dijaga konstan karena fluktuasi suhu reaksi mempengaruhi bentuk dan ukuran nanomaterial yang dihasilkan. *Hotplate* dengan indikator suhu dan pengatur kecepatan pengadukan digunakan dalam sintesis ini untuk dapat melakukan kontrol terhadap parameter reaksi. Pengadukan larutan selama reaksi menggunakan *magnetic stirrer*. Etilen glikol sebanyak 5 mL dimasukkan kedalam *vial* dan dipanaskan hingga 150 °C selama 1 jam dengan kondisi *vial* ditutup [7]. Etilen glikol dipilih karena titik didihnya yang lebih tinggi dari suhu reaksi untuk mencegah penguapan. Selama pemanasan larutan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Proses pemanasan dilakukan dengan menggunakan *silicon oil bath*. Lalu 50 mL larutan 3 mM NaHS dalam etilen glikol diinjeksikan melalui *syringe* kedalam etilen glikol yang dipanaskan. Diikuti dengan penginjeksian secara simultan dan cepat 1,5 mL larutan AgNO₃ dalam etilen glikol dengan konsentrasi 94 mM dan 3 mL larutan 147 mM PVP. Reaksi dijalankan selama 1 jam dan dihentikan dengan merendam labu reaksi didalam air es. Setelah didinginkan hingga suhu ruangan, larutan hasil reaksi ditambahkan dengan aseton dan disentrifugasi. Endapan nanomaterial lalu ditambahkan dengan air aquades dan

disentrifugasi. Tahapan ini dilakukan sebanyak 2 kali. Nanomaterial yang mengendap lalu ditambahkan dengan etanol dan disonifikasi. Karakterisasi nanomaterial dilakukan dengan *transmission electron microscope* untuk mengkonfirmasi bentuk dan ukuran nanomaterial yang dihasilkan.

Seed-mediated growth. Nanomaterial perak yang dihasilkan pada sintesis tahapan pertama dapat digunakan sebagai benih untuk penumbuhan nanomaterial apabila diperlukan ukuran nanomaterial yang lebih besar. Tahapan ini dimulai dengan pemanasan 15 mL etilen glikol pada suhu 150 °C dalam labu reaksi dengan volume 100 mL selama 30 menit [7]. Sebanyak 0,5 mL suspensi nanomaterial dalam etilen glikol yang dihasilkan pada tahapan 1 lalu ditambahkan. Selang 2 menit, 3 mL larutan 147 mM PVP dalam etilen glikol dan 2 mL larutan 564 mM AgNO₃ dalam etilen glikol diinjeksikan secara simultan. Proses ini disertai dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*. Reaksi dijalankan selama 1 jam dan dihentikan dengan perendaman labu reaksi kedalam air es. Setelah mencapai suhu ruangan, larutan hasil reaksi ditambahkan dengan aseton dan disentrifugasi. Endapan nanomaterial yang terbentuk lalu ditambahkan aquades dan disonifikasi dan disentrifugasi. Tahapan ini dilakukan sebanyak 2 kali. Endapan yang terbentuk ditambahkan dengan etanol dan kemudian dilakukan pencitraan dengan TEM.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

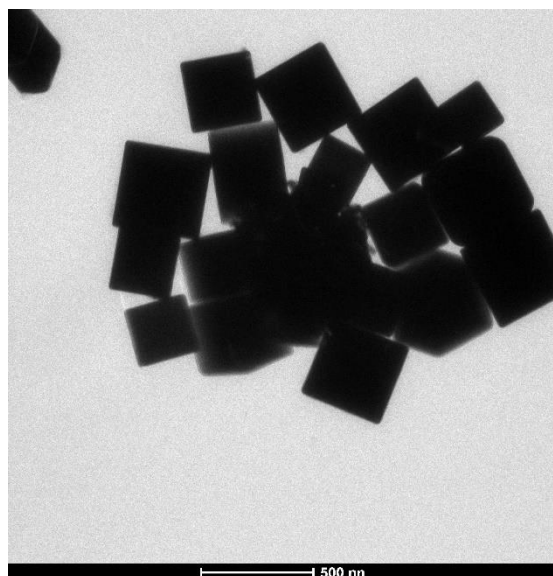
Dari pencitraan menggunakan TEM didapatkan keseragaman yang tinggi dalam aspek bentuk dan ukuran. Melalui metode sintesis ini didapatkan nanomaterial perak berbentuk kubus dengan *edge length* 50 nanometer seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Sintesis nanomaterial perak berbentuk kubus harus dilakukan pada sistem yang bersih dari kontaminan karena kontaminan dapat memicu pertumbuhan kristal menjadi nanomaterial dengan bentuk dan ukuran yang tidak diinginkan. Selain itu, reaksi harus dijalankan dengan kontrol yang ketat terhadap suhu dan waktu reaksi. Metode sintesis ini secara eksklusif dapat menghasilkan nanomaterial perak berbentuk kubus.



Gambar 5. Pencitraan *transmission electron microscope* nanomaterial perak hasil sintesis dengan *edge length* 50 nanometer

Dengan menggunakan metode *seed mediated growth*, nanomaterial perak dengan *edge length* yang lebih kecil dapat digunakan sebagai bibit untuk menumbuhkan nanomaterial perak dengan *edge length* yang lebih besar. Suspensi nanokubus perak dengan *edge length* 50 nanometer digunakan sebagai bibit

untuk menumbuhkan nanokubus dengan *edge length* sekitar 200 nanometer seperti ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Pencitraan *transmission electron microscope* nanomaterial perak hasil *seed mediated growth* dengan *edge length* 200 nanometer

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Metode *polyol* merupakan metode yang teruji dan handal untuk mensintesis nanomaterial perak berbentuk kubus dengan *edge length* 50 – 300 nanometer. Reaksi harus dijalankan dengan kendali yang ketat terhadap parameter reaksi karena parameter reaksi yang berubah-ubah dapat membuat ketidakseragaman bentuk dan ukuran nanomaterial yang dihasilkan. Hal penting lainnya adalah menjaga lingkungan reaksi bebas dari kontaminan dan partikel padat asing karena reaksi pembentukan nanomaterial sangat sensitif terhadap kontaminan. Sintesis dengan metode *polyol* masih menggunakan etilen glikol sebagai media pelarut dalam reaksi. Alternatif pelarut baru perlu dikembangkan misalnya dengan air sehingga reaksi sintesis nanomaterial menjadi lebih *feasible*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dapat dilaksanakan dengan pendanaan dan fasilitas peralatan yang disediakan oleh *Functional Nanomaterials Laboratory (King Abdullah University of Science and Technology)* dan dukungan dari Universitas PERTAMINA.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Zhou, S., Li, J., Gilroy, K.D., Tao, J., Zhu, C., Yang, X., Sun, X., & Xia, Y. (2016). Facile synthesis of silver nanocubes with sharp corners and edges in an aqueous solution. *ACS Nano*, 10, 9861-9870. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b05776>
- [2] Oldenburg, S.J. Silver nanomaterials: properties & applications. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/technology-spotlights/silver-nanomaterials.html>

- [3] Thanh, N.T.K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114, 7610–7630. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr400544s>
- [4] Mueller, V.H. (2013). Rational catalyst design for direct conversion of CH₄ and CO₂. *Washington University Open Scholarships*, 1134. <http://openscholarship.wustl.edu/etd/1134>
- [5] Coskun, S., Aksoy, B., & Unalan, H.E. (2011). Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study. *Crystal Growth and Design*, 11, 4963–4969. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg200874g>
- [6] Kundu, S., Wang, K., & Liang, H. (2009). Photochemical generation of catalytically active shape selective rhodium nanocubes. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 18570–18577. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906745z>
- [7] Xia, X., Zeng, J., Oetjen, L. K., Li, Q., & Xia, Y. (2011). Quantitative analysis of the role played by poly(vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 1793–1801. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja210047e>