



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENENTUAN DISTRIBUSI UKURAN NANOPARTIKEL Au
MENGUNAKAN MIKROELEKTRODA *HYDROGENATED
BORON DOPED DIAMOND* DAN *OXIDIZED BORON DOPED
DIAMOND***

TESIS

**RYAN CIPTA
1306493751**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
Juli 2016**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENENTUAN DISTRIBUSI UKURAN NANOPARTIKEL Au
MENGUNAKAN MIKROELEKTRODA *HYDROGENATED BORON
DOPED DIAMOND* DAN *OXIDIZED BORON DOPED DIAMOND***

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar pasca sarjana sains

**RYAN CIPTA
1306493751**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
Juli 2016**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Thesis ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Ryan Cipta

NPM : 1306493751

Tanda Tangan :

Tanggal

: 14 Juli 2016

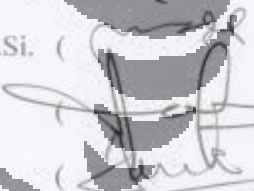


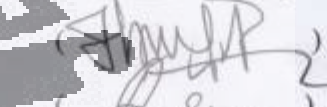
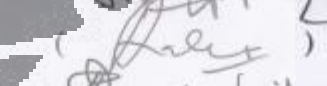
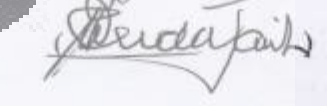
HALAMAN PENGESAHAN

Thesis ini diajukan oleh :

Nama : Ryan Cipta
NPM : 1306493751
Program Studi : Bioteknologi
Judul Tesis : Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au Dengan Menggunakan Mikroelektroda Hydrogenated Boron Doped Diamond dan Oxidized Boron Doped Diamond.

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Pascasarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. Iwandini Tribidiasari A. S.Si., M.Si. ()
Pembimbing II : Dr. Endang Saepudin ()
Penguji : Dr. Jurnuzi Gunlazuardi ()
Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih ()
Penguji : Dr. Rahmat Wibowo ()
Penguji : Dr. Widayani Wibowo ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 14 Juli 2016

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah swt. atas rahmat dan karunia-Nya sehingga thesis dengan judul “Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au Dengan Menggunakan *Hydrogenated Boron Doped Diamond (HBDD)* dan *Oxidized Boron Doped Diamond (OBDD)*” dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk meraih gelar Pascasarjana Sains Jurusan Bioteknologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, dapat diselesaikan dengan baik dan tepat waktu.

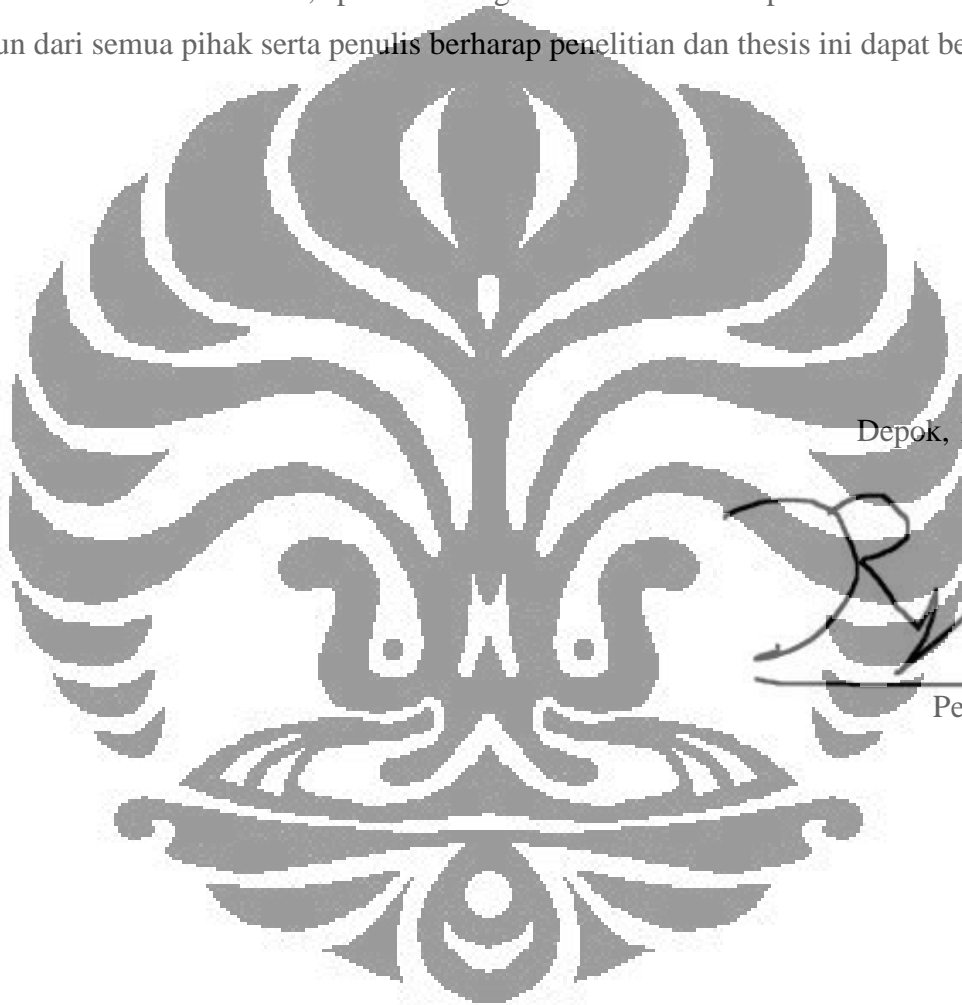
Pada kesempatan ini, penulis ingin berterima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan mendukung penulis selama masa perkuliahan, penelitian, dan penyusunan skripsi ini. Terima kasih penulis sampaikan kepada :

1. Dr. Ivandini Tribidasari A. S.Si., M.Si., selaku pembimbing I sekaligus pembimbing akademis untuk segala ilmu, dedikasi, dan kesabarannya kepada saya sebagai mahasiswa bimbingannya.
2. Dr. Endang Saepudin selaku pembimbing II dan Ketua Departemen Kimia. Terima kasih untuk ilmu serta dedikasinya, banyak ilmu yang bermanfaat yang bisa saya dapatkan dari bapak.
3. Dr. Asep Saefumilah selaku Ketua Prodi S2 Kimia.
4. Dr. Jarnuzi Gunlazuardi, Dr. Yuni K. Krisnandi, Dr. Rahmat Wibowo, dan Dr. Widayanti Wibowo selaku dewan penguji yang telah banyak memberikan masukan, saran, kritik yang membangun, dan bimbingan keilmuannya.
5. Dr. Yoki Yulizar selaku ketua TIM KBI Kimia Fisik.
6. Seluruh dosen dan staf Departemen Kimia FMIPA UI.
7. Kedua orang tua tercinta, Adik dan seluruh keluarga.
8. Rekan-rekan Bioelectrochemistry Research Group, Wiyogo, Umam, Hanif, Neneng, Hanum, Bagas, Nia, Rahma, Ozie, Nia dan anggota lainnya.
9. BCG lovers, sofi, fadlina, harits, wirya.
10. Rekan-rekan pascasarjana jurusan bioteknologi fakultas kimia 2013-2014, mas Aryo, mbak Evi, dan mas Beny
11. Rekan-rekan kimia UI 2013 dan 2014.

12. Genk Sempak Terbang yang diketuai oleh saudara Khoirul Umam, Beserta seluruh jajaran didalamnya Bagas Diko Firmansyah, Hanip Mubarak, Yudi, Rekka, Lengki, Dito, dan yang lainnya yang tidak saya sebutkan satu persatu

13. Semua pihak yang telah membantu penulis namun tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa thesis ini masih memiliki banyak kekurangan dan masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, penulis sangat terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun dari semua pihak serta penulis berharap penelitian dan thesis ini dapat bermanfaat.



Depok, 14 Juli 2016

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ryan Cipta
NPM : 1306493751
Program Studi : Bioteknologi
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Thesis

Demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au Dengan Menggunakan Mikroelektroda *Hydrogenated Boron Doped Diamond* (HBDD) dan *Oxidized Boron Doped Diamond* (OBDD),

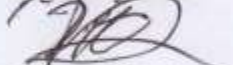
berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal 13 Juni 2016

Yang menyatakan



(Ryan Cipta)

ABSTRAK

Nama : Ryan Cipta
NPM : 1306493751
Program Studi : S2 Bioteknologi
Judul : Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au Dengan Menggunakan Mikroelektroda *Hydrogenated Boron Doped Diamond* dan *Oxidized Boron Doped Diamond*.

Transmisi elektron mikroskop (TEM) dan ukuran partikel analyzer (PSA) adalah instrumen umum untuk penentuan distribusi ukuran nanopartikel emas (Aunp). Namun, teknik ini tidak selalu berlaku karena harga alat dan biaya pemeliharaan yang mahal. Penelitian ini melaporkan pengaruh arus transien pada tumbukan aktif elektrokimia antara individu Aunp dengan permukaan mikroelektroda boron-doped diamond (BDD). Hal ini juga diketahui bahwa hidrogen peroksida (H_2O_2) tidak aktif di permukaan BDD. Namun, dengan adanya Aunp reaksi oksidasi-reduksi H_2O_2 terjadi. Selanjutnya, ukuran Aunp mempengaruhi arus yang dihasilkan. Oleh karena itu, korelasi antara transien saat ini dengan ukuran AuNPs dapat digunakan untuk menganalisis distribusi ukuran Aunp. Aunp telah berhasil disintesis menggunakan metode reduksi $HAuCl_4$ oleh sodium sitrat. Ukuran AuNP dari 10-100 nm sudah disiapkan. Korelasi antara arus transient yang dihasilkan oleh reaksi reduksi H_2O_2 oleh tumbukan Aunp dipermukaan mikroelektroda BDD dengan ukuran nanopartikel yang diukur dengan menggunakan TEM dan PSA, dapat dideterminasi bahwa metode ini dapat diterapkan untuk penentuan distribusi ukuran nanometal.

Kata Kunci : Boron-doped diamond, Mikroelektroda, Nanopartikel Au, Reaksi Electrocatalytic, dan Hidrogen Peroksida.
xvi + 126 halaman : 33 gambar, 8 tabel, 9 lampiran
Daftar Pustaka : 68 (1952-2015)

ABSTRACT

Name : Ryan Cipta
NPM : 1306493751
Study Program : S2 Biotechnology
Title : Determination of Distribution Size of Au Nanoparticles using Hydrogenated Boron Doped Diamond and Oxidized Boron Doped Diamond Microelectrodes.

Transmission electron microscopy (TEM) and particle size analyzer (PSA) are the general instruments for the determination of size distribution of gold nanoparticle (AuNP). However, these techniques are not always applicable because the price of instrument and the cost of maintenance are expensive. This research reports the effect of transient currents on electrochemical active collisions between individual AuNP with the surface of boron-doped diamond (BDD) microelectrodes. It is well known that hydrogen peroxide (H_2O_2) is inactive at the surface of BDD. However, in the presence of AuNP oxidation-reduction reaction of H_2O_2 occurs. Furthermore, the size of AuNP affects the current generated. Therefore, correlation between the current transients with AuNPs size can be used to analyze the distribution of AuNP size. AuNP has been successfully synthesized using the method of reduction $HAuCl_4$ by sodium citrate. The size of 10-100 nm AuNPs can be prepared. Correlation between with the size of the nanoparticles measured by TEM and PSA with the current transient generated by the reduction reaction of H_2O_2 with AuNP collision at BDD microelectrodes suggested that the method can be applied for the determination of nanometal size distribution.

Keywords : Boron-doped diamond, Microelectrode, Au nanoparticles, Electrocatalytic Reaction, and Hydrogen Peroxide.

xvi + 126 pages : 33 pictures, 8 tables, 9 appendixes

Bibliography : 68 (1952-2015)

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	v
ABSTRAK	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Ruang Lingkup	3
1.4 Jenis Penelitian	4
1.5 Metode Penelitian	4
1.6 Hipotesis	4
1.7 Tujuan Penelitian	5
1.8 Manfaat Penelitian	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Mikroelektroda	6
2.2 <i>Hydrogenated Boron Doped Diamond (HBDD)</i>	7
2.3 <i>Oxidized Boron Doped Diamond (OBDD)</i>	9
2.4 Nanopartikel	11
2.4.1 Sintesis Nanopartikel	12
2.4.2 Emas (Au)	14
2.5 Hidrogen Peroksida	15
2.6 Teknik Pengukuran	16
2.6.1 Potensiostatik	17
2.6.2 Voltametri	16
2.6.3 Kronoamperometri	18
2.7 Instrumentasi	19
2.7.1 <i>Transmission Electron Microscope (TEM)</i>	19
2.7.2 <i>Scanning Electron Microscope (SEM)</i>	20
2.7.3 Spektrofotometer UV-Visible	21
BAB 3 METODE PENELITIAN	23
3.1 Tempat Penelitian	23
3.2 Bahan dan Material	23
3.3 Peralatan dan Instrumentasi	23
3.4 Prosedur Kerja	24
3.4.1 Pembuatan Larutan	24
3.4.1.1 Pembuatan Larutan 0,01% H_2AuCl_4	24
3.4.1.2 Pembuatan 2 ml dan 5 ml Larutan 1% $Na_3C_6H_5O_7$	24
3.4.1.4 Pembuatan Larutan PBS (<i>Phosphate Buffer Solution</i>)	24

3.4.1.5	Pembuatan Variasi Larutan H ₂ O ₂ di dalam PBS 100 mM	25
3.4.2	Fabrikasi Mikroelektroda	25
3.4.2.1	Preparasi Larutan Koloid Nanopartikel Au	25
3.4.2.2	Penentuan pH dan Konsentrasi Optimum H ₂ O ₂ 1mM dalam PBS 100mM.....	26
3.4.2.3	Penentuan Potensial Reduksi H ₂ O ₂ 1mM dalam PBS 100mM	26
3.4.3	Penentuan Koefisien Difusi.....	26
3.4.4	Pengaruh Variasi Scan Rate.....	27
3.4.5	Penentuan Arus Reduksi H ₂ O ₂ Tanpa Kehadiran Nanopartikel Au.. ...	27
3.4.6	Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Menggunakan Mikroelektroda.....	27
BAB 4	PEMBAHASAN.....	28
4.1	Fabrikasi dan Karakterisasi Mikroelektroda HBDD	28
4.1.1	Fabrikasi Mikroelektroda HBDD.....	28
4.1.2	Karakterisasi Mikroelektroda BDD dengan <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	31
4.1.3	Fabrikasi Mikroelektroda OBDD	33
4.2	Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Au	33
4.2.1	Karakterisasi Koloid Nanopartikel Au Menggunakan Spektroskopi UV-Visible	34
4.2.2	Karakterisasi Koloid Nanopartikel Au menggunakan TEM (<i>Transmission Electron Microscope</i>).....	36
4.3	Penentuan Korelasi Arus Transien Reaksi Elektrokatalitik Hidrogen Peroksida pada Nanopartikel Au	38
4.3.1	Penentuan pH dan Konsentrasi Optimum Reduksi H ₂ O ₂	39
4.3.2	Penentuan Potensial Reduksi H ₂ O ₂ Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan OBDD dengan Metode Siklik Voltametri	45
4.4	Penentuan Koefisien Difusi H ₂ O ₂ 1mM di dalam PBS 100mM pH 7.....	47
4.4.1	Pengaruh Variasi Scan Rate H ₂ O ₂ 1mM di dalam PBS 100mM pH 7.....	49
4.5	Penentuan Arus Reduksi H ₂ O ₂ Tanpa Kehadiran Nanopartikel Au Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan OBDD dengan Teknik Kronoamperometri.....	51
4.6	Penentuan Dstribusi Ukuran Nanopartikel Au.....	54
4.6.1	Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel dengan Mikroelektroda HBDD (<i>Hydrogenated Boron Doped Diamond</i>).....	55
4.6.2	Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel dengan Mikroelektroda OBDD (<i>Oxidized Boron Doped Diamond</i>).....	59
BAB 5	KESIMPULAN DAN SARAN.....	64
5.1	Kesimpulan.....	64
	Daftar Pustaka	65

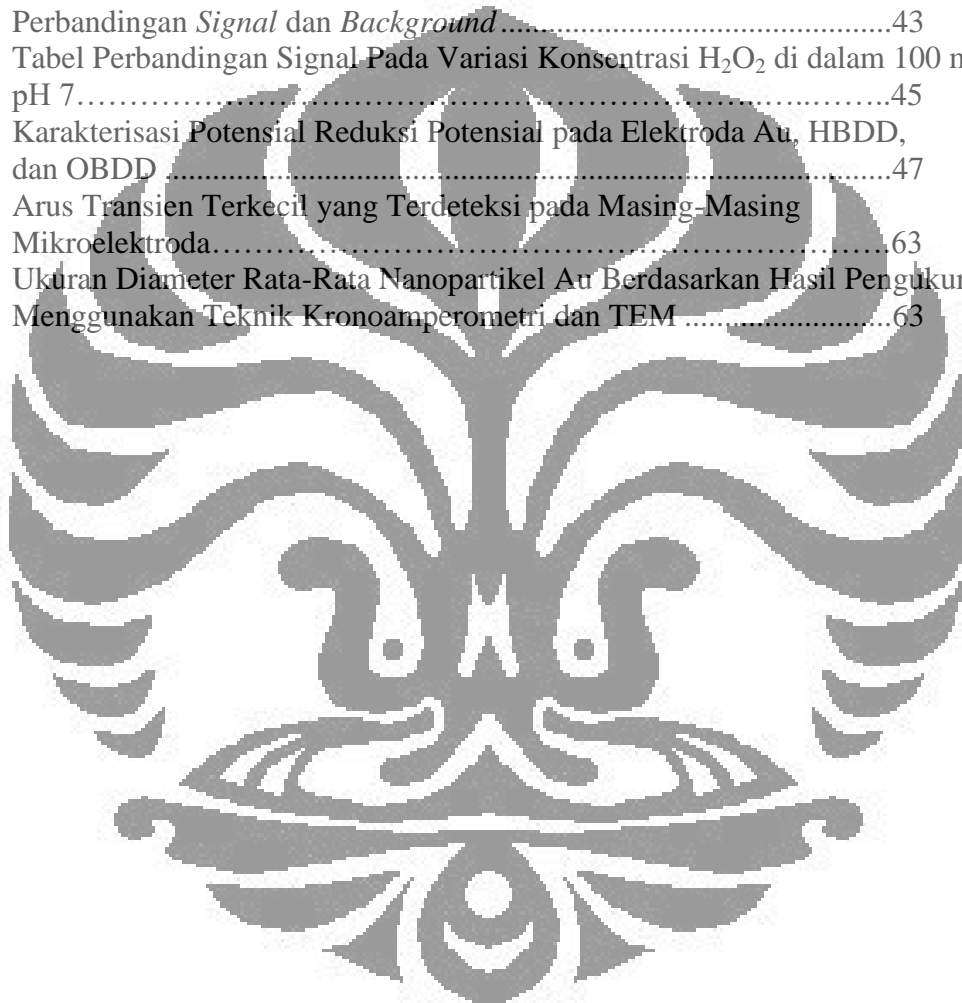
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Ilustrasi dari Beberapa Tipe Elektroda dan Difusinya	7
Gambar 2.2	Siklik voltamogram BDD dalam 0.1 M H ₂ SO ₄ 0.1 M	8
Gambar 2.3	Skema Alat Pembuatan <i>Elektroda Boron Doped Diamond</i>	9
Gambar 2.4	Skema <i>Hydrogenated Diamond dan Oxidized Diamond</i>	10
Gambar 2.5	Dua Pendekatan Sintesis Nanopartikel : <i>top down dan bottom up</i> ..	13
Gambar 2.6	<i>Cyclic voltammograms of 0.3 mM FcCOO⁻ at the stationary carbon electrode</i>	17
Gambar 2.7	Respon Kronoamperometri (arus vs waktu).....	19
Gambar 2.8	Instrumen <i>Transmission Electron Microscopy (TEM)</i>	20
Gambar 2.9	Instrumentasi SEM	21
Gambar 2.10	Instrumen Spektrofotometer UV-Vis	22
Gambar 3.1	Skema Susunan Perangkat Sel Elektrokimia pada Pengukuran Distribusi Ukuran Nanopartikel Au Menggunakan Teknik Kronoamperometri	27
Gambar 4.1	Hasil Karakterisasi Mikroelektroda HBDD dengan Menggunakan Raman Spektroskopi	30
Gambar 4.2	Hasil Karakterisasi Mikroelektroda HBDD dengan Menggunakan XPS	30
Gambar 4.3	Hasil Karakterisasi SEM Mikroelektroda BDD dan Ukuran Kristal Diamond	32
Gambar 4.4	Skema Sintesis OBDD	33
Gambar 4.5	Skema Reaksi Sintesis Nanopartikel-Au	35
Gambar 4.6	H ₂ AuCl ₄ 0.01% dan Nanopartikel Au dengan variasi volume larutan 1% Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	35
Gambar 4.7	Spektrum UV-Visible Nanopartikel Au	36
Gambar 4.8	Hasil TEM Nanopartikel Au dengan Penambahan 2 ml dan 5 ml larutan 1% Trisodium Sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	37
Gambar 4.9	<i>Cyclic Voltammetry</i> H ₂ O ₂ 1mM dalam PBS 100mM dengan variasi pH 6; 6,2; 6,4; 6,6; 6,8; 6,9; 7; 7,1; 7,2; 7,4	43
Gambar 4.10	Grafik Perbandingan Nilai S/B pada Optimasi pH Optimum Reduksi H ₂ O ₂	44
Gambar 4.11	Gambar Perbandingan Nilai S/B pada Konsentrasi Optimum Reduksi H ₂ O ₂	44
Gambar 4.12	Siklik Voltametri dari elektroda Au, Elektroda HBDD, elektroda OBDD pada Larutan H ₂ O ₂ 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7	46
Gambar 4.13	Amperogram Larutan H ₂ O ₂ 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7 Selama 30 detik Plot 1/t ^{1/2} terhadap I	48
Gambar 4.14	Kurva Siklik Voltametri dengan Variasi Scan Rate pada Larutan H ₂ O ₂ 1mM dalam PBS 100mM pH 7	49

Gambar 4.15	Grafik Scan Rate ^{1/2} vs Arus Puncak Oksidasi dan Arus Puncak Reduksi.....	50
Gambar 4.16	Grafik Penentuan <i>Noise</i> Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan OBDD serta Inset dari Amperogram Pengukuran <i>Noise</i> Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan OBDD.....	53
Gambar 4.17	Foto Mikroelektroda dalam Kondisi Baik dan Tidak dalam Kondisi Baik.....	54
Gambar 4.18	Ilustrasi Reaksi Elektrokatalitik Reduksi H ₂ O ₂ dengan Kehadiran Nanopartikel Au.....	54
Gambar 4.19	Amperogram Larutan H ₂ O ₂ 1 mM dalam PBS 100 mM dengan adanya 1 mL Nanopartikel Au yang Dibuat dengan Variasi Konsentrasi Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ Menggunakan Mikroelektroda HBDD.....	56
Gambar 4.20	Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Penambahan Variasi Konsentrasi Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ Berdasarkan Hasil Arus Transien Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan TEM.....	58
Gambar 4.21	Amperogram Larutan H ₂ O ₂ 1 mM dalam PBS 100 mM dengan Adanya 1 mL Nanopartikel Au yang Dibuat dengan Variasi Volume 1% Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ Menggunakan Mikroelektroda OBDD.....	60
Gambar 4.22	Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Penambahan Variasi Volume 1% Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ Berdasarkan Hasil Arus Transien Menggunakan Mikroelektroda OBDD dan TEM.....	62

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Karakterisasi Mikroelektroda HBDD	9
Tabel 3.1	Pembuatan Variasi pH PBS 100mM.....	24
Tabel 4.1	Karakterisasi Mikroelektroda HBDD	31
Tabel 4.2	Perbandingan <i>Signal</i> dan <i>Background</i>	43
Tabel 4.3	Tabel Perbandingan Signal Pada Variasi Konsentrasi H ₂ O ₂ di dalam 100 mM PBS pH 7.....	45
Tabel 4.4	Karakterisasi Potensial Reduksi Potensial pada Elektroda Au, HBDD, dan OBDD	47
Tabel 4.5	Arus Transien Terkecil yang Terdeteksi pada Masing-Masing Mikroelektroda.....	63
Tabel 4.6	Ukuran Diameter Rata-Rata Nanopartikel Au Berdasarkan Hasil Pengukuran Menggunakan Teknik Kronoamperometri dan TEM	63



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Bagan Kerja	71
Lampiran 2	Perbandingan Jumlah Ukuran Nanopartikel Au dengan dengan konsentrasi $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 2 ml Berdasarkan Hasil TEM	72
Lampiran 3	Perbandingan Jumlah Ukuran Nanopartikel Au dengan dengan konsentrasi $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 5 ml Berdasarkan Hasil TEM.....	73
Lampiran 4	Perhitungan Konsentrasi Nanopartikel Au.....	74
Lampiran 5	Perhitungan Koefisien Difusi Larutan 1mM H_2O_2 didalam 100mM PBS.....	75
Lampiran 6	Perhitungan Ukuran Diameter Nanopartikel Au.....	76
Lampiran 7	Arus Transien yang Timbul pada 1 mL Koloidal Nanopartikel Au dengan 2 ml $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ Menggunakan Mikroelektroda HBDD	77
Lampiran 8	Arus Transien yang Timbul pada 1 mL Koloidal Nanopartikel Au dengan 5 ml $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ Menggunakan Mikroelektroda HBDD.....	80
Lampiran 9	Arus Transien yang Timbul pada 1 mL Koloidal Nanopartikel Au dengan 2 ml $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ Menggunakan Mikroelektroda OBDD	83
Lampiran 10	Arus Transien yang Timbul pada 1 mL Koloidal Nanopartikel Au dengan 5 ml $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ Menggunakan Mikroelektroda OBDD	86

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Elektroda dengan lapisan difusi kurang dari satu-dimensi sering disebut mikroelektroda (Xie, 2005). Keunggulan dari mikroelektroda adalah kapasitansi antar muka yang relatif kecil dan berbanding lurus dengan menurunnya luas permukaan elektroda. Kapasitansi yang kecil menyebabkan gangguan arus (noise) relatif lebih kecil (Kim, 2010). Selain itu respon mikroelektroda sangat cepat, sehingga pengukuran dapat dilakukan dalam beberapa menit (Macpherson, 2001). Kekurangan dari mikroelektroda adalah bentuk fisiknya sangat tipis dan mudah patah (Xiao, 2008).

Aplikasi mikroelektroda dalam berbagai bidang telah banyak dilaporkan, seperti dalam penelitian dibidang kesehatan dan biologi (Heinze, 1993). Berbagai keunggulan yang dimiliki mikroelektroda memberikan gagasan untuk aplikasi yang inovatif dan efisien dalam perkembangan nanosains dan nanoteknologi, termasuk di dalamnya adalah nanopartikel.

Seiring berkembangnya teknologi, para peneliti telah berhasil mensintesis emas berukuran nano. Nanopartikel emas adalah nanopartikel logam yang paling stabil, dan memiliki aspek yang menarik seperti sifat yang berbeda dengan *bulk* partikel, terkait pada sifat elektronik, magnetik maupun sifat optik (efek ukuran kuantum). Sifat-sifat ini telah diaplikasikan untuk keperluan katalisis dan biologi (Daniel and Astruc, 2004). Salah satu aplikasi nanopartikel emas adalah untuk produk kecantikan. Harga dipasaran untuk produk ini sangat mahal disebabkan emas yang digunakan bukan merupakan nanomaterial tapi masih menggunakan mikropartikel. Jadi, 1 gram emas hanya menghasilkan 1 gram mikropartikel emas.

Perkembangan nanopartikel membuat karakterisasi dari nanopartikel menjadi penting. Sekarang ini, karakterisasi nanopartikel masih mengandalkan instrument berbasis mikroskop elektron seperti *Transmission Electron Microscopy* (TEM) dan *Particle Size Analyzer* (PSA). Instrumen untuk

Universitas Indonesia

karakterisasi nanopartikel menggunakan TEM masih mahal dan membutuhkan biaya tinggi untuk perawatannya. Sehingga, di Indonesia tidak semua laboratorium memilikinya. Karena itu diperlukan suatu metode alternatif untuk menganalisis karakterisasi dari suatu nanopartikel yang diharapkan lebih efisien dan ekonomis.

Sementara itu diketahui bahwa pergerakan dari nanopartikel di dalam larutan diharapkan sesuai dengan pendekatan Brownian dimana dengan berjalannya waktu reaksi akan mengakibatkan nanopartikel mendekat atau terjadi kontak fisik dengan elektroda dimana mereka dapat menempel atau *rebound*. Pada studi yang dilakukan oleh Xiao et al (2008), setiap tumbukan nanopartikel pada permukaan mikroelektroda menghasilkan profil unik *i-t* yang merupakan fungsi dari interaksi partikel dengan permukaan elektroda. Profil arus yang diamati pada setiap tumbukan serupa dengan arus transients yang terekam pada mikroelektroda dan merupakan fungsi dari jari-jari nanopartikel. Pada kondisi reaksi dibawah kontrol difusi, amplitudo dari setiap tingkat arus berkorelasi dengan ukuran nanopartikel. Plot amplitudo arus vs frekuensi dari puncak yang terjadi berkorelasi baik terhadap distribusi ukuran nanopartikel yang dikarakterisasi dengan TEM, dan menunjukkan bahwa metode tersebut dapat digunakan sebagai pendeteksi distribusi ukuran nanopartikel.

Untuk menerapkan metode ini dibutuhkan suatu elektroda yang memiliki rentang potensial kerja yang lebar, serta stabil dan tidak mengadsorpsi nanopartikel logam yang diukur. boron-doped diamond (BDD) dapat memenuhi kebutuhan tersebut. Pada penelitian sebelumnya BDD telah digunakan untuk menentukan distribusi ukuran nanopartikel Pt (Rangkuti, 2012). Selanjutnya pengaruh terminasi pada BDD yaitu hydrogenated dan oxidazed boron-doped diamond (HBDD dan OBDD) telah diuji pada penelitian sebelumnya yang menunjukkan bahwa kedua elektroda dapat digunakan dengan baik pada penentuan distribusi nanopartikel Pt (Fifi, 2015).

Xiao et al, 2008, telah mempelajari ukuran rata-rata, jumlah densitas dan determinasi morfologi secara elektrokimia akibat mekanisme oksidasi hidrazin ketika nanopartikel Au bertumbukan dengan dengan elektroda. Etesami et al, 2011, melakukan variasi (rentang potensial, *scan rates* dan nilai pada siklik)

dimana, waktu deposisi dapat dikontrol oleh scan rate dan mengaplikasikan nilai siklik dengan rentang potensial yang spesifik. Watanabe et al, 2009, melakukan studi penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au dengan menggunakan dua pendekatan, elektroforesis pada koloid nanopartikel emas dan elektrolisis asam klorik. Sobri, 2008 melakukan studi penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au menggunakan elektroda grafit dengan mengamati arus transien yang ditimbulkan oleh reaksi oksidasi tiosulfat-sulfit ketika terjadi tumbukan antara nanopartikel emas dengan elektroda grafit.

Pada penelitian distribusi ukuran nanopartikel Au ditentukan dengan menggunakan mikroelektroda HBDD dan OBDD dengan mengamati arus transien yang ditimbulkan oleh reaksi reduksi hidrogen peroksida ketika terjadi tumbukan antara nanopartikel emas dengan mikroelektroda HBDD dan OBDD. Selanjutnya hasil tersebut dibandingkan dengan pengukuran menggunakan TEM. Diharapkan penggunaan reaksi reduksi hidrogen peroksida akan memberikan hasil yang lebih baik dan akurat dari pada reaksi oksidasi hidrogen peroksida pada mikroelektroda HBDD dan OBDD.

1.2 Perumusan Masalah

- Apakah penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au dapat dilakukan dengan mengamati reaksi reduksi hidrogen peroksida pada permukaan nanopartikel Au menggunakan mikroelektroda BDD?
- Apakah ada pengaruh terminasi hydrogen pada HBDD dan oksigen pada OBDD pada pengukuran distribusi ukuran nanopartikel Au menggunakan mikroelektroda BDD?
- Pada potensial berapa sebaiknya pengukuran distribusi nanopartikel Au menggunakan mikroelektroda dapat dilakukan

1.3 Ruang Lingkup

Penentuan distribusi ukuran nanopartikel logam Au dilakukan menggunakan dua jenis yakni elektroda, yaitu mikroelektroda *hydrogenated boron doped diamond* (HBDD) dan *oxidized-boron doped diamond* (OBDD).

Nanopartikel logam yang akan ditentukan distribusi ukurannya adalah nanopartikel Au hasil sintesa menggunakan pemanasan 100ml larutan H_2AuCl_4 0.01%, kemudian ditambahkan larutan 1% trisodium sitrat dengan variasi 1 ml dan 5 ml. Sedangkan reaksi elektrokimia senyawa indikator yang digunakan adalah reduksi hidrogen peroksida (H_2O_2) 1 mM dalam *phosphate buffer solution* (PBS) 100 mM pH 7.

1.4 Jenis Penelitian

Penelitian dilakukan dengan melakukan eksperimen secara langsung di laboratorium bioelektrokimia Universitas Indonesia.

1.5 Metode Penelitian

Penelitian dilaksanakan dengan metode eksperimental menggunakan teknik pengukuran elektrokimia, siklik voltametri, dan kronoamperometri. Observasi dilakukan di bawah kondisi buatan yang dibuat dan diatur terhadap objek penelitian dengan pengukuran pada mikroelektroda HBDD dan OBDD sebagai kontrol.

1.6 Hipotesis

- Mikroelektroda BDD dapat digunakan dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au dengan mengamati reaksi elektrokatalitik reduksi hidrogen peroksida dalam sistem.
- Terminasi BDD memberikan pengaruh pada penentuan distribusi nanopartikel Au menggunakan mikroelektroda BDD
- Penggunaan potensial reduksi H_2O_2 lebih baik dibanding dengan penggunaan potensial oksidasi H_2O_2 untuk penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au

1.7 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah melakukan studi penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au dengan menggunakan mikroelektroda HBDD dan OBDD dengan mengamati reaksi elektrokatalitik reduksi hidrogen peroksida (H_2O_2). Membandingkan penggunaan mikroelektroda HBDD dan OBDD terhadap distribusi ukuran nanopartikel Au. Membandingkan distribusi ukuran nanopartikel Au antara TEM dengan metode elektrokimia.

1.8 Manfaat Penelitian

Secara komparatif, perangkat sensor elektrokimia merepresentasikan sebuah alternatif yang menarik. Keuntungan dari teknik elektroanalitik dibandingkan metode deteksi lainnya yaitu: biaya rendah, kemudahan pada penggunaan, kebutuhan energi yang rendah dan prosedur sederhana, dan kemungkinan untuk membangun sistem portabel yang cocok baik untuk laboratorium atau pengukuran onsite (Salaun et al, 2007) sehingga penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat dalam mempelajari dan mengembangkan aplikasi dalam penggunaan mikroelektroda HBDD dan OBDD serta dapat digunakan sebagai metoda dalam mempelajari dan menentukan distribusi nanopartikel logam yang ekonomis dan efisien.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Mikroelektroda

Pada tahun 1980, ketika perkembangan teknologi mikroelektronika telah memungkinkan untuk melakukan pengukuran arus yang sangat kecil sudah dapat dilakukan dan untuk karena produksi pembentukan elektroda yang sangat kecil masih minim, banyak studi intensif dan penelitian dilakukan untuk membuat aplikasi tersebut. Penerapan ukuran kecil pada elektroda menjadi lebih ditingkatkan dengan meningkatnya permintaan dari bidang ilmu kimia analitik (misalnya, kebutuhan untuk elektroda di dalam miniatur sel pada aspek deteksi sebagai pemisahan kinerja yang tinggi atau pada sensor elektrokimia). Elektroda berukuran kecil ini disebut mikroelektroda. Istilah "ultramikroelektroda" juga sering digunakan dalam literatur lain, namun, untuk menjaga terminologi konsisten, adalah lebih baik untuk sepakat pada istilah yang lebih logis, yaitu "mikroelektroda" (Stulik et al, 2000).

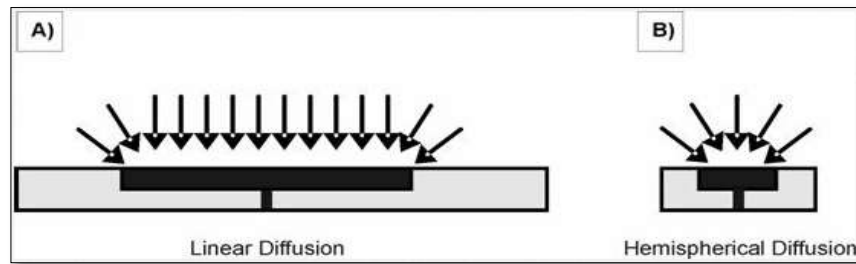
Dalam penelitian ini elektroda kerja yang digunakan berupa mikroelektroda *boron-doped diamond* (BDD). Mikroelektroda adalah elektroda yang memiliki dimensi dalam skala mikrometer ($1 \mu\text{m}$) (Halliwell *et al.*, 1994). Elektroda ini berbentuk konsentrik (*concentric elektroda*) dimana dipergunakan untuk mengukur aktivitas motor unit tunggal. Selain itu, mikroelektroda juga dapat meningkatkan respon arus dan memiliki sensitifitas yang tinggi, dan memiliki kapasitan antarmuka yang kecil. Kapasitan menurun seiring dengan menurunnya luas permukaan elektroda (Einaga, et al. 2005). Bentuk hemispherical shape ujung mikroelektroda silinder mikro menyebabkan arus steady state sesuai dengan persamaan:

$$i_{ss} = nFAD_0C_0/r_0 \quad (2.1)$$

berbeda dengan arus *steady state* makroelektroda planar:

$$i_{ss} = nFAD_0C_0/\delta_0 \quad (2.2)$$

Dimana n adalah jumlah elektron yang ikut dalam reaksi, F adalah konstanta faraday, A adalah luas permukaan, D_0 adalah koefisien difusi, C_0 adalah



konsentrasi, r_0 adalah radius elektroda, dan δ_0 adalah difusi pada elektroda *spherical* (Bard *et al.*, 2001).

Gambar 2.1 Ilustrasi dari Beberapa Tipe Elektroda dan Difusinya (a) Difusi Linear Kepingan Elektroda (b) Difusi Hemispherical pada Mikroelektroda.

(Sumber: <http://bioelectrochemistry.mcgill.ca/electrodes.html>)

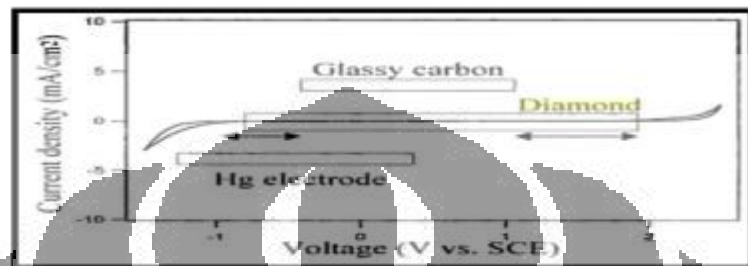
2.2 *Hydrogenated Boron Doped Diamond (HBDD)*

Jika dilihat dari aspek konduktivitasnya, *boron-doped diamond* menunjukkan sifat yang menjanjikan dalam kaitannya dengan aplikasi sensor elektrokimia (Swain *et al.*, 1993). *Boron-Doped Diamond (BDD)* merupakan suatu material substrat yang menarik karena kemampuannya untuk di-*doping* dan dideposisikan dalam bentuk lapisan tipis pada berbagai substrat seperti silikon (Si) (Ru-hai, 2006). Hibridisasi sp^3 yang dimiliki oleh intan menyebabkan intan bersifat nonkonduktif, oleh karena itu perlu diberi suatu perlakuan khusus pada permukaannya agar lebih bersifat konduktif. Salah satu caranya adalah dengan men-*doping* permukaannya dengan suatu material yang bersifat konduktif seperti boron. Jendela potensial yang lebih luas dan arus yang lebih rendah membuat elektroda BDD sangat menarik untuk percobaan analisis elektrokimia.

Reaksi yang terjadi dalam rentang potensial dari sekitar -0.5 V -1.2 V dan sekitar 1,8 V sampai 2,5 V sekarang dapat dianalisis yang tidak dapat dianalisis pada permukaan elektroda tradisional seperti Au dan Pt . Semakin rendah saat arus memungkinkan adanya sensitivitas yang lebih tinggi dan batas deteksi yang lebih rendah. Spektroskopi impedansi elektrokimia pada elektroda *boron-doped diamond* yang direndam dalam larutan yang mengandung pasangan redoks reversibel mengindikasikan bahwa mekanisme transfer elektron bergantung pada terminasi permukaannya (Latto *et al.*, 2004). Telah dilaporkan pula pada elektroda *boron-doped diamond* bahwa pasangan redoks anorganik yang dioksidasi dan

Universitas Indonesia

direduksi melalui mekanisme transfer elektron *sphere* bagian luar mendeterminasi perilaku elektrokimia reversibel (Alehashem et al, 1995). Selain itu, lebarnya jendela potensial pada elektrolisis air memberikan keunggulan bagi BDD karena terbatasnya jendela potensial menyulitkan deteksi dari senyawa yang teroksidasi pada potensial anodik yang relatif tinggi (Rao et al., 2005).

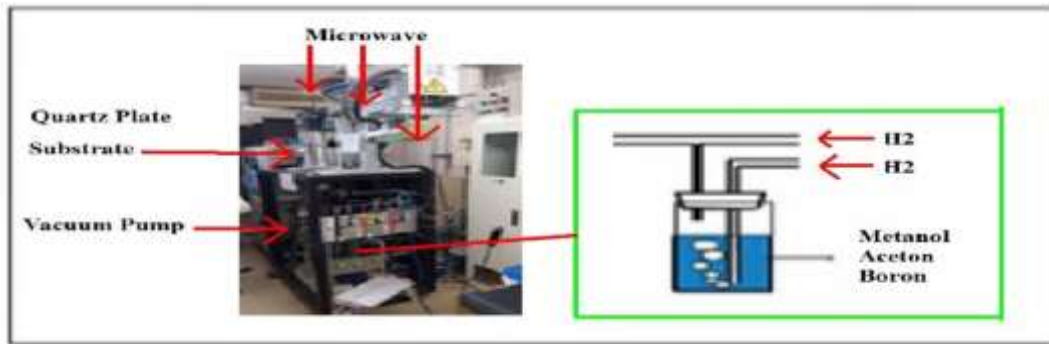


Gambar 2.2 Siklik voltamogram BDD dalam 0.1 M H_2SO_4 0.1 M
(Sumber: Fujishima *et al.*, 2005)

Beberapa sifat unggul dari BDD adalah : (Fujishima et al., 2005) :

1. Memiliki kestabilan fisika dan kimia yang tinggi
2. Memiliki daerah potensial kerja (jendela potensial) yang lebar
3. Arus latar belakang rendah
4. Biokompatibel
5. Sifat mekanis yang cukup kuat untuk menahan ultrasound, microwave atau sinar laser.
6. Imobilisasi biomolekul pada permukaan BDD memungkinkan untuk dapat difungsikan
7. Relatif tidak sensitif terhadap oksigen

Mikroelektroda HBDD dipreparasi dalam sistem *Microwave Plasma Assited Chemical Vapour Deposition* (MPACVD) dengan cara mendeposisi film polikristalin *diamond* pada permukaan kawat tungsten. Sumber karbon dan boron yang digunakan berasal dari campuran aseton dan trimetilborat dengan perbandingan B/C 0,1%. Tekanan hidrogen yang digunakan adalah 70 Torr dengan daya *microwave* sebesar 3000 W selama 10 jam.



Gambar 2.3 Skema Alat Pembuatan Elektroda Boron-Doped Diamond

Karakterisasi mikroelektroda HBDD dapat menggunakan Spektroskopi Raman, Scanning Electron Microscopy (SEM), dan X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Tabel 2.1 Karakteristik Mikroelektroda HBDD

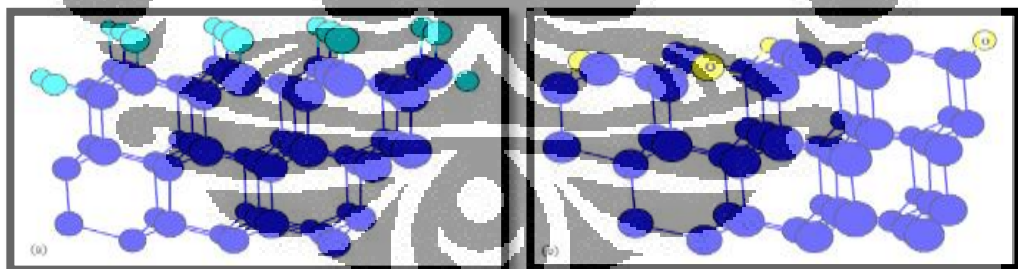
Instrumen Karakterisasi	Keterangan
Mikroelektroda HBDD	
Spektroskopi Raman	Teradapat panjang gelombang 1332 cm^{-1} yang merupakan panjang gelombang phonon diamond C-C sp^3
Scanning Electron Microscopy (SEM)	Jari-jari mikroelektroda HBDD sebesar $50\ \mu\text{m}$ dengan ukuran kristal diamond sebesar $5\ \mu\text{m}$
X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).	Terdapat puncak spektrum pada energi ikatan sebesar 285 (menunjukkan energi ikat C-C dan C-H pada mikroelektroda BDD) dan 532,4 eV (menunjukkan energi ikat C-OH pada mikroelektroda BDD).

2.3 Oxidized Boron Doped Diamond (OBDD)

Meskipun stabilitas diamond sebagai senyawa kimia yang relatif kuat atau oksidasi elektrokimia yang pada awal permukaannya memiliki sifat hidrofobik (terhidrogenasi) dapat menghasilkan kelompok oksigen yang bertanggung jawab sebagai karakter hidrofilik dari permukaan *Oxidized Boron Doped Diamond* yang teroksidasi. modifikasi yang diinduksi yang stabil memperlihatkan bahwa permukaan elektroda awal dapat diperoleh kembali hanya dengan melakukan

treatment hidrogen-plasma. Terlebih lagi, sifat elektrokimia BDD yang dimodifikasi juga meningkat secara signifikan, yang membuatnya memungkinkan untuk digunakan pada aplikasi baru dan pastinya lebih berdaya berguna (Ohnishi et al, 2002). *Oxidized Boron Doped Diamond* mempunyai kondisi yang baik pada permukaannya, kondisi yang baik ini diperoleh dengan polarisasi anodik dalam larutan asam. Hasil dari polarisasi anodik dalam larutan asam ini yaitu terminasi hidrogen pada diamond akan dikonversi menjadi terminasi oksigen. Permukaan diamond dapat dengan mudah dioksidasi oleh oksidator asam seperti HNO_3 , HClO , H_2SO_4 , H_2O_2 , dan sebagainya dan juga dapat dioksidasi oleh oksigen dengan menaikkan suhu untuk membentuk struktur C-O-C (eter) dan jenis struktur C=O (karbonil) (Ando, et al., 2003).

Sifat fisik dan kimia material dipengaruhi oleh berubahnya permukaan diamond terminal H yang bersifat hidrofobik dengan konduktivitas yang tinggi menjadi diamond terminal O yang bersifat hidrofilik dengan konduktivitas yang rendah. BDD dengan terminal O dilaporkan lebih stabil dan sensitif dibandingkan dengan BDD dengan terminal H (Wu. Jing, 2004). Selain itu, *Oxidized-diamond* menunjukkan nilai potensial yang sangat tinggi mendekati batas anodik dari jendela potensial diamond yang telah diselidiki sebelumnya (N. Simon, et al., 2005).



Gambar 2.4 Skema (a) *Hydrogenated Diamond* dan (b) *Oxidized Diamond*

(Sumber : Ando *et al.*, 2003)

Permukaan *oxidezed-diamond* diharapkan dapat memiliki keunggulan untuk reaksi permukaan tertentu seperti reaksi katalitik dan reaksi elektrokimia.

2.4 Nanopartikel

Nanopartikel merupakan partikel *ultrafine* dalam ukuran skala nanometer. Pengertian nanopartikel berbeda-beda tergantung pada material, bidang dan aplikasi yang diperhatikan. Nanopartikel didefinisikan sebagai partikulat yang terdispersi atau partikel-partikel padatan dengan ukuran partikel berkisar 10 – 100 nm (Abdullah dkk., 2008). Nanopartikel dapat terdiri dari bahan konstituen tunggal atau menjadi gabungan dari beberapa bahan. Nanopartikel di alam sering ditemukan dengan bahan aglomerasi dengan berbagai komposisi, sedangkan komposisi bahan murni tunggal dapat dengan mudah disintesis dengan berbagai metode. Berdasarkan sifat kimia dan elektromagnetik, nanopartikel dapat tersebar seperti aerosol, suspensi/koloid, atau dalam keadaan menggumpal. Sebagai contoh, nanopartikel magnetik cenderung mengelompok, membentuk sebuah aglomerat, kecuali permukaan mereka dilapisi dengan bahan non-magnetik, dan dalam keadaan menggumpal, nanopartikel dapat berperilaku sebagai partikel yang lebih besar, tergantung pada ukuran aglomerat tersebut (Buzea, et al., 2007).

Nanopartikel merupakan suatu partikel dengan ukuran nanometer, yaitu sekitar 1 –100 nm (Hosokawa, 2007). Material nanopartikel telah banyak menarik peneliti karena material nanopartikel menunjukkan sifat fisika dan kimia yang sangat berbeda dari bulk materialnya, seperti kekuatan mekanik, elektronik, magnetik, kestabilan termal, katalitik dan optik. Hal utama yang membuat nanopartikel berbeda dengan material sejenis dalam ukuran besar yaitu ukurannya yang kecil, nanopartikel memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar jika dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar. Ini membuat nanopartikel bersifat lebih reaktif. Reaktivitas material ditentukan oleh atom-atom di permukaan, karena hanya atom-atom tersebut yang bersentuhan langsung dengan material lain. Senyawa aktif tersebut dapat di hadapkan dalam bermacam-macam keadaan keadaaan fisik. Dapat dilarutkan dalam matrik polimer, dapat dienkapsulasi, atau dapat diabsorpsi atau dilekatkan pada permukaan pembawa koloid (Luiza, 2012).

Pada penelitian ini, nanopartikel yang digunakan yaitu nanopartikel dalam bentuk koloid. Koloid merupakan bagian dari campuran yang memiliki sifat khas karena memiliki ukuran partikel dengan diameter antara 1-100 nm yaitu berada di

Universitas Indonesia

antara larutan sejati dan suspensi. Dalam koloid, partikel solutnya lebih besar dari pada partikel larutan, tetapi lebih kecil dari partikel yang mengapung pada suspensi (Brady, 1999).

2.4.1 Sintesis Nanopartikel

Perkembangan teknologi nano tidak terlepas dari riset mengenai material nano. Dalam pengembangannya, material nano diklasifikasikan menjadi tiga kategori, yaitu: material nano berdimensi nol (nano particle), material nano berdimensi satu (nanowire), dan material nano berdimensi dua (thin films). Pada saat ini, pengembangan nanoteknologi terus dilakukan oleh para peneliti dari dunia akademik maupun dari dunia industri. Salah satu bidang yang menarik minat banyak peneliti adalah pengembangan metode sintesis nanopartikel. Sintesis nanopartikel dapat dilakukan dalam fasa padat, cair, maupun gas. Proses sintesis pun dapat berlangsung secara fisika atau kimia.

Proses sintesis secara fisika tidak melibatkan reaksi kimia, tetapi hanya pemecahan material besar menjadi material berukuran nanometer, atau penggabungan material berukuran sangat kecil, seperti kluster, menjadi partikel berukuran nanometer tanpa mengubah sifat bahan. Proses sintesis secara kimia melibatkan reaksi kimia dari sejumlah material awal (precursor) sehingga dihasilkan material lain yang berukuran nanometer. Contohnya adalah pembentukan nanopartikel garam dengan mereaksikan asam dan basa yang bersesuaian. (Abdullah, et al. 2008). Secara umum, sintesis nanopartikel akan masuk dalam dua kelompok besar, yaitu:

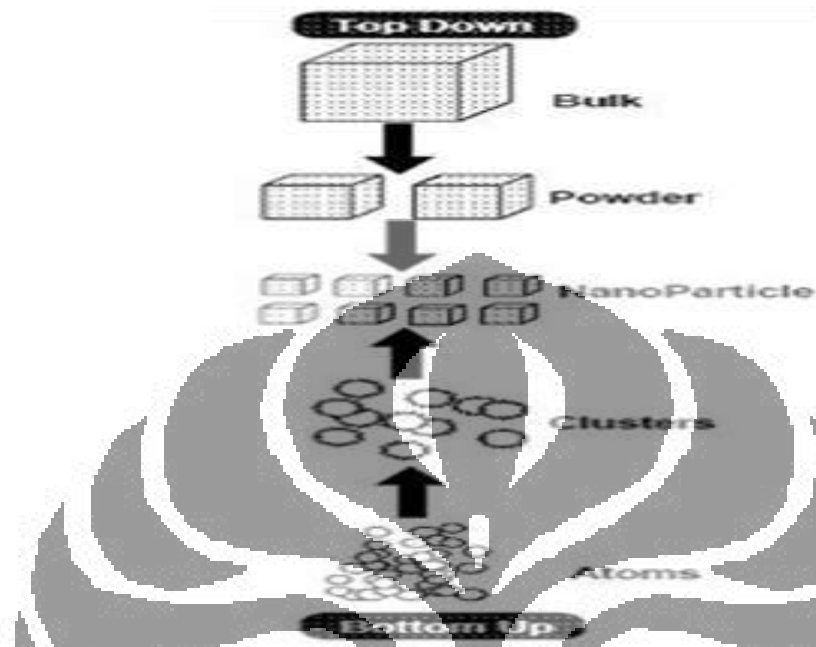
a. Top-down (fisika)

Metode top-down (pengecilan ukuran) adalah memecah partikel berukuran besar menjadi partikel berukuran nanometer. Metoda yang digunakan pada proses top-down antara lain:

- Pearl/Ball Milling
- High-pressure homogenization
- Lithography/etching

b. Bottom-up(kimia)

Metode Bottom-up (penyusunan atom-atom) adalah memulai dari atom-atom atau molekul-molekul atau kluster-kluster yang diassembli membentuk partikel berukuran nanometer yang dikehendaki.



Gambar 2.5: Dua pendekatan sintesis nanopartikel: top-down dan bottom-up

[Sumber :<http://people.bath.ac.uk>]

Nanopartikel logam mempunyai struktur 3 dimensi berbentuk seperti bola (solid). Partikel ini dibuat dengan cara mereduksi ion logam menjadi logam yang tidak bermuatan (nol). Reaksi yang terjadi adalah (Hakim, Lukmanul; 2008):



A^{x+} adalah ion logam yang akan dibuat menjadi nanopartikel. Contoh: Au, Pt, Ag, Pd, Co, Fe. Metode *bottom up* dalam sintesis nanopartikel emas dapat dilakukan dengan melakukan proses reduksi HAuCl_4 dengan menggunakan asam sitrat, ataupun natrium borohidrida sebagai agen pereduksi (Nguyen DT et al, 2011). Penggunaan metode *bottom up* ini juga dipengaruhi oleh penggunaan konsentrasi dari *capping agent*, suhu, dan kecepatan putaran pengadukan yang akan mencegah teragregasinya nanopartikel Au.

2.4.2 Emas (Au)

Emas adalah unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki simbol Au (bahasa Latin: '*aurum*') dan memiliki nomor atom 79, Au merupakan unsur transisi dalam sistem periodik unsur, mengkilap, kuning, berat, "lunak", dan "mudah ditempa". Emas tidak bereaksi dengan zat kimia lainnya tapi terserang oleh klorin, fluorin dan aqua regia.

Logam ini banyak terdapat di *nugget* emas atau serbuk di bebatuan dan di deposit alluvial dan salah satu logam coinage melebur dalam bentuk cair pada suhu sekitar 1000 derajat celsius. Emas merupakan logam yang bersifat lunak dan mudah ditempa, kekerasannya berkisar antara 2,5 – 3 (skala Mohs), serta berat jenisnya tergantung pada jenis dan kandungan logam lain yang berinteraksi atau berpadu dengannya (Esna, 1988).

Adapun sifat fisik dan kimia dari Au lainnya sebagai berikut:

Masa atom	: 196,967 gr/ mol
Titik leleh	: 1337,33 K (1064,18 °C, 1947,52 °F)
Titik didih	: 3129 K (2856 °C, 5173 °F)
Isotop	: Emas memiliki 18 isotop; ¹⁹⁸ Au dengan paruh waktu paling lama selama 186,1 hari dan satu isotop yang paling stabil dengan 118 neutron (¹⁹⁷ Au)
Radius Vanderwaals	: 0,166 nm
Energi ionisasi pertama	: 890,1 kJ.mol ⁻¹
Energi ionisasi kedua	: 1980 kJ.mol ⁻¹

Dalam proses kimia, emas biasanya dapat diangkut dalam bentuk larutan kompleks sulfida atau klorida. Pengendapan emas sangat tergantung kepada besarnya perubahan pH, H₂S, oksidasi, pendidihan, pendinginan, dan adsorpsi oleh mineral lain. Sebagai contoh, emas akan mengendap jika suasana menjadi sedikit basa dan terjadi perubahan dari reduksi menjadi oksidasi. Atau emas akan mengendap jika terikat mineral lain seperti pirit (Gallagher et al, 1990). Logam emas merupakan logam yang tahan akan korosi, konduktif dan relatif stabil di alam karena tidak banyak bereaksi dengan kebanyakan bahan kimia. Oleh karena itu, logam ini banyak dimanfaatkan di berbagai kehidupan manusia. Pada saat ini,

emas banyak digunakan sebagai perhiasan, cadangan kekayaan negara, medali, elektroda, dan komponen di dalam komputer. Oleh karena itu, emas memiliki nilai ekonomi yang tinggi. Pada penelitian ini digunakan nanopartikel emas sebagai katalis dalam reaksi reduksi H_2O_2 .

2.5 Hidrogen Peroksida

Hidrogen peroksida merupakan senyawa kimia reaktif yang mengandung unsur hidrogen dan oksigen (H_2O_2). Hidrogen peroksida (H_2O_2) adalah cairan bening, agak lebih kental daripada air, yang merupakan oksidator kuat. Senyawa ini ditemukan oleh Louis Jacques Thenard pada tahun 1818. Bahan baku pembuatan hidrogen peroksida adalah gas hidrogen (H_2) dan gas oksigen (O_2). Teknologi yang banyak digunakan di dalam industri hidrogen peroksida adalah auto oksidasi Anthraquinone. Hidrogen peroksida merupakan bahan kimia industri yang penting dengan sejumlah besar aplikasi. Zat ini banyak digunakan sebagai oksidan yang ramah lingkungan untuk perbaikan tanah dan kertas pada industri tekstil, dimana dapat menggantikan pemutih klorin. Permintaan global untuk hidrogen peroksida telah berkembang untuk dua dekade terakhir karena masalah lingkungan yang meningkat (Kirk-Othmer, 2004). Salah satu keunggulan Hidrogen Peroksida dibandingkan dengan oksidator yang lain adalah sifatnya yang ramah lingkungan karena tidak meninggalkan residu yang berbahaya.

Reaksi Reduksi dari hidrogen peroksida sebagai berikut:



Menurut Adebayo *et al.* (2003), laju pengadukan pada proses pelarutan selektif menggunakan peroksida dapat menyebabkan terurainya hidrogen peroksida menjadi oksigen yang akan diserap oleh permukaan partikel sehingga dapat menghambat kontak antara partikel dengan peroksida. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan proses pelarutan selektif menggunakan campuran asam sulfat dan hidrogen peroksida karena metode ini diharapkan dapat menghasilkan persentase deteksi selektif pada nanopartikel emas yang lebih baik.

2.6 Teknik Pengukuran

Pada penelitian ini, dilakukan pengukuran arus reaksi hidrogen peroksida dengan teknik potensiostatik, yaitu dengan metode siklik voltametri dan kronoamperometri.

2.6.1 Potensiostatik

Metode analisis kimia berdasarkan prinsip elektrokimia disebut elektroanalisis. Elektroanalisis dibagi dua yaitu potensiometri dan potensiostatik. Potensiometri adalah pengukuran sel elektrokimia yang dilakukan dalam kondisi statik, dimana tidak ada arus yang lewat diantara dua elektroda dan konsentrasi dalam sel tidak berubah. Sedangkan potensiostatik adalah teknik yang mempelajari proses transfer muatan pada permukaan elektroda dan larutan yang berdasarkan kondisi dinamis (Joseph Wang, 2000). Pada teknik potensiostatik, potensial elektroda yang digunakan untuk menghasilkan reaksi transfer elektron kemudian diamati arus yang dihasilkan. Peran potensial disini adalah sebagai parameter kontrol yang dapat dilihat 'tekanan elektron' yang memberikan gaya terhadap spesi kimia untuk melepas atau menerima elektron. Dengan demikian, arus yang dihasilkan menunjukkan laju elektron di seluruh permukaan elektroda larutan (Joseph Wang, 2002). Teknik potensiostatik dapat mengukur spesi kimia yang memiliki sifat elektroaktif, yaitu dapat dioksidasi atau direduksi. Keuntungan teknik potensiostatik adalah sensitivitas tinggi, selektivitas, portable, dan instrumentasi yang ekonomis (Joseph Wang, 2000).

Alat yang digunakan pada proses dalam metode potensiostatik disebut potensiostat. Potensiostat merupakan alat elektronik yang mengontrol beda potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding dalam suatu sel elektrokimia yang tersusun atas tiga elektroda yaitu elektroda kerja (working electrode), elektroda pembanding (reference electrode), dan elektroda pendukung (counter electrode).

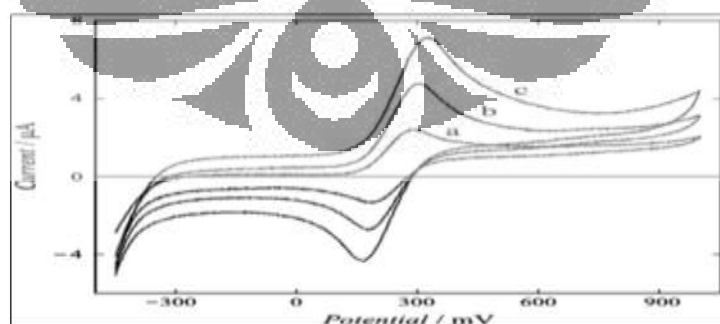
2.6.2 Voltametri

Voltametri adalah metode elektrokimia dimana arus diamati pada pemberian potensial tertentu. Timbulnya arus disebabkan karena terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi pada permukaan elektroda.

Teknik voltametri dibagi menjadi dua, yaitu *Linear Sweep Voltametry* (LSV) dan *Cyclic Voltametry* (CV). Pada LSV hanya dilakukan satu kali sapuan saja sehingga informasi yang diperoleh hanya berupa informasi reduksi atau oksidasi saja. Sedangkan pada CV dilakukan pengukuran arus bolak-balik sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat diamati dengan baik. LSV sendiri dibagi lagi menjadi *anodic stripping voltametry* dan *catodic stripping voltametry* (Yuliwarni, 2010).

Cyclic voltammetry adalah suatu teknik analisis kualitatif dan kuantitatif yang dapat memberikan informasi dengan cepat dalam mengkarakterisasi reaksi yang terjadi di dalam sel elektrokimia. Pada *cyclic voltammetry* respon arus diukur sebagai fungsi potensial (voltase), dimana pemberian potensial dilakukan secara bolak-balik, sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat teramati dengan baik. Karakteristik *cyclic voltammetry* tergantung beberapa faktor yaitu laju reaksi transfer elektron, kereaktifan spesi elektroaktif, dan *scan rate* voltase (Denis Andrienko, 2008).

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran arus reduksi hidrogen peroksida menggunakan teknik *cyclic voltametry* (CV).



Gambar 2.6 *Cyclic voltammograms of 0.3 mM FcCOO⁻ at the stationary carbon electrode*

(Sumber: Tatsumi *et al.*, 2012)

2.6.3 Kronoamperometri

Kronoamperometri merupakan metode elektrokimia yang menggunakan potensial step dan sebagai hasilnya didapatkan hasil pembacaan arus terhadap waktu (Zoski, 2007). Kronoamperometri adalah teknik elektrokimia menggunakan tingkat potensial elektroda kerja untuk melihat arus yang dihasilkan dari proses faradic pada elektroda yang dimonitor sebagai fungsi waktu (arus terhadap waktu).

Kronoamperometri umumnya digunakan untuk mengukur koefisien difusi dari spesies elektroaktif atau mengukur area permukaan elektroda kerja, dan digunakan untuk mempelajari proses mekanisme yang terjadi pada elektroda, mempelajari laju dari proses pada elektroda, parameter adsorpsi, dan laju dari reaksi kimia berpasangan. Arus Faradic yang terjadi pada teknik ini disebabkan karena peristiwa transfer elektron yang dapat dijelaskan pada persamaan Cottrell (Joseph Wang, 2000).

$$I = \frac{n \times c \times F \times A \times \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \times t}} \quad (2.3)$$

dimana :

I = arus yang dihasilkan (A)

F = faraday 96500 (C/mol)

A = luas permukaan elektroda (m²)

D = koefisien difusi (cm²/s)

c = konsentrasi larutan elektrolit (M)

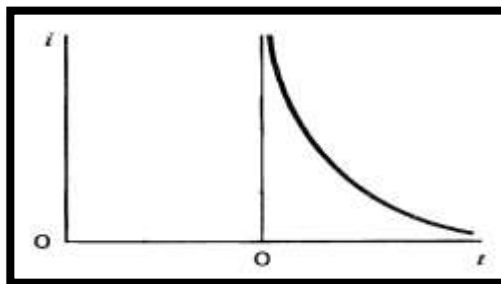
t = waktu (s)

n = banyaknya elektron yang ditransferkan

Pada penelitian ini, kronoamperometri digunakan untuk mengkarakterisasi arus *transient*, yakni arus yang terjadi hanya pada waktu yang singkat. Arus tersebut timbul karena adanya efek elektrokatalisis ketika terjadi tumbukan dan adhesi nanopartikel Au pada elektroda sesuai dengan persamaan:

$$I = 4\pi(\ln 2)nFDCr \quad (2.4)$$

di mana D adalah koefisien difusi reaktan, C adalah konsentrasi, dan r adalah jari-jari dari nanopartikel tunggal (Xiao *et al.*, 2008).



Gambar 2.7 Respon Kronoamperometri (arus vs waktu)

(Sumber: Bard *et al.*, 2001)

2.7 Instrumentasi

Pada penelitian ini digunakan beberapa instrumentasi analisis kimia, diantaranya, Spektroskopi UV-Visible dan TEM, dan instrument SEM telah digunakan pada penelitian sebelumnya.

2.7.1 *Transmission Electron Microscope (TEM)*

Pada tahun 1931, Seorang ilmuwan dari universitas Berlin yaitu Dr. Ernst Ruska membuat mikroskop transmisi elektron (TEM) untuk pertama kali. TEM adalah mikroskop yang dapat melakukan pembesaran objek sampai 2 juta kali, yang menggunakan elektro statik dan elektro magnetik untuk mengontrol pencahayaan dan tampilan gambar serta memiliki kemampuan pembesaran objek serta resolusi yang jauh lebih bagus dari pada mikroskop cahaya. TEM bekerja dengan menembakkan elektron ke lapisan tipis sampel, yang selanjutnya informasi tentang komposisi struktur dalam sampel tersebut dapat terdeteksi dari analisis sifat tumbukan, pantulan maupun fase sinar elektron yang menembus lapisan tipis tersebut. TEM mampu menampilkan topografi dengan resolusi yang lebih tinggi secara signifikan dibandingkan mikroskop cahaya karena panjang gelombang elektron de Broglie kecil. Gambar yang terbentuk disebabkan dari interaksi elektron yang ditransmisikan melalui spesies, kemudian gambar diperbesar, difokuskan dan dideteksi oleh alat sensor seperti kamera CCD. TEM telah digunakan dalam karakterisasi material dalam penelitian kanker, virologi, ilmu material serta polusi, nanoteknologi, dan penelitian semikonduktor (Champness, 2001).

Universitas Indonesia



Gambar 2.8 Instrumen *Transmission Electron Microscopy* (TEM)

2.7.2 *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) adalah sebuah mikroskop elektron yang didesain untuk mengamati permukaan objek solid secara langsung. SEM memiliki perbesaran 10 – 3.000.000 kali, depth of field 4 – 0.4 mm dan resolusi sebesar 1 – 10 nm. Kombinasi dari perbesaran yang tinggi, depth of field yang besar, resolusi yang baik, kemampuan untuk mengetahui komposisi dan informasi kristalografi membuat SEM banyak digunakan untuk keperluan penelitian dan industri (Agilent Technologies, 2011). Leonard (2012) menambahkan, SEM memfokuskan sinar elektron (electron beam) di permukaan obyek dan mengambil gambarnya dengan mendeteksi elektron yang muncul dari permukaan obyek. *Image* yang tergambar diperoleh dari berkas elektron sekunder yang terpancar secara acak sehingga dapat memberikan informasi morfologi permukaan (Howe, 2012).

Penggunaan instrumen SEM pada perkembangan nanoteknologi juga berperan penting pada karakterisasi nanomaterial dan nanostruktur sampel padatan. Perbedaan instrumen SEM dengan mikroskop elektron lainnya yaitu instrumen SEM ini dimanfaatkan untuk mengkarakterisasi sampel dalam fasa padatan saja sedangkan instrumen TEM dimanfaatkan untuk fasa padat dan cair.

Universitas Indonesia

Perbesaran yang dapat dijangkau mikroskop elektron ini mencapai 15 sampai 200.000 kali.



Gambar 2.9 Instrumentasi SEM

(Sumber: <http://nanofabrication.unt.edu/sites/default/files/jeol.jpg>)

2.7.3 Spektrofotometer UV-Visible

Spektrofotometri UV-Vis merupakan salah satu teknik analisis spektroskopi yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (190-380) dan sinar tampak (380-780) dengan memakai instrumen spektrofotometer (Mulja dan Suharman, 1995:26).

Prinsip dari spektrofotometer UV-Vis adalah penyerapan sinar tampak untuk ultra violet dengan suatu molekul dapat menyebabkan terjadinya eksitasi molekul dari tingkat energi dasar (ground state) ke tingkat energi yang paling tinggi (excited stated). Pengabsorbsian sinar ultra violet atau sinar tampak oleh suatu molekul umumnya menghasilkan eksitasi elektron bonding, akibatnya panjang absorpsi maksimum dapat dikorelasikan dengan jenis ikatan yang ada didalam molekul. (Sumar hendayana, 1994 : 155)

Spektrofotometer UV-Vis dapat melakukan penentuan terhadap sampel yang berupa larutan, gas, atau uap. Untuk sampel yang berupa larutan perlu diperhatikan pelarut yang dipakai antara lain:

1. Pelarut yang dipakai tidak mengandung sistem ikatan rangkap terkonjugasi pada struktur molekulnya dan tidak berwarna.

2. Tidak terjadi interaksi dengan molekul senyawa yang dianalisis.
3. Kemurniannya harus tinggi atau derajat untuk analisis.

(Mulja dan Suharman, 1995: 28).



Gambar 2.10 Instrumen Spektrofotometer UV-Vis

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Penelitian Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia mulai bulan Agustus 2014.

3.2 Bahan dan Material

3.2.1 Bahan

Bahan padatan yang digunakan di antaranya adalah padatan $\text{H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , sedangkan bahan *fluidal* yang digunakan di antaranya adalah H_2O_2 , H_2SO_4 , *aqua bidestilata steril*, dan isopropanol.

3.2.2 Material

Material yang digunakan di antaranya yaitu makroelektroda Au (Nilaco Japan), mikroelektroda *Hydrogenated Boron Doped Diamond* (HBDD) dan *Oxydized Boron Doped Diamond* (OBDD) diperoleh dari Laboratorium Einaga, *Keio University*.

3.3 Peralatan dan Instrumentasi

Peralatan gelas yang digunakan di antaranya adalah beaker gelas, botol timbang, bulb, batang pengaduk, pipet tetes, pipet ukur, pipet gondok, pipet mikro, labu ukur, gelas ukur. Sementara itu, peralatan logam yang digunakan diantaranya adalah spatula, pinset, gunting, sedangkan untuk peralatan plastik digunakan botol semprot. Adapun kelengkapan instrumen yang digunakan yaitu timbangan, *magnetic stirrer* beserta *stir bar*, *hotplate*, *sonicator*, mikroskop, TEM, dan spektroskopi UV-Vis. Kelengkapan perangkat sel elektrokimia yang digunakan diantaranya adalah elektroda spiral Pt, elektroda Ag/AgCl standar, *Faraday cage*, dan potensiostat, mikroelektroda HBDD dan OBDD.

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Pembuatan Larutan

3.4.1.1 Pembuatan 0.01% Larutan H_{AuCl}₄

Untuk membuat 0,01 % larutan H_{AuCl}₄, dibutuhkan sebanyak 0,01 gram bubuk H_{AuCl}₄·3H₂O untuk dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 100 mL untuk memperoleh konsentrasi konsentrasi $2,4 \times 10^4$ M.

3.4.1.2 Pembuatan 2 ml dan 5 ml Larutan 1% Na₃C₆H₅O₇

Dengan massa molekul 294,10 g/mol, dibutuhkan sebanyak 0,1 gram bubuk padatan Na₃C₆H₅O₇·2H₂O untuk dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 10 mL sehingga memperoleh 2 ml dan 5 ml larutan Na₃C₆H₅O₇ 1%.

3.4.1.3 Pembuatan Larutan PBS (*Phosphate Buffer Solution*)

Pada penelitian ini digunakan PBS sebagai bufer dimana, substansi kimia yang mengurangi perubahan pH dalam larutan yang disebabkan penambahan asam maupun basa. PBS adalah campuran asam lemah dan garam basanya (basa lemah dan garam asamnya). Bufer akan sangat efektif dalam mempertahankan [H⁺] terhadap asam atau basa, jika bufer tersebut terurai 50% (mempunyai jumlah asam belum terurai yang sama dan garamnya). Kadar pH pada keadaan asam atau basa yang 50%-nya terurai disebut pK dari bufer itu. Keefektifan suatu bufer ditentukan oleh kadar dan pKnya, efektif terhadap komponen tempat bufer itu bekerja

Tabel 3.1 Pembuatan Variasi pH PBS 100 mM

Variasi pH PBS	Gram bubuk K ₂ HPO ₄ (Mr = 174,18 g/mol)	Gram bubuk KH ₂ PO ₄ (Mr =136,09 g/mol)
6	0.0791 gram	0.6185 gram
6,2	0.1380 gram	0.5873 gram
6,4	0.1747 gram	0.5438 gram

6,6	0.1716 gram	0.5462 gram
6,8	0.2438 gram	0.4898 gram
6,9	0.2903 gram	0.4536 gram
7	0.3321 gram	0.4209 gram
7,1	0.3854 gram	0.3794 gram
7,2	0.4304 gram	0.3441 gram
7,4	0.5230 gram	0.2638 gram

Untuk membuat Variasi pH PBS sebesar 6 ; 6,2 ; 6,4 ; 6,6 ; 6,8 ; 6,9 ; 7,0 ; 7,1 ; 7,2 ; dan 7,4 gram bubuk K_2HPO_4 dan KH_2PO_4 (Tabel 3.1) dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 50 mL untuk memperoleh konsentrasi 100 mM. Kemudian pH diperiksa menggunakan pH meter

3.4.1.4 Pembuatan Variasi Larutan H_2O_2 0,1 ; 1 ; 2 ; 3 ; 10 ; dan 100 mM dalam PBS 100 mM

Dibutuhkan 1,13 ; 11,33 ; 22,66 ; 33,99 ; 113,27 ; dan 1132,7 μL H_2O_2 3% yang dicampurkan dengan larutan PBS 100 mM pH 7 hingga mencapai 10 mL. Lalu dilakukan pipetasi sebesar 4 mL untuk digunakan pada sistem, sehingga dapat diketahui besarnya konsentrasi optimum H_2O_2 yang akan digunakan dengan pH optimum yang sudah didapatkan.

3.4.2 Fabrikasi Mikroelektroda

3.4.2.1 Preparasi Larutan Koloid Nanopartikel Au

Sebanyak 100 mL $HAuCl_6$ 0,01% diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan pada temperatur 200°C. Setelah mencapai titik didih dan volume larutan $HAuCl_6$ berkurang sampai dengan 50ml, kemudian ditambahkan dengan larutan segar 10 mL $Na_3C_6H_5O_7$ sambil meningkatkan kecepatan pengadukan *magnetic stirrer*, dengan variasi jumlah volume larutan $Na_3C_6H_5O_7$ sebesar 1% yang tetap diaduk dengan cepat selama kira-kira 15 menit. Kemudian suhu pada *hot plate* diturunkan menjadi 0°, dan larutan didiamkan sampai suhu pada larutan

sudah kembali normal. Tambahkan volume larutan dengan *aqua bidestilata steril* sesuai dengan volume awal.

3.4.2.2 Penentuan pH dan Konsentrasi Optimum H_2O_2 1 mM di dalam PBS 100 mM

Dalam penentuan pH dan konsentrasi optimum, dilakukan pengukuran respon arus menggunakan teknik siklik voltametri dengan menggunakan mikroelektroda kerja dari rentang potensial -0,5 sampai 1,2 V terhadap dua jenis larutan, yaitu larutan H_2O_2 1 mM di dalam PBS 100mM dengan pH 6 ; 6,2 ; 6,4 ; 6,6 ; 6,8 ; 6,9 ; 7,0 ; 7,1 ; 7,2 ; 7,4. Sedangkan untuk penentuan konsentrasi optimum digunakan variasi volume larutan H_2O_2 3% 1,13 ; 11,33 ; 22,66 ; 33,99 ; 113,27 ; dan 1132,7 μL didalam PBS 100 mM dengan pH optimum yang sudah ditentukan.

3.4.2.3 Penentuan Potensial Reduksi H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM

Dalam penentuan potensial reduksi H_2O_2 , dilakukan pengukuran *cyclic voltammetry* PBS 100 mM dengan H_2O_2 sebagai larutan kerja dengan pH dan konsentrasi optimum yang telah ditentukan sebelumnya menggunakan makroelektroda Au, makroelektroda HBDD dan makroelektroda OBDD. Setelah itu dilakukan perbandingan potensial reduksi terhadap masing-masing pengukuran pada elektroda yang digunakan.

3.4.3 Penentuan Koefisien Difusi

Makroelektroda kerja yang telah dibersihkan dengan *aqua bidestilata steril* diukur respon arusnya pada larutan H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM dengan pH optimum yang telah ditentukan sebelumnya. Pengukuran dilakukan dengan potensial yang lebih positif dari puncak reduksi telah didapatkan sebelumnya terhadap Ag/AgCl standar dengan metode kronoamperometri. Penentuan koefisien difusi dilakukan dengan menggunakan persamaan Cottrell.

3.4.4 Pengaruh Variasi Scan Rate

Dilakukan pengukuran respon arus larutan H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM dengan pH optimum yang telah ditentukan sebelumnya menggunakan teknik siklik voltametri dengan rentang potensial -0,5 s.d 1,2 V menggunakan elektroda Au. Variasi scan rate yang digunakan sebesar 25, 50, 75, 100, 125, 150, 180, 200 mV/s.

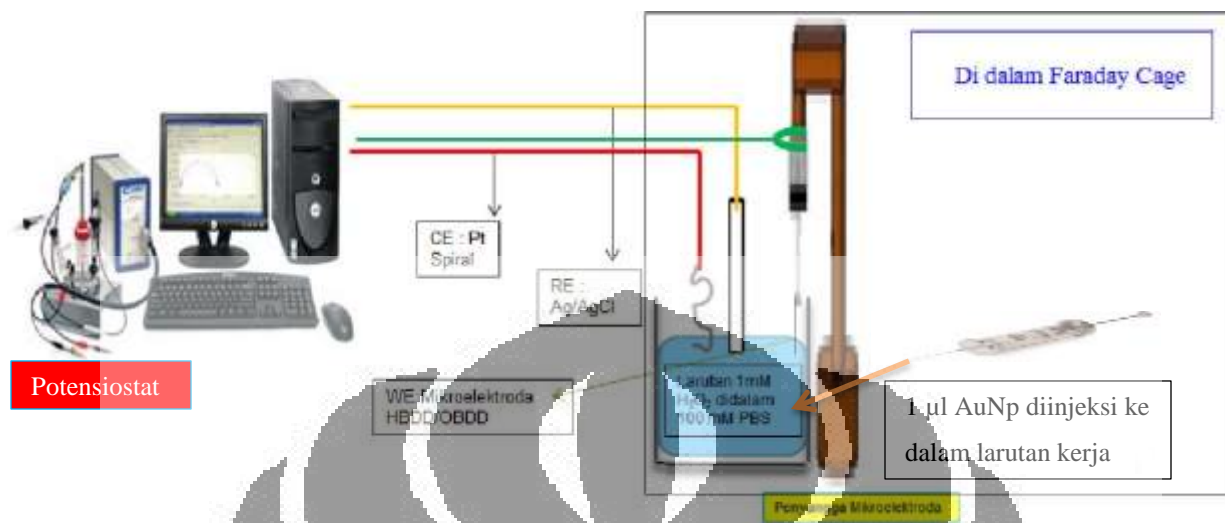
3.4.5 Penentuan Arus Reduksi H_2O_2 Tanpa Kehadiran Nanopartikel Au

Noise ditentukan dengan menggunakan teknik kronoamperometri terhadap H_2O_2 1 mM dalam PBS 100mM dengan pH optimum yang telah ditentukan sebelumnya pada masing-masing mikroelektroda HBDD dan OBDD selama 300 detik dengan potensial reduksi yang telah didapatkan.

3.4.6 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Menggunakan Mikroelektroda

Sebagai perangkat sel elektrokimia, digunakan sample holder terbuat dari teflon (Tetra fluoroetena) sebagai wadah penampung elektrolit dengan volume kira-kira 10 mL. Elektroda kerja yang digunakan adalah mikroelektroda HBDD dan OBDD, elektroda penunjang digunakan Pt spiral, sedangkan untuk elektroda pembanding digunakan sistem Ag/AgCl dalam KCl jenuh. Sebelum digunakan, Pt spiral disonikasi terlebih dahulu dalam larutan 2-propanol selama 5 menit dan *aqua bidestilata steril*. Ketiga elektroda tersebut dihubungkan ke potensiostat dan dicelupkan ke dalam larutan elektrolit H_2O_2 1mM dalam PBS 100mM dengan pH optimum yang telah ditentukan sebelumnya. Pengukuran elektrokimia dilakukan di dalam *Faraday cage*. Penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au menggunakan teknik kronoamperometri selama 6000 detik dengan potensial sebesar potensial reduksi hidrogen peroksida menggunakan elektroda Au. Pada saat $t = 0$ dilakukan penyuntikan 1 mL koloidal nanopartikel Au ke dalam larutan 1 mM H_2O_2 didalam 100 mM larutan buffer fosfat. Pengukuran dilakukan pada masing-masing variasi konsentrasi $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Skema susunan perangkat sel elektrokimia dapat dilihat

pada gambar:



Gambar 3.1 Skema Susunan Perangkat Sel Elektrokimia pada Pengukuran Distribusi Ukuran Nanopartikel Au Menggunakan Teknik Kronoamperometri.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembahasan penelitian ini dibagi dalam 3 tahap, yaitu :

1. Preparasi mikroelektroda *oxygenated boron-doped diamond* (OBDD)
2. Sintesa dan karakterisasi nanopartikel Au
3. Pengamatan korelasi arus transien reaksi elektrokatalisis reduksi hydrogen peroksida pada nanopartikel Au
4. Perbandingan distribusi ukuran nanopartikel Au dengan metode elektrokimia dan TEM.

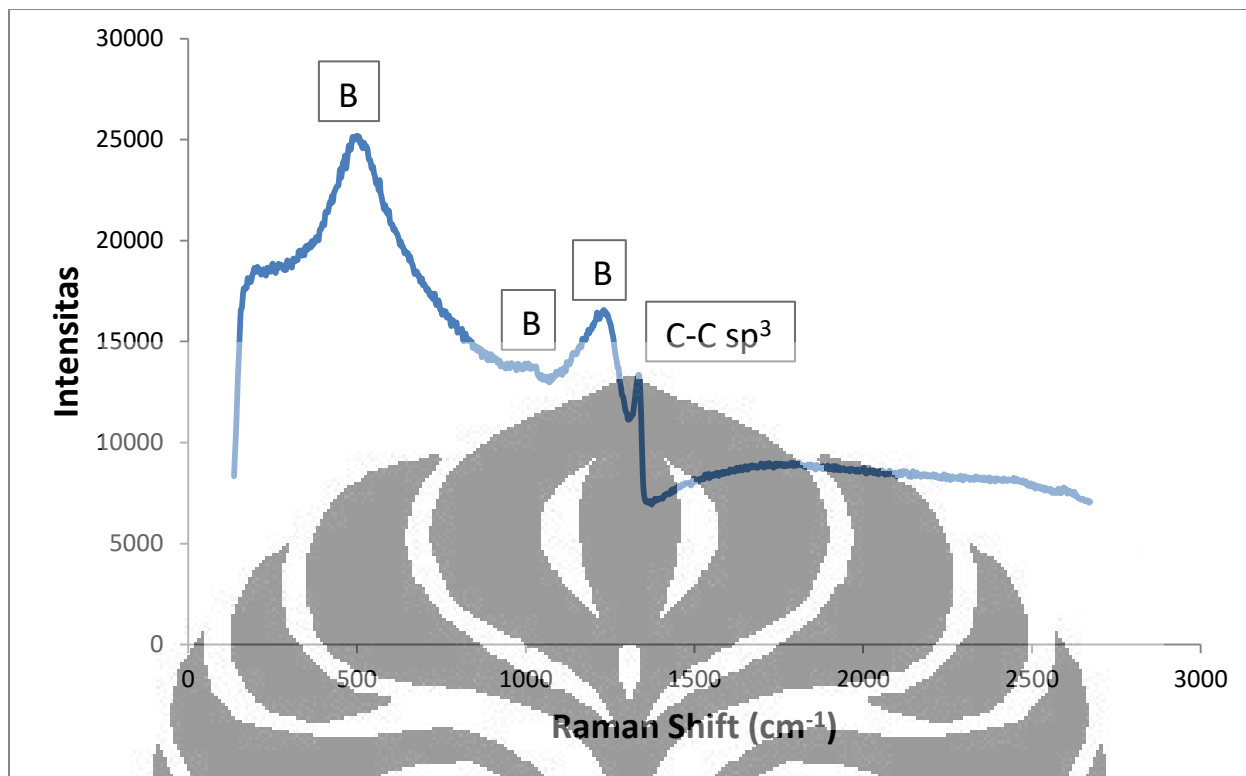
4.1 Fabrikasi dan Karakterisasi Mikroelektroda

4.1.1 Fabrikasi Mikroelektroda HBDD

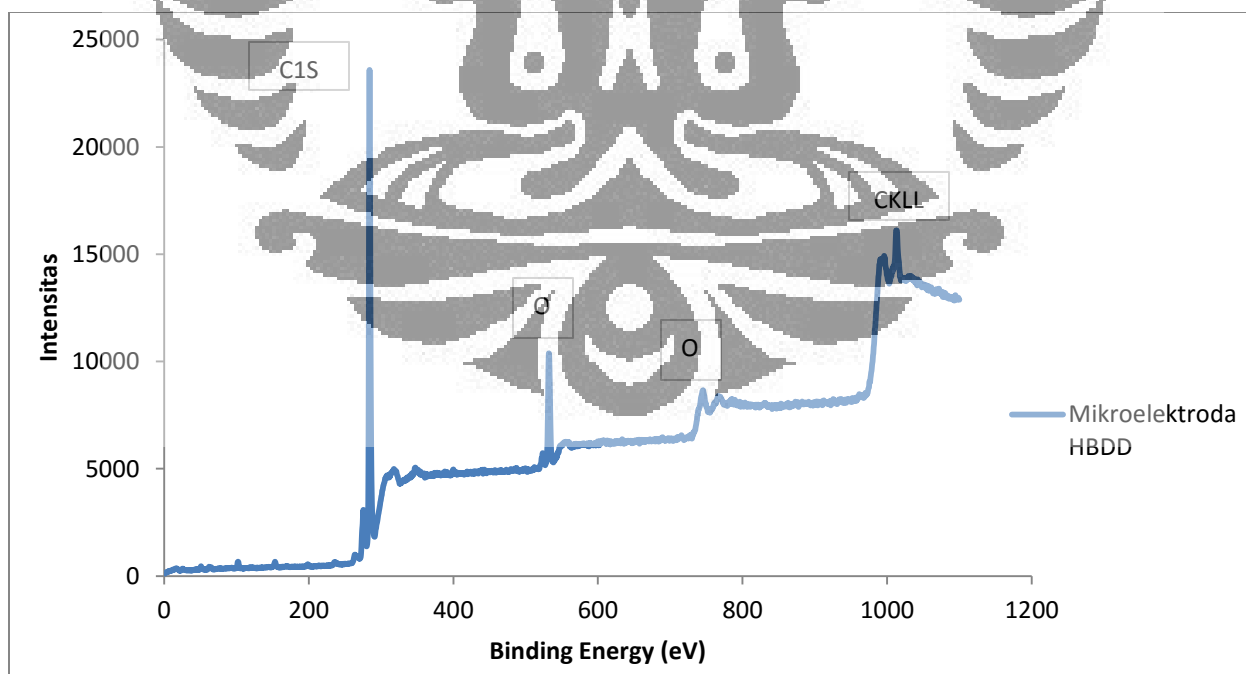
Boron-Doped Diamond (BDD) merupakan suatu material yang menarik karena kemampuannya untuk di-doping dan dideposisikan dalam bentuk lapisan tipis pada berbagai substrat seperti silikon (Si) (Ru-hai, 2006). Hibridisasi sp^3 yang dimiliki oleh intan menyebabkan intan bersifat nonkonduktif, oleh karena itu perlu diberi suatu perlakuan khusus pada permukaannya agar lebih bersifat konduktif. Salah satu caranya adalah dengan melakukan *doping* pada permukaannya dengan suatu material yang bersifat konduktif seperti boron.

Fabrikasi mikroelektroda HBDD, dipreparasi dalam sistem Microwave Plasma Assited Chemical Vapour Deposition (MPACVD) dengan cara mendeposisi film polikristalin diamond pada permukaan kawat tungsten. Sumber karbon dan boron yang digunakan berasal dari campuran aseton dan trimetilborat dengan perbandingan B/C 0,1 %. Tekanan hidrogen yang digunakan adalah 63 Torr dengan daya microwave sebesar 3320 W selama 10 jam.

Mikroelektroda BDD tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi Raman, SEM dan XPS. Berikut table dan hasil karakterisasi mikroelektroda HBDD :



Gambar 4.1 Hasil Karakterisasi Mikroelektroda HBDD dengan menggunakan Raman Spektroskopi.



Gambar 4.2 Hasil Karakterisasi Mikroelektroda HBDD dengan menggunakan XPS.

Tabel 4.1 Karakteristik Mikroelektroda HBDD

Instrumen Karakterisasi Mikroelektroda HBDD	Keterangan
Spektroskopi Raman	Teradapat panjang gelombang 1332 cm^{-1} yang merupakan panjang gelombang phonon diamond C-C sp^3
Scanning Electron Microscopy (SEM)	Jari-jari mikroelektroda HBDD sebesar $50\text{ }\mu\text{m}$ dengan ukuran kristal diamond sebesar $5\text{ }\mu\text{m}$.
X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).	Terdapat puncak spektrum pada energi ikatan sebesar 285 eV dengan intensitas 14040 menunjukkan energi ikat C-C dan C-H, dan spektrum pada energi ikatan sebesar $532,4\text{ eV}$ dengan intensitas 24873 menunjukkan energi ikat C-OH.

4.1.2 Karakterisasi Mikroelektroda HBDD dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari material yang dianalisis. Prinsip kerja dari SEM ini adalah dengan menggambarkan permukaan material dengan berkas elektron yang dipantulkan dengan energi tinggi. SEM memiliki perbesaran $10 - 3.000.000$ kali, depth of field $4 - 0.4\text{ mm}$ dan resolusi sebesar $1 - 10\text{ nm}$. Kombinasi dari perbesaran yang tinggi, depth of field yang besar, resolusi yang baik, kemampuan untuk mengetahui komposisi dan informasi kristalografi membuat SEM banyak digunakan untuk keperluan penelitian dan industri (Agilent Technologies, 2011).

Pada pembesaran 500 kali lipat (Gambar 4.3 (a)) dapat dilihat diameter ukuran mikroelektroda BDD dan dengan pembesaran 5000 kali lipat (Gambar 4.3 (b)) dapat dilihat ukuran kristal *diamond*. Pada penelitian ini diperoleh jari-jari mikroelektroda HBDD sebesar $50\text{ }\mu\text{m}$ dengan ukuran kristal *diamond* sebesar $5\text{ }\mu\text{m}$.



Gambar 4.3 Hasil Karakterisasi SEM (a) Mikroelektroda BDD dan (b) Ukuran Kristal Diamond.

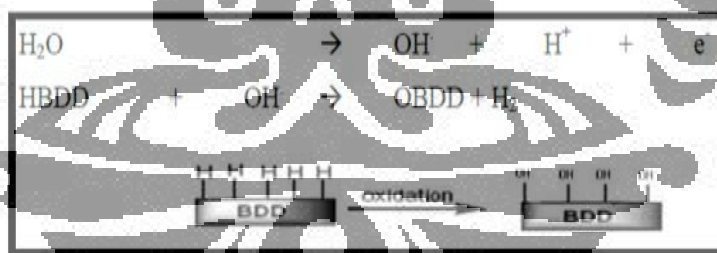
4.1.3 Preparasi Mikroelektroda *Oxidized Boron Doped Diamond (OBDD)*

Mikroelektroda OBDD dipreparasi dengan mengoksidasi HBDD secara elektrokimia dalam larutan asam sehingga terminal hidrogen pada diamond dikonversi menjadi terminal oksigen. BDD dengan terminal O lebih stabil dan sensitif dibandingkan dengan BDD dengan terminal H (Wu, Jing, 2004). Oleh karena itu pada penelitian ini diharapkan didapatkan data pengukuran arus yang lebih baik pada penggunaan mikroelektroda OBDD dibandingkan pada penggunaan mikroelektroda HBDD.

Permukaan diamond dapat dengan mudah dioksidasi oleh oksidator asam seperti HNO_3 , HClO , H_2SO_4 , H_2O_2 , dan sebagainya. Oksidasi juga dapat dilakukan menggunakan oleh oksigen dengan menaikkan suhu untuk membentuk struktur C-O-C (eter) dan jenis struktur C=O (karbonil) (Ando et al., 2003).

Pada penelitian ini, untuk membuat OBDD dilakukan pengukuran Cyclic Voltametry (CV) sebanyak 20 kali pada rentang potensial -0.75 V sampai dengan $+2.5 \text{ V}$ dalam larutan elektrolit $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ dan kronoamperometri pada potensial $+3 \text{ V}$. Reaksi pada potensial tinggi akan menyebabkan pembentukan radikal OH^\cdot yang kemudian menyerang permukaan HBDD dan mengoksidasi permukaan HBDD menjadi OBDD.

Reaksi oksidasi yang terjadi dapat dilihat pada skema berikut:



Gambar 4.4 Skema Sintesis *Oxidized Boron Doped Diamond (OBDD)*

(Sumber : Ando et al., 2003).

4.2 Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Au

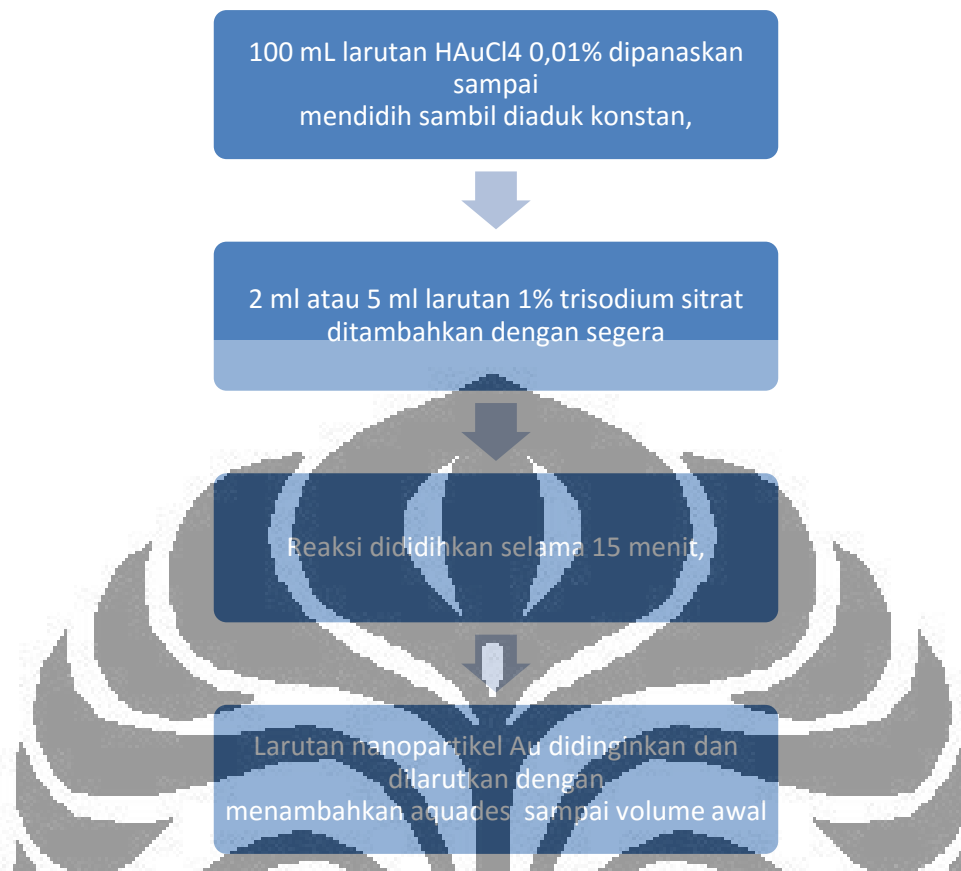
Sintesis nanopartikel Au dapat dilakukan dengan metode *Turkevich*. Nanopartikel Au dapat dibuat dari $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2mM sebagai sumber Au dimana dalam keadaan larutan

membentuk kompleks $[\text{AuCl}_6]^{2-}$. Ion Au^{3+} akan keluar dari kompleks $[\text{AuCl}_6]^{2-}$. Setelah ion Au^{2+} direduksi dengan bantuan energi panas dari *hotplate*, larutan ditambahkan dengan larutan segar trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) sebagai *capping agent* dan penstabil. Penambahan trisodium sitrat menyebabkan ion sitrat menyelimuti Au^{3+} sehingga menjadi lebih stabil setelah tereduksi. Penambahan 2 ml dan 5 ml trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 1% dilakukan secara langsung ke dalam masing-masing campuran dalam keadaan pengadukan konstan agar nanopartikel Au yang dihasilkan homogen. Sintesis nanopartikel dapat terjadi karena adanya transfer elektron dari zat pereduksi menuju ion logam. Selanjutnya, pengadukan dan pemanasan dilanjutkan hingga lima belas menit agar seluruh ion Au^{3+} tereduksi sempurna menjadi Au^0 . Beberapa faktor yang mempengaruhi sintesis nanopartikel antara lain: konsentrasi reaktan, molekul pelapis (*capping agent*), temperatur dan pengadukan. (Manson, 2011).

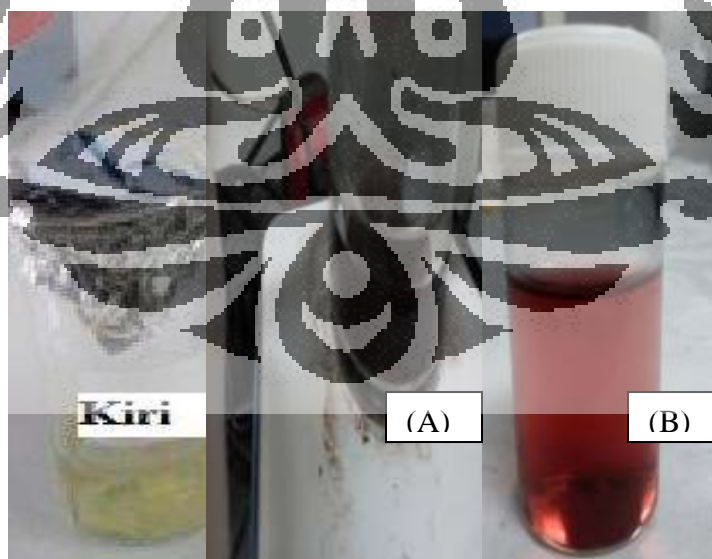
Untuk mengetahui keberhasilan sintesis nanopartikel Au dilakukan karakterisasi dengan menggunakan spektrometer UV-Visible. Sedangkan untuk mengetahui ukuran nanopartikel Au yang terbentuk dilakukan karakterisasi dengan *Transmission Electron Microscope* (TEM).

4.2.1 Karakterisasi Koloid Nanopartikel Au Menggunakan Spektroskopi UV-Visible

Untuk memperoleh nanopartikel Au dengan diameter yang berbeda-beda, digunakan 2 jenis volume larutan $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1% yang berbeda, yaitu 2 ml dan 5 ml. Kemudian terbentuknya nanopartikel Au dapat diamati secara visual melalui perubahan warna dari larutan berwarna kuning menjadi berwarna merah gelap dan merah-*orange* (Gambar 4.6).

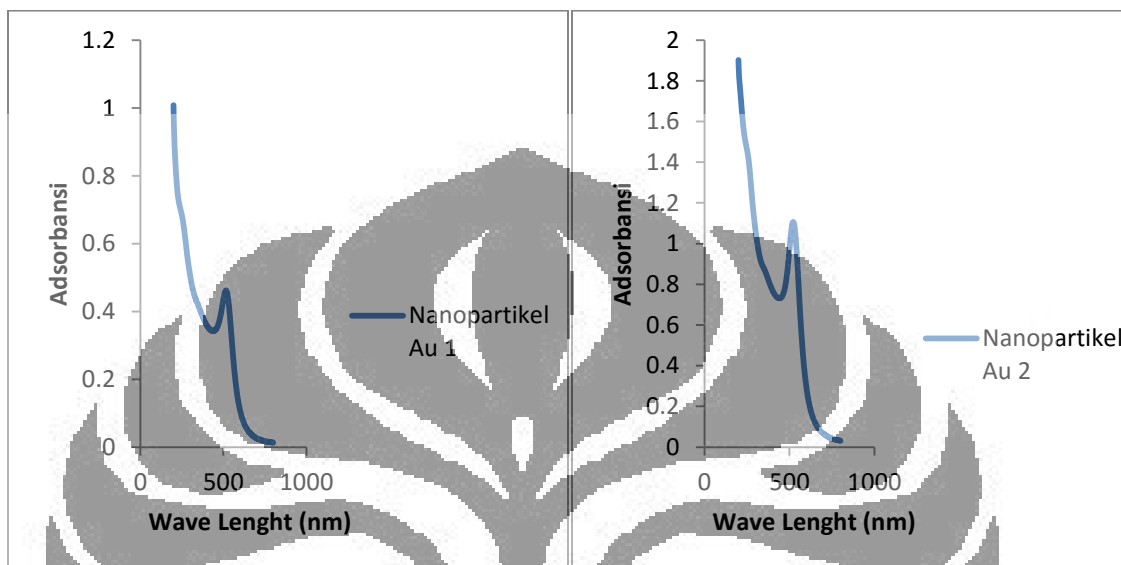


Gambar 4.5 Skema Reaksi Sintesis Nanopartikel Au.



Gambar 4.6 H₂AuCl₄ 0.01 % (kiri) dan Nanopartikel Au dengan variasi konsentrasi Na₃C₆H₅O₇ 1% (A) 2 ml dan (B) 5 ml.

Nanopartikel logam Au yang telah disintesis, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan instrumen Spektroskopi UV-Visible untuk membuktikan keberhasilan sintesis nanopartikel Au.



Gambar 4.7 Spektrum UV-Visible Nanopartikel Au.

Spektrum UV-Visible menunjukkan bahwa pada larutan HAuCl_4 terdapat puncak tinggi dengan absorbansi sekitar 0,5 dan 1,2 pada panjang gelombang 514 dan 520 nm yang merupakan puncak ion kompleks $[\text{AuCl}_6]^{2-}$. Hilangnya puncak $[\text{AuCl}_6]^{2-}$ setelah penambahan capping agent dan penstabil larutan trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) dan terjadi perubahan warna pada larutan, menunjukkan bahwa ion Au^{3+} telah tereduksi menjadi Au^0 sehingga dapat disimpulkan bahwa koloid nanopartikel Au sudah berhasil disintesis.

4.2.2 Karakterisasi Koloid Nanopartikel Au Menggunakan TEM

Nanopartikel Au yang terbentuk dikarakterisasi dengan TEM untuk mengetahui ukuran diameter nanopartikel Au. Diameter nanopartikel Au dari gambar TEM diukur secara manual menggunakan penggaris.

Hasil karakterisasi nanopartikel Au menggunakan TEM pada penambahan masing-masing variasi volume larutan 1% $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 2 ml dan 5 ml dapat dilihat pada Gambar 4.8.

Dari hasil karakterisasi dengan TEM diperoleh hasil perhitungan rata-rata ukuran diameter nanopartikel Au dengan volume reduktor $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 2ml dan 5ml masing-masing sebesar 15,07 nm; 11,03 nm.



Gambar 4.8 Hasil TEM Nanopartikel Au dengan Penambahan 2 ml (a) dan Penambahan 5 ml (b) larutan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$).

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa kisaran ukuran diameter yang terbentuk yaitu 15,07 nm dan 11,03 nm. Konsentrasi nanopartikel dapat dihitung dari konsentrasi komponen penyusun dibagi oleh rata-rata jumlah atom yang terdapat pada setiap partikel. Contohnya, nanopartikel Au dengan ukuran diameter 3,6 nm diasumsikan terdiri dari 1400 atom. Oleh karena itu, konsentrasi nanopartikel Au 1400 kali lebih kecil daripada konsentrasi komponen penyusunnya (Xiao *et al*, 2008). Rata-rata diameter nanopartikel Au yang terbentuk sebesar 11,08 nm dan 15,05 nm, lalu nanopartikel tersebut juga memiliki atom sebanyak 1056×10^5 atom dengan konsentrasi nanopartikel Au sebesar 98,113 M (lampiran).

Semakin besar volume larutan 1% $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ dan temperatur yang digunakan semakin besar pula kecepatan untuk mereduksi ion Au^{3+} sehingga distribusinya reaksi akan merata dan ukuran nanopartikel yang terbentuk akan semakin kecil. Sebaliknya, bila konsentrasi $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ dan temperatur semakin kecil maka kecepatan mereduksi ion Au^{3+} akan semakin lambat dan distribusinya hanya terjadi di bagian tertentu saja sehingga kemungkinan terjadinya agregasi akan semakin besar (Wuithschick *et al*, 2013).

4.3 Penentuan Korelasi Arus Transien Reaksi Elektrokatalitik Reduksi Hidrogen Peroksida pada Nanopartikel Au

Pada penelitian ini, penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au dilakukan dengan metode elektrokimia dengan mengamati reaksi reduksi H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM saat nanopartikel Au bertumbukan dengan mikroelektroda. Mikroelektroda memiliki *background* arus yang kecil dan jendela potensial yang lebih besar dibandingkan makroelektroda sehingga arus yang sangat kecil dapat teramati. Selain itu mikroelektroda dapat meningkatkan respon arus akibat proses difusi yang berbentuk radial pada permukaan mikroelektroda. Pada Penelitian ini, pengamatan akan dilakukan pada dua jenis elektroda kerja yaitu mikroelektroda HBDD dan OBDD.

Sistem yang digunakan adalah sistem 3 elektroda dengan kawat spiral Pt sebagai elektroda penunjang dan sistem Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Larutan buffer fosfat (*Phosphat Buffer Solution*, PBS) 100 mM digunakan sebagai larutan elektrolit. Larutan elektrolit berfungsi sebagai medium tempat transfer muatan terjadi melalui pergerakan ion-ion

elektrolit tersebut. Larutan elektrolit yang digunakan biasanya yang tidak bersifat elektroaktif pada rentang potensial yang digunakan dan memiliki kekuatan ion yang lebih besar dari konsentrasi spesi elektroaktif yang dilarutkan.

4.3.1 Penentuan pH dan Konsentrasi Optimum Reduksi H_2O_2

Penentuan pH dan konsentrasi optimum reduksi H_2O_2 1 mM didalam larutan PBS dilakukan dengan mengukur arus reduksi H_2O_2 dengan menggunakan teknik siklik voltametri dengan menggunakan elektroda Au sebagai elektroda kerja pada rentang potensial sebesar -0,5 sampai dengan +1,2 V. Variasi pH yang digunakan yaitu 6 ; 6,2 ; 6,4 ; 6,6 ; 6,8 ; 6,9 ; 7,0 ; 7,1 ; 7,2 ; 7,4.

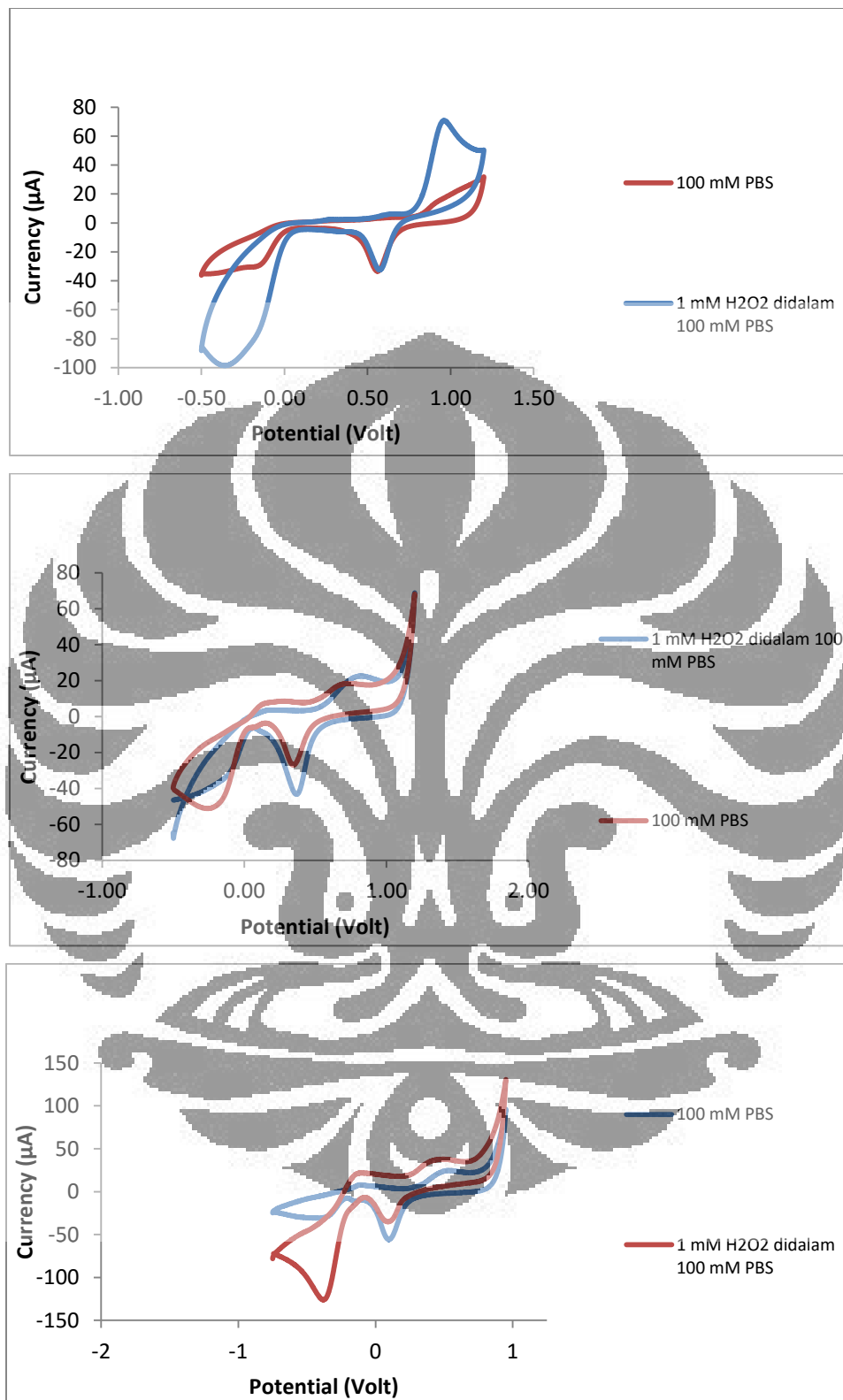
Pengukuran arus dilakukan dalam *Faraday cage*. *Faraday Cage* adalah salah satu fenomena kelistrikan yang unik dimana bila ada sebuah ruangan yang dilingkupi konduktor maka walaupun diluar ada arus listrik maupun gelombang elektromagnet tetapi medan listrik diruangan tersebut tetap nol.

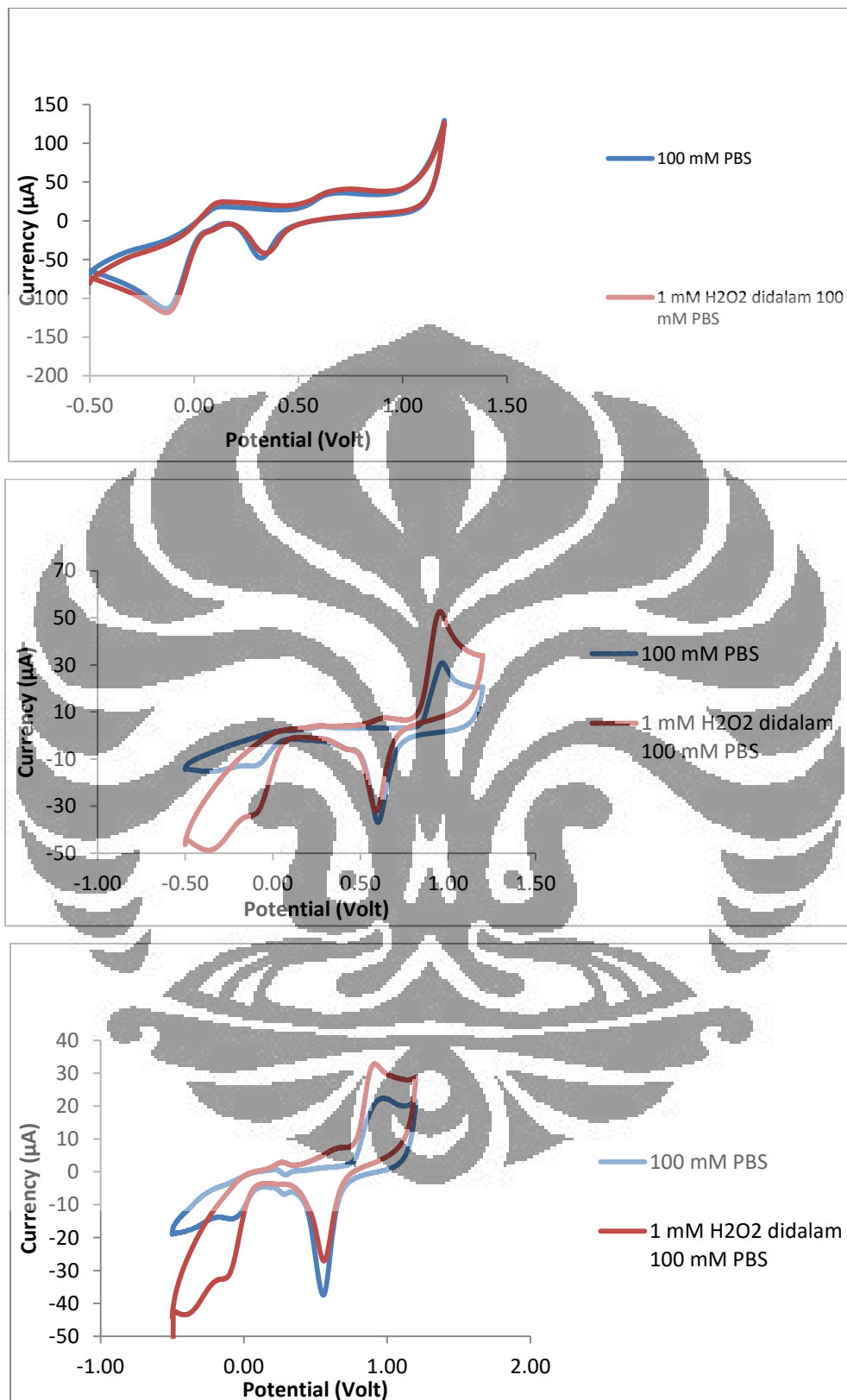
Efek ini ditemukan oleh Michael Faraday (22 September 1791-25 Agustus 1867), seorang ilmuwan fisika dan kimia berkebangsaan Inggris.

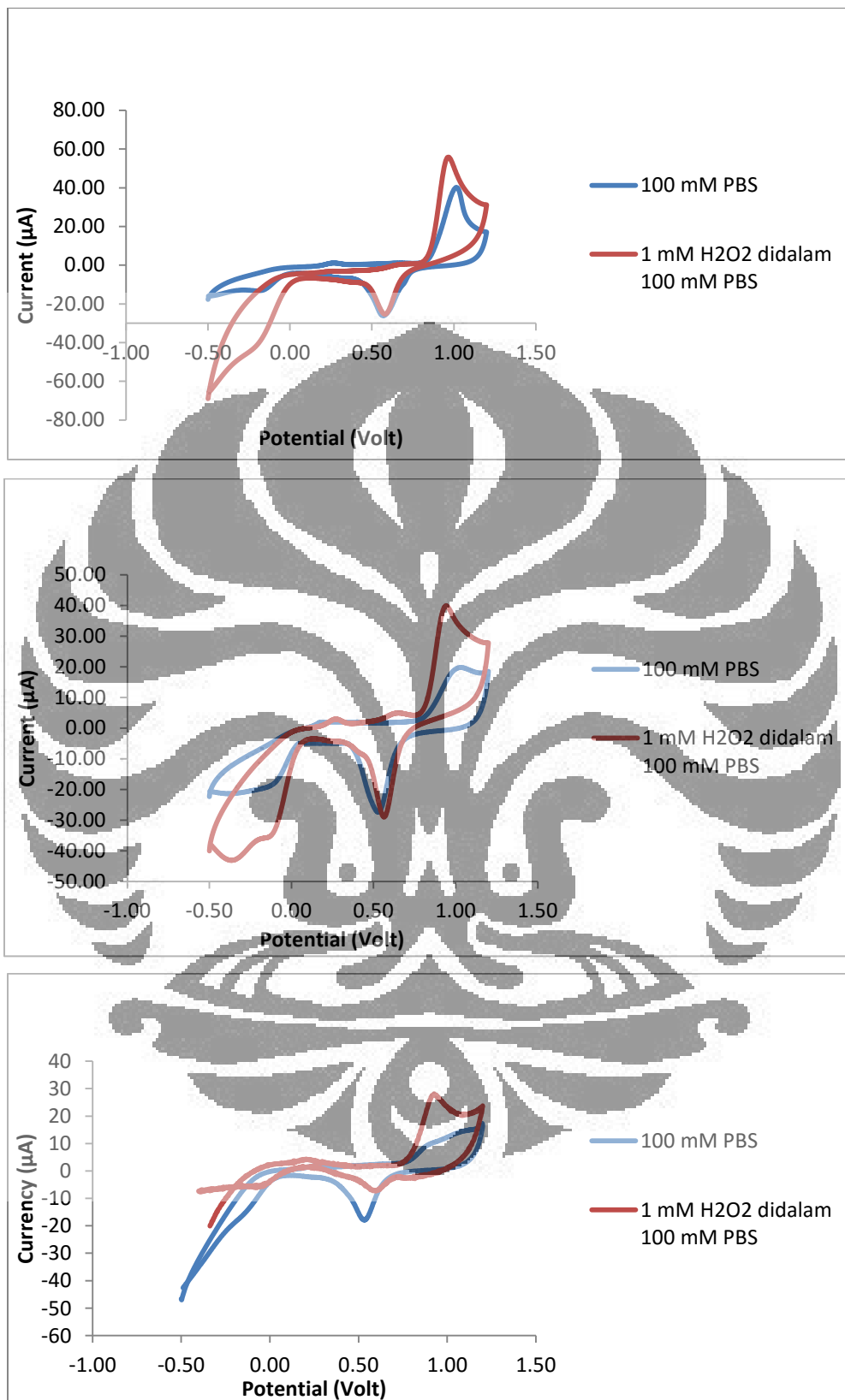
Faraday menyatakan bahwa :

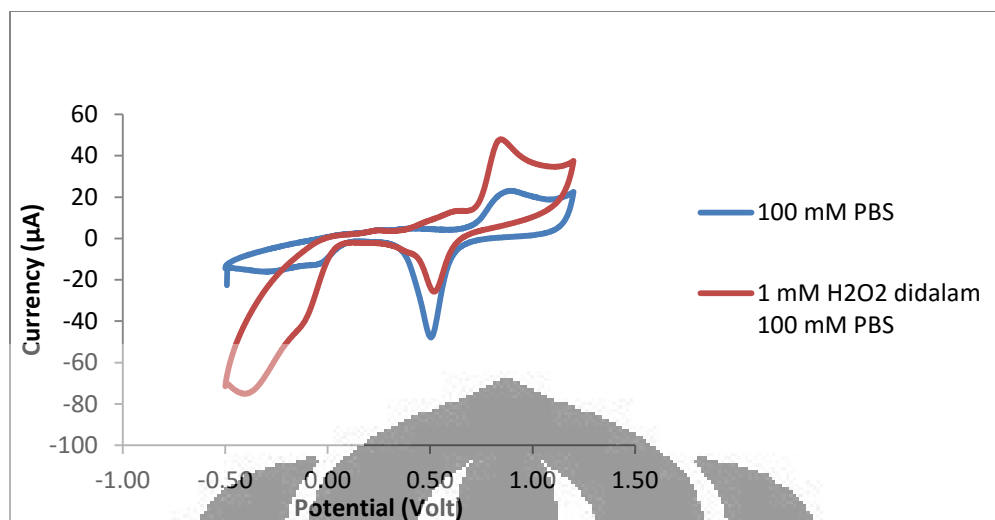
“Muatan yang ada pada sangkar konduktor hanya terkumpul pada bagian luar konduktor saja tidak berpengaruh terhadap bagian dalam”.

Faraday cage pada penelitian ini berfungsi untuk meminimalisir arus pengganggu (*noise*) yang berasal dari gelombang elektromagnetik dari lingkungan. Medan listrik yang dibawa oleh gelombang elektromagnetik dari lingkungan dapat menghasilkan elektron yang menimbulkan arus listrik sehingga akan mengganggu pengukuran arus pada penelitian ini. Dengan demikian diperlukan *faraday cage* yang mampu menangkal medan listrik dari lingkungan sehingga gangguan arus dapat diminimalisir. Dengan demikian hasil pengukuran arus reduksi H_2O_2 dapat lebih efektif. Gambar 4.9 merupakan hasil pengukuran pH optimum reduksi H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM dengan variasi pH 6 ; 6,2 ; 6,4 ; 6,6 ; 6,8 ; 6,9 ; 7,0 ; 7,1 ; 7,2 ; 7,4.







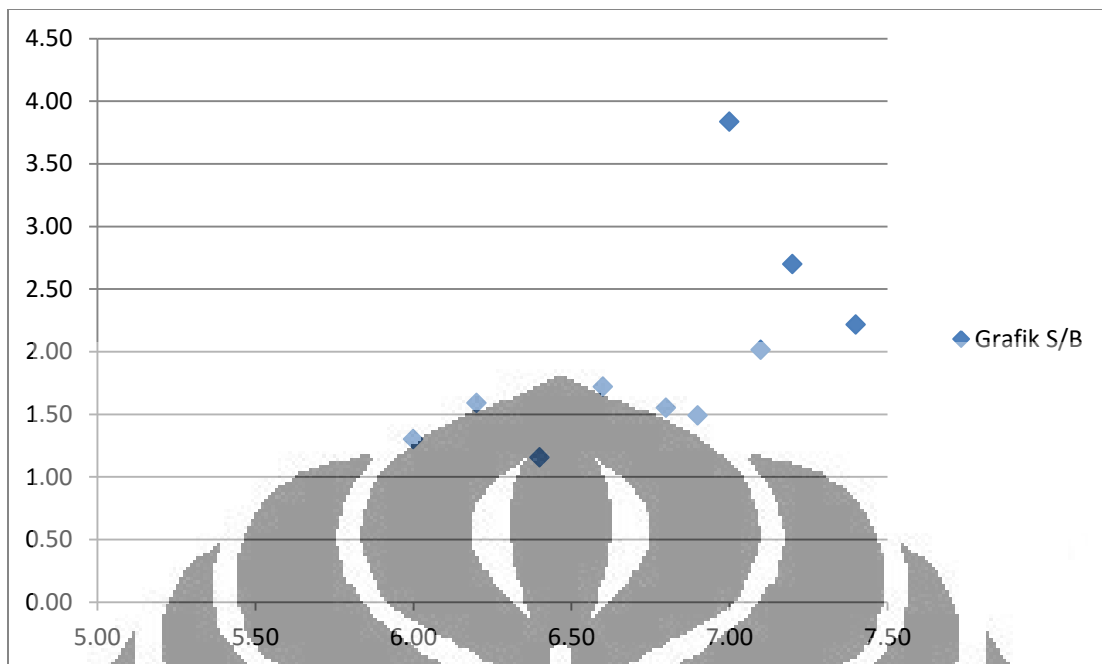


Gambar 4.9 Cyclic Voltammetry H_2O_2 1mM dalam PBS 100mM dengan variasi pH 7 ; 6 ; 6,2 ; 6,4 ; 6,6 ; 6,8 ; 6,9 ; 7,1 ; 7,2 ; 7,4.

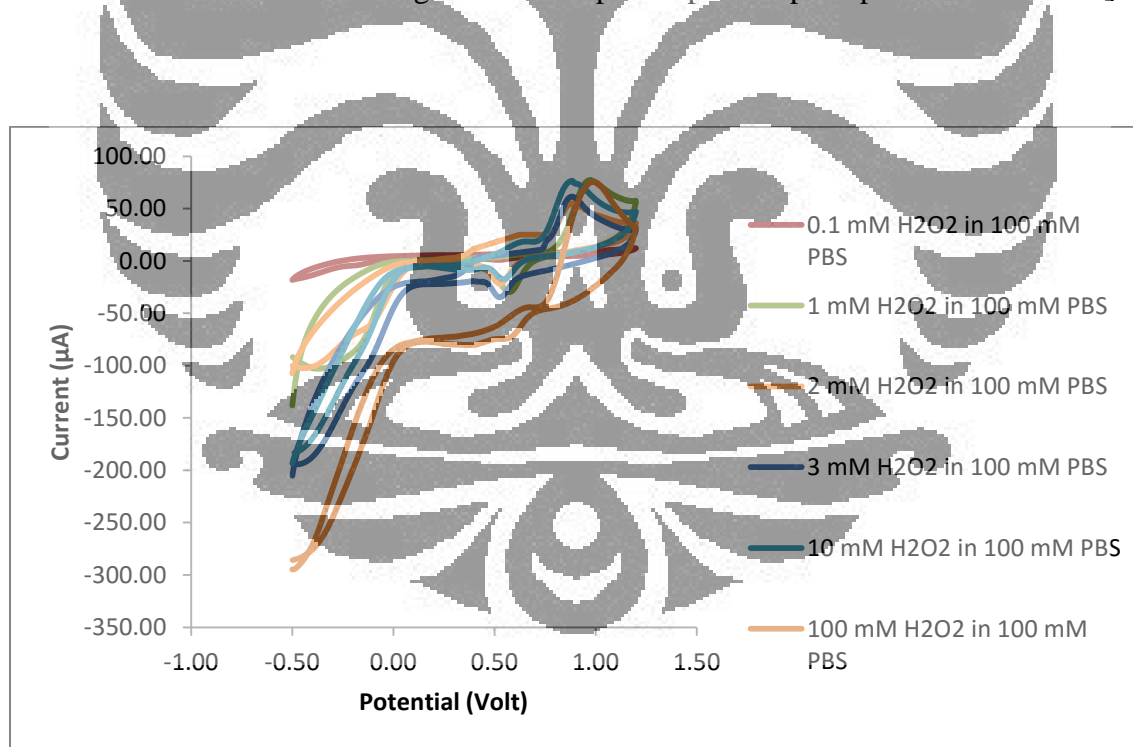
Dari kelima grafik diatas dapat diidentifikasi puncak arus reduksi *signal* (larutan H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM) dan *background* (larutan PBS 100 mM) sebagai berikut:

Tabel 4.2 Tabel Perbandingan *Signal* dan *Background*.

pH	Signal	Background	S/B
6	22,62	17,4	1,30
6,2	37,93	23,87	1,59
6,4	41,15	35,6	1,16
6,6	52,68	30,63	1,72
6,8	32,84	21,18	1,55
6,9	59,83	40,13	1,49
7	66,31	17,29	3,84
7,1	3,39	1,98	2,02
7,2	28,1	10,41	2,70
7,4	47,93	21,64	2,21



Gambar 4.10 Grafik Perbandingan Nilai S/B pada Optimasi pH Optimum Reduksi H_2O_2 .



Gambar 4.11 Gambar Perbandingan Nilai S/B pada Konsentrasi Optimum Reduksi H_2O_2 .

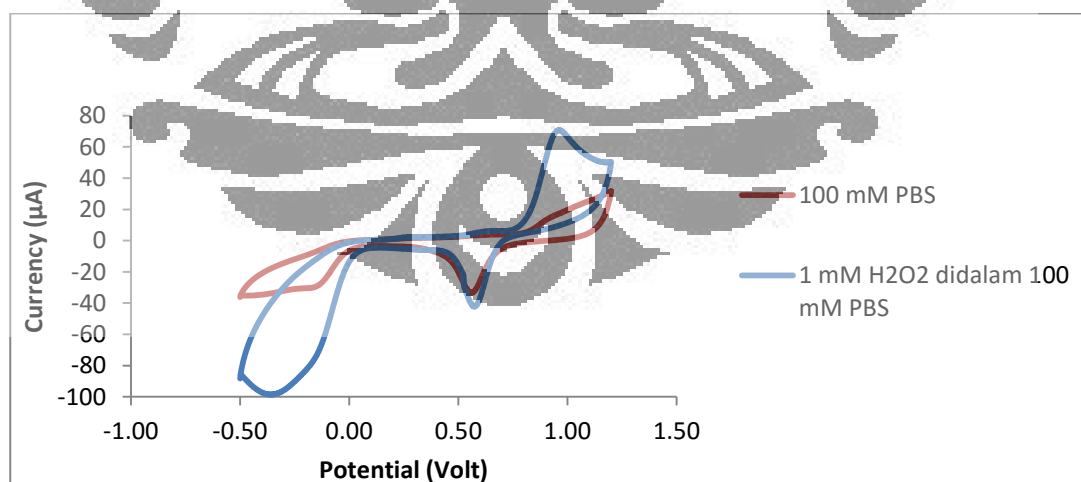
Tabel 4.3 Tabel Perbandingan *Signal* Pada Variasi Konsentrasi H_2O_2 di dalam 100 mM PBS pH 7

Konsentrasi (di dalam 100 mM PBS pH 7)	Signal
0.1 mM	0 μA
1 mM	77,1 μA
2 mM	55 μA
3 mM	61,4 μA
10 mM	76,6 μA
100 mM	75.6 μA

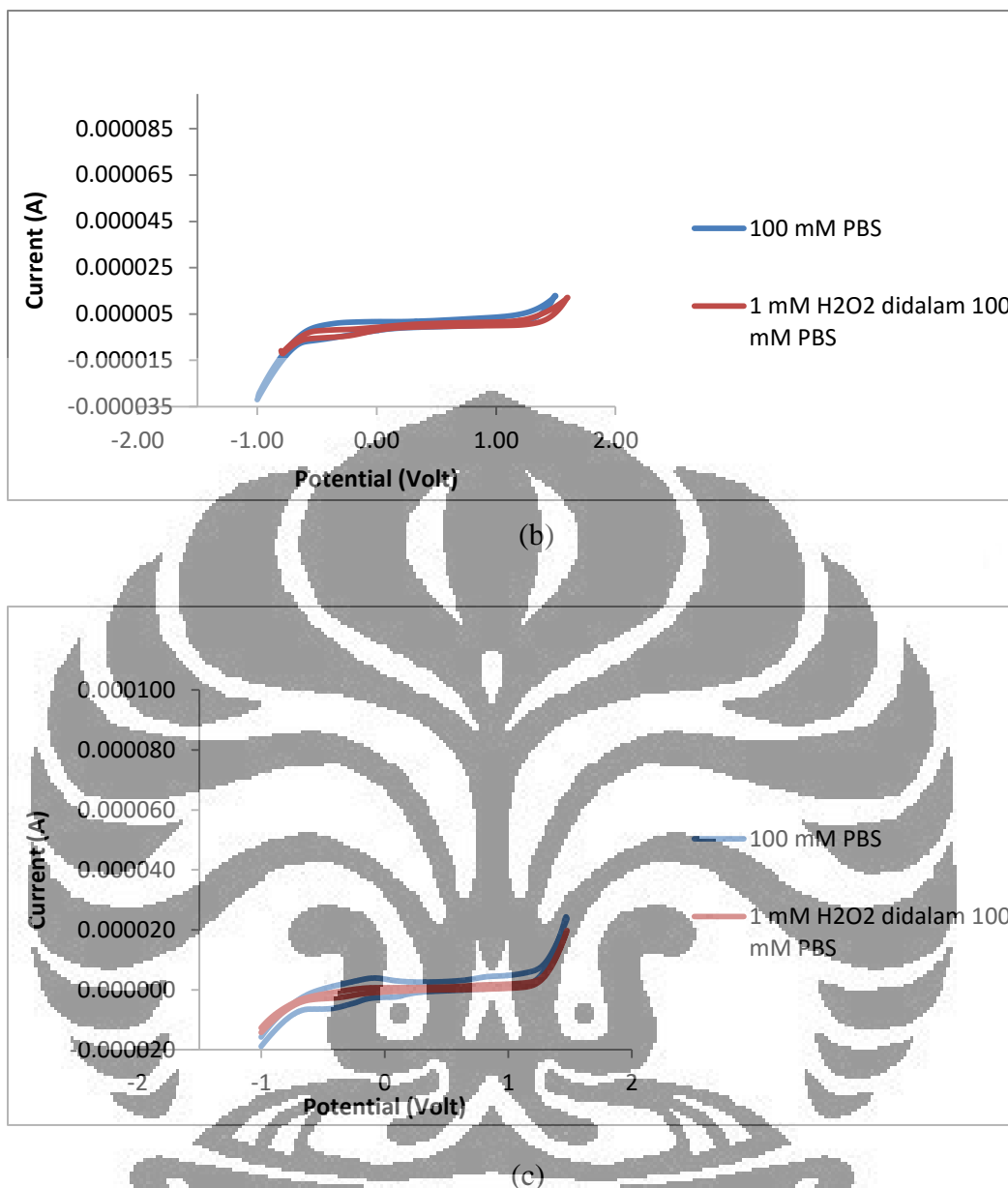
Dari tabel 4.2 dan tabel 4.3 dapat diperoleh informasi bahwa perbandingan arus reduksi signal per background paling tinggi adalah pada konsentrasi 1 mM dan pH 7.0. Hal ini diindikasikan bahwa pada konsentrasi 1mM dan pH 7,0 terjadi reduksi H_2O_2 dengan respon arus reduksi yang baik.

4.3.2 Penentuan Potensial Reduksi H_2O_2 Menggunakan Elektroda Au, HBDD, dan OBDD dengan Metode Siklik Voltametri

Penentuan potensial reduksi H_2O_2 dilakukan dengan metode siklik voltametri dengan menggunakan 3 elektroda kerja yaitu elektroda Au, HBDD dan OBDD. Dari metode siklik voltametri ini akan didapatkan informasi tentang arus dan potensial ketika terjadi reaksi reduksi pada larutan elektrolit H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7,0 pada masing-masing elektroda.



(a)



Gambar 4.12 Siklik Voltametri dari (a) elektroda Au, (b) elektroda HBDD, (c) Elektroda OBDD dengan larutan H_2O_2 1 mM di dalam larutan PBS 100 mM pH 7,0.

Dari Gambar 4.12 diperoleh informasi tentang karakteristik pada masing-masing elektroda. Karakteristik tersebut diantaranya adalah jendela potensial pada masing-masing elektroda, besarnya arus serta potensial ketika terjadi reduksi H_2O_2 . Rangkuman jendela potensial dan arus serta potensial reduksi hidrogen peroksida yang dihasilkan pada masing-masing elektroda dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Karakteristik Potensial Reduksi H₂O₂ pada elektroda Au, HBDD dan OBDD.

Elektroda	Jendela Potensial (V vs Ag/AgCl)	Signal (μ A)	Backgroud (μ A)	S/B	Potensial Reduksi H ₂ O ₂ (Volt)
Au	-0.5 s/d 1.2 Volt	-3.76	-3.01	1.249	-0.068
HBDD	- 1 s/d 1.4 Volt	-	-	-	< -0.5
OBDD	-1 s/d 1.5 Volt	-	-	-	< -0.5

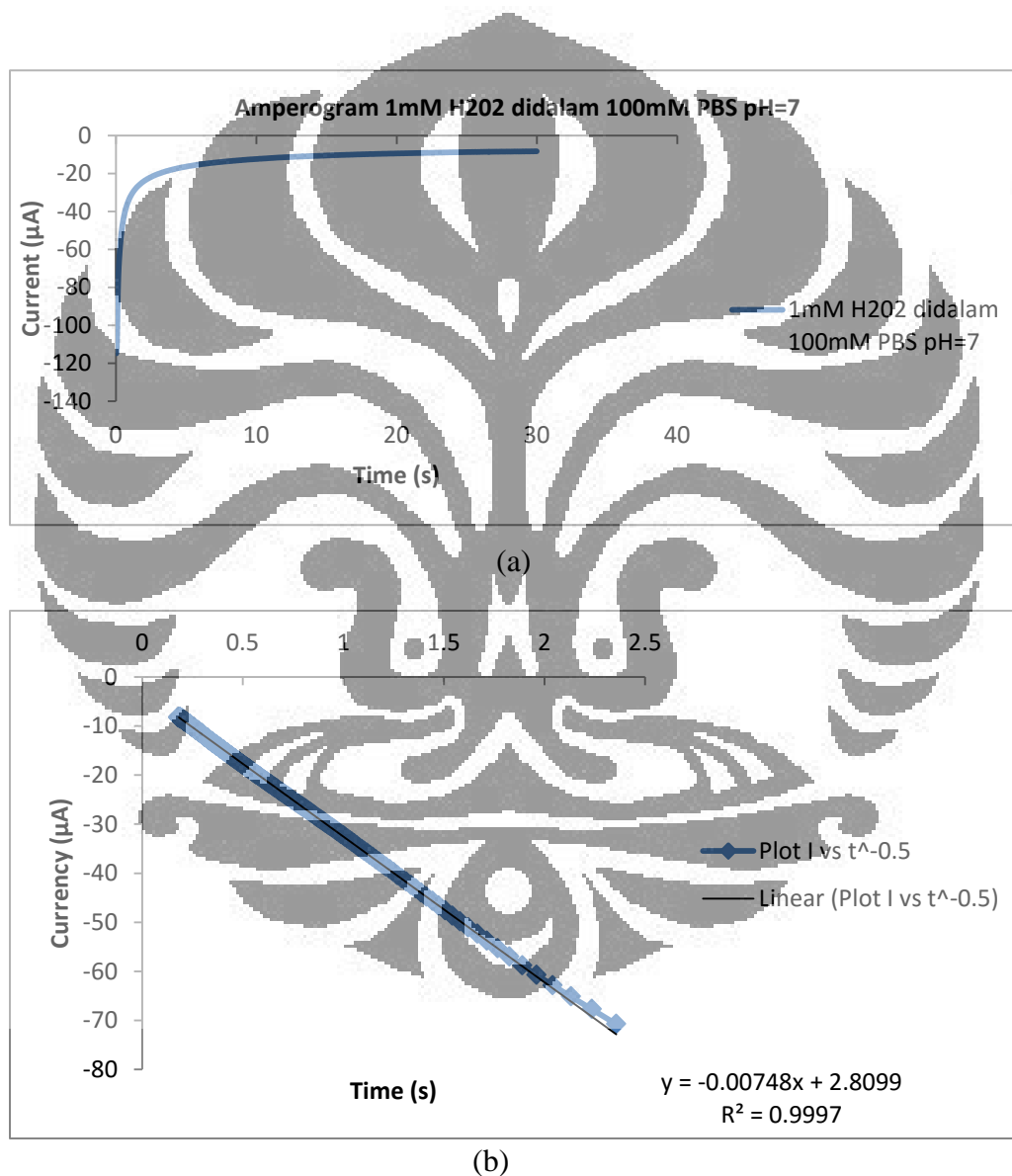
Kehadiran H₂O₂ dalam larutan PBS menyebabkan arus reduksi meningkat karena larutan H₂O₂ adalah larutan elektroaktif sehingga dapat menghasilkan respon arus yang cukup besar. Potensial reduksi H₂O₂ yang dimiliki oleh elektroda Au digunakan untuk mengamati fenomena elektrokatalitik reduksi H₂O₂ dengan kehadiran nanopartikel Au yang bertumbukan dengan mikroelektroda HBDD dan OBDD saat pengukuran arus dengan metode kronoamperometri.

4.4 Penentuan Koefisien Difusi Reduksi H₂O₂ 1 mM di dalam PBS 100 mM pH 7

Difusi adalah peristiwa berpindahnya suatu zat dalam pelarut dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah. Ini berarti perpindahan komponen/molekulnya terjadi karena adanya perbedaan konsentrasi (Singh and Heldman, 2001). Difusi merupakan salah satu bentuk transfer massa yang disebabkan oleh adanya gaya dorong (*driving force*) yang timbul karena pergerakan molekul dan akan terus terjadi hingga seluruh partikel tersebar secara merata atau mencapai keadaan kesetimbangan dimana perpindahan molekul tetap terjadi walaupun tidak ada perbedaan konsentrasi (Konrad, Michael, 2011).

Dalam penentuan ukuran diameter nanopartikel Au diperlukan perhitungan koefisien difusi. Koefisien difusi merupakan konstanta proporsionalitas antara konsentrasi reaktan terhadap difusi molekul atau kekuatan molekul mendorong ketika berdifusi. Semakin besar nilai koefisien difusi maka semakin cepat suatu partikel menyebar dalam suatu media pelarut. Faktor-faktor yang mempengaruhi koefisien difusi adalah energi kinetik dan ukuran partikel yang berdifusi, tekanan, temperatur, dan viskositas (Konrad, Michael, 2011).

Penentuan koefisien difusi dilakukan dengan teknik kronoamperometri terhadap larutan elektrolit H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7,0 setiap 0,1 detik selama 30 detik dengan menggunakan elektroda Au pada potensial yang lebih negatif dari puncak reduksi yang telah didapatkan sebelumnya, untuk menjamin bahwa reaksi telah berlangsung sepenuhnya dibawah kontrol difusi. Amperometri dilakukan sampai menghasilkan kurva i terhadap $\frac{1}{\sqrt{t}}$ yang paling linier. Hasil dari pengukuran arus dalam 30 detik pertama dapat dilihat pada Gambar 4.13.

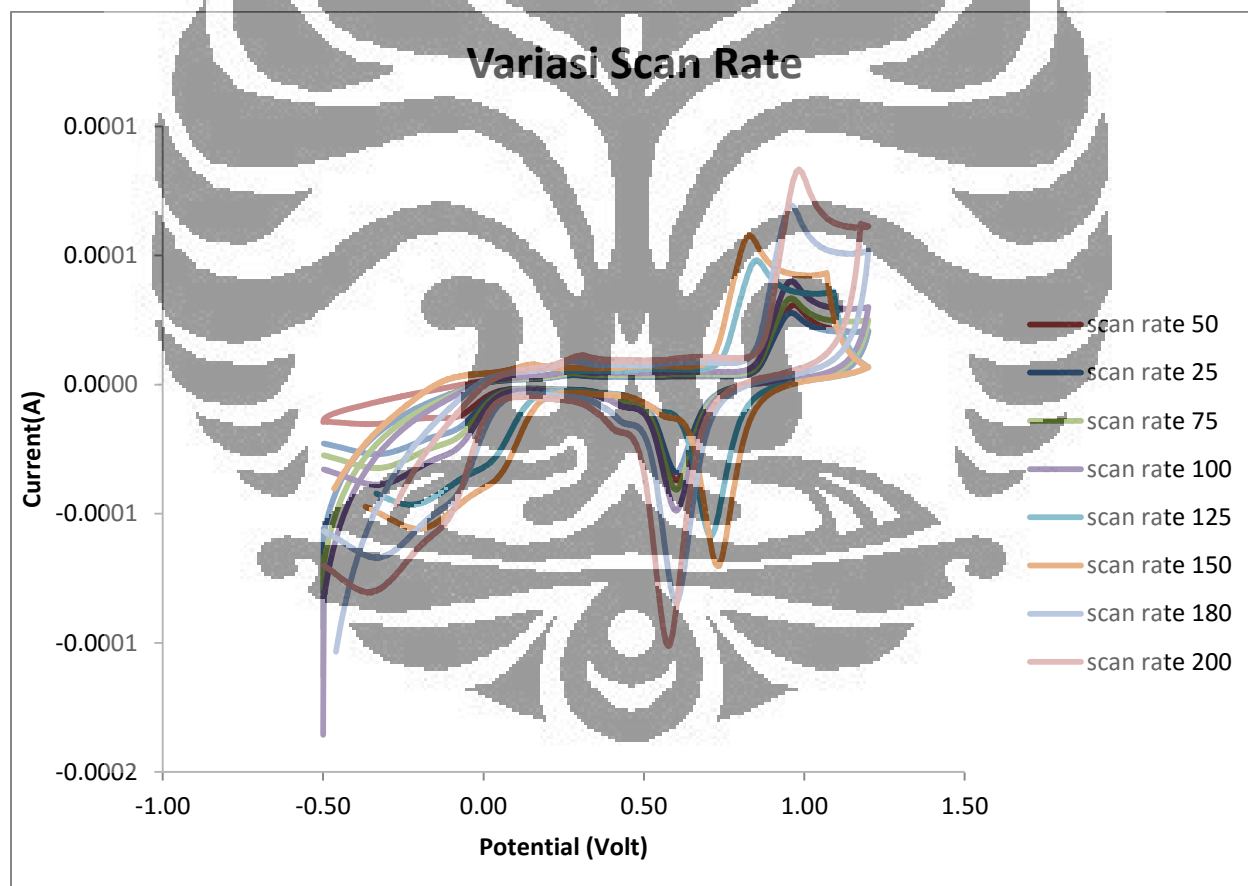


Gambar 4.13 (a) Amperogram Larutan H_2O_2 1 mM di dalam PBS 100 mM pH 7,0 Selama 30 Detik (b) Plot $1/t^{1/2}$ terhadap I (Potensial : -0,068 V).

Dari data di atas, diperoleh persamaan kurva $y = -0.00748x + 2,8099$. Dengan demikian koefisien dapat diperoleh dengan mensubstitusikan gradien garis ke dalam persamaan Cottrell. Dari hasil perhitungan (Lampiran 7) diperoleh nilai koefisien difusi reduksi larutan elektrolit H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7,0 sebesar $2,304 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

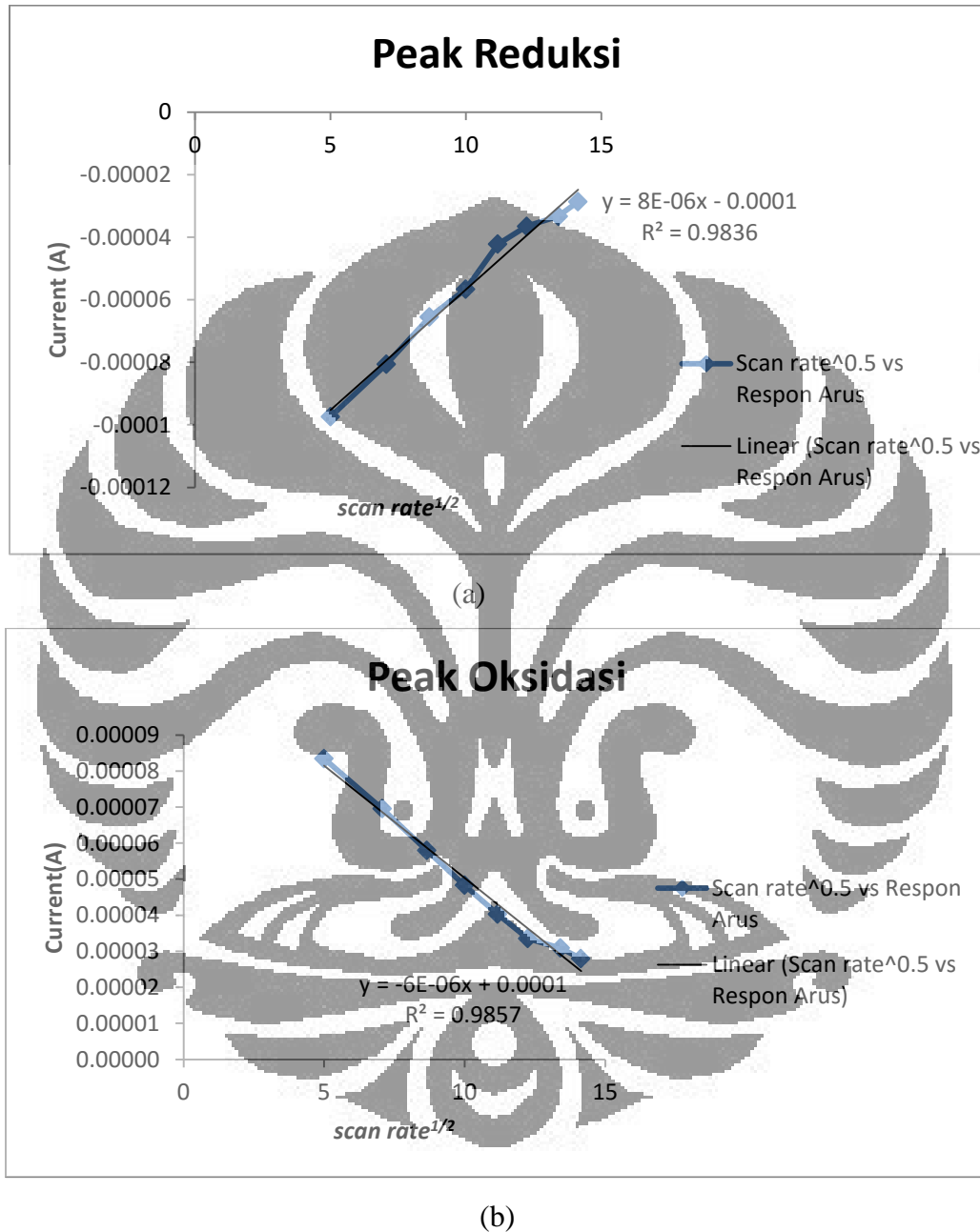
4.4.1 Pengaruh Variasi *Scan Rate* H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM pH 7

Pengaruh *scan rate* terhadap larutan H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM pH 7 diamati pada variasi *scan rate* 25 sampai 200 mV/s. *Scan Rate* berkaitan dengan kenaikan laju difusi spesi menuju elektroda. Pengaruh *scan rate* ini diamati untuk mengetahui hubungan linieritas antara respon arus dengan nilai $(\text{scan rate})^{1/2}$.



Gambar 4.14 Kurva siklik voltammetry dengan variasi *scan rate* pada larutan H_2O_2 1mM di dalam PBS 100 mM pH 7.

Dengan mengamati puncak arus oksidasi dan reduksi, diperoleh hubungan *scan rate* vs respon arus dan $(\text{scan rate})^{1/2}$ terhadap respon arus sebagai berikut :



Gambar 4.15 (a) Grafik $\text{scan rate}^{1/2}$ vs arus puncak oksidasi (b) Grafik $\text{scan rate}^{1/2}$ vs arus puncak reduksi.

Besarnya *scan rate* yang digunakan pada pengukuran siklik voltametri dapat mempengaruhi besarnya nilai arus yang dihasilkan, hal ini disebabkan karena *scan rate* dapat mempengaruhi ketebalan lapisan difusi pada antar muka. *Scan rate* yang besar akan menyebabkan tipisnya lapisan difusi, sehingga transfer elektronnya cepat maka arus yang dihasilkan pun semakin besar. Sebaliknya, *scan rate* semakin kecil maka akan mengakibatkan tebalnya lapisan difusi sehingga transfer elektronnya lambat maka arus yang dihasilkan semakin kecil (Brownson, 2014).

Selanjutnya dilakukan plot antara arus puncak anodik dan katodik dengan $scan\ rate^{1/2}$. Plot antara arus puncak anodik dan katodik dengan $scan\ rate^{1/2}$ memberikan hubungan yang linier sehingga dapat diperoleh informasi bahwa proses yang terjadi pada permukaan elektroda dikontrol oleh proses difusi sesuai dengan persamaan Randles Sevcik :

$$I_p = 268,600 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

I_p = current maximum in amps

n = number of electrons transferred in the redox event (usually 1)

A = electrode area in cm^2

F = The Faraday Constant in $C\ mol^{-1}$

D = diffusion coefficient in cm^2/s

C = concentration in mol/cm^3

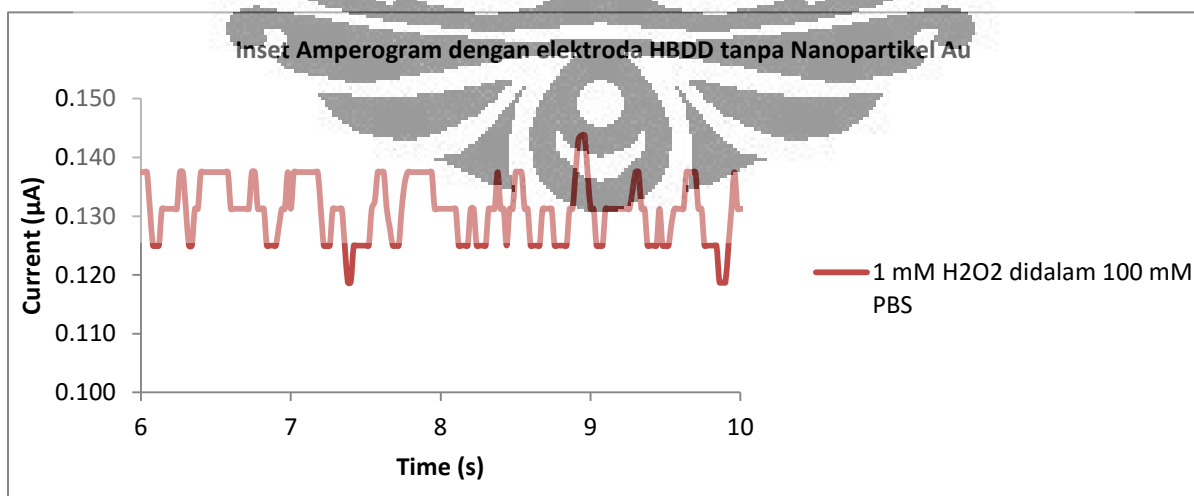
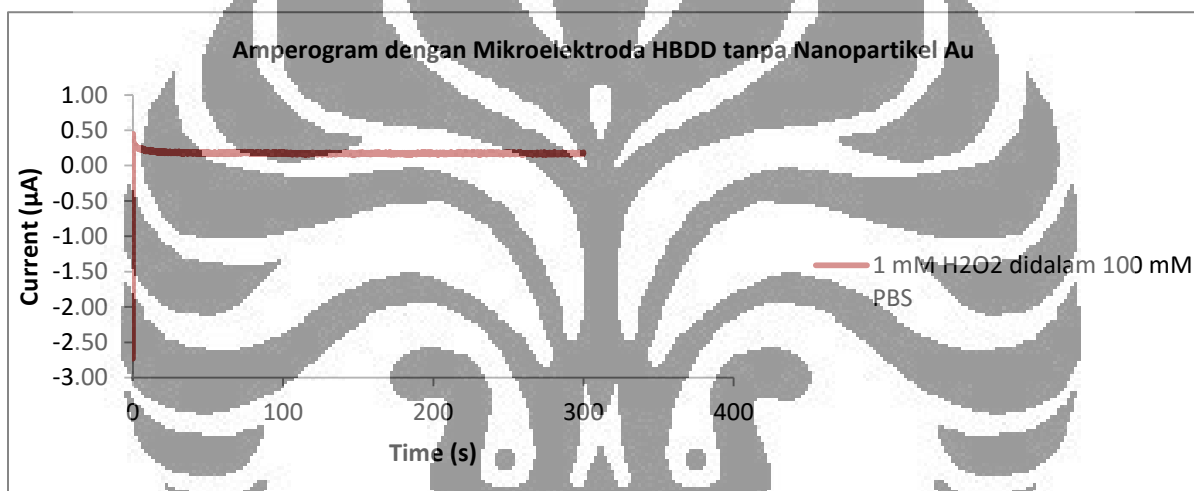
v = scan rate in V/s

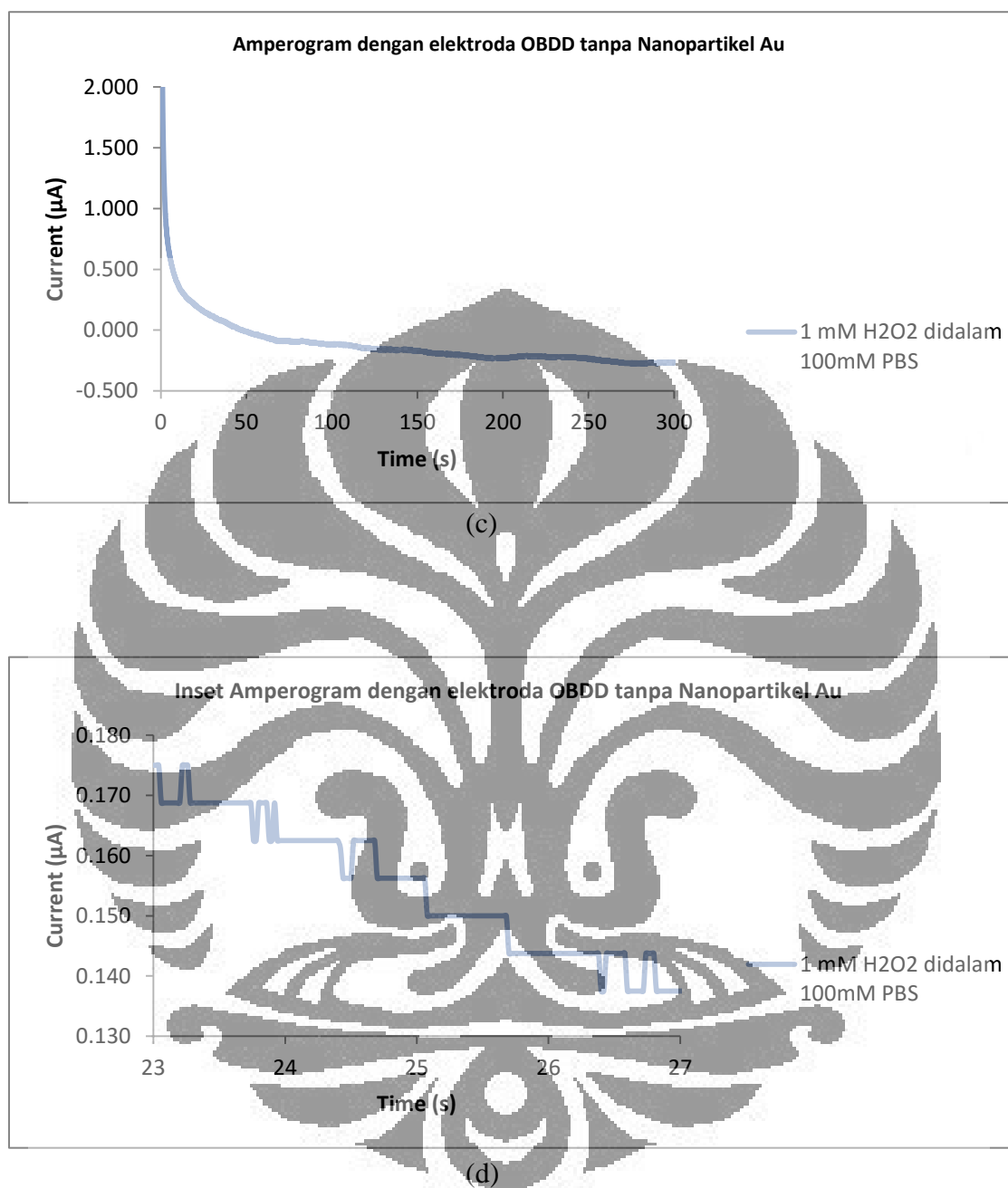
4.5 Penentuan Arus Reduksi H_2O_2 Tanpa Kehadiran Nanopartikel Au Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan OBDD dengan Teknik Kronoamperometri

Selanjutnya dilakukan penentuan *noise* atau arus pengganggu untuk membedakan arus transien hasil reaksi reduksi (*signal*) H_2O_2 dengan *noise*. *Noise* diukur dengan teknik kronoamperometri menggunakan mikroelektroda HBDD dan OBDD pada potensial -0.068 V selama 300 detik terhadap larutan H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM pH 7 tanpa kehadiran nanopartikel Au. Potensial tersebut merupakan potensial reduksi H_2O_2 menggunakan elektroda Au yang diimplementasikan sebagai fenomena elektrokatalitik reduksi H_2O_2 dengan kehadiran

naopartikel Au. Dari hasil pengukuran kronoamperometri didapatkan amperogram yang ditunjukkan pada Gambar 4.16.

Dari Gambar 4.16 dapat disimpulkan bahwa nilai *noise* pada pengukuran arus reduksi H_2O_2 1 mM menggunakan mikroelektroda HBDD dan OBDD sebesar $0,125 \mu\text{A}$ dan $0,144 \mu\text{A}$. *Noise* yang dimiliki oleh mikroelektroda HBDD lebih kecil dibandingkan dengan mikroelektroda OBDD karena kapasitansi OBDD lebih besar dibandingkan dengan HBDD sehingga respon arus reduksi H_2O_2 pada mikroelektroda OBDD sedikit lebih besar dibandingkan dengan HBDD. Kapasitansi didefinisikan sebagai kemampuan dari suatu kapasitor untuk dapat menampung muatan elektron.

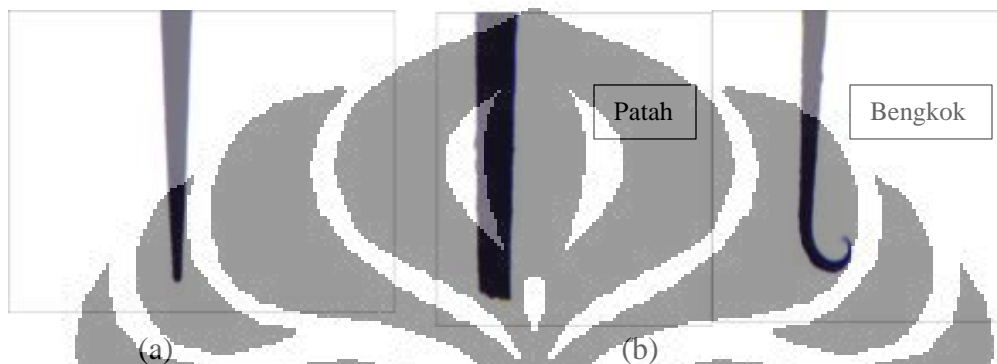




Gambar 4.16 Grafik Penentuan *Noise* Menggunakan Mikroelektroda (a) HBDD dan (c) OBDD serta Inset dari Amperogram Pengukuran *Noise* Menggunakan Mikroelektroda (b) HBDD dan (d) OBDD.

4.6 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au

Setiap kali sebelum dilakukan pengukuran untuk menentukan distribusi ukuran nanopartikel Au, dilakukan pengecekan bentuk fisik terlebih dahulu terhadap mikroelektroda BDD yang digunakan dengan mikroskop yang terhubung dengan komputer. Mikroelektroda yang sudah rusak (bengkok atau patah) tidak dapat menghasilkan data pengukuran yang baik. Contoh hasil pengamatan pada mikroskop digital ditunjukkan pada Gambar 4.17.



Gambar 4.17 Foto mikroelektroda dalam kondisi (a) baik dan (b) patah/bengkok.

Selanjutnya, penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au dilakukan dengan mengamati arus transien yang muncul ketika 1 ml koloidal nanopartikel Au disuntikkan ke dalam larutan elektrolit H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7. Pada penelitian ini, percobaan dilakukan pada masing-masing mikroelektroda. Ilustrasi reaksi yang terjadi pada proses penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au dapat dilihat pada gambar 4.18.



Gambar 4.18 Ilustrasi Reaksi Elektrokatalitik Reduksi H_2O_2 (Bard, 2008).

Reduksi H_2O_2 1mM dalam PBS 100 mM tidak dapat langsung terjadi pada permukaan mikroelektroda. Saat 1 ml koloidal nanopartikel Au disuntikkan ke dalam larutan elektrolit H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7, terdapat nanopartikel Au yang bertumbukan pada permukaan mikroelektroda sehingga akan menyebabkan arus transien muncul. Arus transien adalah lonjakan arus yang muncul akibat adanya transfer elektron yang dihasilkan dari hasil reaksi elektrokatalitik reduksi H_2O_2 . Nanopartikel Au berfungsi sebagai elektrokatalis pada reaksi reduksi H_2O_2 sehingga dapat mempercepat reaksi. Pada penelitian ini arus transien yang diambil adalah yang nilainya melebihi *noise*. Respon arus transien yang dihasilkan memiliki korelasi dengan diameter nanopartikel Au yang bertumbukan dengan permukaan mikroelektroda. Menurut persamaan :

$$I = 4 \pi (\ln 2) n F D C r \quad (4.1)$$

dengan :

I = arus yang dihasilkan (A)

F = faraday 96500 (C/mol)

r = jari-jari partikel (m^2)

D = koefisien difusi (cm^2/s)

C = konsentrasi larutan elektrolit (M)

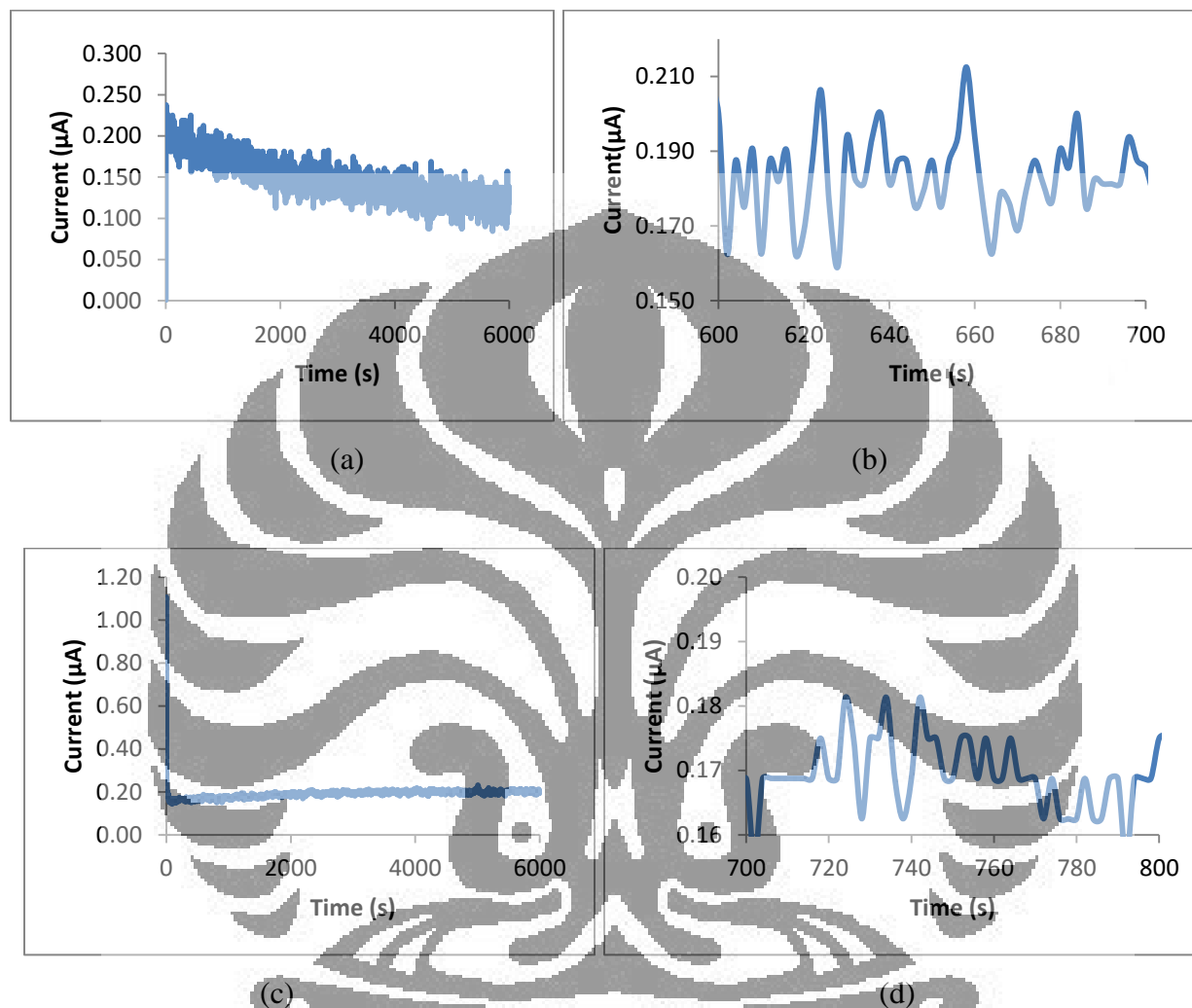
n = banyaknya elektron yang ditransferkan (Bard *et al.*, 2001)

4.6.1 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Mikroelektroda HBDD

Pengukuran dilakukan dengan menggunakan elektroda kerja mikroelektroda HBDD dengan penyuntikan 1 ml koloidal nanopartikel Au yang dibuat dengan variasi volume larutan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml kedalam larutan H_2O_2 1 mM dalam PBS 100mM pH 7. Pengukuran arus transien dilakukan dengan menggunakan teknik kronoamperometri dengan potensial reduksi sebesar -0.068 volt selama 6000 detik.

Gambar 4.19 merupakan kronoamperogram pada masing-masing variasi konsentrasi $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ beserta insetnya. Arus transien yang timbul pada penyuntikkan 1 ml koloidal nanopartikel Au dengan volume larutan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml

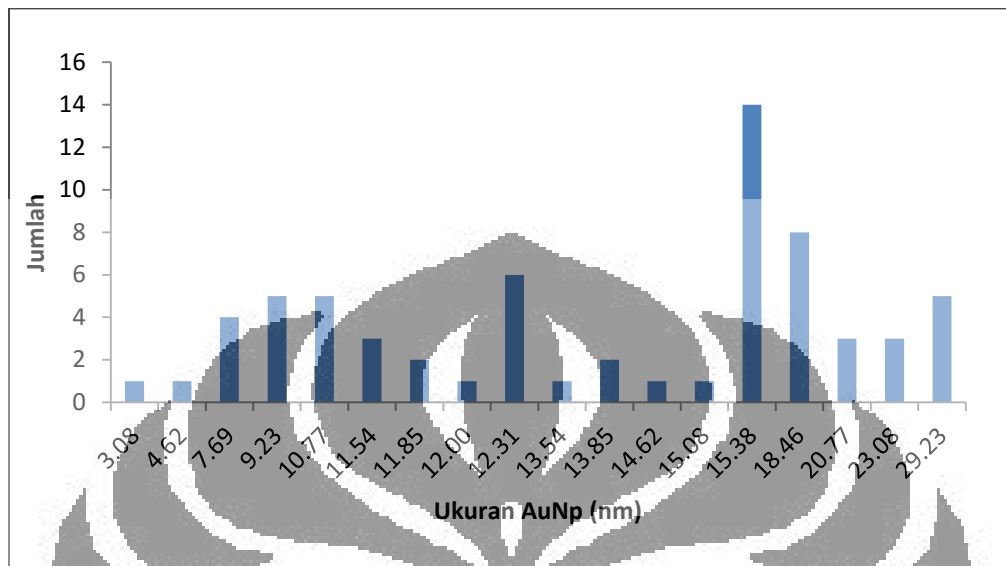
menggunakan mikroelektroda HBDD dan pengukuran ini selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran.



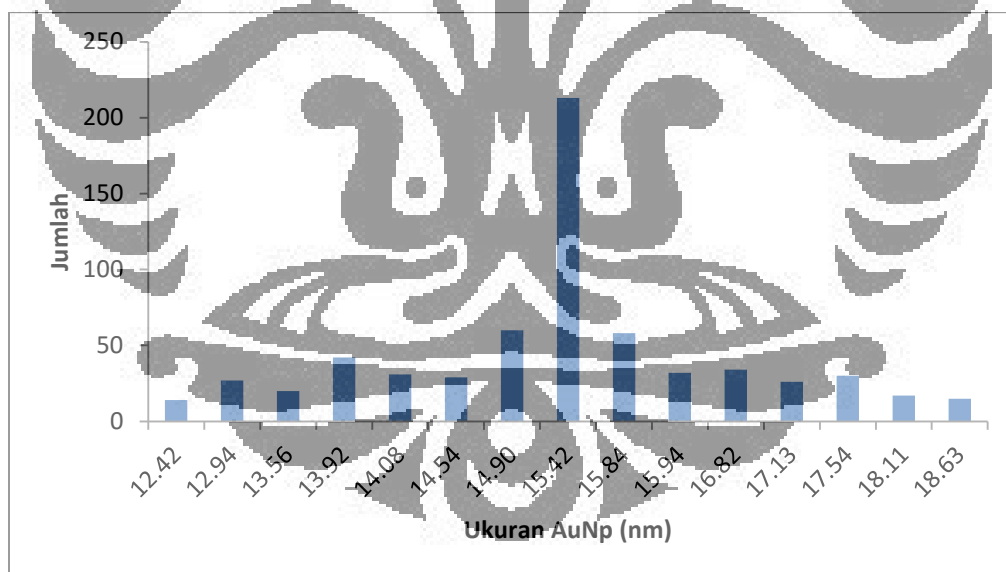
Gambar 4.19 Amperogram Larutan H_2O_2 1 mM di dalam PBS 100 mM dengan Adanya 1 μL Nanopartikel Au yang Dibuat dengan 1% trisodium sitrat ($Na_3C_6H_5O_7$) 2ml dan 5ml (a dan c) dan Inset dari Amperogram Larutan H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM dengan Adanya 1 mL Nanopartikel Au yang Dibuat dengan 1% trisodium sitrat ($Na_3C_6H_5O_7$) 2ml dan 5ml (b dan d) Menggunakan Mikroelektroda HBDD.

Batas deteksi arus transien terkecil yang mampu terbaca oleh mikroelektroda HBDD yaitu sebesar 0.125 μA yang setara dengan ukuran diameter nanopartikel sebesar 6.5 nm yang artinya mikroelektroda HBDD tidak sensitif terhadap nanopartikel Au dengan ukuran diameter di

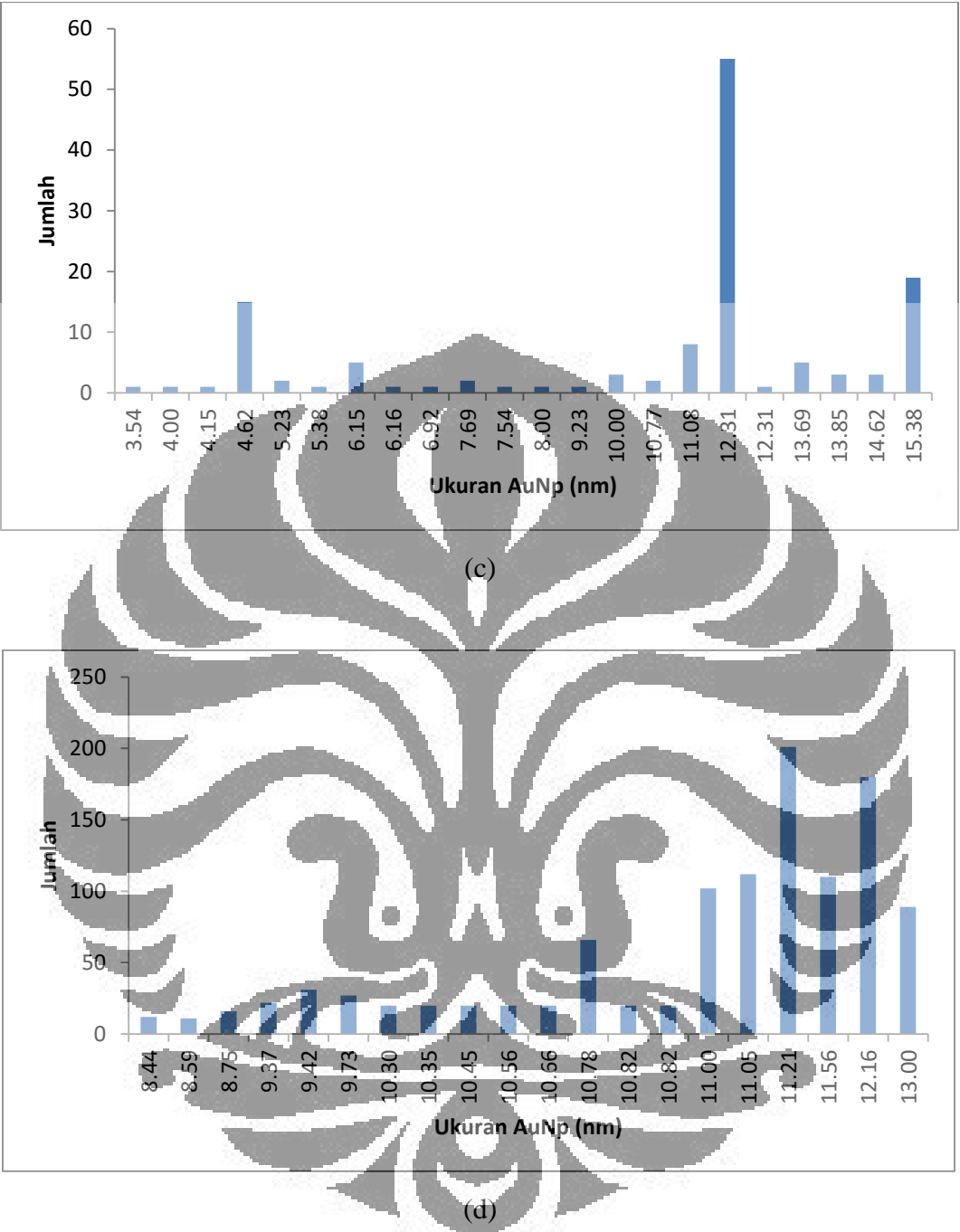
bawah 6.5 nm. Diameter nanopartikel Au yang diperoleh yang selanjutnya dibuat diagram batang untuk menunjukkan distribusi ukuran nanopartikel Au.



(a)



(b)



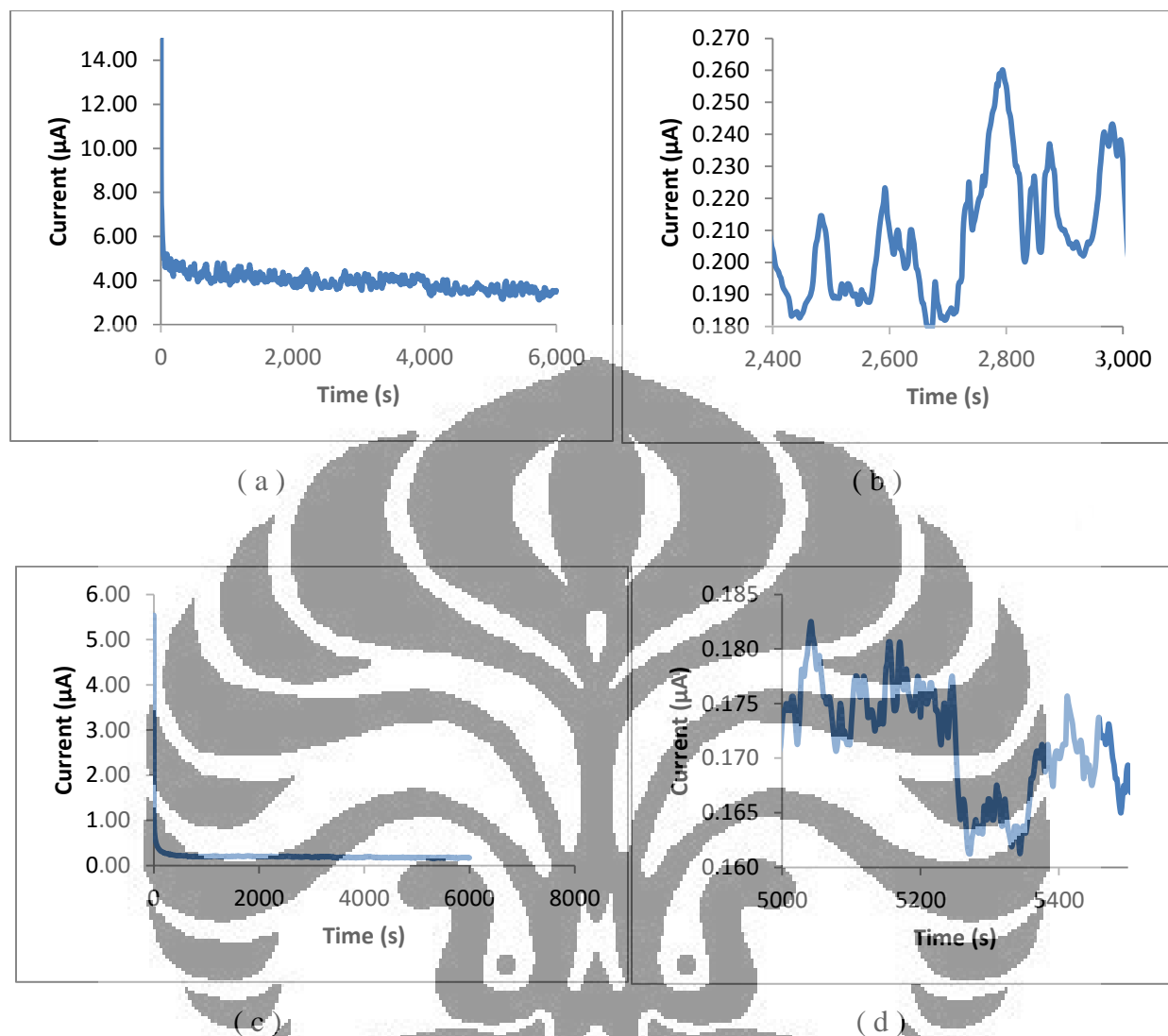
Gambar 4.20 Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Penambahan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml (b dan d) Berdasarkan Hasil Arus Transien Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Penambahan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml (a dan c) Berdasarkan Hasil TEM.

Gambar 4.20 menunjukkan perbandingan diagram batang antara hasil pengukuran distribusi ukuran nanopartikel Au dengan kronoamperometri dan hasil pengukuran menggunakan TEM. Hasil pengukuran distribusi ukuran nanopartikel Au antara TEM dengan teknik kronoamperometri mempunyai *trend* yang hampir sama. Hal ini menunjukkan bahwa pengukuran dengan teknik kronoamperometri dapat digunakan dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au.

Dari keseluruhan arus transien yang timbul selama pengukuran menggunakan mikroelektroda HBDD diperoleh informasi ukuran rata-rata diameter nanopartikel Au dengan variasi volume 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml masing-masing sebesar $\pm 15,3$ nm dan $\pm 11,02$ nm. Sedangkan hasil TEM menunjukkan ukuran rata-rata diameter nanopartikel Au dengan menggunakan volume 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml memiliki diameter sebesar $15,07 \pm 0,156$ nm dan $11,03 \pm 0,104$ nm. Dari data yang diperoleh menunjukkan bahwa ukuran rata-rata diameter nanopartikel Au dari kedua metode tersebut hampir sama.

4.6.2 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Mikroelektroda OBDD

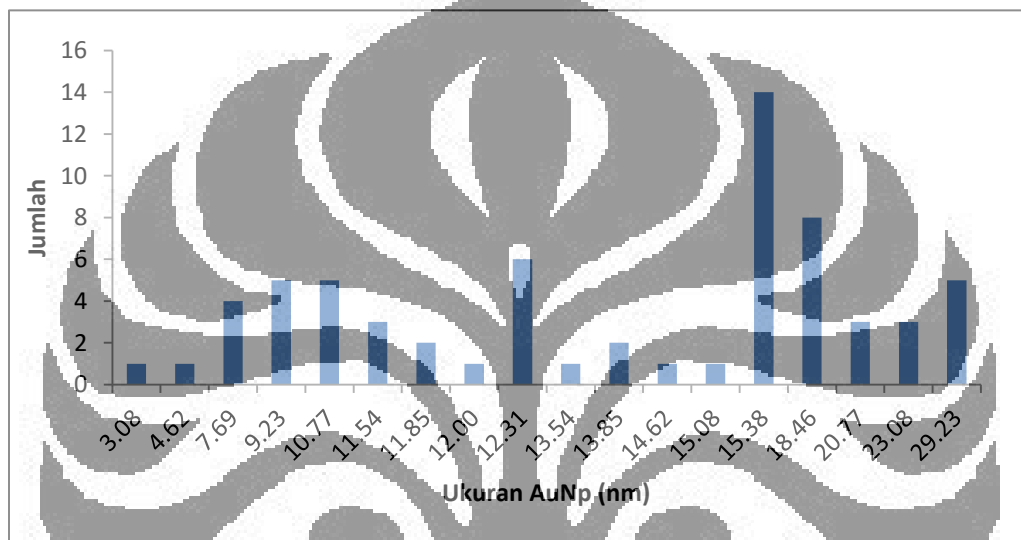
Selanjutnya dilakukan pengukuran arus transien dengan menggunakan mikroelektroda OBDD dengan variasi volume reduktor 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml. Amperogram arus transien beserta inset arus transien yang timbul saat penambahan 1 ml koloidal nanopartikel Au dengan 1% larutan trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml dan pengukuran ini selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran. Gambar 4.21 menunjukkan hasil amperogram arus transien dengan menggunakan mikroelektroda OBDD.



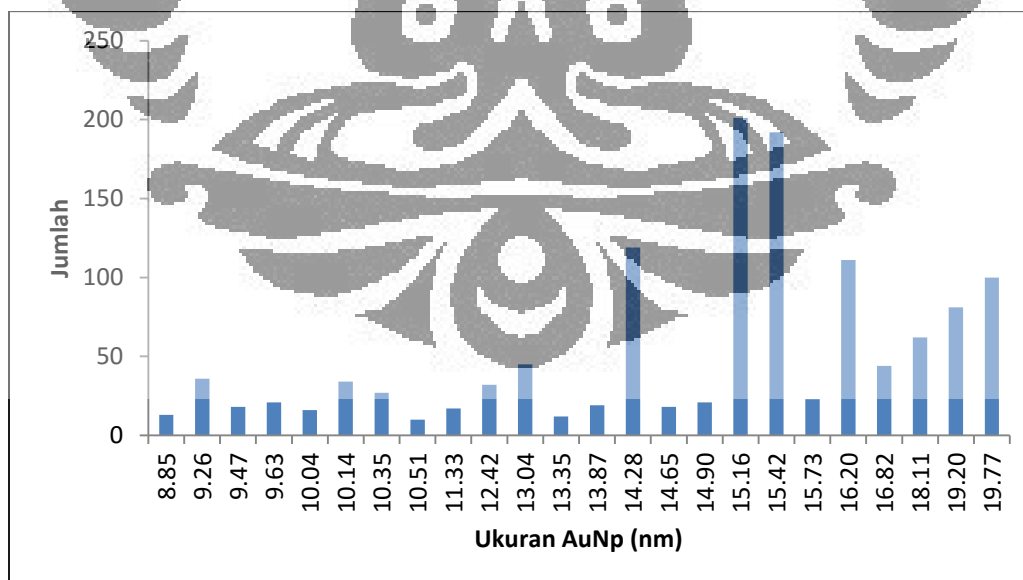
Gambar 4.21 Amperogram Larutan H_2O_2 1 mM di dalam PBS 100 mM dengan Adanya 1 μL Nanopartikel Au yang Dibuat dengan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2ml dan 5ml (a dan c) Menggunakan Mikroelektroda OBDD dan Inset dari Amperogram Larutan H_2O_2 1 mM dalam PBS 100 mM dengan Adanya 1 mL Nanopartikel Au yang Dibuat dengan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2ml dan 5ml (b dan d) Menggunakan Mikroelektroda OBDD.

Gambar 4.21 menunjukkan bahwa arus transien yang dihasilkan mikroelektroda OBDD hampir sama dengan arus transien yang dihasilkan mikroelektroda HBDD. Arus transien minimum pada mikroelektroda OBDD yang teramati bernilai lebih besar dibanding pada pengukuran menggunakan mikroelektroda HBDD, hal ini dikarenakan permukaan

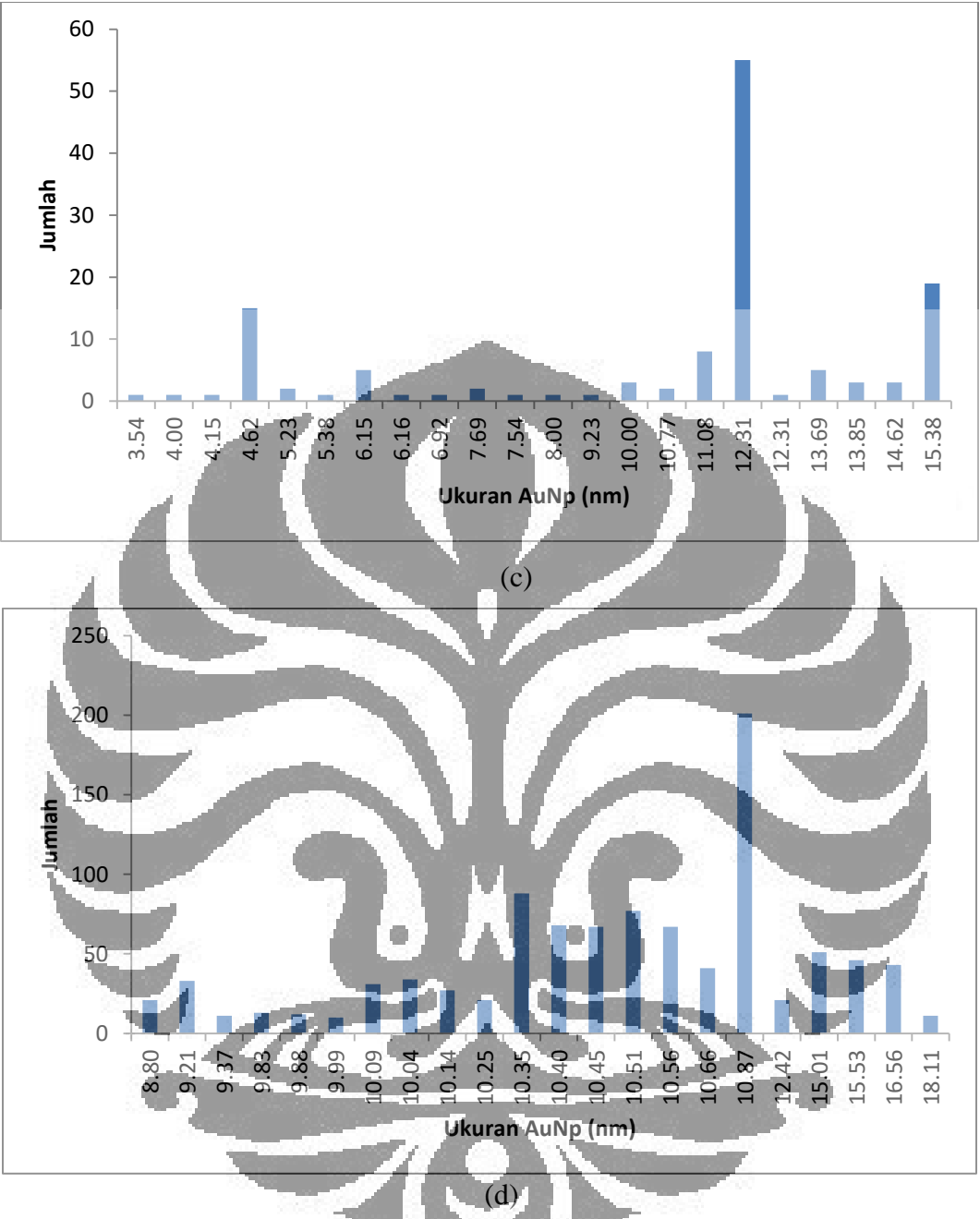
mikroelektroda OBDD memiliki terminasi oksigen yang cenderung memiliki nilai elektronegatifitas yang besar sehingga menyebabkan OBDD memiliki kapasitansi yang lebih besar jika dibandingkan dengan HBDD. Ketika terdapat nanopartikel Au yang bertumbukan pada permukaan mikroelektroda OBDD, maka terjadi gaya tolak menolak antara permukaan OBDD dengan nanopartikel Au. Dengan demikian diperkirakan respon arus minimum yang terbaca menjadi lebih besar dibanding dengan HBDD dan tidak ada nanopartikel Au yang menempel pada permukaan mikroelektroda.



(a)



(b)



Gambar 4.22 Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Penambahan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml (b dan d) Berdasarkan Hasil Arus Transien Menggunakan Mikroelektroda OBDD dan Distribusi Ukuran Nanopartikel Au dengan Penambahan 1% trisodium sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 2 ml dan 5 ml (a dan c) Berdasarkan Hasil TEM.

Gambar 4.22 merupakan perbandingan diagram batang ukuran diameter nanopartikel Au antara hasil pengukuran dengan kronoamperometri dengan mikroelektroda OBDD dan TEM.

Trend yang diperoleh antara hasil pengukuran dengan teknik kronoamperometri dengan TEM hampir sama. Hal ini menunjukkan bahwa teknik kronoamperometri dengan menggunakan mikroelektroda OBDD dapat digunakan dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au. Batas deteksi arus transien terkecil yang mampu terbaca oleh mikroelektroda OBDD yaitu sebesar $0,144 \mu\text{A}$ yang setara dengan ukuran diameter nanopartikel sebesar $7,5 \text{ nm}$.

Dari data keseluruhan, nilai arus transien terkecil dan ukuran diameter rata-rata pada masing-masing mikroelektroda dengan menggunakan teknik kronoamperometri dan hasil karakterisasi TEM dapat diringkas pada Tabel 4.5 dan Tabel 4.6.

Tabel 4.5 Arus Transien Terkecil yang Terdeteksi pada Masing-masing Mikroelektroda.

Mikroelektroda	Arus Transien Terkecil	Diameter Terkecil
HBDD	$0,125 \mu\text{A}$	$\pm 6,5 \text{ nm}$
OBDD	$0,144 \mu\text{A}$	$\pm 7,5 \text{ nm}$

Tabel 4.6 Ukuran Diameter Rata-rata Nanopartikel Au Berdasarkan Hasil Pengukuran Menggunakan Teknik Kronoamperometri dan TEM.

Volume $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (1%)	Diameter Nanopartikel Au (nm)		
	HBDD	TEM	OBDD
2	$15,38 \pm 0,191$	$15,07 \pm 0,156$	$15,06 \pm 0,268$
5	$11,02 \pm 0,153$	$11,03 \pm 0,104$	$11,2 \pm 0,107$

Dari Tabel 4.6 terlihat dari metode TEM dan elektrokimia menunjukkan ukuran rata-rata diameter nanopartikel Au yang hampir sama sehingga dapat dikatakan bahwa penentuan distribusi ukuran nanopartikel Au menggunakan metode elektrokimia dengan menggunakan mikroelektroda HBDD dan OBDD efektif digunakan dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel logam Au.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

- Metode elektrokimia dapat digunakan untuk menentukan distribusi ukuran nanopartikel Au.
- Metode elektrokimia terbukti lebih efisien dan ekonomis dibandingkan dengan tehnik pengukuran TEM atau PSA dalam menentukan distribusi ukuran nanopartikel Au secara kualitatif.
- Pengukuran variasi scan rate pada larutan H₂O₂ 1mM dalam PBS 100 mM pH 7 menunjukkan bahwa proses yang terjadi pada permukaan elektroda Au dikontrol oleh proses difusi sesuai dengan persamaan Randles Sevcik.
- Koefisien difusi H₂O₂ yang diperoleh dengan teknik amperometri pada potensial -0,068 V menggunakan larutan H₂O₂ 1mM dalam PBS 100Mm pH 7 sebesar dan $23,04 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$.
- Karena memiliki kapasitansi, tanpa kehadiran nanopartikel Au, arus transien juga dihasilkan oleh mikroelektroda HBDD dan OBDD yang selanjutnya dianggap sebagai arus pengganggu (*noise*). Pada potensial reduksi H₂O₂, besar *noise* adalah sebesar 0,125 nA dan 0,144 μ A yang mewakili ukuran nanopartikel 6,5 nm dan 7,5 nm. Elektronegatifitas pada mikroelektroda OBDD menyebabkan kecenderungan untuk menarik elektron melebihi dari mikroelektroda HBDD, dan gaya menarik ini menghasilkan respon arus yang sedikit melebihi respon arus pada mikroelektroda HBDD.
- Tidak ada perbedaan signifikan antara penggunaan mikroelektroda HBDD dengan mikroelektroda OBDD dalam distribusi ukuran nanopartikel emas, karena terminal atom H atau terminal oksigen/hidroksil pada permukaan mikroelektroda BDD tidak terlalu berpengaruh pada reaksi elektrokatalitik pada penentuan distribusi ukuran nanopartikel emas.

Daftar Pustaka

- Adebayo, A. O., Ipinmoroti, K. O., & Ajayi, O. O. (2003). Dissolution Kinetics of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric acid Medium, *17*(3), 213–218.
- Agilent Technologies. (2011). Why Magnification is Irrelevant in Modern Scanning Electron Microscopes.
- Alehashem, S., Chambers, F., Strojek, J. W., & Swain, G. M. (1995). Cyclic Voltammetric Studies of Charge Transfer Reactions at Highly Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *67*(77), 2812–2821.
- Alves, G. M. S., Magalhães, J. M. C. S., Salaün, P., van den Berg, C. M. G., & Soares, H. M. V. M. (2011). Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microwire electrode. *Analytica Chimica Acta*, *703*(1), 1–7. doi:10.1016/j.aca.2011.07.022.
- Ando, Y., Zhao, X., Liu, Y., Jino, M., & Suzuki, T. (2003). Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube. *Physical Review Letters*, *90*(18), 187401. doi:10.1103/PhysRevLett.90.187401.
- Andrienko, D. (2008). Cyclic Voltammetry.
- Bandung, Institut Teknologi. Abdullah, M. Virgus, Y. Nirmin. Khairurrijal. Fakultas Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Dept. Kimia (2016). Review : Sintesis Nanomaterial.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E., & Robey, C. (2001). *Fundamentals and Applications*.
- Bond, A. M. (1994). Past, Present and Future Contributions of Microelectrodes to Analytical Studies Employing Voltammetric Detection * A Review, *119*(November), 1–21.
- Brady, J.E. (1999). *Kimia Universitas Asas dan Struktur Edisi Kelima Jilid Satu*. Jakarta: Binarupa Aksara.
- Brady, J. F., Khair, A. S., & Swaroop, M. (2006). On the bulk viscosity of suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, *554*(-1), 109. doi:10.1017/S0022112006009438.
- Brownson, D. A. C., & Banks, C. E. (2014). *Interpreting Electrochemistry*. doi:10.1007/978-1-4471-6428-9.

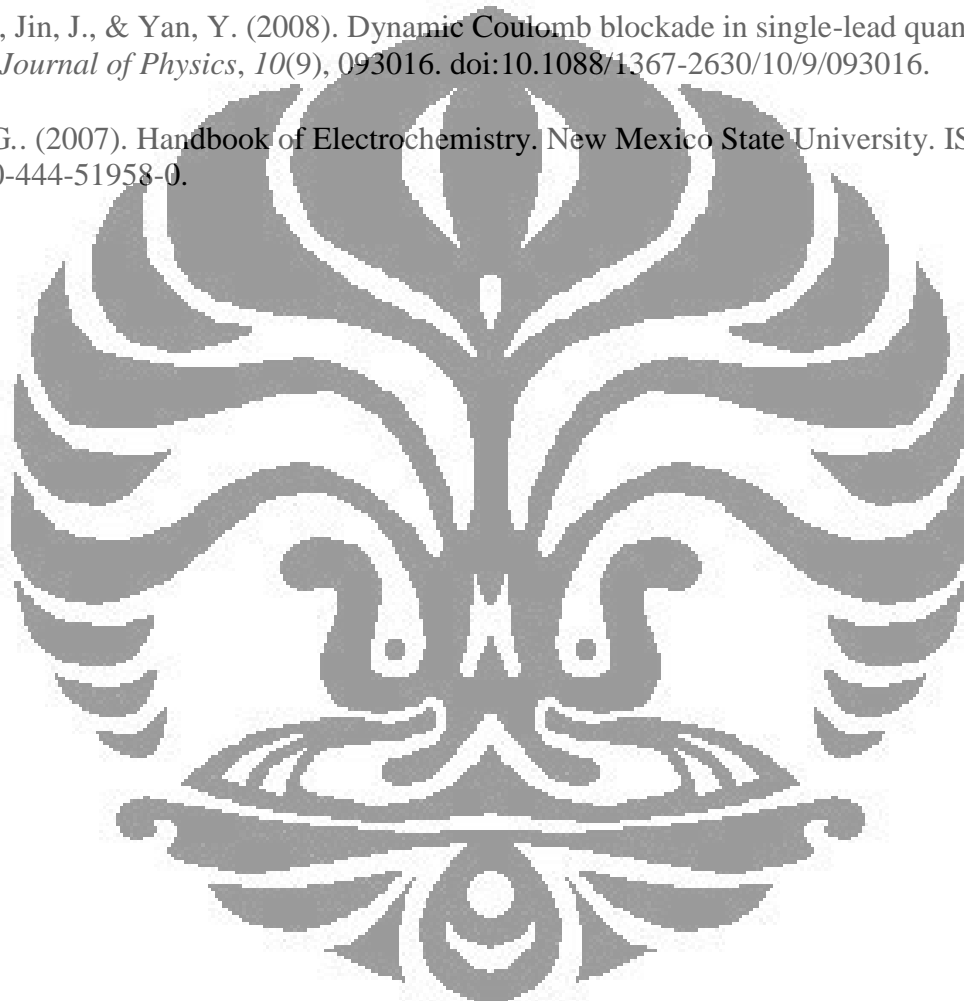
- Buzea, C., Blandino, I. I. P., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles : Sources and toxicity, 2(4), 1–103.
- Champness, H, J. (2001). Book Reviews Electron Diffraction in the Transmission Electron, 204(December), 263–264.
- Daniel, M.-C., & Astruc, D. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *ChemInform*, 35(16). doi:10.1002/chin.200416213.
- Einaga, Y, Pleskov, Y. V, Levy-clement, C., & Park, S. (2005). Electrochemical Applications of Conductive Diamond Electrodes.
- Leonard, E. S. (2012). Scanning Electron Microscopy, 1721–1736.
- Esna, Ashari., 1988. “*Method and Installation for Extracting Gold From Gold Ores*“ . Klockner Humboldt AG. German.
- Etesami, M., & Mohamed, N. (2011). Catalytic Application of Gold Nanoparticles Electrodeposited by Fast Scan Cyclic Voltammetry to Glycerol Electrooxidation in Alkaline Electrolyte, 6, 4676–4689.
- Fifi, R.N (2015). Studi Pendahuluan Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Pt Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan OBDD. Depok : Skripsi Sarjana Universitas Indonesia, Fakultas Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Dept.Kimia.
- Fujishima, A. Ivandini, T. a., Sato, R., Makide, Y., & Einaga, Y. (2005). Pt-implanted boron-doped diamond electrodes and the application for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Diamond and Related Materials*, 14(11-12), 2133–2138. doi:10.1016/j.diamond.2005.08.022.
- Gallagher, N. P., Hendrix, J. L., Milosavljevic, E. B., Nelson, J. H., & Solujic, L. (1990). Affinity of activated carbon towards some gold (I) complexes, 25, 305–316.
- Hakim, L. (2008). Kontrol Ukuran dan Dispersitas Nanopartikel Besi Oksida. Depok : Skripsi Sarjana Universitas Indonesia, Fakultas Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Dept.Kimia.
- Halliwell, J. V, Plant, T. I. M. D., Robbins, J. O. N., & Standen, N. B. (1952). Voltage clamp techniques, 17–35.
- Heinze, J. (1993). Ultramicroelectrodes in Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(9), 1268–1288. doi:10.1002/anie.199312681.

- Hosokawa, C. Matsumura, Y. Yoshikawa, H. Iwai, K (2007). Photon Force-Induced Phase Transition Dynamics of Single Hydrogel Nanoparticles in Water Photon Force-Induced Phase Transition Dynamics of Single Hydrogel Nanoparticles in Water, (September).
- Howe, J. M. (2012). Basics and Methods, 1–38.
- Jensen, P. S., Chi, Q., Grumsen, F. B., Abad, J. M., Horsewell, A., Schiffrin, D. J., & Ulstrup, J. (2007). Gold Nanoparticle Assisted Assembly of a Heme Protein for Enhancement of Long-Range Interfacial Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(16), 6124–6132. doi:10.1021/jp068453z.
- Kim, J., Kang, G., & Nam, Y. (2010). Surface-modified microelectrode array with flake nanostructure for neural, 085303. doi:10.1088/0957-4484/21/8/085303.
- Kirk-Othmer, (2004). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 27 Volume Set, 5th Edition. ISBN: 978-0-471-48494-3.
- Konrad, Michael. (2011). *Diffusion*. Science is art. Diakses pada tanggal 12 Juni 2016. http://www.scienceisart.com/A_Diffus/DiffusMain_1.html.
- Latto, M. N., Pastor-Moreno, G., & Riley, D. J. (2004). The Influence of Doping Levels and Surface Termination on the Electrochemistry of Polycrystalline Diamond. *Electroanalysis*, 16(6), 434–441. doi:10.1002/elan.200302857.
- Luiza, A., Torres, M., Jelicks, L., Carlos, A., Carvalho, C. De, Spray, D. C., & Mendez-otero, R. (2012). Nanoparticles in Biology and Medicine, 906, 239–252. doi:10.1007/978-1-61779-953-2.
- Macpherson, J. V, Simjee, N., & Unwin, P. R. (2001). Hydrodynamic ultramicroelectrodes : kinetic and analytical applications, 47, 29–45.
- Manson, J., Kumar, D., & Meenan, B. J. (2011). Polyethylene glycol functionalized gold nanoparticles : the influence of capping density on stability in various media. doi:10.1007/s13404-011-0015-8.
- Mulja, M. dan Suharman, 1995, “*Analisis Instrumental*”, ed.1, Airlangga University Press, Surabaya.
- Nguyen, D. T., Kim, D., & Kim, K. (2011). Controlled synthesis and biomolecular probe application of gold nanoparticles. *Micron*, 42(3), 207–227. doi:10.1016/j.micron.2010.09.008.

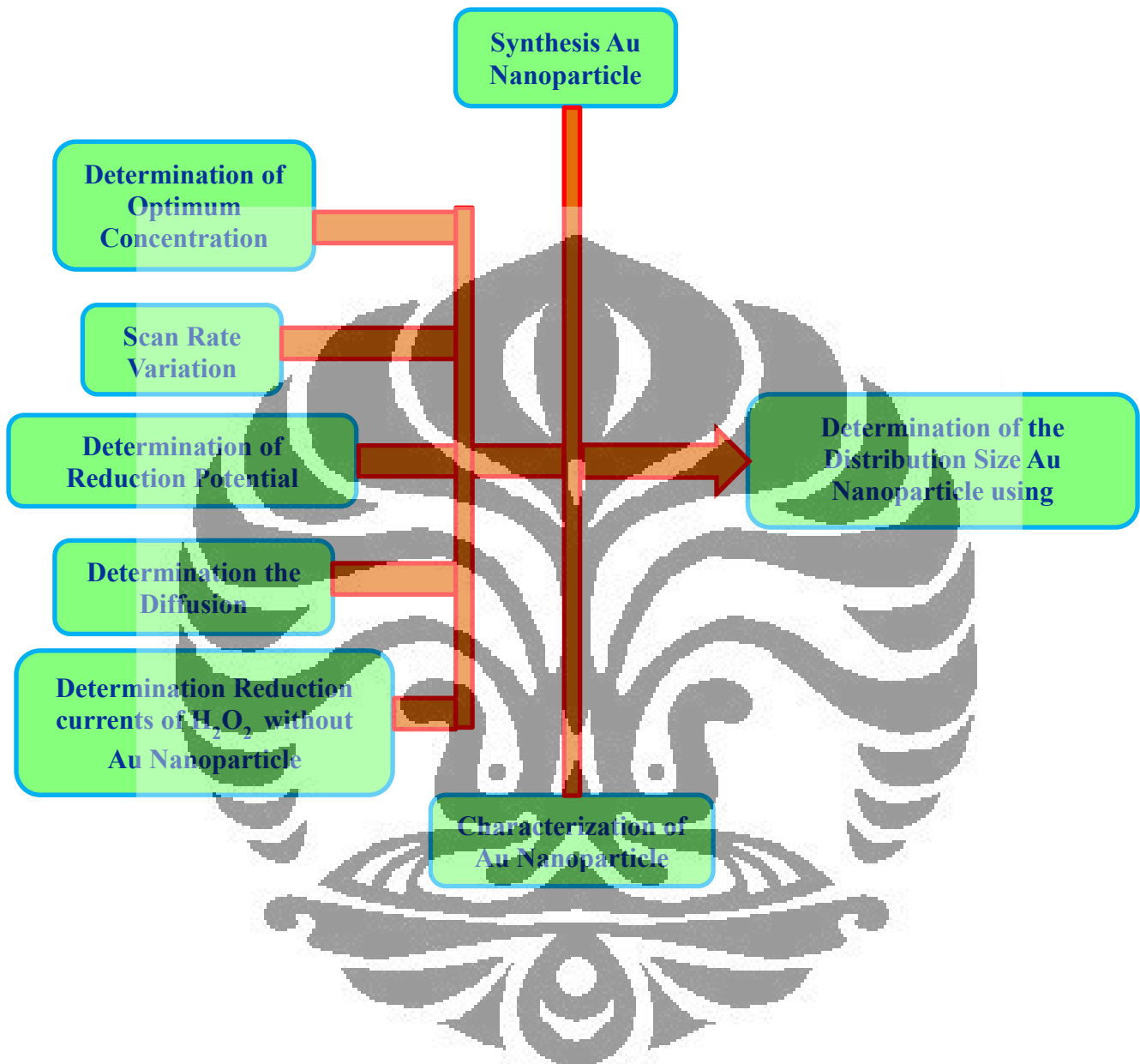
- Ohnishi, K., Einaga, Y., Notsu, H., Terashima, C., Rao, T. N., Park, S.-G., & Fujishima, A. (2002). Electrochemical Glucose Detection Using Nickel-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(3), D1. doi:10.1149/1.1449305.
- Rangkuti, P. K (2012). Studi pendahuluan penentuan distribusi ukuran nanopartikel logam menggunakan mikroelektroda. Depok : Skripsi Sarjana Universitas Indonesia, Fakultas Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Dept.Kimia.
- Rao, T. N., Fujishima, A., & Angus, J. C. (2005). *Historical Survey of Diamond*. American Chemical Society.
- Ru, Hai., Rao, T. N., Einaga, Y., & Zhi, J. (2006). Construction of Two-Dimensional Arrays Gold Nanoparticles Monolayer onto Boron-Doped Diamond Electrode Surfaces. *Chemistry of Materials*, 18(4), 939–945. doi:10.1021/cm0519481.
- Song, J. Y., & Kim, B. S. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32(1), 79–84. doi:10.1007/s00449-008-0224-6.
- Salaun, P., Planer-friedrich, B., & Berg, C. M. G. Van Den. (2007). Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode, 585, 312–322. doi:10.1016/j.aca.2006.12.048.
- Simon, N., Girard, H., Ballutaud, D., Ghodbane, S., Deneuille, A., Herlem, M., & Etcheberry, A. (2005). Effect of H and O termination on the charge transfer of moderately boron doped diamond electrodes. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7), 1179–1182. doi:10.1016/j.diamond.2004.12.013.
- Singh, P.R. Heldman, R.D. (2001). *Introduction to Food Engineering, Fourth Edition*. British Library Cataloguing-in-Publication Data. ISBN: 978-0-12-370900-4.
- Sobri, S., Roy, S., Aranyi, D., Nagy, P. M., Papp, K., & Kalman, E. (2008). Growth of electrodeposited gold on glassy carbon from a thiosulphate–sulphite electrolyte. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4), 834–843. doi:10.1002/sia.2799.
- Song, J. Y., & Kim, B. S. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32(1), 79–84. doi:10.1007/s00449-008-0224-6.
- Stulik, W. Ł. (2000). Microelectrodes . Definitions , Characterization , and Applications Prepared for publication by and applications (Technical Report), 72(8), 1483–1492.
- Sumar Hendayana, dkk. 1994. *Kimia Analitik Instrumen. Edisi Kesatu*. IKIP Semarang Press. Semarang.

- Swain, G. M., & Ramesham, R. (1993). The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. *Analytical Chemistry*, 65(4), 345–351. doi:10.1021/ac00052a007.
- Syauqillah, M. I (2014). Studi Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Platina Menggunakan Mikroelektroda HBDD dan OBDD dengan Hidrogen Peroksida. Depok : Skripsi Sarjana Universitas Indonesia, Fakultas Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Dept.Kimia.
- Tatsumi, H., & Shiba, M. (2012). Polarography with a dropping carbon electrode. Technology, I., & Yagi, I. (2005). Diamond Electrochemistry, Fujishima, A., Einaga, Ya., Rao, T. N., and Tryk, D. A., Eds., Tokyo: BKC; Amsterdam: Elsevier, 2005, 546 + XXII, 41(11), 1250–1251.
- Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry Second Edition* (Vol. 3). ISBN : 0-471-28272-3
- Wang, J. (2002). Real-Time Electrochemical Monitoring: Toward Green Analytical Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 811–816. doi:10.1021/ar010066e.
- Wang, S., Huang, X., Shan, X., Foley, K. J., & Tao, N. (2010). Electrochemical surface plasmon resonance: basic formalism and experimental validation. *Analytical Chemistry*, 82(3), 935–41. doi:10.1021/ac902178f.
- Watanabe, H., Fuji, M., Tada, A., & Takahashi, M. (2009). Electrophoretic and Electrolytic Deposition of Gold Nanoparticles on a Graphite Carbon Plate, 412, 71–75. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.412.71.
- Wightman, R. M. (2006). Detection technologies. Probing cellular chemistry in biological systems with microelectrodes. *Science (New York, N.Y.)*, 311(5767), 1570–4. doi:10.1126/science.1120027.
- Wu, J., Li, X., Lei, C., Wu, X., Shen, G., & Yu, R. (2004). Use of a Boron-Doped Diamond Electrode for Amperometric Assay of Bromide and Iodide Ions. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(11), 1062–1068. doi:10.1007/s10809-005-0239-y.
- Wuithschick, M., Birnbaum, A., Witte, S., Sztucki, M., Vainio, U., Pinna, N., Kraehnert, R. (2015). Turkevich in New Robes : Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis, (7), 7052–7071.
- Xiao, L., Streeter, I., Wildgoose, G. G., & Compton, R. G. (2008). Fabricating random arrays of boron doped diamond nano-disc electrodes : Towards achieving maximum Faradaic current with minimum capacitive charging, 133, 118–127. doi:10.1016/j.snb.2008.02.003.
- Xiao, L., Wildgoose, G. G., & Compton, R. G. (2008). Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 620(1-2), 44–9. doi:10.1016/j.aca.2008.05.015.

- Xiao, X., Fan, F. F., Zhou, J., Bard, A. J., Uni, V., & Station, A. (2008). Current Transients in Single Nanoparticle Collision Events, (22), 16669–16677.
- Xie, X., Stueben, D., & Berner, Z. (2005). The Application of Microelectrodes for the Measurements of Trace Metals in Water. *Analytical Letters*, 38(14), 2281–2300. doi:10.1080/00032710500316050.
- Yuliwarni (2010). Deteksi Ion As^{3+} dan As^{5+} pada Elektroda Karbon. Depok : Skripsi Sarjana Universitas Indonesia, Fakultas Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Dept.Kimia.
- Zheng, X., Jin, J., & Yan, Y. (2008). Dynamic Coulomb blockade in single-lead quantum dots. *New Journal of Physics*, 10(9), 093016. doi:10.1088/1367-2630/10/9/093016.
- Zoski, C.G.. (2007). Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University. ISBN-13 :- 978-0-444-51958-0.



Lampiran 1 :Bagan Kerja



Lampiran 2 : Perbandingan Jumlah Ukuran Nanopartikel Au dengan konsentrasi $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 2 ml Berdasarkan Hasil TEM

Diameter (nm)	Jumlah Nanopartikel Au Pada 1 mM H_2O_2 didalam 100 mM PBS	Diameter x Total Partikel
7.69	4	30.77
9.23	5	46.15
12.31	6	73.85
15.39	14	215.39
13.85	2	27.69
11.54	3	34.62
4.61	1	4.62
11.84	2	23.69
10.77	5	53.85
18.46	8	147.69
15.08	1	15.08
13.54	1	13.54
12	1	12
23.08	3	69.23
20.77	3	62.31
3.08	1	3.08
14.62	1	14.62
29.23	5	146.15
Total	441	6640.93

Rata-rata ukuran nanopartikel Au = 15.06 nm

Lampiran 3 : Perbandingan Jumlah Ukuran Nanopartikel Au dengan konsentrasi $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 5 ml Berdasarkan Hasil TEM

Diameter (nm)	Jumlah Nanopartikel Au Pada 1 mM H_2O_2 didalam 100 mM PBS	Diameter x Total Partikel
4.62	15	69.23
12.31	55	676.92
10.77	2	21.54
7.69	2	15.39
11.08	8	88.62
12.31	1	12.31
13.69	5	68.46
15.39	19	292.31
6.15	5	30.77
4.15	1	4.15
6.92	1	6.92
14.62	3	43.85
7.54	1	7.54
10	3	30
5.39	1	5.39
5.23	2	10.46
8	1	8
3.54	1	3.54
13.85	3	41.54
9.23	1	9.23
6.15	1	6.15
4	1	4
Total	441	6640.93

Rata-rata ukuran nanopartikel Au = 15.06 nm

Lampiran 4 : Perhitungan Konsentrasi Nanopartikel Au

$$\text{Konsentrasi Nanopartikel Au} = \frac{\text{Konsentrasi Zat Penyusun (H}_2\text{AuCl}_4\text{)}}{\text{Jumlah atom Au}}$$

$$\text{Konsentrasi Nanopartikel Au} = \frac{\text{Konsentrasi Zat Penyusun (H}_2\text{AuCl}_4\text{)}}{\text{mol Nano - Au} \times \text{Bil. Avogadro}}$$

Konsentrasi Zat Penyusun = 2 %

i. Massa Nanopartikel Au 15,05 nm = Densitas x Volume Nano-Au

$$\begin{aligned} &= 19,32 \text{ gr/cm}^3 \times \frac{4}{3} (3,14) (7,529399 \times 10^{-9} \text{ m})^3 \\ &= 34,526,80904 \times 10^{-18} \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\text{Jumlah atom Au} = \frac{\text{massa Nano-Au}}{Mr} \times \text{Bilangan Avogadro}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{34,526,809 \times 10^{-18} \text{ gram}}{196,967 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} \times (6,023 \times 10^{23}) \\ &= 1056 \times 10^5 \text{ atom} \end{aligned}$$

$$\text{Konsentrasi Nanopartikel Au 4,89 nm} = \frac{1000 \times \text{massa jenis Au} \times \% \text{ massa}}{Mr \text{ Zat terlarut}}$$

$$= \frac{1000 \times 19,32 \times 2}{393,832} = 98,113 \text{ M}$$

Lampiran 5 : Perhitungan Koefisien Difusi Larutan 1 mM H₂O₂ didalam 100 mM PBS

Melalui persamaan garis linear dari perhitungan kronoamperometri yang didapatkan yaitu $y = -0,00748x + 2,8099$ lalu disubstitusikan ke persamaan Cottrell untuk mencari koefisien difusi H₂O₂ 1 mM dalam PBS 100 mM pada Elektroda Au :

$$I = \frac{n \times F \times A \times \sqrt{D} \times c}{\sqrt{\pi \times t}}$$

dimana ;

D = koefisien difusi (m²/s)

C = konsentrasi larutan uji (mol/m³) = 1 mM = 1 mol/m³

A = luas area elektroda (m²)

F = konstanta Faraday (96500 C/mol)

t = waktu (s)

n = banyaknya elektron yang ditransferkan

Perhitungan :

$$\sqrt{D} = \frac{-0,00195 \times \sqrt{3,14 \times 30}}{2 \times 96500 \frac{C}{mol} \times 0,785 \times 10^{-4} m^2 \times 1 \frac{mol}{m^3}} = 4,796 \times 10^{-3}$$

$$D = 23,04 \times 10^{-6} m^2/s$$

Dari hasil perhitungan diatas, dapat disimpulkan bahwa koefisien difusi H₂O₂ 1 mM dalam PBS 100 mM pH 7 adalah 23,04 x 10⁻⁶ m²/s

Lampiran 6 : Perhitungan Ukuran Diameter Nanopartikel Au

Dengan menggunakan rumus $I = 4 \pi (\ln 2) n F D C r$ dimana I adalah arus transien yang muncul ketika nanopartikel Au disuntikan ke dalam larutan elektrolit dan D adalah koefisien difusi reaktan pada konsentrasi C , maka akan diperoleh radius (r) dari *single* nanopartikel Au.

Contoh perhitungan untuk nanopartikel Au dengan arus transien $0.2 \mu\text{A}$:

$$r = \frac{I}{4\pi (\ln 2) n F D C}$$

$$r = \frac{200 \text{ nA}}{4 \times 3,14 \times (\ln 2) \times 2 \times 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times \frac{23,04 \times 10^{-6} \text{m}^2}{\text{s}} \times 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = 5,18 \text{ nm}$$

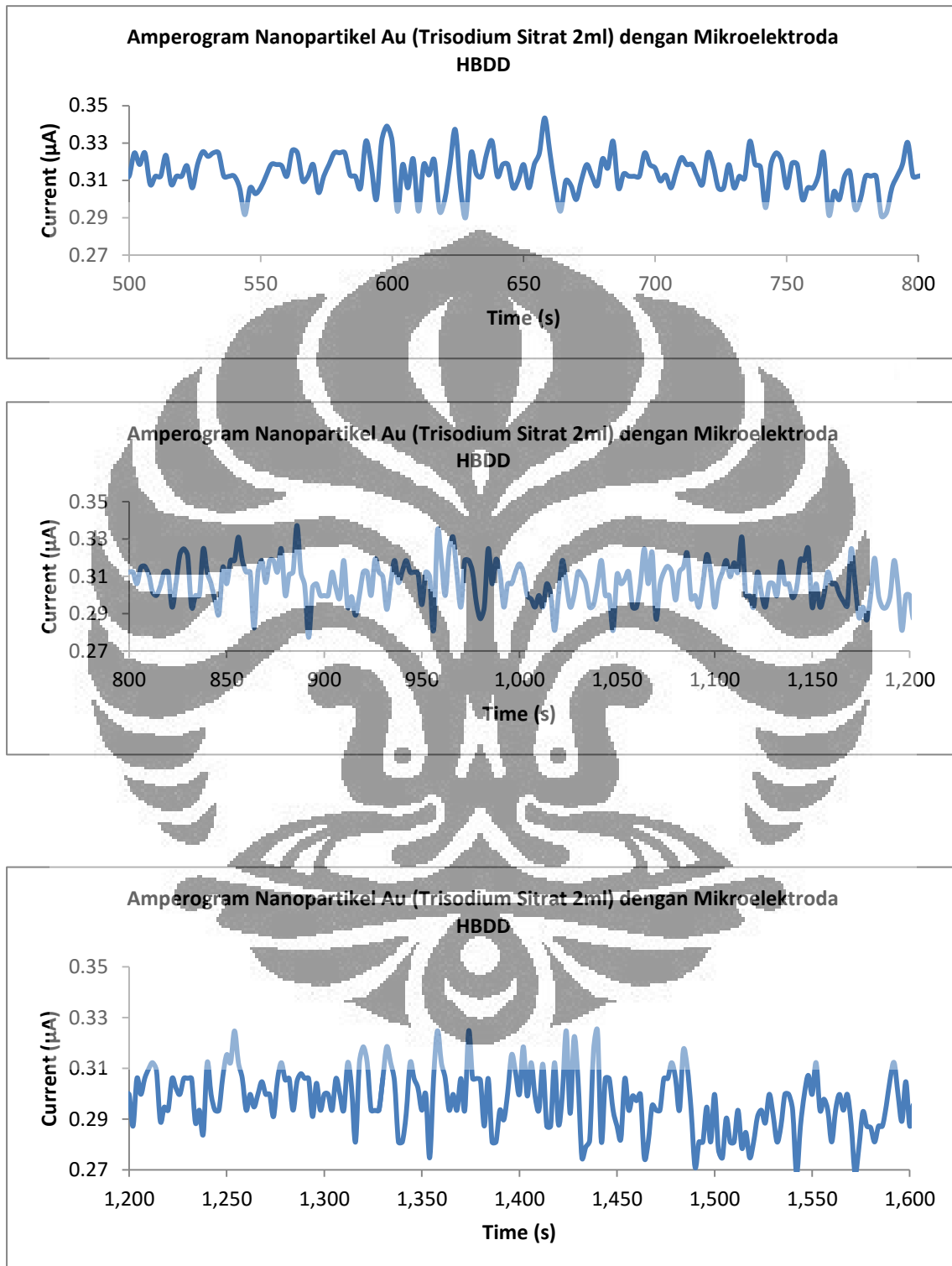
$$\text{diameter} = 5,18 \text{ nm} \times 2 = 10,36 \text{ nm}$$

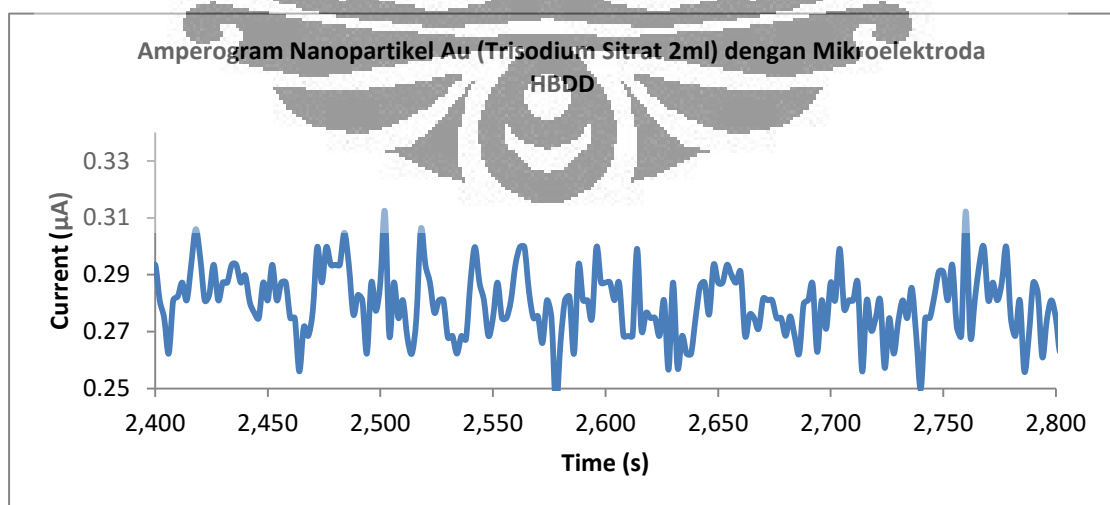
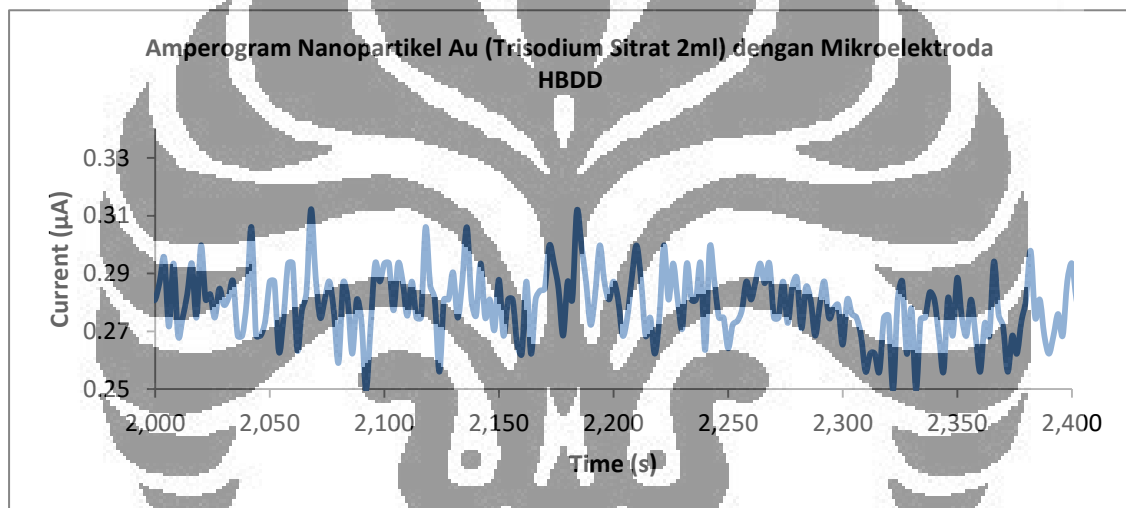
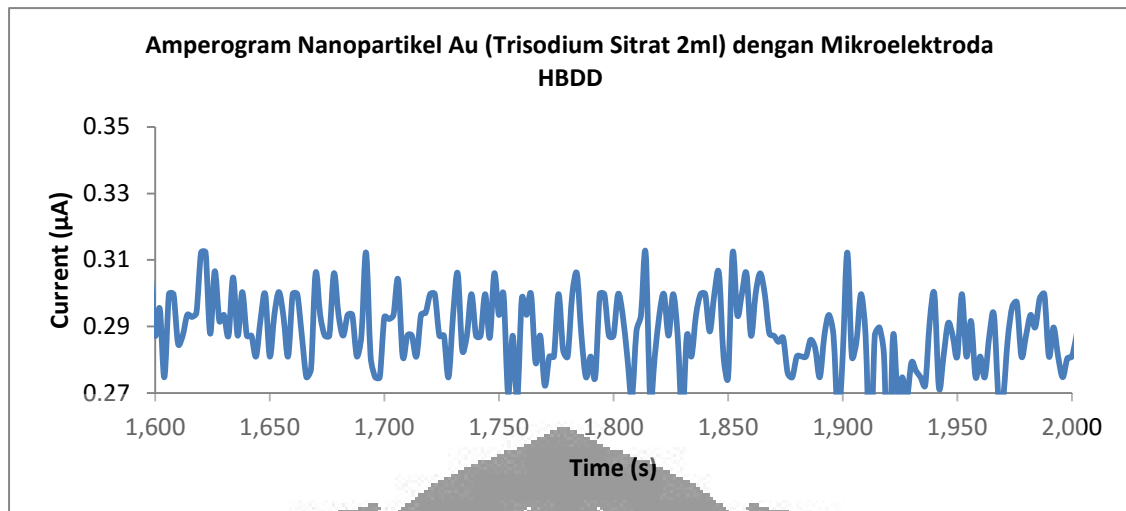
Dari hasil perhitungan diatas, tumbukan partikel terhadap mikroelektroda yang menghasilkan arus transien sebesar $2 \mu\text{A}$ merupakan nanopartikel Au yang berukuran $10,36 \text{ nm}$. Berikut tabel hasil perhitungan ukuran nanopartikel lainnya:

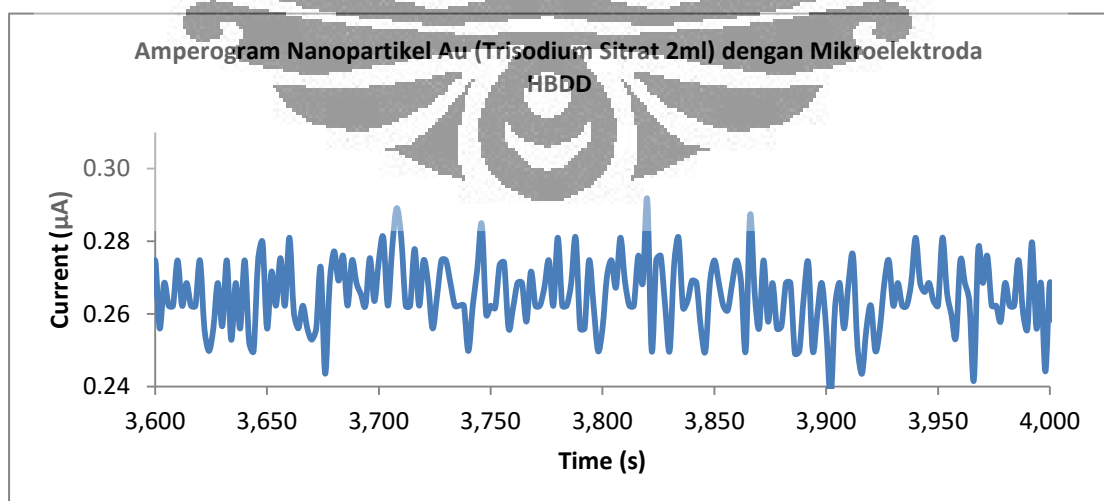
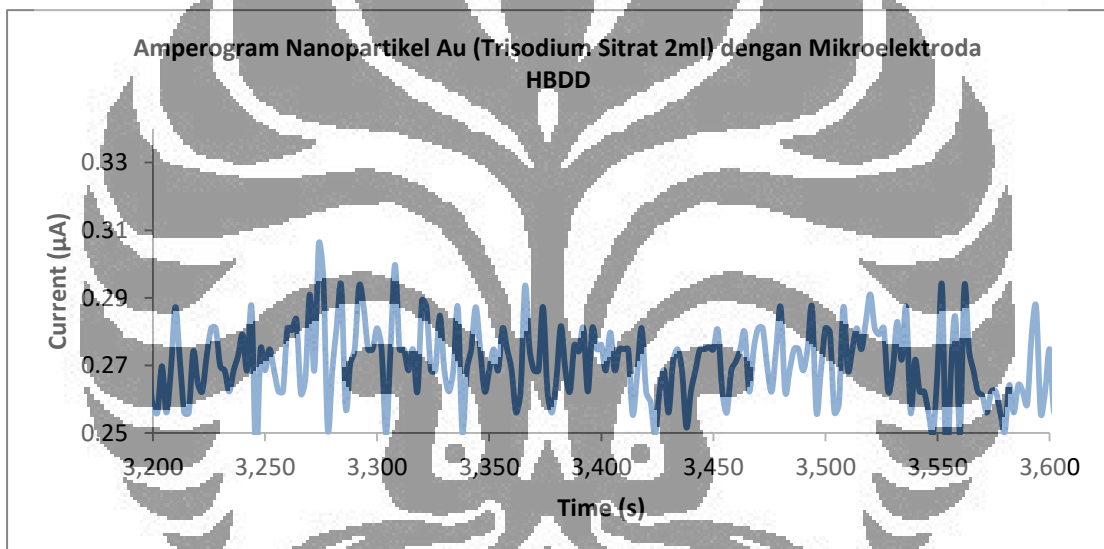
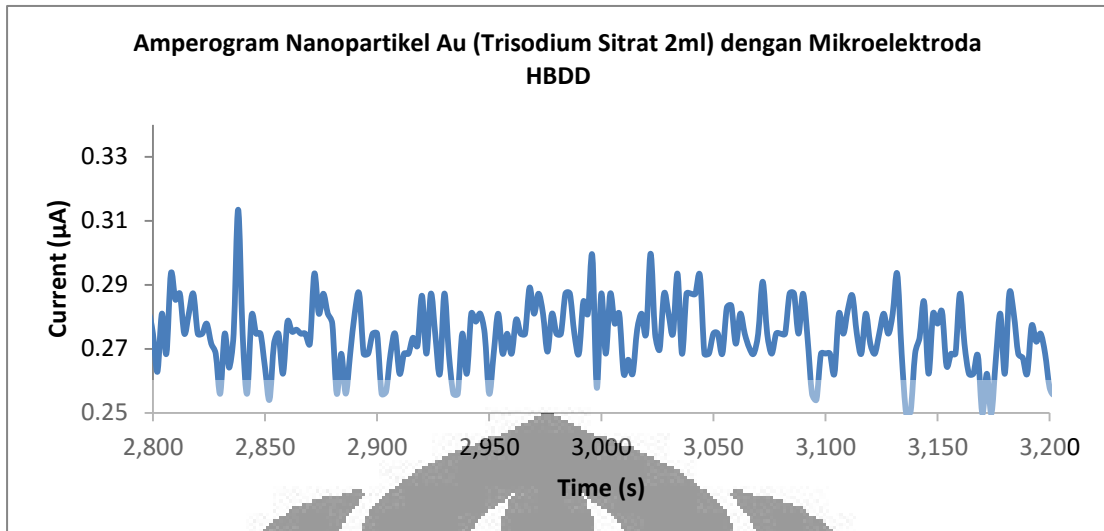
Tabel Hubungan Beberapa Arus Transien dengan Diameter Nanopartikel Au

Arus Transien (μA)	Diameter (nm)
0.156	8.073361
0.169	8.746141
0.174	9.004902
0.181	9.367168
0.182	9.418921
0.206	10.66098
0.199	10.29871
0.213	11.02324
0.209	10.81623
0.204	10.55747
0.175	9.0566

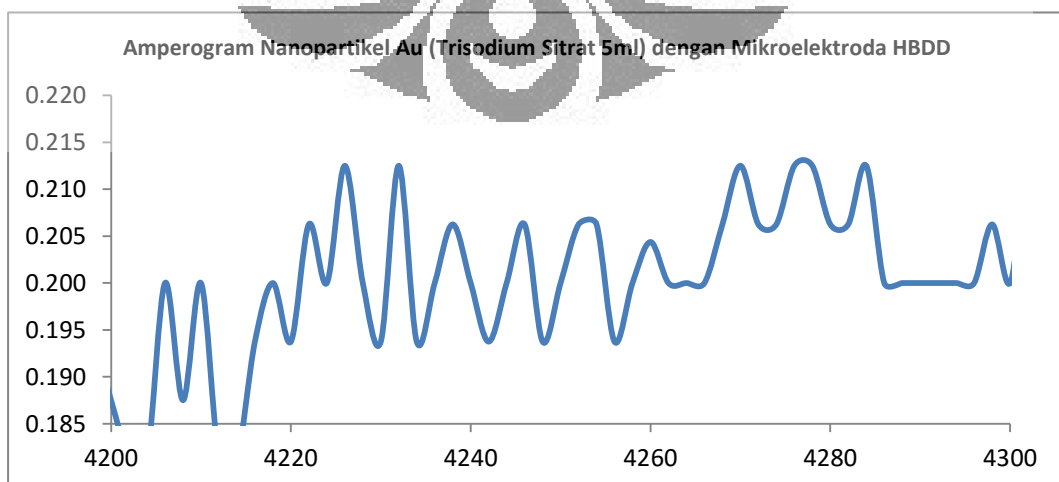
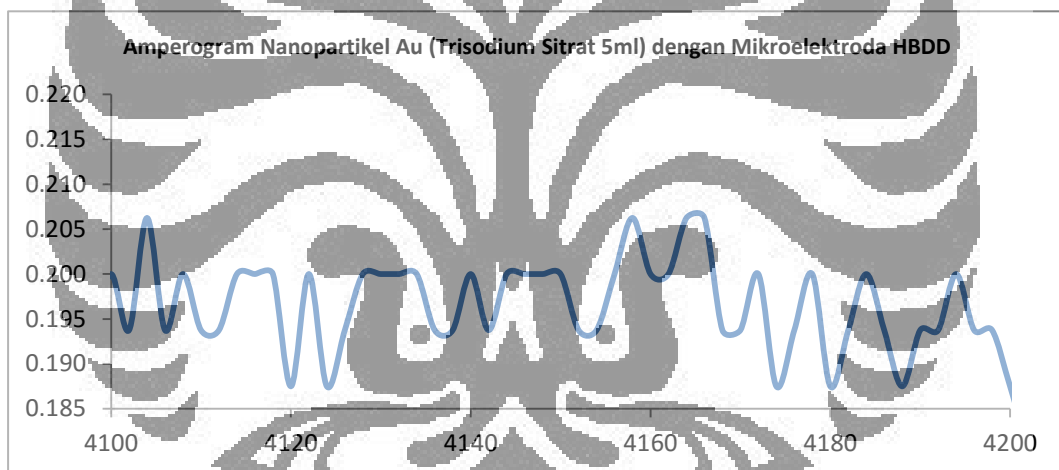
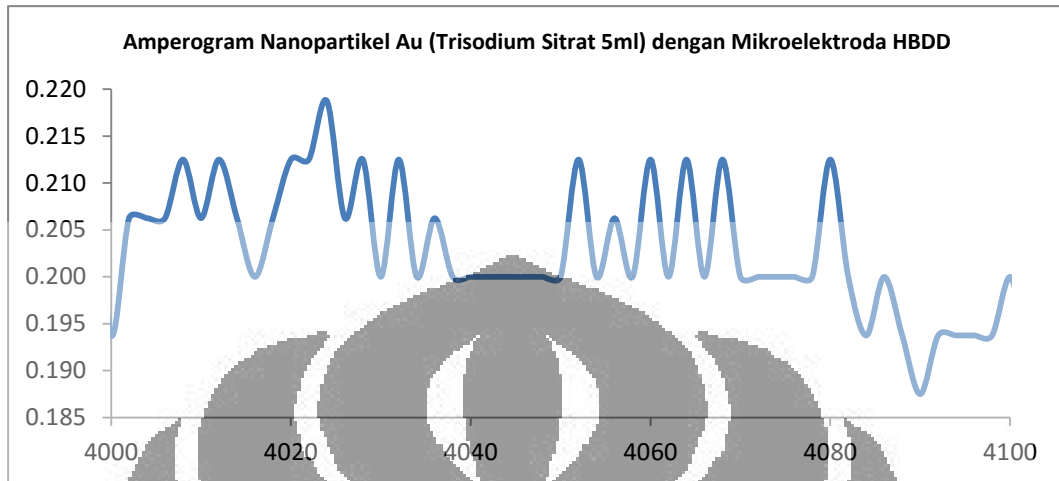
Lampiran 7 : Arus Transien yang timbul pada 1 ml koloidal nanopartikel Au dengan $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 2ml menggunakan mikroelektroda HBDD :

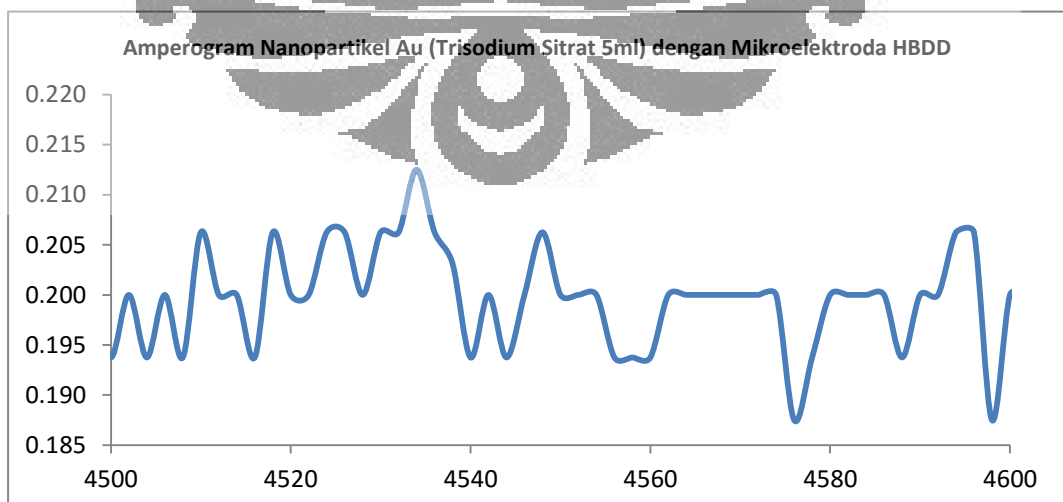
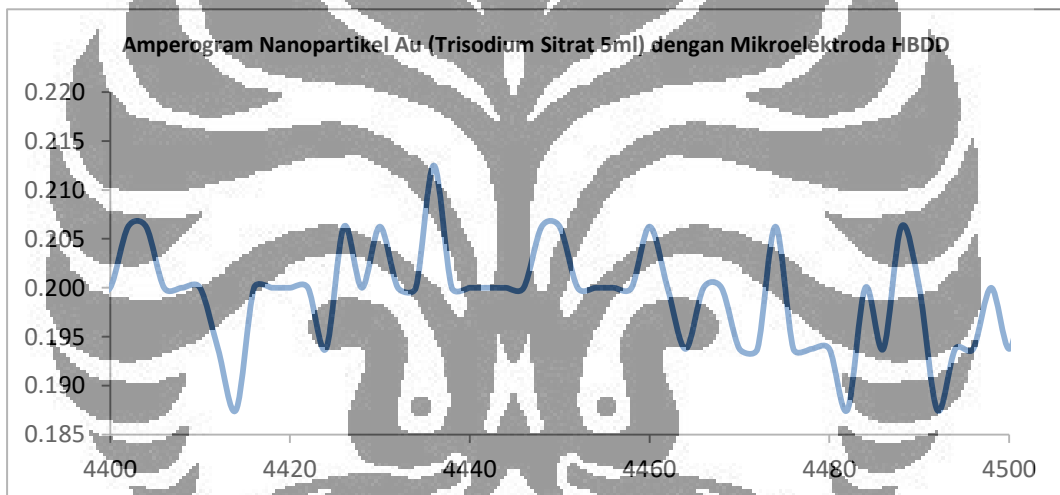
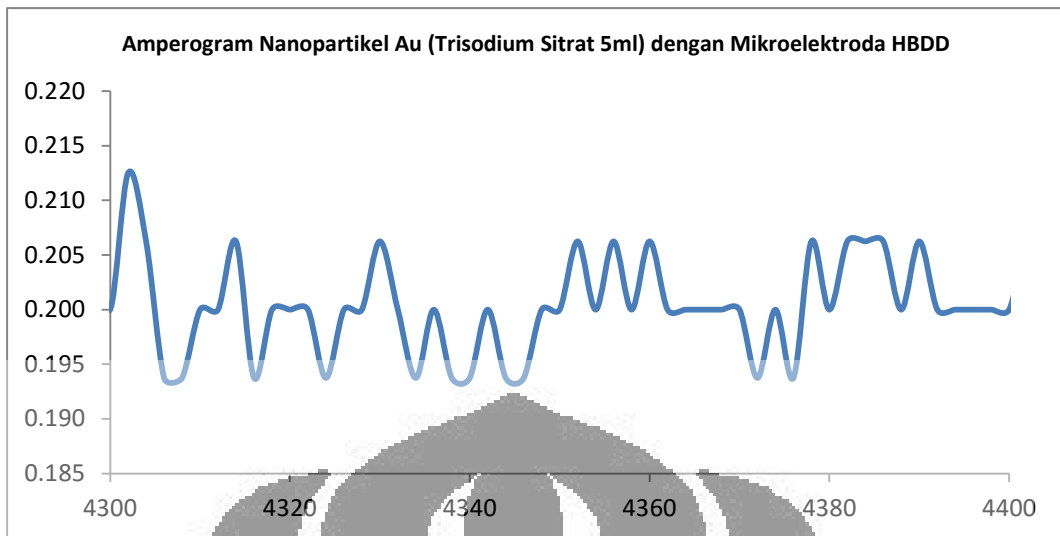


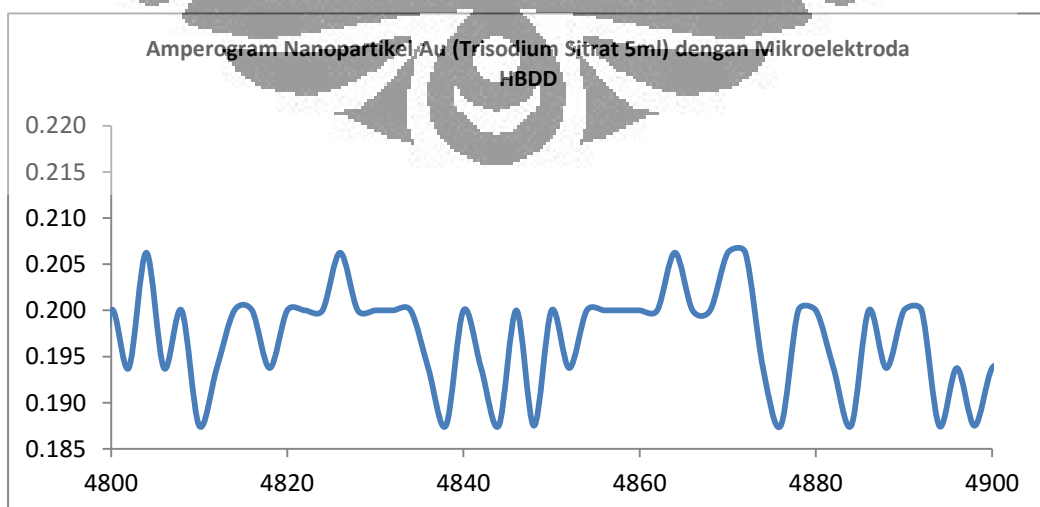
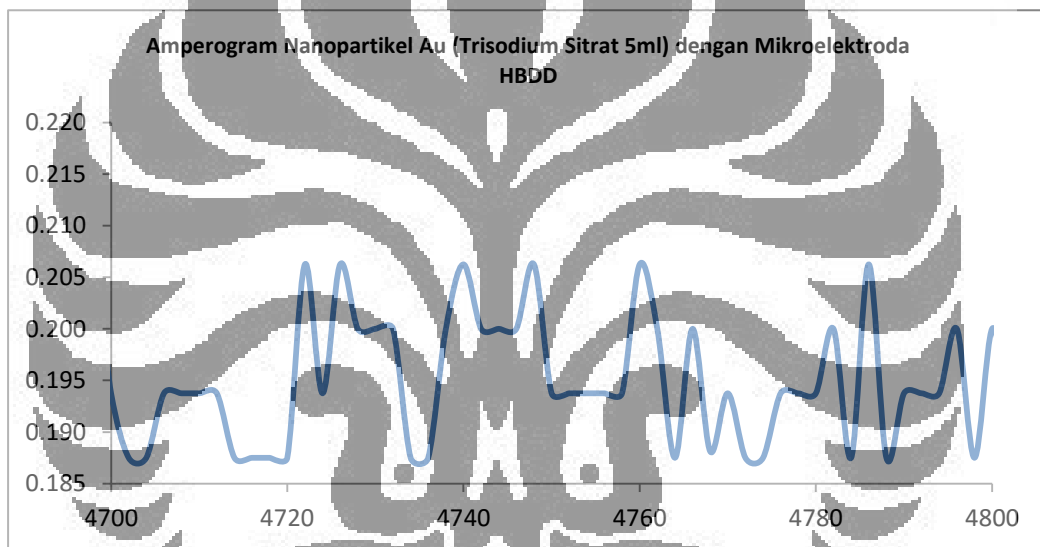
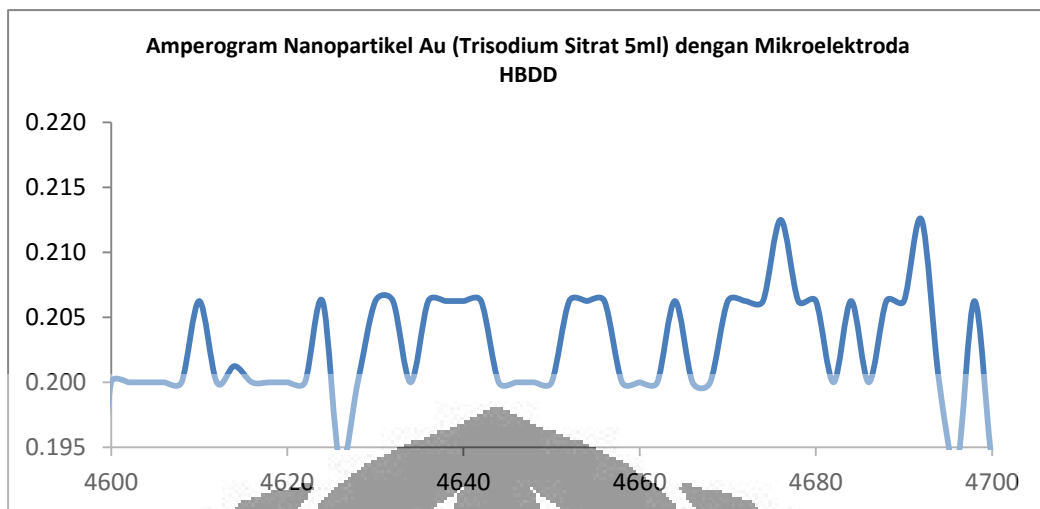




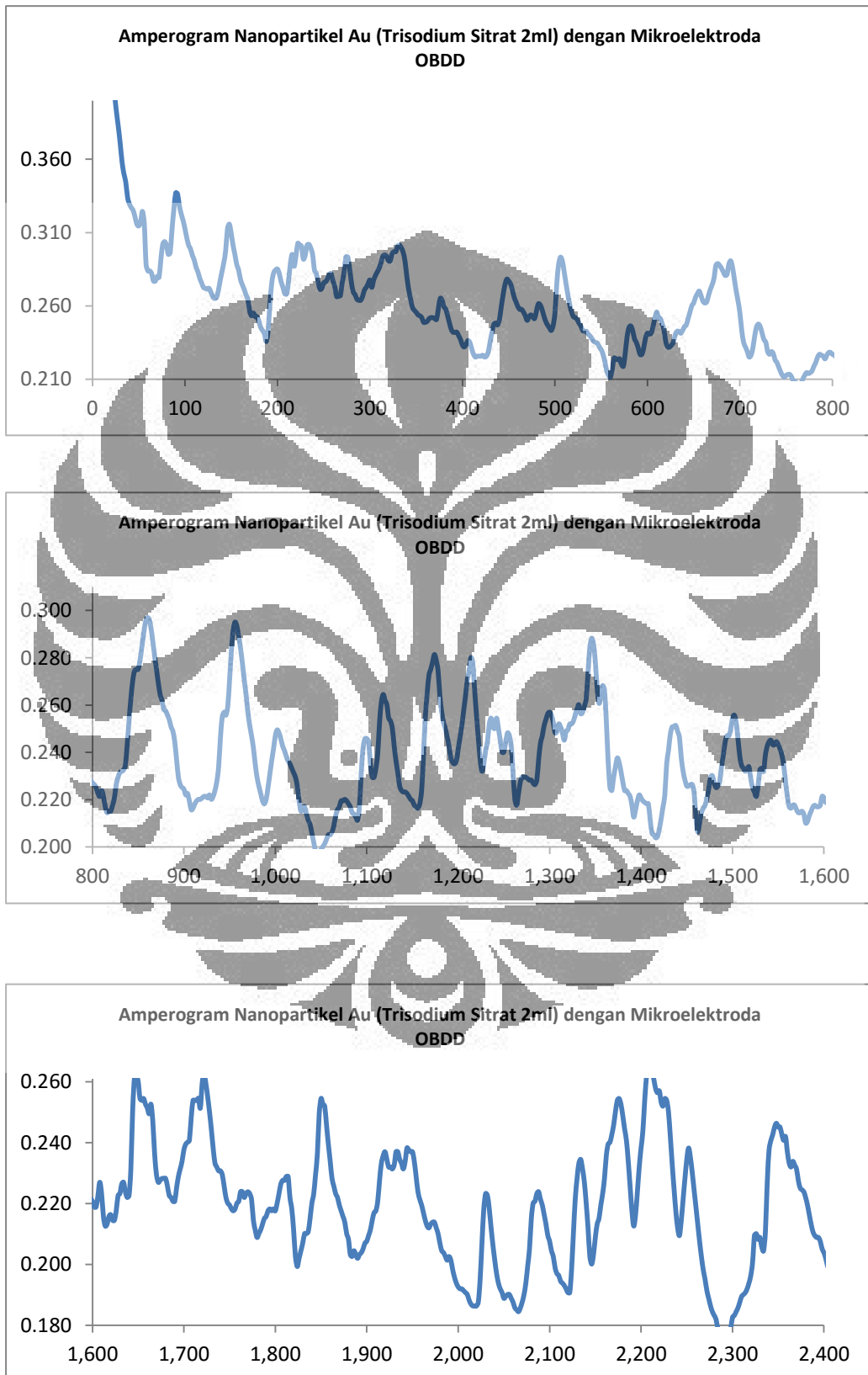
Lampiran 8 : Arus Transien yang timbul pada 1 ml koloidal nanopartikel Au dengan $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 5 ml menggunakan mikroelektroda HBDD :

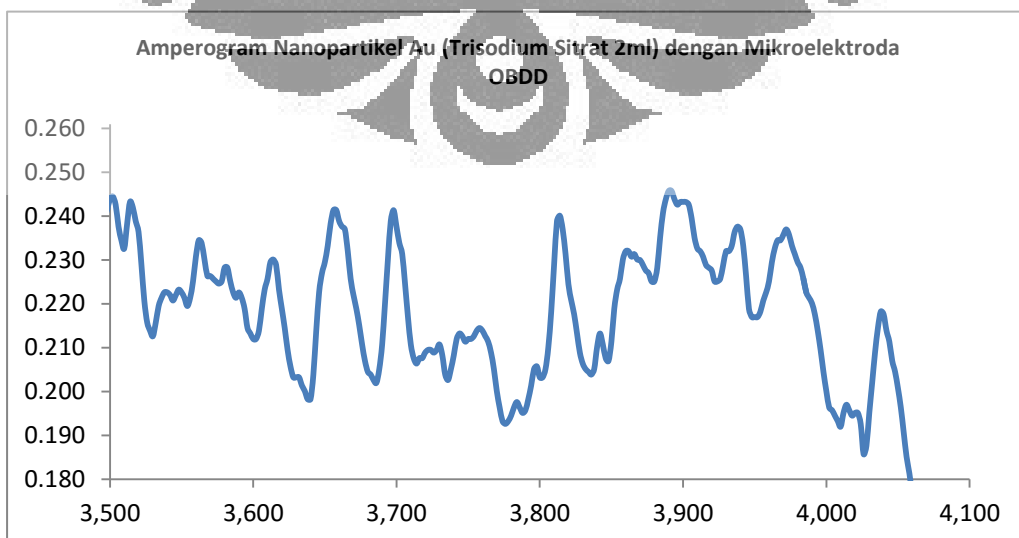
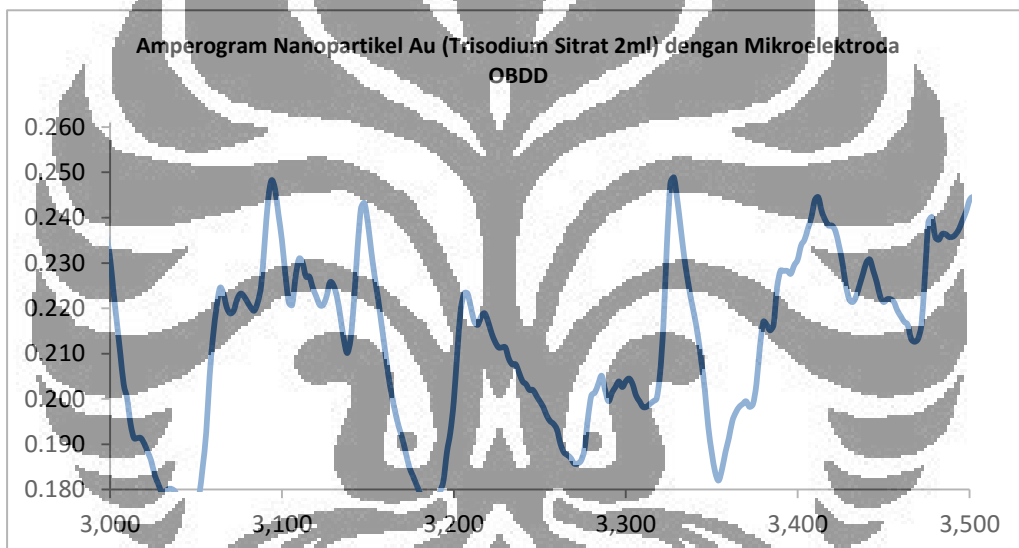
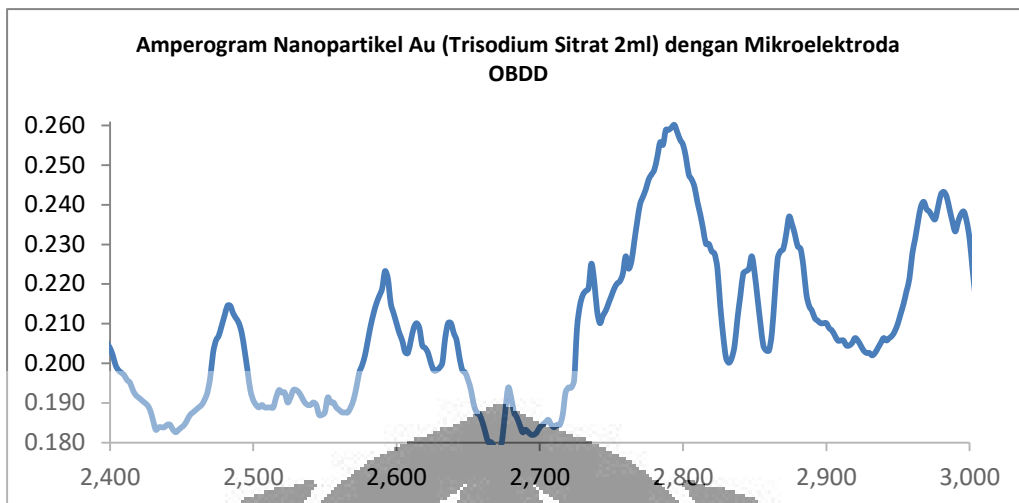


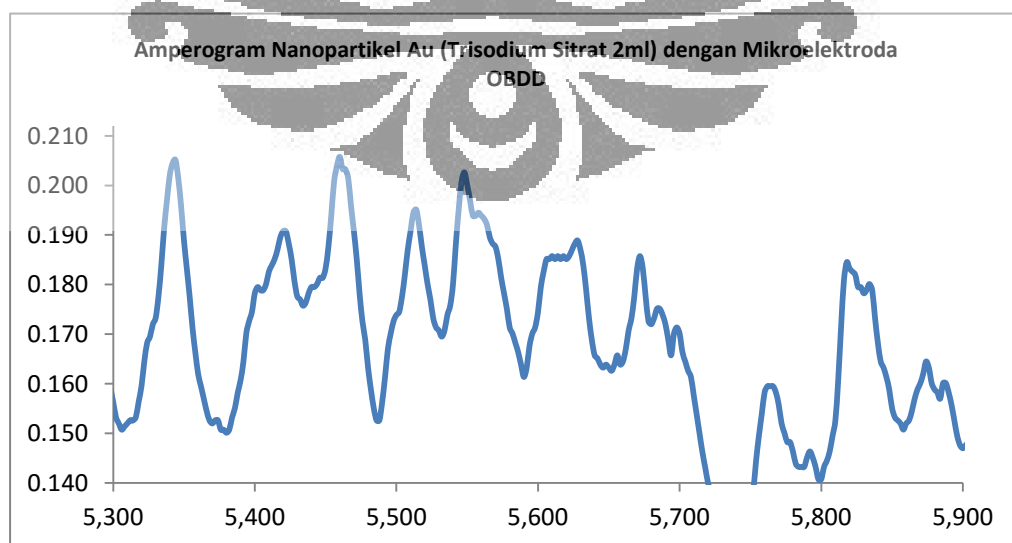
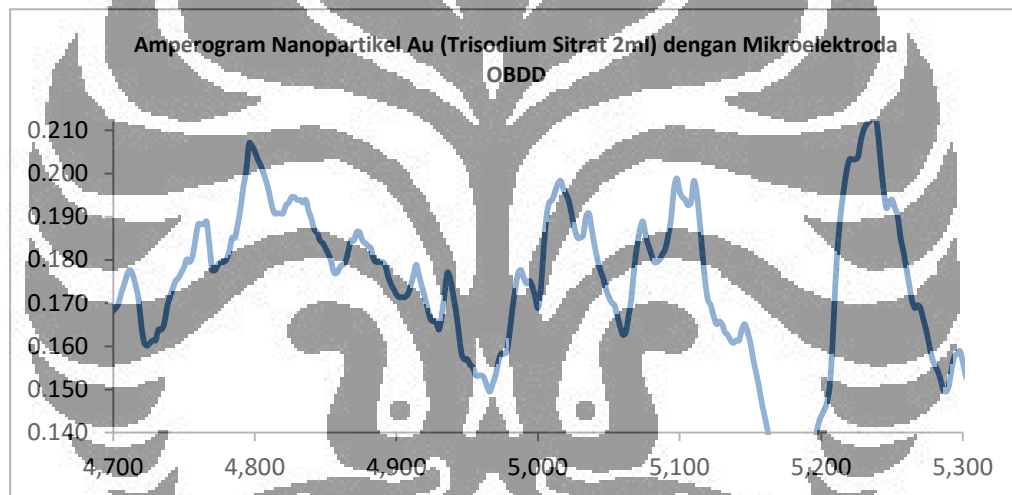
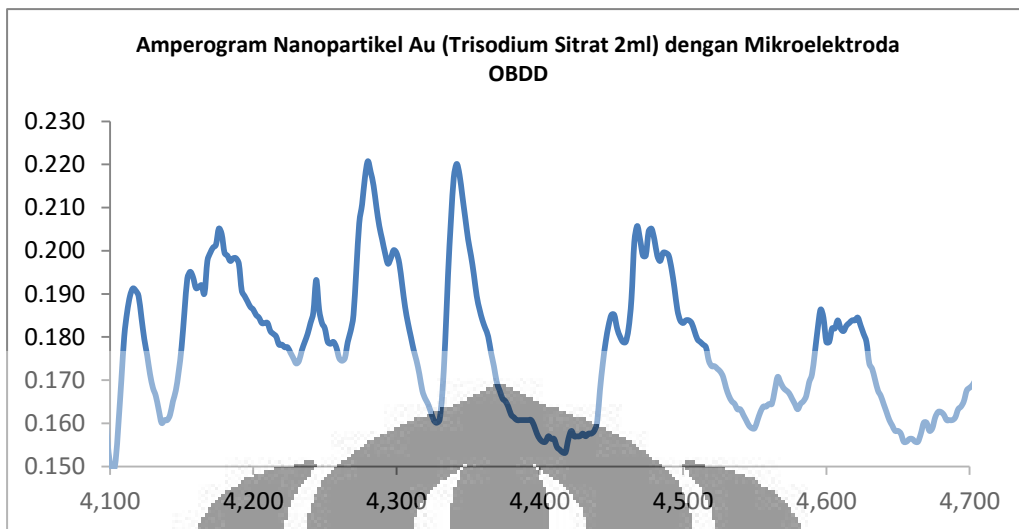




Lampiran 9 : Arus Transien yang timbul pada 1 ml koloidal nanopartikel Au dengan $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 2 ml menggunakan mikroelektroda OBDD:







Lampiran 10 : Arus Transien yang timbul pada 1 ml koloidal nanopartikel Au dengan $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 5 ml menggunakan mikroelektroda OBDD:

