



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI PENDAHULUAN PENENTUAN DISTRIBUSI UKURAN
NANOPARTIKEL LOGAM MENGGUNAKAN
MIKROELEKTRODA**

SKRIPSI

**PRASMITA K. RANGKUTI
0806326885**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI PENDAHULUAN PENENTUAN DISTRIBUSI UKURAN
NANOPARTIKEL LOGAM MENGGUNAKAN
MIKROELEKTRODA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**PRASMITA K. RANGKUTI
0806326885**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Prasmita K. Rangkuti

NPM : 0806326885

Tanda Tangan : 

Tanggal : Juli 2012






HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Prasmita K. Rangkuti
NPM : 0806326885
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Studi Pendahuluan Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel
Logam Menggunakan Mikroelektroda

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. Ivandini Tribidasari A. S.Si., M.Si. ()
Pembimbing II: Dr. Endang Saepudin ()
Penguji : Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo ()
Penguji : Dr. rer. nat. Budiawan ()
Penguji : Dr. Rahmat Wibowo, M.Sc. ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : Juli 2012

KATA PENGANTAR

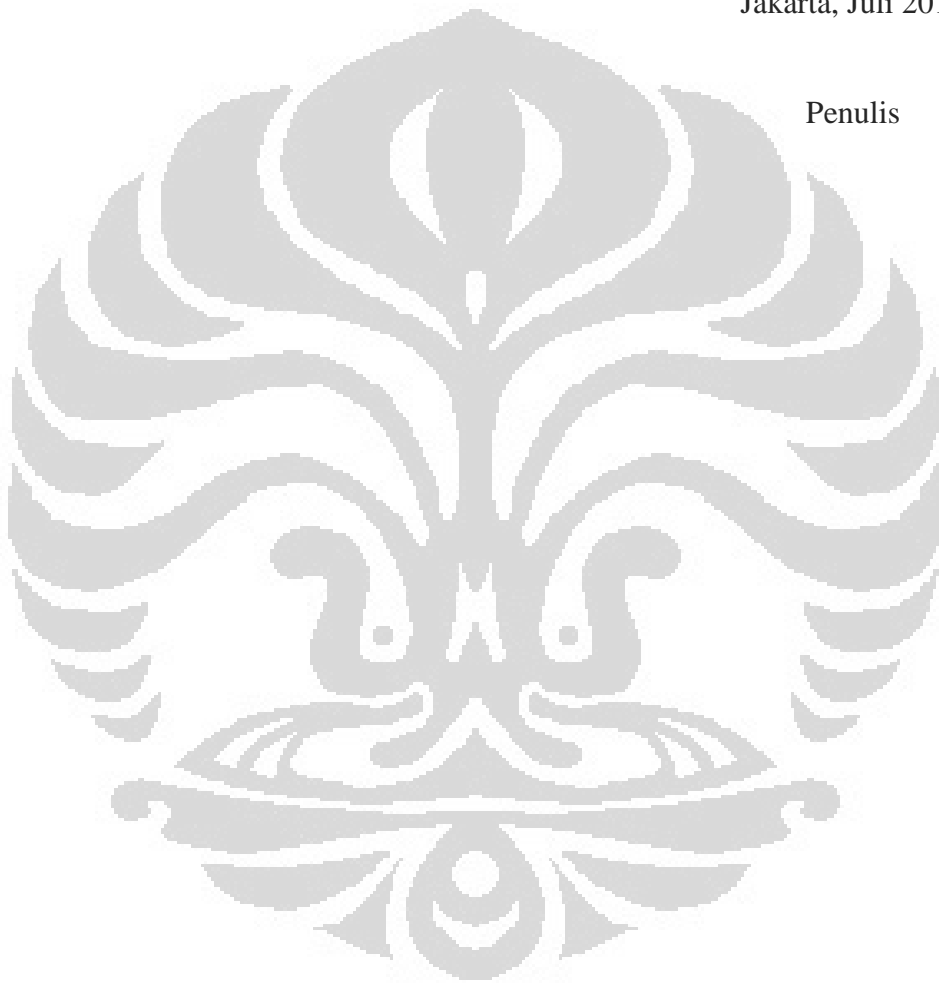
Puji syukur saya sampaikan kepada Allah swt. atas berkat dan rahmat-Nya sehingga kolaborasi penelitian Universitas Indonesia dengan Keio University dan penulisan skripsi berjudul “Studi Pendahuluan Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Logam Menggunakan Mikroelektroda” dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Jurusan Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia dapat diselesaikan. Pencapaian tersebut tidak terlepas dari peran-peran berbagai pihak. Oleh karena itu, saya ingin menyampaikan rasa terima kasih saya kepada:

1. Ibu Dr. Ivandini Tribidasari A. S.Si., M.Si. selaku pembimbing I dan pembimbing akademis.
2. Bapak Dr. Endang Saepudin selaku pembimbing II.
3. Bapak Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI.
4. Ibu Ir. Widyastuti Samadi selaku koordinator pendidikan.
5. Ibu Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian.
6. Ibu Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo, Bapak Dr. rer. nat. Budiawan, dan Dr. Rahmat Wibowo, M.Sc. selaku dewan penguji.
7. Seluruh Dosen dan Staf.
8. Prof. Yasuaki Einaga selaku pimpinan Einaga Laboratory Keio University.
9. Dr. Takashi Yamamoto, Dr. Takeshi Watanabe, dan Dr. Stephane Fierro selaku asisten profesor.
10. Ishii, Pino, Namba, Honda, Sugitani, Katsura, Kamizono, Natsui, dan anggota Einaga Laboratory Keio University lainnya.
11. Kedua orangtua, adik-adik, dan seluruh keluarga.
12. Irwansyah.
13. Fadlina, Amel, Farid, Umar, Harmesa, Angied, Rina, Mumu, Hadi, Syahreza, Merry, Tata, Rasti, Sari, Sania, Irna, dan seluruh teman kimia seangkatan lainnya.
14. Habibah, Dante, dan seluruh senior serta junior kimia lainnya.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Terlepas dari segala kekurangan yang ada, saya berharap skripsi ini dapat memberikan manfaat. Semoga penelitian ini dapat membuka cakrawala baru dalam dunia ilmu pengetahuan.

Jakarta, Juli 2012

Penulis



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

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

Nama : Prasmita K. Rangkuti
NPM : 0806326885
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

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

Studi Pendahuluan Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Logam Menggunakan Mikroelektroda

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/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 : Juli 2012

Yang menyatakan



(Prasmita K. Rangkuti)

ABSTRAK

Nama : Prasmita K. Rangkuti
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Studi Pendahuluan Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Logam Menggunakan Mikroelektroda

Fabrikasi mikroelektroda Au, Pt, dan *boron-doped diamond* (BDD) dilakukan untuk digunakan dalam studi pendahuluan penentuan distribusi ukuran nanopartikel logam. Mikroelektroda BDD telah berhasil disintesis pada permukaan jarum W dalam *microwave plasma-assisted chemical vapor deposition* (MPACVD) seperti yang ditunjukkan oleh hasil karakterisasi Spektroskopi Raman, SEM, dan XPS. Hasil spektrum Raman memperlihatkan puncak-puncak yang menunjukkan struktur *diamond* yang memiliki ikatan C-C sp^3 dan *doping* unsur B sebagai pembawa daya hantar listrik. Hasil SEM menunjukkan BDD yang terbentuk memiliki diameter ujung 20 μm dan ukuran partikel 2 μm . Spektrum XPS menunjukkan keberadaan ikatan C-H dan C-OH pada permukaan mikroelektroda BDD. Sementara itu, nanopartikel Pt dipreparasi dengan menggunakan komponen penyusun K_2PtCl_6 dan H_2PtCl_6 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ sebagai agen penstabil, serta NaBH_4 sebagai agen pereduksi. Hasil TEM-EDX menunjukkan bahwa nanopartikel Pt yang dipreparasi dari H_2PtCl_6 memiliki ukuran sekitar 1-5 nm dengan aglomerasi hingga sekitar 20 nm dan memiliki dispersi yang lebih stabil sehingga nanopartikel tersebut kemudian digunakan dalam pengukuran. Selanjutnya, mikroelektroda Au dan BDD digunakan untuk mengamati distribusi ukuran nanopartikel Pt melalui reaksi oksidasi hidrazin (N_2H_4) 15 mM dalam larutan *phosphate buffer solution* (PBS) 50 mM pada permukaan nanopartikel Pt saat bertumbukan dengan mikroelektroda Au dan BDD. Pengukuran menggunakan mikroelektroda Au memberikan hasil arus *transient* sekitar 200-500 nA yang mewakili ukuran partikel 1-8 nm dengan *noise* sekitar 150 nA. Sementara itu, pengukuran dengan menggunakan mikroelektroda BDD memberikan hasil arus *transient* sekitar 3-18 nA yang mewakili ukuran partikel 1-8 nm dengan *noise* sebesar 2 nA. *Noise* yang rendah pada pengukuran dengan mikroelektroda BDD menyebabkan hasil pengukuran yang cukup baik dan lebih dapat merepresentasikan hasil TEM bila dibandingkan dengan menggunakan mikroelektroda Au.

Kata Kunci : mikroelektroda, *boron-doped diamond* (BDD), nanopartikel platinum, kronoamperometri, distribusi ukuran
xiv + 74 halaman : 40 gambar; 2 tabel; 4 lampiran
Daftar Pustaka : 42 (1909-2011)

ABSTRACT

Name : Prasmita K. Rangkuti
Study Program : Chemistry
Title : Preliminary Study of Screening Metal Nanoparticle Size Distribution by Using Microelectrodes

Gold, platinum, and boron-doped diamond (BDD) microelectrodes were fabricated for application in preliminary study of the determination of metal nanoparticle size distribution. The BDD microelectrode has successfully fabricated at the surface of tungsten needle in microwave plasma-assisted chemical vapor deposition (MPACVD) as shown in Raman Spectroscopy, SEM, and XPS characterization result. Raman spectrum showed peaks that exhibited diamond formation which has C-C sp^3 bond doped by B element. SEM shows the diameter and particle size of the BDD microelectrode were 20 and 2 μm , respectively. XPS spectrum exhibited C-H dan C-OH bonds on the BDD microelectrode surface. On the other hand, Pt nanoparticle is prepared using K_2PtCl_6 and H_2PtCl_6 precursor, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ as capping agent, and NaBH_4 as reductor. TEM-EDX result showed that the Pt nanoparticle prepared from H_2PtCl_6 size is $\sim 1\text{-}5$ nm with agglomeration up to ~ 20 nm and has more stable dispersion therefore it is used in measurement. Afterwards, gold and BDD microelectrodes were applied for the screening of Pt nanoparticle size distribution via oxidation reaction of 15 mM hydrazine (N_2H_4) in 50 mM phosphate buffer solution (PBS) at Pt nanoparticles when it collides the surface of the microelectrodes. The measurement at gold microelectrode gave a current transient of 200-500 nA, which represented particle size of 1-8 nm, with a noise of ~ 150 nA, while at BDD microelectrode a current transient of 3-18 nA, which represented particle size of 1-8 nm, with a noise of ~ 2 nA was observed. The low current noise in the measurements using BDD microelectrodes caused the better results, which could represent the TEM result of the nanoparticles than when using gold microelectrodes.

Keywords : microelectrodes, boron-doped diamond (BDD), platinum nanoparticles, chronoamperometry, size distribution
xiv + 74 pages : 40 pictures; 2 tables; 4 appendixes
Bibliography : 42 (1909-2011)

DAFTAR ISI

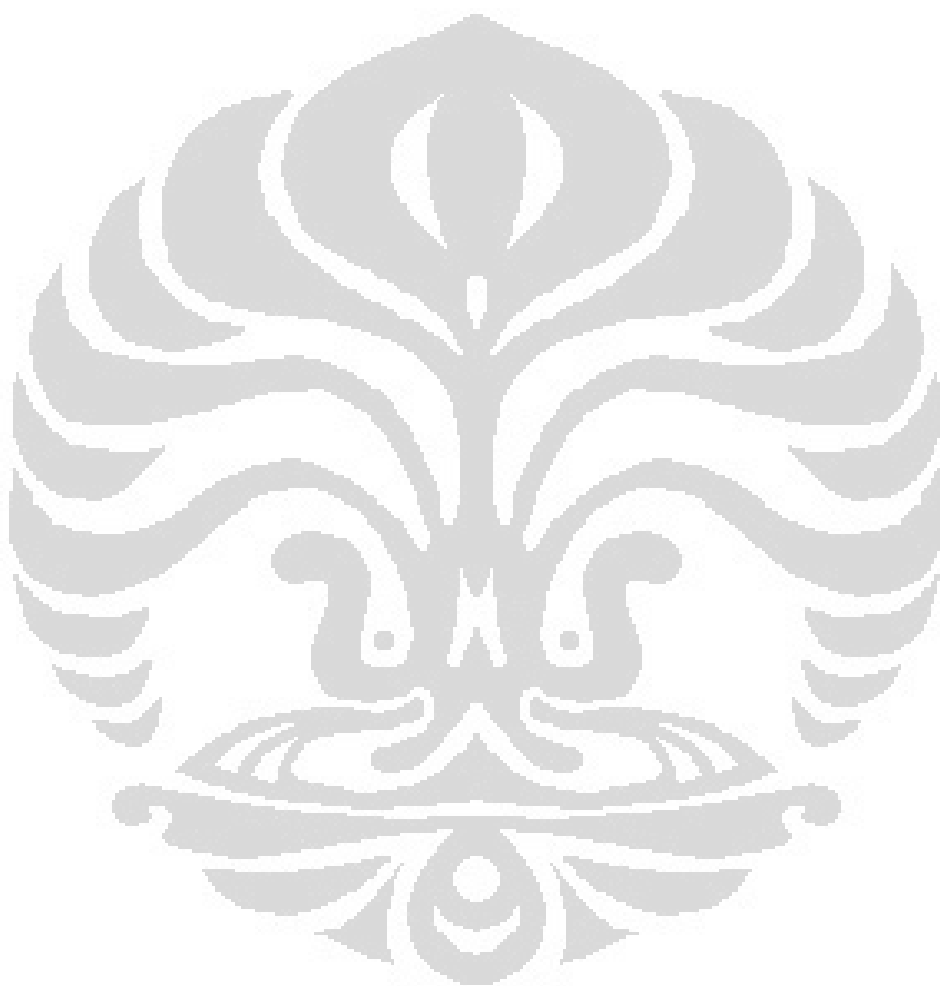
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Ruang Lingkup	3
1.4 Jenis Penelitian	3
1.5 Metode Penelitian	3
1.6 Hipotesis	4
1.7 Tujuan penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Elektrokimia	5
2.1.1 Sel Elektrokimia	6
2.1.2 Elektroda	6
2.1.2.1 Jenis Peran Elektroda	6
2.1.2.2 Bentuk Elektroda	8
2.1.3 Elektrolit	10
2.1.4 Potensial Sel	10
2.1.5 Potensial Elektroda	10
2.1.6 Voltametri	11
2.1.7 Kronoamperometri	13
2.2 Nanopartikel	14
2.2.1 Sifat Fisik	15
2.2.2 Sintesis	16
2.2.3 Karakterisasi	16
2.3 Pt	18
2.5 Au	18
2.5 BDD	19
BAB 3 METODE PENELITIAN	22
3.1 Pelaksanaan Penelitian	22
3.2 Bahan dan Material	22

3.3 Peralatan dan Instrumen	22
3.4 Prosedur Kerja	23
3.4.1 Pembuatan Larutan	23
3.4.1.1 Larutan K_2PtCl_6 2 mM	23
3.4.1.2 Larutan H_2PtCl_6 2 mM	23
3.4.1.3 Larutan $Na_3C_6H_5O_7$ 50 mM	23
3.4.1.4 Larutan $NaBH_4$ 120 mM	23
3.4.1.5 Larutan PBS 50 mM pH 6,8	23
3.4.1.6 Larutan N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM	24
3.4.2 Fabrikasi Mikroelektroda.....	24
3.4.2.1 Mikroelektroda Au dan Pt	24
3.4.2.2 Mikroelektroda Mikroelektroda BDD.....	24
3.4.3 Karakterisasi Mikroelektroda BDD.....	26
3.4.4 Preparasi Nanopartikel Pt	26
3.4.5 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Menggunakan Mikroelektroda	26
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	28
4.1 Fabrikasi Mikroelektroda	28
4.1.1 Fabrikasi Mikroelektroda Au dan Pt	28
4.1.2 Fabrikasi Mikroelektroda BDD	28
4.1.3 Karakterisasi Mikroelektroda BDD	32
4.2 Preparasi Nanopartikel Pt	36
4.2.1 Preparasi Nanopartikel Pt Menggunakan K_2PtCl_6	38
4.2.2 Preparasi Nanopartikel Pt Menggunakan H_2PtCl_6	39
4.3 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Menggunakan Mikroelektroda	41
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	52
5.1 Kesimpulan	52
5.2 Saran	52
DAFTAR PUSTAKA	54
LAMPIRAN	59

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Contoh Sel Elektrokimia	6
Gambar 2.2 Bentuk Elektroda Terkait dengan Arus <i>Steady State</i>	8
Gambar 2.3 Beberapa Geometri Mikroelektroda "telah diolah kembali"	9
Gambar 2.4 SHE	11
Gambar 2.5 Voltamogram dalam Kontrol Kinetik	12
Gambar 2.6 Bentuk Gelombang Voltametri Siklik	13
Gambar 2.7 Respon Kronoamperometri	14
Gambar 2.8 TEM-EDX	17
Gambar 2.9 Struktur Kristal Kubik <i>Diamond</i>	19
Gambar 2.10 MPACVD	20
Gambar 2.11 Spektroskopi Raman, SEM, dan XPS	21
Gambar 3.1 Proses Fabrikasi Mikroelektroda Au dan Pt	24
Gambar 3.2 Skema Susunan pada Proses Sonifikasi Preparasi <i>Seeding</i>	25
Gambar 3.3 Susunan Jarum W di Atas Piringan	25
Gambar 3.4 Proses Insulasi Mikroelektroda BDD	26
Gambar 3.5 Skema Susunan Perangkat Sel Elektrokimia	27
Gambar 4.1 Jarum W setelah Preparasi <i>Seeding</i>	29
Gambar 4.2 Mikroelektroda BDD yang telah Diproduksi oleh MPACVD	31
Gambar 4.3 Mikroelektroda BDD Sebelum dan Setelah Dipanaskan di Oven	32
Gambar 4.4 Hasil Teropong Mikroskop Raman	33
Gambar 4.5 Spektrum Raman	34
Gambar 4.6 Hasil SEM yang Menunjukkan Diameter Mikroelektroda BDD	35
Gambar 4.7 Hasil SEM yang Menunjukkan Ukuran Partikel <i>Diamond</i>	35
Gambar 4.8 Spektrum XPS	36
Gambar 4.9 Perubahan Warna dengan Terbentuknya Nanopartikel Pt	37
Gambar 4.10 Reduksi dan Penstabilan dalam Preparasi Nanopartikel Pt	37
Gambar 4.11 Hasil TEM Nanopartikel Pt Menggunakan K_2PtCl_6	38
Gambar 4.12 Hasil TEM Nanopartikel Pt Menggunakan H_2PtCl_6	39
Gambar 4.13 Distribusi Ukuran Nanopartikel Pt Berdasarkan TEM	40
Gambar 4.14 Spektrum EDX Nanopartikel Pt dari Komponen Penyusun H_2PtCl_6	40
Gambar 4.15 Voltametri Siklik PBS 50 mM pada Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD	42
Gambar 4.16 Voltametri Siklik N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD	43
Gambar 4.17 Kronoamperometri N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD.....	44
Gambar 4.18 Kronoamperometri N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda Au dengan Adanya Nanopartikel Pt	45
Gambar 4.19 Arus <i>Transient</i> yang Timbul pada Pengukuran dengan Menggunakan Mikroelektroda Au	46
Gambar 4.20 Arus <i>Transient</i> yang Timbul 6,5-8 s pada Mikroelektroda Au	46
Gambar 4.21 Distribusi Arus <i>Transient</i> 1-30 s pada Mikroelektroda Au	47

Gambar 4.22 Kronoamperometri N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda BDD dengan Adanya Nanopartikel Pt	48
Gambar 4.23 Arus <i>Transient</i> yang Timbul 60-65 s pada Mikroelektroda BDD	49
Gambar 4.24 Distribusi Arus <i>Transient</i> 1-100 s pada Mikroelektroda BDD	50



DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Ringkasan Karakteristik Elektrokimia Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD	44
Tabel 4.2 Perbandingan Jumlah Arus <i>Transient</i> pada Mikroelektroda Au dan BDD	51



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Bagan Kerja	59
Lampiran 2 Perbandingan Jumlah Ukuran Nanopartikel Pt Berdasarkan TEM	60
Lampiran 3 Arus <i>Transient</i> yang Timbul pada Mikroelektroda Au	61
Lampiran 4 Arus <i>Transient</i> yang Timbul pada Mikroelektroda BDD	67



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Definisi umum mengenai konsep mikroelektroda adalah elektroda yang memiliki ukuran lebih kecil dari skala lapisan difusi dalam eksperimen (Bard & Faulkner, 2001). Berdasarkan definisi tersebut, mikroelektroda umumnya adalah elektroda yang memiliki dimensi dalam orde mikrometer. Penggunaan menggunakan mikroelektroda dapat memberikan hasil yang sangat baik pada pelarut dengan konsentrasi elektrolit rendah, dalam media dengan konduktivitas rendah, dalam keadaan padat, atau bahkan dalam fase gas. Selain itu, penggunaan mikroelektroda memberikan hasil reaksi yang lebih cepat sehingga lebih mudah digunakan untuk mempelajari kinetika reaksi cepat homogen atau heterogen dibandingkan contohnya dengan elektroda berputar. Oleh karena itu, mikroelektroda banyak digunakan di berbagai bidang, seperti dalam penelitian kesehatan dan biologi (Heinze, 1993). Penggunaan tersebut di antaranya adalah dalam fabrikasi struktur mikro dan investigasi fluktuasi kimia pada permukaan dari sel biologis dan di dalam otak hidup (Wightman, 2006).

Keistimewaan mikroelektroda menjanjikan aplikasi baru yang inovatif dalam perkembangan nanosains dan nanoteknologi. Seperti yang telah diketahui, nanosains dan nanoteknologi, termasuk di dalamnya adalah nanopartikel, merupakan topik yang kini tengah hangat di dunia ilmu pengetahuan. Berbagai macam aplikasi nanopartikel mulai diterapkan di segala bidang, mulai dari medis, lingkungan, hingga robotik. Terdapat berbagai jenis nanopartikel, di antaranya nanopartikel logam dengan berbagai aplikasi baik dalam kepentingan fundamental maupun praktis, seperti dalam bidang katalis, misalnya nanopartikel Pt berpengaruh dalam aktifitas katalitik thiol dan amina (Yang, Lee, & Too, 2006). Contoh lain adalah kompleks nanopartikel Au-oligonukleotida dalam bidang

bioteknologi untuk penggunaan agen regulasi gen intraselular untuk kontrol protein di dalam sel (Rosi, Giljohann, Thaxton, Lytton-Jean, Han, & Mirkin, 2006).

Selama ini karakterisasi ukuran nanopartikel bergantung pada *transmission electron microscopy* (TEM) dan *particle size analyzer* (PSA) melalui analisis hamburan sinar laser. Kedua instrumen tersebut bukan merupakan instrumen yang umum tersedia baik di Indonesia maupun di luar negeri karena selain harganya sangat mahal, biaya operasional dan perawatannya juga sangat tinggi. Oleh karena itu, pengembangan teknik pengukuran baru yang lebih praktis sangat diharapkan.

Sementara itu, dalam studinya Xiao *et al.* mendapati bahwa suatu tumbukan nanopartikel pada mikroelektroda dapat dikarakterisasi melalui arus yang dihasilkan oleh suatu reaksi elektrokimia senyawa indikator yang dikatalisasi oleh nanopartikel tersebut. Amplifikasi yang besar dapat terjadi bila digunakan indikator dengan konsentrasi dan koefisien difusi yang tinggi. Setiap tumbukan menghasilkan profil *i-t* yang merupakan fungsi dari interaksi nanopartikel dengan permukaan elektroda (Xiao & Bard, 2007). Profil arus yang diamati pada setiap tumbukan serupa dengan arus *transients* yang terekam pada mikroelektroda dan merupakan fungsi dari jari-jari nanopartikel. Dengan kata lain 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, mengindikasikan metode tersebut dapat digunakan sebagai pendeteksi distribusi ukuran nanopartikel.

Mikroelektroda karbon (C) dan emas (Au), baik tanpa maupun dengan modifikasi telah diuji dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel (Xiao, Fan, Zhou, & Bard, 2008). Namun, elektroda logam memiliki kekurangan, di antaranya mudah teroksidasi serta memiliki arus latar yang relatif tinggi menyebabkan tingginya *noise* dan terbatasnya pengukuran. Sementara itu, elektroda *boron-doped diamond* (BDD) dengan kestabilan yang tinggi dan arus

latar yang rendah, diharapkan dapat memberikan data yang lebih stabil dan akurat dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel.

Tujuan utama dari penelitian ini adalah mempelajari penentuan distribusi ukuran nanopartikel logam menggunakan mikroelektroda BDD dibandingkan dengan menggunakan mikroelektroda Au.

1.2 Perumusan Masalah

- Apakah mikroelektroda Au dan BDD dapat digunakan dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt?
- Apakah diperoleh hasil yang lebih baik dalam penggunaan mikroelektroda BDD daripada Au terkait dengan penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt?

1.3 Ruang lingkup

Penentuan distribusi ukuran nanopartikel logam hanya dilakukan terhadap dua jenis mikroelektroda, yakni mikroelektroda Au dan BDD. Sementara itu, logam yang ditentukan distribusi ukuran nanopartikelnya terbatas hanya pada logam Pt saja. Selain itu, reaksi elektrokimia senyawa indikator hanya digunakan oksidasi hidrazin (N_2H_4) dalam *phosphate buffer solution* (PBS).

1.4 Jenis Penelitian

Penelitian dilakukan dengan melakukan eksperimen secara langsung di laboratorium.

1.5 Metode Penelitian

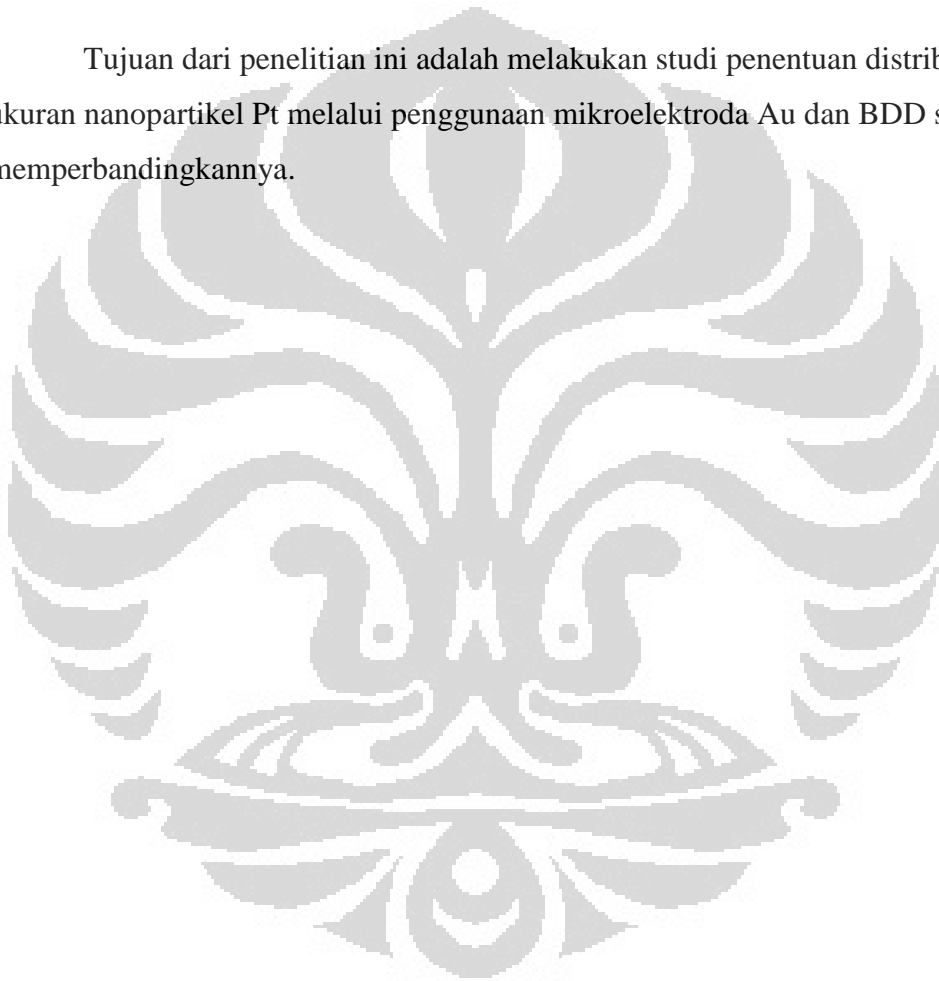
Penelitian dilaksanakan dengan metode eksperimental menggunakan teknik pengukuran elektrokimia, voltametri siklik dan kronoamperometri. Observasi dilakukan di bawah kondisi buatan yang dibuat dan diatur atau dimanipulasi terhadap objek penelitian dengan adanya kontrol (Nazir, 2005).

1.6 Hipotesis

- Mikroelektroda Au dan BDD dapat digunakan dalam penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt.
- Diperoleh hasil yang lebih baik dan akurat dalam penggunaan mikroelektroda BDD daripada Au terkait dengan penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt.

1.7 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah melakukan studi penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt melalui penggunaan mikroelektroda Au dan BDD serta membandingkannya.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Elektrokimia

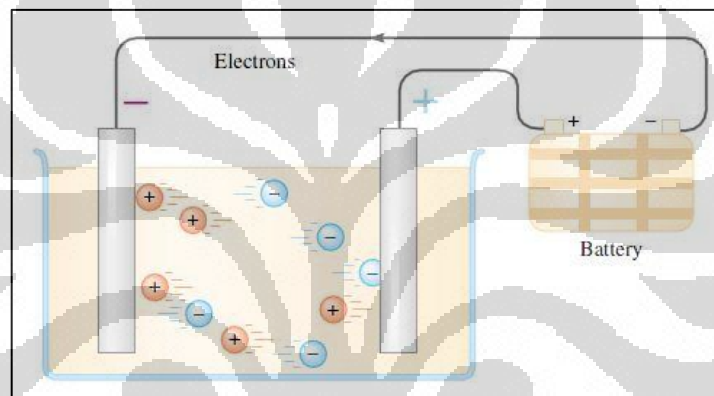
Elektrokimia adalah cabang ilmu kimia yang berkenaan dengan saling ketergantungan konversi energi listrik dan energi kimia (Chang, 2005). Elektrokimia meliputi semua fenomena yang terkait dengan perubahan kimia sebagai hasil dari gaya elektrik dan sebaliknya pula, yakni gaya elektrik yang dapat diperoleh dengan adanya proses kimia. Di dalamnya, termasuk pula sifat dan perilaku konduktor elektrolitik dalam bentuk cair maupun padat (Gerischer, 1997).

Proses elektrokimia adalah reaksi redoks, yakni reduksi oksidasi yang dalam reaksi ini energi yang dilepas oleh reaksi spontan diubah menjadi listrik atau digunakannya energi listrik agar reaksi yang nonspontan bisa terjadi. Dalam reaksi redoks, elektron-elektron ditransfer dari satu zat ke zat lain. Dilepasnya elektron oleh suatu unsur selama oksidasi ditandai dengan meningkatnya biloks, yakni bilangan oksidasi unsur itu. Dalam reduksi, terjadi penurunan biloks karena diperolehnya elektron oleh unsur tersebut (Chang, 2005). Reduktor merupakan donor elektron. Oksidator merupakan akseptor elektron (Skoog, West, & Holler, 1990).

Pengukuran pada elektrokimia dapat dilakukan baik pada kondisi galvanostatik atau kondisi spontan, maupun potensiostatik. Metode potensiostatik memungkinkan pengaturan potensial dan pengukuran arus yang terkait. (Bagotsky, 2006). Alat yang digunakan pada proses itu disebut potensiostat. Metode itulah yang digunakan pada penelitian ini.

2.1.1 Sel Elektrokimia

Sel elektrokimia adalah alat yang melibatkan keberadaan dari arus *faradaic* sebagai hasil dari reaksi kimia redoks, baik berupa sel *galvanic* dengan reaksi spontan, maupun sel elektrolisis dengan reaksi tidak spontan (Ciobanu, 2007). Sel elektrokimia terdiri dari dua konduktor, yakni disebut elektroda yang masing-masing terendam di larutan elektrolit (Skoog, West, & Holler, 1990). Secara umum, perbedaan potensial elektrik dapat diukur di antara elektroda dalam sebuah sel elektrokimia (Bard & Faulkner, 2001).



Gambar 2.1 Contoh Sel Elektrokimia

[Sumber: Whitten, Davis, & Peck, 2003]

2.1.2 Elektroda

Elektroda adalah permukaan tempat terjadinya oksidasi atau reduksi, yang dapat berpartisipasi maupun tidak berpartisipasi pada reaksi. Elektroda yang tidak ikut bereaksi disebut elektroda *inert* (Whitten, Davis, & Peck, 2003). Elektroda merepresentasikan konduktor atau semikonduktor elektrik dalam sel elektrokimia yang dalam elektrokimia merupakan fasa konduktif tempat terjadinya perpindahan elektron (Ciobanu, 2007).

2.1.2.1 Jenis Peran Elektroda

Terdapat jenis elektroda katoda, yakni elektroda tempat terjadinya reaksi reduksi dan anoda yakni elektroda tempat terjadinya reaksi oksidasi (Skoog, West,

Universitas Indonesia

& Holler, 1990). Sementara dalam sel *galvanic* elektroda cukup dideskripsikan sebagai anoda atau katoda, elektroda pada sel elektrolisis melakukan peran yang lebih spesifik. Terdapat beberapa jenis elektroda dengan spesifikasi perannya masing-masing, yakni elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda pembalik yang juga dikenal dengan elektroda penunjang. Dalam eksperimen tertentu, arah dari aliran arus dibalik secara periodik sehingga elektroda kerja dan elektroda penunjang bergantian dalam berperan sebagai anoda dan katoda.

Elektroda kerja atau yang dikenal pula sebagai elektroda penunjuk merupakan elektroda tempat terjadinya proses redoks yang dipelajari. Contohnya adalah elektroda selektif ion, logam mulia terutama Au dan Pt, carbon termasuk karbon pirolitik, *glassy carbon*, pasta karbon, *nanotube*, dan *vapor-deposited diamond*, cairan logam seperti Hg dan *amalgam*-nya, serta semikonduktor seperti indium (In)-timah (Sn) oksida dan silikon (Si). Elektroda kerja dapat dimodifikasi secara kimia untuk meningkatkan sensitivitasnya terhadap spesies tertentu, dengan kata lain untuk menjadi sensor kimia, atau untuk menurunkan potensial yang dibutuhkan untuk menjalankan reaksi tertentu, dengan kata lain sebagai katalis (Ciobanu, 2007). Elektroda kerja yang digunakan dalam penelitian ini adalah mikroelektroda Pt, Au, dan BDD yang merupakan anoda guna mempelajari reaksi oksidasi.

Elektroda pembanding adalah elektroda yang dapat mempertahankan potensial konstan dalam kondisi eksperimen yang berubah, contohnya *standard hydrogen electrode* (SHE). Potensial elektroda kerja diperbandingkan terhadap potensial elektroda pembanding. Tanpa menghiraukan konfigurasi sel elektrolisis yang terdiri dari dua elektroda atau tiga elektroda, sel elektrolisis tersebut harus memuat elektroda pembanding. Elektroda pembanding disusun dari sistem fasa yang menahan komposisi konstan yang penting dan dengan begitu menyediakan potensial yang stabil sehingga potensial elektroda kerja dapat dimonitor (Ciobanu, 2007). Elektroda pembanding yang digunakan dalam penelitian ini adalah Ag/AgCl standar.

Elektroda penunjang adalah elektroda yang membantu arus mengalir melewati sel. Arus berjalan di antara elektroda kerja dan elektroda penunjang.

Biasanya tidak ada proses yang dipelajari yang terjadi pada permukaan elektroda penunjang. Elektroda penunjang disediakan sebagai pemindah arus untuk memindahkan kelebihan arus jauh dari elektroda pembanding. Umumnya dipilih elektroda yang *inert* dalam kondisi reaksi sebagai elektroda penunjang, seperti elektroda logam mulia dengan penampang luas, misalnya Pt (Ciobanu, 2007). Elektroda penunjang yang digunakan dalam penelitian ini adalah Pt.

2.1.2.2 Bentuk Elektroda

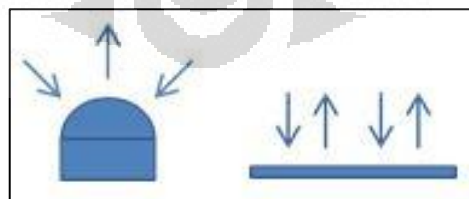
Dalam penelitian ini digunakan elektroda kerja berupa mikroelektroda silinder mikro. Mikroelektroda memiliki dimensi puluhan mikrometer atau kurang hingga ke jangkauan submikrometer (Stulik, Amatore, Holub, Marecek, & Kutner, 2000). Mikroelektroda didefinisikan sebagai elektroda yang mempunyai setidaknya satu dimensi, termasuk jari-jari, lebar, atau ketebalan tergantung dari geometri, yang cukup kecil sehingga sifat-sifatnya berfungsi sesuai ukuran ini. 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:

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

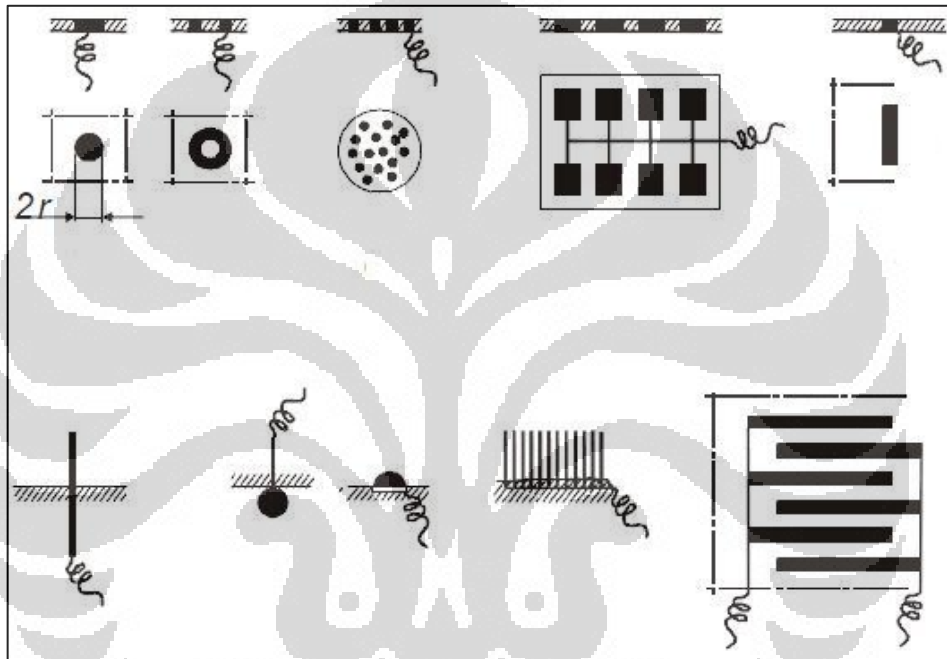
(Bard & Faulkner, 2001).



Dari kiri ke kanan: bentuk *hemispherical shape* ujung mikroelektroda silinder mikro dan makroelektroda planar.

Gambar 2.2 Bentuk Elektroda Terkait dengan Arus *Steady State*

Tiga kunci sifat elektrokimia yang dipengaruhi secara signifikan oleh ukuran dari elektroda adalah kondisi perpindahan massa, muatan dari lapisan ganda, dan tetapan *ohmic* dalam larutan (Denuault, 2007). Arus yang diamati pada mikroelektroda biasanya terletak pada jangkauan pA hingga nA, yakni beberapa *order* lebih kecil dari yang diamati pada makroelektroda konvensional dengan jari-jari yang biasanya beberapa milimeter (Forster, 2007).



Dari kiri ke kanan: *microdisk*, cincin mikro, susunan *microdisk*, susunan pita mikro yang diproduksi secara litografi, pita mikro, silinder mikro, bola mikro, setengah bola mikro, susunan silinder mikro, susunan yang saling tersambung satu dengan yang lainnya.

Gambar 2.3 Beberapa Geometri Mikroelektroda "telah diolah kembali"

[Sumber: Stulik, Amatore, Holub, Marecek, & Kutner, 2000]

Ukurannya yang sangat kecil membuat dibutuhkan waktu untuk melakukan inspeksi visual terhadap mikroelektroda. Untuk ukuran 50 dan 25 μm , mata telanjang masih dapat digunakan pada batas pemeriksaan yang sangat dekat. Namun, kaca pembesar atau mikroskop dibutuhkan untuk melihat ukuran 10 μm (Ching, Dudek, & Tabet, 1994).

2.1.3 Elektrolit

Elektrolit dikenal pula sebagai konduktor ionik. Istilah tersebut tidak hanya digunakan dalam pengertian konduktor ionik, contohnya dalam ungkapan seperti elektrolit padat, tetapi juga dalam artian lainnya, yakni zat yang biasanya tidak mengkonduktor, tetapi dapat menghasilkan pengkonduktoran ionik setelah dilarutkan di dalam air atau pelarut lainnya, contohnya dalam istilah seperti larutan elektrolit dan elektrolit lemah (Bagotsky, 2006). Pada elektrolit yang juga disebut sebagai konduktor elektrolitik, lintasan arus elektrik yang melalui elektrolit tersebut dihasilkan dengan perpindahan materi secara aktual. Perpindahan tersebut ditunjukkan dengan adanya perubahan konsentrasi. Elektrolit terdiri dari dua tipe utama, yakni zat yang memiliki keelektrolitan dalam keadaan murni dan larutan dengan satu atau lebih zat (Glasstone, 1942). Elektrolit yang digunakan dalam penelitian ini adalah hidrazin (N_2H_4) dan *phosphate buffer solution* (PBS).

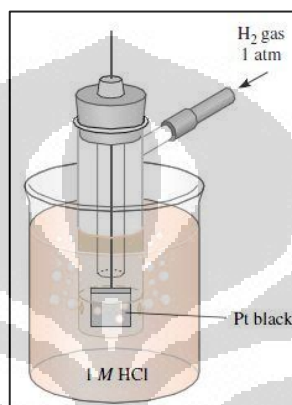
2.1.4 Potensial Sel

Dibutuhkan suatu kerja untuk memindahkan muatan elektro melalui konduktor tergantung pada total muatan yang dipindahkan dan perbedaan potensial. Perbedaan potensial adalah perbedaan pada potensial elektrik atau tekanan elektrik di antara dua titik yang diukur sebagai volt, V. Perbedaan potensial maksimum antara elektroda dari suatu sel volta disebut potensial sel atau *electromotive force* (emf) dari sel (Ebbing & Gammon, 2009). Potensial sel juga diartikan sebagai total dari potensial elektrik dalam suatu sel elektrokimia termasuk seluruh proses redoks yang terjadi pada elektroda. Secara eksperimen, potensial sel diukur sebagai perbedaan antara potensial setengah sel elektroda kerja dan setengah sel elektroda pembanding (Ciobanu, 2007). Dengan kata lain, potensial sel dapat dikatakan pula sebagai perbedaan antara potensial katoda dengan anoda.

2.1.5 Potensial Elektroda

Potensial elektroda adalah potensial sel yang terdiri dari elektroda yang dicari sebagai katoda dan *standard hydrogen electrode* (SHE) sebagai anoda

(Skoog, West, & Holler, 1990). SHE digunakan sebagai elektroda pembanding konvensional (Whitten, Davis, & Peck, 2003). SHE merupakan elektroda hidrogen standar dengan potensial reduksi standar, yakni voltase yang berkaitan dengan reaksi reduksi pada satu elektroda dalam keadaan semua zat terlarut 1 M dan semua gas pada 1 atm, yang ditetapkan sebagai nol (Chang, 2005).



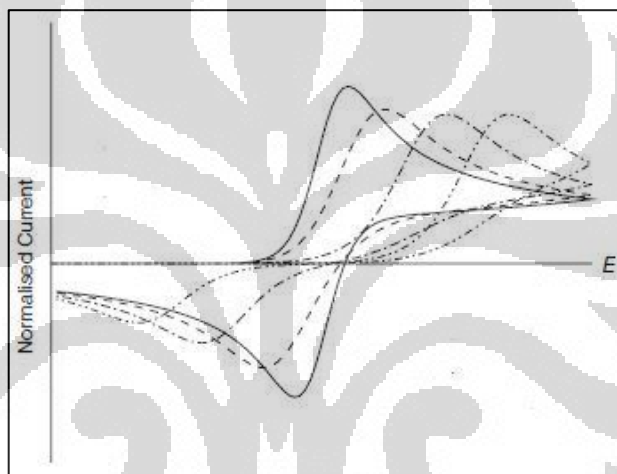
Gambar 2.4 SHE

[Sumber: Whitten, Davis, & Peck, 2003]

2.1.6 Voltametri

Voltametri adalah metode elektrokimia yang mempergunakan lereng potensial, contohnya peningkatan atau penurunan seiring dengan waktu dan memiliki hasil arus *vs.* potensial (Ciobanu, 2007). Voltametri atau metode potensiodinamis menentukan karakteristik *steady state* atau polarisasi *transient* dari elektroda di dalam reaksi yang melibatkan zat yang sedang diuji (Bagotsky, 2006). Biasanya dalam voltametri dipelajari kinetika proses elektroda dengan pemantauan arus saat potensial elektroda berubah (Atkins, 1997). Terdapat voltametri siklik di dalam voltametri, yakni dengan arah *sweep* berbalik ketika potensial mencapai potensial akhir dengan reaksi berupa perpindahan massa yang dikontrol atau E_2 , dan kemudian potensial kembali ke potensial awal yang normalnya tidak ada aktivitas elektrokimia atau E_1 . Hal itu merupakan satu siklus dari voltamogram siklik.

Bentuk dari voltamogram berubah secara signifikan ketika laju dari perpindahan massa melebihi laju dari perpindahan elektron. Ketika koefisien perpindahan massa sebanding dengan konstanta laju perpindahan elektron, voltamogram hampir indentik dengan difusi terkontrol. Namun, ketika koefisien perpindahan massa meningkat, dengan kata lain pada nilai v yang besar, voltamogram menjadi cenderung lama durasinya. Puncaknya melebar dan pemisahan puncaknya meningkat karena *overpotential* yang lebih besar dibutuhkan untuk mencapai laju perpindahan elektron yang sama.



Skala arus telah dinormalisasi untuk mengilustrasikan baik efek dari mengubah *sweep rate* untuk konstanta laju perpindahan elektron yang diberikan atau mengubah konstanta laju perpindahan elektron untuk *sweep rate* yang diberikan. Pada garis tidak putus-putus koefisien perpindahan massa lebih kecil dari konstanta laju perpindahan elektron, sedangkan pada garis putus-putus koefisien perpindahan massa lebih besar dari konstanta perpindahan elektron secara meningkat seiring dengan semakin putus-putusnya garis.

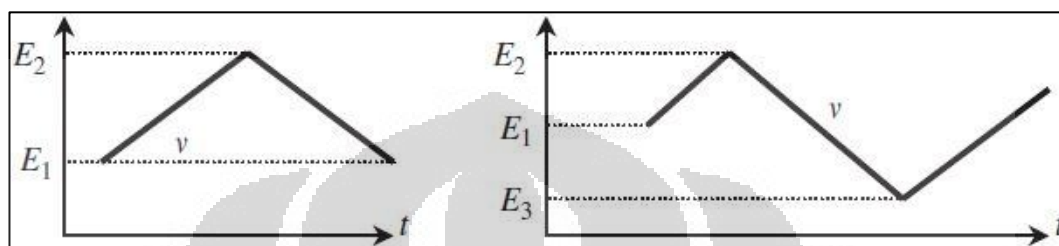
Gambar 2.5 Voltamogram dalam Kontrol Kinetik

[Sumber: Denuault, 2007]

Memilih parameter bentuk gelombang merupakan langkah yang paling penting ketika mempersiapkan eksperimen. Potensial awal dan pembalikan menentukan gaya penggerak untuk perpindahan elektron dan keadaan oksidasi dari spesies yang terkait. Pilihan potensial yang sesuai kemudian akan menentukan terbentuk atau terpakainya spesies dan menentukan reaksi dalam

Universitas Indonesia

kinetik atau kontrol perpindahan massa. *Scan rate* potensial mengatur skala waktu dari eksperimen. Metode voltametri menghasilkan kurva arus vs. potensial dengan ciri karakteristik dari mekanisme reaksi dan kondisi kinetik (Denuault, 2007).



E_1 , E_2 , dan E_3 merupakan potensial awal dan pembalikan dengan *scan rate* v .

Gambar 2.6 Bentuk Gelombang Voltametri Siklik

[Sumber: Denuault, 2007]

2.1.7 Kronoamperometri

Teknik potensiostatik dengan variasi arus yang bergantung terhadap waktu ditentukan sering disebut kronoamperometri (Bagotsky, 2006).

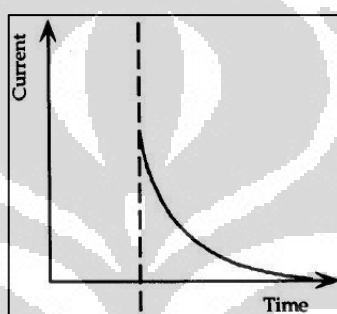
Kronoamperometri adalah metode elektrokimia yang mempergunakan tingkat potensial dan memiliki hasil pembacaan arus vs. waktu (Ciobanu, 2007). Pada kronoamperometri atau teknik potensial tingkat sangat penting untuk meningkatkan potensial dari nilai ketika spesies yang diamati tidak direduksi atau oksidasi ke nilai ketika arus terkontrol secara difusi. Lebih jauh lagi, tingkat potensial harus dipilih sehingga hanya spesies redoks yang terelektrolisis (Baur, 2007). Kronoamperometri tidak memiliki keunggulan analisis yang khas, tetapi sangat berguna untuk mengevaluasi koefisien difusi, laju dari proses pada elektroda, parameter adsorpsi, dan laju dari reaksi kimia berpasangan.

Pengukuran sebaiknya dibuat sepanjang mungkin periode waktu untuk memastikan hasil yang dapat dipercaya. Potensial E_1 dan E_2 sebaiknya dipilih dengan tidak adanya proses elektroda pada E_1 dan reaksi elektroda dari spesies aktif mengambil tempat pada E_2 (Sawyer, Sobkowiak, & Roberts, 1995). Pada

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

$$I = 4\pi(\ln 2)nFDcR \quad (2.3)$$

(Xiao, Fan, Zhou, & Bard, 2008).



Gambar 2.7 Respon Kronoamperometri

[Sumber: Sawyer, Sobkowiak, & Roberts, 1995]

2.2 Nanopartikel

Nanopartikel telah menjadi objek yang sangat menarik dalam pengetahuan material modern dan nanofisika dalam beberapa dekade belakangan ini terkait dengan kesangatpentingannya dalam teknologi (Hoang, 2011). Normalnya, partikel dengan jangkauan ukuran 1-100 nm umumnya disebut dengan nanopartikel atau material. Di dalam dunia material, tren selalu cenderung untuk menyediakan bubuk yang lebih halus untuk proses maksimum dan *sintering* yang lebih baik untuk memperoleh material yang padat dengan urat-urat mikrostruktur dari partikulat yang halus dengan sifat-sifat yang lebih baik dan berguna untuk berbagai aplikasi. Semakin halus, semakin besar pula luas permukaan yang dapat meningkatkan reaktivitas material (Bandyopadhyay, 2008). Tidak seperti material dalam skala mikrometer yang kebanyakan menunjukkan sifat-sifat fisik yang sama dengan bentuk *bulk*-nya, material dalam skala nanometer dapat menunjukkan sifat-sifat fisik yang berbeda dari *bulk*-nya (Cao, 2004).

Terdapat berbagai jenis nanopartikel, seperti nanopartikel logam, semikonduktor, oksida, dan sebagainya (Cao, 2004). Di dalam penelitian ini digunakan nanopartikel logam. Nanopartikel logam memiliki ukuran dari subnanometer hingga beberapa nanometer (Xiao, 2008).

2.2.1 Sifat Fisik

Beberapa sifat fisik nanomaterial diketahui berhubungan dengan asal yang berbeda, contohnya fraksi yang besar dari atom permukaan, energi permukaan yang besar, pembatasan ruang, dan pengurangan ketidaksempurnaan. Terdapat sifat-sifat nanomaterial yang berbeda dengan sifat *bulk*-nya. Nanomaterial bisa mempunyai titik leleh atau suhu transisi fasa yang lebih rendah cukup signifikan dan pengurangan konstanta *lattice* yang dapat diukur, berdasarkan kepada fraksi permukaan atom yang besar dalam jumlah total dari atom. Sifat mekanis nanomaterial dapat mencapai kekuatan teoritis, yakni satu atau dua *order* besarnya lebih tinggi dari kristal tunggal dalam bentuk *bulk*-nya.

Terdapat pula perbedaan sifat-sifat nanomaterial terhadap bentuk *bulk*-nya yang terkait dengan optis, elektrik, dan magnetik. Ada dua kelompok sifat optis yang bergantung terhadap ukuran sehingga sifat optis nanomaterial bisa berbeda secara signifikan dari bentuk *bulk*-nya, yaitu meningkatnya pemisahan level energi dengan menjadi terbatasnya sistem dan hal yang terkait dengan resonansi permukaan *plasmon*. Konduktivitas elektrik menurun dengan berkurangnya dimensi sesuai dengan peningkatan penghamburan permukaan. Selain itu, sifat magnetik dari material nanostruktur secara nyata juga berbeda dari material *bulk*-nya. Feromagnetik dari material *bulk* akan menghilang dan berpindah menjadi superparamagnetik pada skala nanometer sesuai dengan besarnya energi permukaan (Cao, 2004).

Di dalam penelitian ini, digunakan nanopartikel dalam bentuk koloid. Koloid adalah campuran yang berada di antara larutan sejati dan suspensi. Dalam koloid, partikel solutnya lebih besar daripada partikel larutan, tetapi lebih kecil dari partikel yang mengapung pada suspensi (Brady, 1999).

2.2.2 Sintesis

Pada dasarnya, terdapat dua pendekatan dalam sintesis nanopartikel, yakni *top down* dan *bottom up*. Pendekatan *top down* mencoba untuk membuat objek skalano dengan menggunakan alat mikroskopis lebih besar yang dapat dikontrol secara eksternal, untuk mengarahkan penyusunannya. Sementara itu, pendekatan *bottom up* mengadopsi komponen molekul yang dapat dibentuk menjadi susunan yang lebih kompleks (Das & Marsili, 2011).

Sintesis nanopartikel logam dapat dilakukan dengan cara reduksi pada pendekatan *bottom up* seperti yang dilakukan di dalam penelitian. Reduksi dari kompleks logam di dalam larutan encer merupakan metode umum dalam sintesis dari dispersi koloid logam. Metode yang bervariasi telah dikembangkan untuk menginisiasi dan mengontrol reaksi reduksi. Di dalam sintesis nanopartikel logam atau lebih spesifiknya dispersi koloid logam, bermacam tipe penyusun, agen pereduksi, bahan-bahan kimia lain, dan metode telah digunakan untuk menaikkan atau mengontrol reaksi reduksi, nukleasi awal, dan pertumbuhan berikutnya dari inti awal (Cao, 2004). Selain itu, terdapat pula agen *capping* atau penstabil yang dapat meminimalisasi terjadinya aglomerasi. Pada penelitian ini digunakan prekursor kalium heksakloro platinat(IV) (K_2PtCl_6) dan hidrogen heksakloro platinat(IV) (H_2PtCl_6) dengan agen penstabil trinitrat ($Na_3C_6H_5O_7$) dan agen pereduksi natrium borohidrida ($NaBH_4$).

2.2.3 Karakterisasi

Terdapat berbagai cara untuk mengkarakterisasi struktur nanopartikel, seperti *energy dispersive x-ray spectrometer* (EDX) dalam kombinasi dengan mikroskop elektron, yang mengiradiasi sampel dan mendeteksi spektra energi dispersif sinar x yang hilang pada sisi energi tinggi yang kemudian digunakan sebagai parameter dalam perhitungan kuantitatif untuk energi dispersif analisis sinar x (Kanda, 1991). Sinar x juga dimanfaatkan pada *x-ray diffraction* (XRD) yang secara luas digunakan untuk menentukan kristalinitas, struktur kristal, serta konstanta *lattice* dari nanopartikel, kawat nano, dan lapisan tipis.

Scanning electron microscopy (SEM) dan *transmission electron microscopy* (TEM), bersama-sama dengan difraksi elektron telah digunakan secara umum dalam karakterisasi nanopartikel. Pada TEM, elektron dipercepat hingga 100 KeV atau lebih dan diproyeksikan ke spesimen tipis kurang dari 200 nm kemudian menembus ketebalan sampel baik tanpa pembelokan maupun dengan pembelokan. Proses penghamburan yang dialami elektron pada saat melalui spesimen menentukan jenis dari informasi yang diperoleh.

Selain itu, juga terdapat *particle size analyzer* (PSA) yang bisa digunakan untuk mengetahui ukuran dari nanopartikel. *Laser diffraction* PSA mengiradiasi tembakan *laser* pada partikel dengan keadaan terhamburkan dan mengukur intensitas distribusi ruang dari cahaya yang terdifraksi dan terhamburkan dari partikel. Distribusi ukuran partikel kemudian dihitung dari hasil pengukuran (Totoki, 2007).

Terdapat pula keluarga *scanning probe microscopy* (SPM), seperti *scanning tunneling microscopy* (STM) dan *atomic force microscopy* (AFM) yang berupa teknik pencitraan permukaan sejati tidak hanya dapat menghasilkan pencitraan topografi dari permukaan dengan resolusi atomik dalam tiga dimensi berkombinasi dengan model alat pelengkap yang sesuai, tetapi dapat pula digunakan untuk aplikasi yang lebih luas, contohnya *nanoindentation*, *nanolithography*, dan *self-assembly* terpola (Cao, 2004). Di dalam penelitian ini, digunakan TEM-EDX untuk karakterisasi.



Gambar 2.8 TEM-EDX

Karakterisasi kimia dilakukan untuk menentukan atom dan senyawa permukaan dan bagian dalam, serta distribusi ruangnya. Banyak metode kimia analisis yang telah dikembangkan untuk analisis permukaan atau lapisan tipis yang dapat diaplikasikan untuk karakterisasi nanostruktur dan nanomaterial. Terdapat metode-metode terkenal yang secara umum dikelompokkan menjadi spektroskopi optik, elektron spektroskopi, dan ionik spektrometri (Cao, 2004).

2.3 Pt

Unsur Pt, yakni platinum atau platina, yang merupakan logam transisi dengan posisi di periode enam, dalam tabel periodik termasuk ke dalam unsur-unsur grup platinum. Grup tersebut berbagi dengan besi (Fe) dan nikel (Ni) kecenderungan untuk memilih pembentukan ikatan logam daripada ikatan ionik yang menempatkan mereka pada grup unsur *siderophile* atau penyuka besi. Unsur-unsur grup platinum juga berbagi dengan tembaga (Cu), perak (Ag), dan emas (Au) kecenderungan untuk lebih menyukai pembentukan ikatan kovalen dengan sulfur (S) daripada ikatan ionisasi dengan oksigen (O) yang menempatkan mereka pada grup unsur *chalcophile* atau penyuka Cu (Mungall, 2005).

Secara fisik, Pt tidak seputih Ag dan sedikit keabu-abuan, serta kemengkilatannya tidak terlalu kurang dari spesimen Ag yang disemir bila permukaannya terkena cahaya. Di sisi lain, sebagian Pt yang terbelah berwarna hitam. Kekerasan yang dimiliki Pt lebih besar daripada Cu, Ag, ataupun Au dan sedikit lebih besar dari perunggu fosfor. Ketahanannya berada di antara Ag dan Cu. Keberadaan dari sedikit kuantitas pengotor tertentu, seperti Si dan logam-logam lain dari unsur-unsur grup platinum dapat mengurangi sifat Pt yang lunak dan memiliki kemampuan untuk dapat ditempa (Rose, 1909).

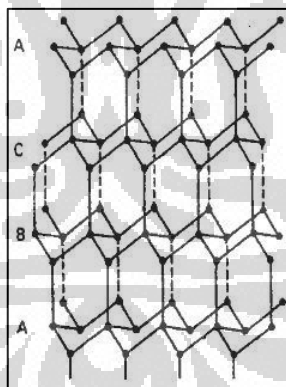
2.4 Au

Unsur Au, yakni aurum atau emas memiliki warna kuning. Secara fisik, Au lebih lunak dari Ag, tetapi lebih keras dari Sn murni. Dengan begitu, Au termasuk logam yang paling mudah ditempa dan dibentuk. Titik leleh Au sekitar 1.064°C, sedangkan titik didihnya sekitar 2.530°C. Pada mulanya Au disebut sebagai logam mulia karena tidak terpengaruh oleh api. Ketika terkena api, Au

tetap tidak berubah walau meleleh sekalipun, sedangkan logam dasar teroksidasi dan rusak, seperti kehilangan sifat logam dan sebagainya, pada kondisi yang sama (Rose, 1909).

2.5 BDD

Material karbon (C) mempunyai kekuatan tinggi dan potensi kekakuan seiring dengan suhu tinggi serta stabilitas kimia pada lingkungan *inert* (Buckley, 1993). Bentuk kristal yang paling umum dari C di antaranya adalah *diamond*. *Diamond* paling sering ditemukan dalam bentuk kubik, yakni dengan terhubungnya masing-masing atom karbon ke empat atom karbon lainnya dengan sp^3 ikatan σ di susunan tetrahedral bebas tegangan. Struktur kristalnya merupakan tipe *zinc blende* dengan panjang ikatan C-C 154 pm. Terdapat pula *diamond* dalam bentuk heksagonal atau *lonsdaleite* dengan struktur kristal *wurtzite* dan panjang ikatan C-C 152 pm. Densitas kristal untuk kedua tipe *diamond* tersebut adalah $3,52 \text{ gcm}^{-3}$ (McEnaney, 1999).



Gambar 2.9 Struktur Kristal Kubik *Diamond*

[Sumber: McEnaney, 1999]

Boron-doped diamond (BDD) merupakan alternatif dari elektroda C tradisional yang memiliki stabilitas kimia dan dimensional yang superior, arus latar yang rendah, serta jendela potensial yang sangat lebar bagi stabilitas air. Elektroda dengan stabilitas yang baik, terutama pada lingkungan yang agresif, sangat diminati pada teknologi elektrokimia. Selain itu, lebarnya jendela

potensial memberikan keunggulan bagi BDD karena terbatasnya jendela potensial untuk elektrolisis air menyulitkan deteksi dari senyawa yang teroksidasi pada potensial anodik yang relatif tinggi (Rao, Fujishima, & Angus, 2005). Hal tersebut penting bagi aplikasi sensor karena di dalam jendela stabilitas air, reaksi elektrokimia lainnya dapat diamati (Martin, Eaton, Landau, & Angus, 2005). Arus latar yang rendah dan kapasitas *double layer* yang rendah juga membuat BDD diminati untuk aplikasi sensor. Sementara itu, sifat *inert* terhadap adsorpsi, menambah keunggulan BDD untuk digunakan dalam berbagai aplikasi (Fujishima, Einaga, Rao, & Tyrk, 2005).

Pada penelitian ini, peralatan yang digunakan untuk preparasi BDD adalah *microwave plasma-assisted chemical vapor deposition* (MPACVD) yang merupakan metode sintesis *diamond* bertekanan rendah. Metode tersebut memungkinkan penggabungan terkontrol dari unsur lain seperti boron (B), pada *diamond* dengan tujuan melakukan *doping* guna meningkatkan konduktivitas dan sebagainya sehingga menghasilkan tipe baru dari material elektroda dengan segala sifat unik dari *diamond*. Sifat-sifat unik tersebut di antaranya adalah kekerasan, transparansi optis, konduktivitas panas, dan *inert* secara kimiawi (Ivandini, Einaga, Honda, & Fujishima, 2005).



Gambar 2.10 MPACVD

Terdapat beberapa cara untuk mengkarakterisasi BDD, di antaranya yang digunakan pada penelitian ini adalah Spektroskopi Raman, XPS, dan SEM. Pada Spektroskopi Raman, cahaya berinteraksi dengan molekul dan mempolarisasi

Universitas Indonesia

awan elektron sekitar inti untuk membentuk *short live state* atau *virtual state* yang tidak stabil kemudian dengan menggunakan frekuensi tunggal dari radiasi untuk mengiradiasi sampel, radiasi yang terhamburkan dari molekul dengan satu unit energi vibrasi yang berbeda dari tembakan semula dideteksi (Smith & Dent, 2005). Sementara itu, pada *scanning electron microscope* (SEM), tembakan elektron mengenai dan masuk ke dalam permukaan sehingga menyebabkan terjadinya sejumlah interaksi yang menimbulkan emisi dari elektron dan foton dari sampel yang kemudian menghasilkan pencitraan SEM dengan adanya pengumpulan elektron yang teremisi tersebut (Cao, 2004). Di sisi lain, *x-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) adalah metode yang menaruh perhatian pada bentuk spesial dari fotoemisi, yakni terpentalnya elektron dari lapisan inti oleh foton sinar X dengan energi tertentu (Watts & Wolstenholme, 2003).



Gambar 2.11 Spektroskopi Raman, SEM, dan XPS

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Pelaksanaan Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia sejak bulan Februari hingga Juni 2012 dan Laboratorium Keio University Jepang selama bulan April 2012.

3.2 Bahan dan Material

Bahan padatan yang digunakan di antaranya adalah K_2PtCl_6 , $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, $NaBH_4$, K_2HPO_4 , dan KH_2PO_4 , sedangkan bahan *fluidal* yang digunakan di antaranya adalah *aqua bidestilata steril*, aseton, trimetilborat, epoksi, propanol, suspensi *nanodiamond*, dan $N_2H_4 \cdot H_2O$. Sementara itu, material yang digunakan di antaranya adalah kawat Au diameter 30 μm , Pt diameter 20 μm , kawat Cu, pita karbon berperekat, jarum tungsten (W), dan pipa kapiler lurus.

3.3 Peralatan dan Instrumen

Peralatan gelas yang digunakan di antaranya adalah beker gelas, botol timbang, batang pengaduk, tabung reaksi, pipet tetes, pipet ukur, pipet gondok, labu ukur, gelas ukur, labu erlenmeyer, dan kaca arloji. Sementara itu, peralatan logam yang digunakan di antaranya adalah spatula, pinset, gunting, cutter, dan lempengan logam, sedangkan untuk peralatan plastik digunakan botol semprot dan *parafilm*.

Beberapa kelengkapan instrumen yang digunakan di antaranya adalah timbangan, *magnetic stirrer* beserta *stir bar*, *sonicator*, mikroskop, MPACVD, *capillary puler*, oven, Spektroskopi Raman, SEM, XPS, dan TEM. Sementara itu,

kelengkapan perangkat sel elektrokimia yang digunakan di antaranya adalah elektroda spiral Pt, elektroda Ag/AgCl standar, penyangga, kabel, Faraday *cage*, dan potensiostat.

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Pembuatan Larutan

3.4.1.1 Larutan K_2PtCl_6 2 mM

Dengan massa molekul 485,99 g/mol, sebanyak 0,0972 g K_2PtCl_6 dibutuhkan untuk dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 100 mL agar diperoleh konsentrasi 2 mM.

3.4.1.2 Larutan H_2PtCl_6 2 mM

Dengan massa molekul 517,90 g/mol, sebanyak 0,1036 g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ dibutuhkan untuk dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 100 mL agar diperoleh konsentrasi 2 mM.

3.4.1.3 Larutan $Na_3C_6H_5O_7$ 50 mM

Dengan massa molekul 294,10 g/mol, sebanyak 1,4705 g $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ dibutuhkan untuk dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 100 mL agar diperoleh konsentrasi 50 mM.

3.4.1.4 Larutan $NaBH_4$ 120 mM

Dengan massa molekul 37,83 g/mol, sebanyak 0,4540 g $NaBH_4$ dibutuhkan untuk dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 100 mL agar diperoleh konsentrasi 120 mM.

3.4.1.5 Larutan PBS 50 mM pH 6,8

Sebanyak 0,4355 g K_2HPO_4 yang memiliki massa molekul 174,18 g/mol, dan 0,3402 g KH_2PO_4 yang memiliki massa molekul 136,09 g/mol dibutuhkan untuk dilarutkan dengan *aqua bidestilata steril* hingga 100 mL agar diperoleh konsentrasi 50 mM dengan pH sekitar 6,8.

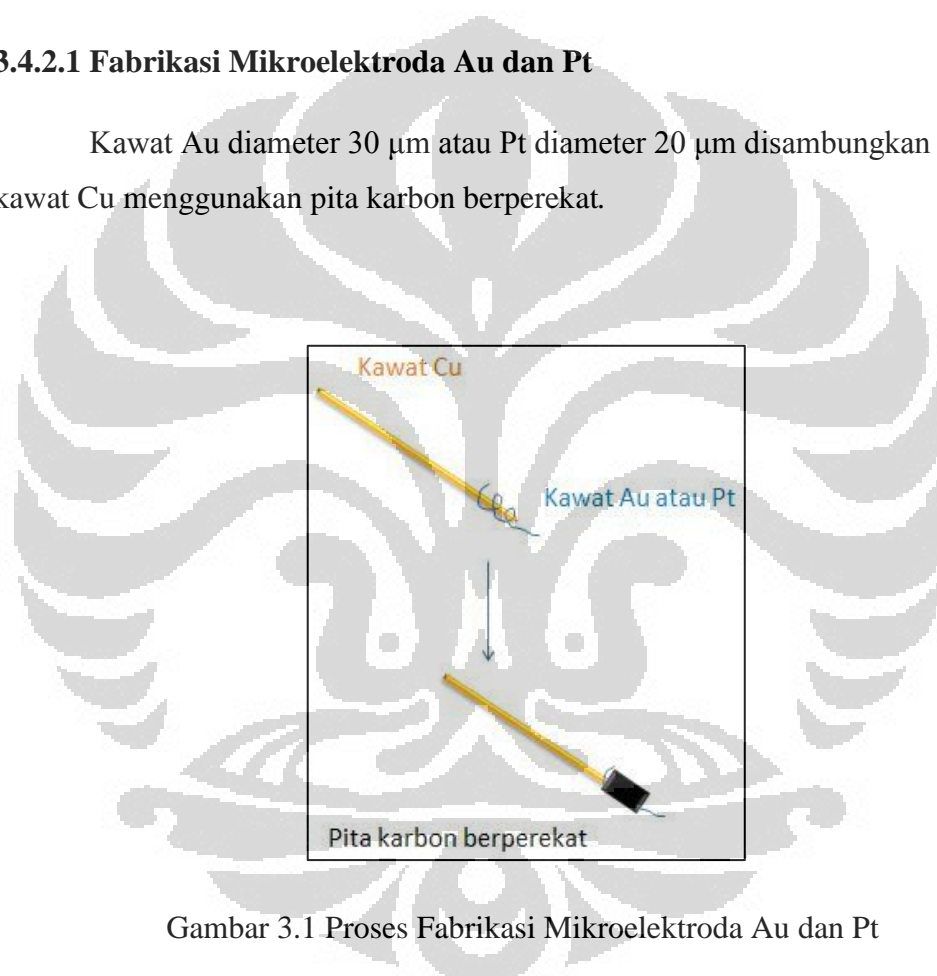
3.4.1.6 Larutan N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM

Dengan massa molekul 50,06 g/mol, sebanyak 0,0481 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dibutuhkan untuk dicampurkan dengan larutan buffer PBS 50 mM hingga 100 mL agar diperoleh konsentrasi 15 mM.

3.4.2 Fabrikasi Mikroelektroda

3.4.2.1 Fabrikasi Mikroelektroda Au dan Pt

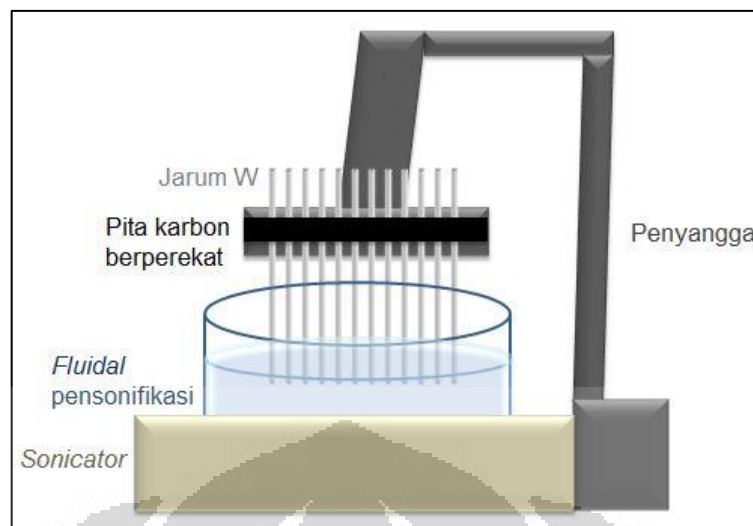
Kawat Au diameter 30 μm atau Pt diameter 20 μm disambungkan dengan kawat Cu menggunakan pita karbon ber perekat.



Gambar 3.1 Proses Fabrikasi Mikroelektroda Au dan Pt

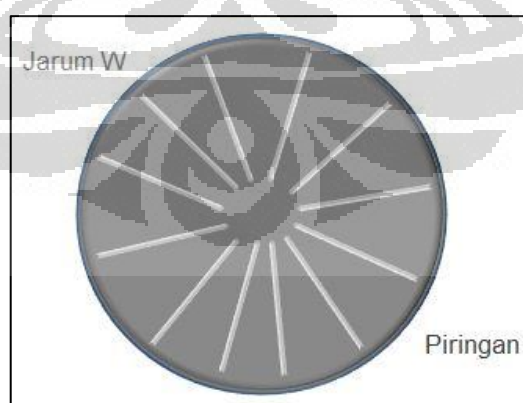
3.4.2.2 Fabrikasi Mikroelektroda BDD

Pertama-tama, preparasi *seeding* pada jarum W dilakukan dengan terlebih dahulu melekatkan dua belas jarum W pada pita karbon ber perekat yang telah ditempelkan pada lempengan logam sebagai penyangga. Selanjutnya, ujung jarum tersebut disonifikasi dalam propanol dan suspensi *nanodiamond* selama minimum sembilan puluh menit. Setelah itu, sonifikasi dilanjutkan dalam propanol selama minimum enam puluh menit.



Gambar 3.2 Skema Susunan pada Proses Sonifikasi Preparasi *Seeding*

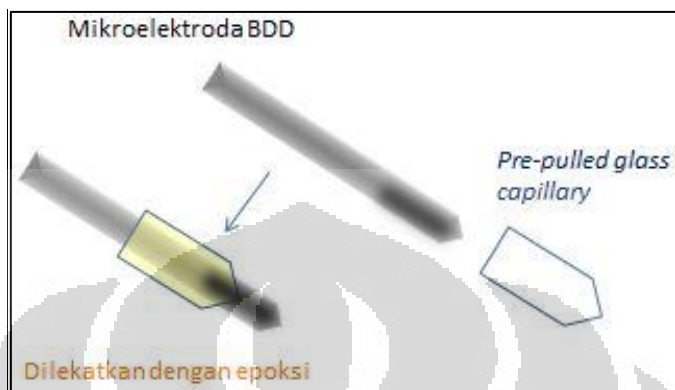
Selanjutnya, jarum W yang telah melewati proses *seeding* disusun di atas piringan dengan bagian ujung jarum W di bagian tengah piringan. BDD dideposisikan pada permukaan jarum W tersebut menggunakan MPACVD dengan laju alir H_2 300 sccm, tekanan total 60 torr, dan daya *microwave* 2500 watt. Sebagai sumber C dan B, digunakan 50 mL aseton dicampur dengan 4 mL trimetilborat. Untuk mikroelektroda BDD, keseluruhan waktu deposisi yang diperlukan sekitar sepuluh jam.



Gambar 3.3 Susunan Jarum W di Atas Piringan

Setelah itu, mikroelektroda BDD yang diperoleh diinsulasi menggunakan *pre-pulled glass capillary*, yang dihasilkan dari penggunaan instrumen *capillary*

puler terhadap pipa kapiler lurus, dengan lem epoksi sebagai perekat dan dipanaskan di dalam oven selama minimum dua jam.



Gambar 3.4 Proses Insulasi Mikroelektroda BDD

3.4.3 Karakterisasi Mikroelektroda BDD

Karakterisasi mikroelektroda BDD dilakukan dengan menggunakan Spektroskopi Raman, SEM, dan XPS.

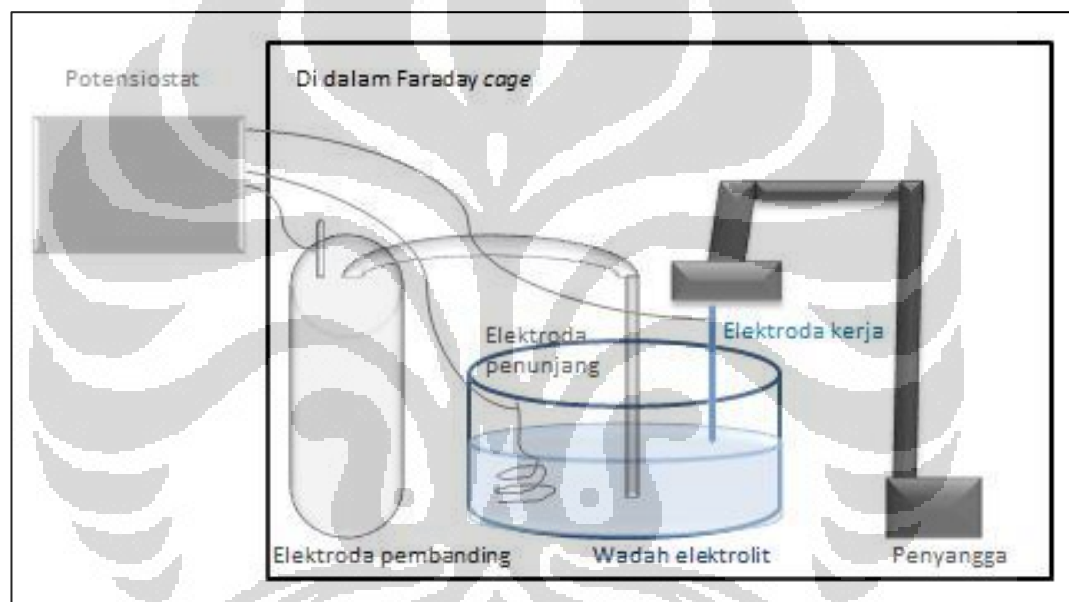
3.4.4 Preparasi Nanopartikel Pt

Sebanyak 15 mL K_2PtCl_6 2 mM atau H_2PtCl_6 2 mM dicampur dengan 0,75 mL $Na_3C_6H_5O_7$ 50 mM segar sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* diikuti dengan penambahan sekitar 0,3 mL tetesan $NaBH_4$ 120 mM segar dan diaduk dengan sangat cepat selama kira-kira tiga puluh menit. Koloid nanopartikel Pt yang terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan TEM-EDX.

3.4.5 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Menggunakan Mikroelektroda

Untuk perangkat sel elektrokimia, botol timbang digunakan sebagai wadah penampung elektrolit baik PBS 50 mM, maupun N_2H_4 dalam PBS 50 mM dengan volume sekitar 25 mL. Selanjutnya, elektroda kerja yang digunakan adalah mikroelektroda Pt, Au, dan BDD. Sementara itu, untuk elektroda penunjang digunakan spiral Pt, sedangkan untuk elektroda pembanding digunakan Ag/AgCl standar. Ketiga elektroda tersebut dihubungkan ke potensiostat dan dicelupkan ke dalam elektrolit.

Pengukuran elektrokimia dilakukan di dalam Faraday cage. Ketiga jenis mikroelektroda yang telah disebutkan masing-masing digunakan dalam pengukuran voltametri siklik baik terhadap elektrolit PBS 50 mM maupun N_2H_4 dalam PBS 50 mM. Selanjutnya, kronoamperometri dilakukan dengan menggunakan elektrolit N_2H_4 dalam PBS 50 mM. Setelah itu, mikroelektroda Au dan BDD digunakan pada penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt dalam pengukuran dengan menggunakan kronoamperometri. Nanopartikel Pt disuntikkan sebanyak 1 mL ke dalam elektrolit pada pengukuran tersebut.



Gambar 3.5 Skema Susunan Perangkat Sel Elektrokimia

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Fabrikasi Mikroelektroda

Pada penelitian ini digunakan tiga macam mikroelektroda, yakni mikroelektroda Au, Pt, dan BDD. Cara yang sama digunakan untuk fabrikasi mikroelektroda Au dan Pt. Sementara itu, untuk mikroelektroda BDD digunakan cara fabrikasi yang terdiri dari beberapa tahap, yang berbeda dengan cara fabrikasi kedua mikroelektroda logam yang telah disebutkan sebelumnya.

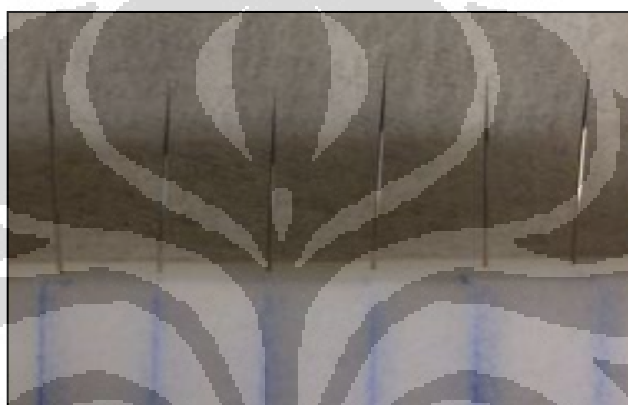
4.1.1 Fabrikasi Mikroelektroda Au dan Pt

Mikroelektroda Au difabrikasi dari kawat Au dengan diameter 30 μm , sedangkan mikroelektroda Pt difabrikasi dari kawat Pt dengan diameter 20 μm yang masih dapat dilihat mata dan dapat dipegang oleh tangan. Namun, ukuran tersebut terlalu kecil untuk dapat dihubungkan dengan potensiostat. Oleh karena itu, kawat sambungan yang dapat menghantarkan respon yang diterima oleh mikroelektroda tersebut dibutuhkan. Kawat Cu dipilih sebagai kawat sambungan karena Cu merupakan salah satu material dengan daya hantar listrik yang baik. Penyambungan tersebut dilakukan dengan melilitkan beberapa lilitan kawat Au atau Pt pada Cu guna memastikan kontak kedua kawat tersebut. Setelah itu, pita karbon berpekat, yang tidak hanya dapat merekatkan, tetapi dapat pula menghantarkan listrik, digunakan untuk memperkuat sambungannya.

4.1.2 Fabrikasi Mikroelektroda BDD

Secara garis besar, fabrikasi mikroelektroda BDD terdiri dari tiga tahap, yakni preparasi *seeding*, deposisi, dan insulasi. Preparasi *seeding* dilakukan dengan sonifikasi ujung jarum W yang akan dideposisi menggunakan suspensi *nanodiamond* dalam propanol selama tidak kurang dari sembilan puluh menit yang bertujuan untuk menginisiasi pertumbuhan kristal BDD pada proses

selanjutnya. Setelah itu, sonifikasi diteruskan kembali hanya dalam propanol selama tidak kurang dari enam puluh menit untuk membersihkan sisa-sisa suspensi *nanodiamond* yang tidak melekat pada jarum W dengan baik. Baik sesudah maupun sebelum proses preparasi *seeding*, pemeriksaan jarum W dengan menggunakan mikroskop selalu dilakukan, terutama bagian ujungnya. Ujung yang bengkok dapat menyebabkan tidak sesuainya ukuran mikroelektroda yang dihasilkan dengan yang seharusnya.

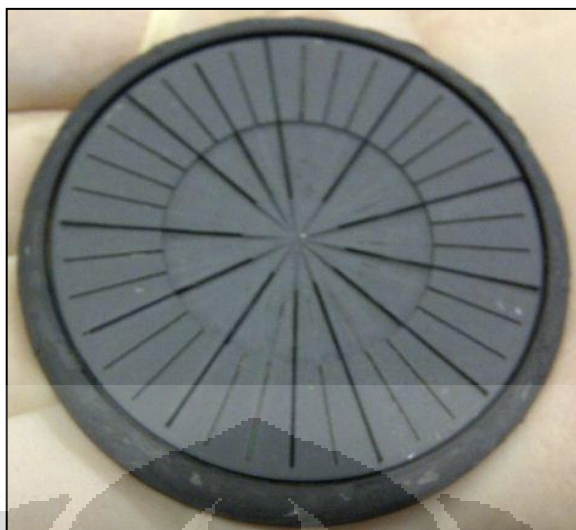


Gambar 4.1 Jarum W setelah Preparasi *Seeding*

Proses selanjutnya, yakni deposisi C dan B, dilakukan dengan menggunakan MPACVD. MPACVD digunakan karena dapat menghasilkan *diamond* berkualitas tinggi dengan mudah melalui operasi yang cukup sederhana. Operasi tersebut secara garis besar terdiri dari beberapa tahap, yang pertama adalah dengan menyalakan peralatan. Setelah itu, jarum W yang telah dipreparasi dimasukkan ke dalam bilik MPACVD untuk diproses. Bilik MPACVD selalu berada pada posisi vakum. Oleh karena itu, untuk dapat membuka bilik tersebut butuh dilakukan penyesuaian tekanan terlebih dahulu dengan kondisi lingkungan. Penyesuaian tekanan dilakukan dengan mengalirkan gas nitrogen (N_2) ke dalam bilik hingga mencapai tekanan sekitar 740 torr. Selanjutnya, pembersihan bilik dilakukan terlebih dahulu dengan menggunakan metanol sebelum jarum W dimasukkan guna mencegah kontaminasi dari pengotor-pengotor yang mungkin ada.

Setelah jarum W dimasukkan ke dalam bilik, pengaturan aliran masuknya sumber C dan B yang berasal dari aseton dan trimetilborat dilakukan. Campuran tersebut terdiri dari rasio volum aseton dan trimetilborat 50:4 guna menghasilkan mikroelektroda dengan kandungan B sekitar 1%. Dengan tekanan uap yang cukup tinggi, campuran kedua larutan tersebut di-*bubbling* dengan gas hidrogen (H_2) sebagai gas pembawa untuk proses pembentukan plasma. Plasma terbentuk jika terdapat jumlah yang signifikan dari atom atau molekul yang bermuatan elektrik atau terionisasi dengan adanya medan elektromagnetik melintasi gas. Eksitasi, ionisasi, serta disosiasi atom dan molekul dari reaktan dan gas pembawa menjadi berbagai spesi radikal dan ion radikal didapatkan sebagai hasil dari tumbukan tidak elastis elektron-netral (Ivandini, Einaga, Honda, & Fujishima, 2005). Setelah plasma terbentuk, yakni dengan warna ungu pada bagian atas dan kuning pada bagian bawah yang mengenai jarum W, pada permukaan jarum W yang telah di-*seeding* terjadilah proses nukleasi yang kemudian diikuti stabilisasi dari sp^3 fasa *diamond* pada permukaan lapisan yang tumbuh. Plasma yang terbentuk terfokus pada bagian tengah piringan. Hal itulah yang menyebabkan pengaturan ujung jarum W yang telah di-*seeding* sangat penting. Selain letak ujung yang di tengah, ujung-ujung jarum W tersebut harus diatur sedemikian rupa agar tidak bersinggungan sehingga tidak akan mengganggu proses pertumbuhan lapisan BDD.

Setelah kira-kira sepuluh jam, plasma dihentikan. Untuk mengeluarkan mikroelektroda BDD yang telah dihasilkan, tekanan bilik kembali disesuaikan dengan kondisi lingkungan menggunakan N_2 hingga mencapai sekitar 740 torr. Setelah mikroelektroda BDD dikeluarkan, bilik dibersihkan dari kotoran yang dihasilkan selama proses berlangsung. Metanol kembali digunakan dalam proses pembersihan noda-noda yang berwarna kuning tersebut. Selain bilik, peralatan yang digunakan seperti wadah sumber C dan B juga dibersihkan. Noda-noda putih yang mengandung B akan menjadi berwarna hitam ketika diangkat dengan menggunakan tisu yang bermetanol. Setelah proses pembersihan selesai, bilik kembali ditutup dan dikembalikan ke keadaan vakum kemudian peralatan dimatikan.



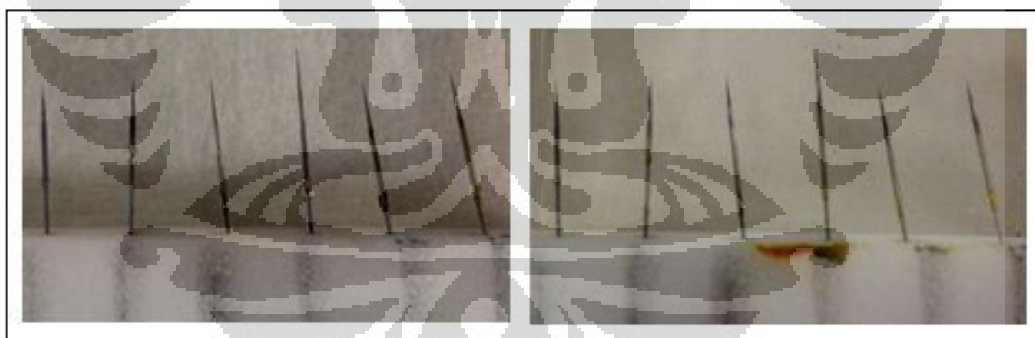
Gambar 4.2 Mikroelektroda BDD yang telah Diproduksi oleh MPACVD

Selanjutnya, mikroelektroda BDD yang telah diproduksi oleh MPACVD kembali diperiksa dengan mikroskop sebelum masuk ke dalam proses insulasi. Selain berpengaruh terhadap ukuran, mikroelektroda BDD yang bengkok juga akan menyulitkan proses insulasi. Di sisi lain, mikroelektroda BDD yang cacat akan mempengaruhi aplikasinya dalam pengukuran elektrokimia, baik karena patah sehingga bagian jarum W tersembul maupun terdapatnya bagian dari mikroelektroda BDD yang tercurngkil walau hanya sedikit sekalipun.

Setelah itu, persiapan insulasi bagi mikroelektroda yang telah melewati pemeriksaan dilakukan. *Pre-pulled glass capillary* yang dihasilkan dari pipa kapiler lurus yang ditarik oleh *capillary puller* digunakan sebagai insulator. *Capillary puller* merupakan instrumen yang memanaskan bagian tengah dari pipa kapiler lurus yang dipasangkan di instrumen tersebut hingga meleleh kemudian menariknya sehingga pipa kapiler lurus tersebut terbagi menjadi dua. Dengan begitu, kedua ujung dari kedua bagian tersebut menjadi lancip. Semakin baik tarikan yang dihasilkan, semakin lancip pula ujung yang terbentuk. Ujung yang lancip cenderung lebih sesuai dengan mikroelektroda BDD yang dihasilkan dibandingkan ujung yang tumpul. Hal itu menyebabkan dapat diminimalisasinya rongga yang tidak diperlukan. Selain itu, ujung yang lancip juga lebih mempermudah proses pemotongan dan pemasangan.

Sebelum *pre-pulled glass capillary* dipasangkan, mikroelektroda BDD dibersihkan terlebih dahulu. Kerak hitam yang merupakan sisa-sisa C dari bagian pangkal hingga bagian perbatasan kerucut mikroelektroda BDD harus dibersihkan agar mempermudah masuknya mikroelektroda BDD tersebut ke dalam *pre-pulled glass capillary*. Namun, bagian kerucut yang berwarna abu-abu, terutama ujungnya, harus terjaga agar tidak cacat mengingat bagian tersebut adalah bagian penting yang digunakan dalam pengukuran elektrokimia. Selanjutnya, *pre-pulled glass capillary* yang sesuai dengan struktur mikroelektroda dipilih kemudian pemotongan pada ujung *pre-pulled glass capillary* dilakukan hingga ujung mikroelektroda yang dimasukkan dapat timbul sekitar 1 mm.

Setelah itu, mikroelektroda BDD dimiringkan untuk memasukkan epoksi sebagai perekat. Gaya gravitasi dan kapilaritas menyebabkan dapat tertariknya epoksi ke dalam celah antara mikroelektroda BDD dan *pre-pulled glass capillary*. Selanjutnya, pemanasan dilakukan di dalam oven selama tidak kurang dari dua jam untuk mengeringkannya.

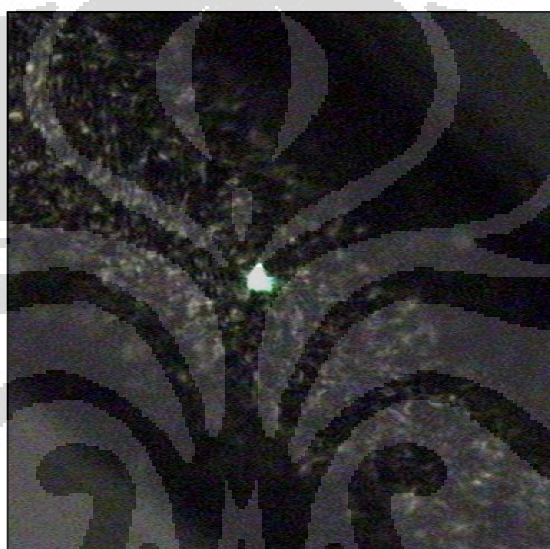


Gambar 4.3 Mikroelektroda BDD Sebelum dan Setelah Dipanaskan di Oven

4.1.3 Karakterisasi Mikroelektroda BDD

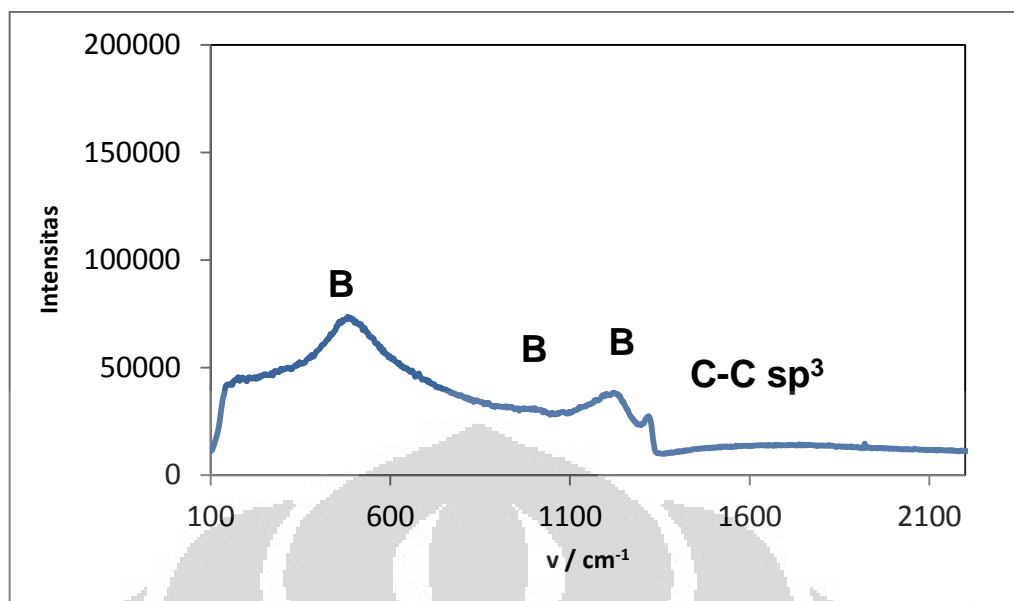
Untuk melakukan karakterisasi mikroelektroda BDD menggunakan Spektroskopi Raman, kalibrasi harus dilakukan terlebih dahulu terhadap panjang gelombang yang akan digunakan. Kalibrasi dilakukan dengan menggunakan substrat yang telah diketahui standarnya, seperti naftalen. Setelah itu, Spektroskopi Raman dapat digunakan baik dalam modus gelap maupun terang.

Pada instrumen Spektroskopi Raman, substrat yang akan diperiksa diletakkan di bawah mikroskop yang menjadi kelengkapan instrumen. Mikroskop tersebut dapat digunakan untuk melakukan pemeriksaan, bilamana terdapat kecacatan pada mikroelektroda BDD. Mikroskop tersebut juga dapat digunakan untuk melihat relief BDD ketika diteropong yang memiliki keunikan kerlipan yang berbeda dengan substrat lain, contohnya naftalen yang digunakan untuk kalibrasi. Hal tersebut dapat dilakukan bila menggunakan modus terang.



Gambar 4.4 Hasil Teropong Mikroskop Raman

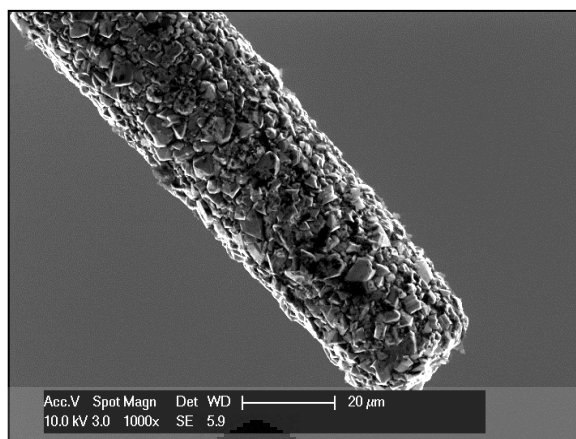
Di sisi lain, untuk mendapatkan Spektrum Raman, instrumen harus diatur menjadi modus gelap. Dari hasil spektrum raman, diperoleh puncak di sekitar 500, 1000, dan 1200 cm^{-1} (Gambar 4.5). Puncak-puncak tersebut terkait dengan *Fano effect*, yakni kompleks *coupling phonon*-elektron, yang memiliki hubungan dengan *doping B* (Levy-Clement, 2005). Puncak di sekitar 1300 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-C sp^3 yang merupakan ikatan C-C yang terdapat pada *diamond*. Sementara itu, tidak ditemukannya puncak di sekitar 1500 cm^{-1} menunjukkan tidak adanya ikatan C-C sp^2 yang terkait baik dengan grafit maupun C amorf.



Gambar 4.5 Spektrum Raman

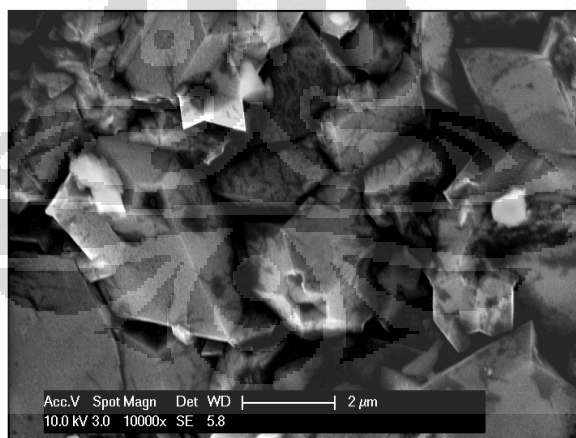
Selanjutnya pada karakterisasi SEM, mikroelektroda BDD dipreparasi terlebih dahulu dengan direkatkan pada tempat sampel dengan menggunakan pita karbon berperekat. Hal itu dilakukan agar mikroelektroda BDD selalu dalam posisi tetap. Setelah itu, mikroelektroda BDD dimasukkan ke dalam bilik SEM. Bilik SEM selalu berada pada kondisi vakum sehingga tekanan bilik tersebut harus disesuaikan terlebih dahulu dengan kondisi lingkungan untuk membukanya dan dikembalikan lagi ke keadaan vakum setelah bilik tersebut ditutup.

Mikroelektroda BDD yang telah masuk ke dalam bilik kemudian diatur posisinya. Pengaturan tersebut dapat dipantau dengan menggunakan kamera yang berada di dalam bilik. Setelah itu, dilakukan pengaturan teropong mikroskop, seperti pembesaran dan sudut pengambilan gambar. Dari pembesaran hingga 1000 kali lipat dapat diketahui diameter mikroelektroda, yakni sekitar 20 μm (Gambar 4. 6).



Gambar 4.6 Hasil SEM yang Menunjukkan Diameter Mikroelektroda BDD

Sementara itu, dari pembesaran hingga 10000 kali lipat dapat diketahui ukuran partikel *diamond*, yakni sekitar 2 μm (Gambar 4.7). Dapat terlihat ukuran partikel tersebut cukup homogen. Semakin homogen ukuran partikel *diamond*, kualitas mikroelektroda BDD akan semakin baik. Dari Gambar tersebut terlihat bahwa struktur BDD secara mikro menunjukkan bagian-bagian gelap yang menunjukkan adanya lubang-lubang kecil di dalam unit-unit partikel BDD.

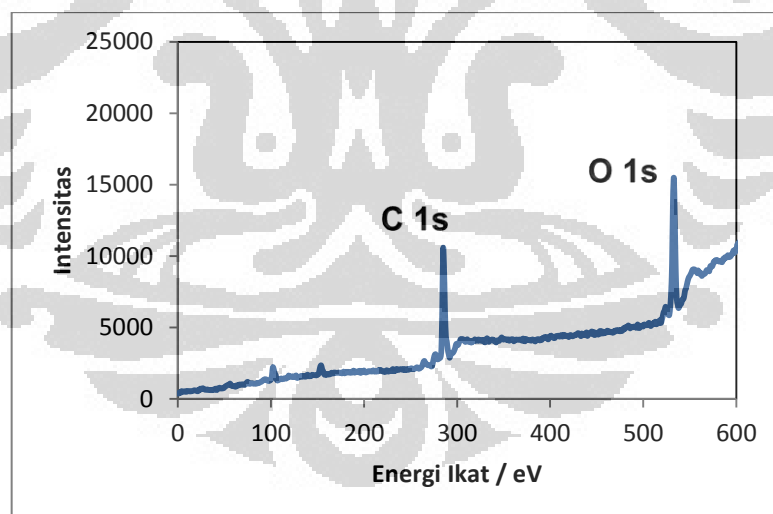


Gambar 4.7 Hasil SEM yang Menunjukkan Ukuran Partikel *Diamond*

Seperti pada SEM, untuk mengkarakterisasi dengan menggunakan XPS, mikroelektroda BDD dipreparasi terlebih dahulu dengan direkatkan pada tempat sampel dengan menggunakan pita karbon berperekat. Setelah itu, seperti pada SEM pula, bilik XPS juga selalu dalam kondisi vakum. Selain itu, sampel yang

dikarakterisasi oleh XPS harus berupa sampel padat. Sampel yang cair dan yang mengandung gas akan mengganggu sistem dan menyebabkan tidak dapat beroperasinya instrumen XPS. Mikroelektroda BDD merupakan sampel padat sehingga hal tersebut tidak menjadi masalah.

Terlihat puncak yang signifikan dari hasil spektrum XPS (Gambar 4.8), yakni puncak C 1s di sekitar 285 eV. Puncak tersebut mengindikasikan keberadaan ikatan C-C, serta ikatan C-H pada terminal BDD. Ikatan C-H terbentuk pada terminal BDD akibat adanya gas H₂ sebagai gas pembawa pada proses deposisi. Selain itu, terdapat pula puncak O 1s di sekitar 533 eV yang dapat mengindikasikan adanya ikatan C-O dan O-H. Adanya ikatan tersebut menunjukkan bahwa sebagian ikatan C-H pada terminal BDD sudah tergantikan oleh ikatan C-O atau dengan kata lain teroksidasi, yang terjadi ketika terpapar oleh udara yang mengandung gas O₂. Dari perhitungan tinggi perbandingan puncak, dapat diperoleh rasio O/C = 6/5.



Gambar 4.8 Spektrum XPS

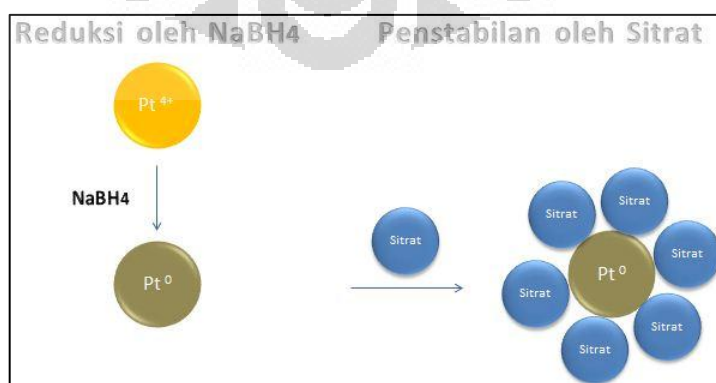
4.2 Preparasi Nanopartikel Pt

Pada penelitian ini, sintesis nanopartikel Pt dilakukan dengan pendekatan *bottom up*, yaitu dengan menyusun komponen molekul yang lebih kecil menjadi komponen yang lebih besar. Untuk mensintesis nanopartikel Pt, dua sumber Pt

sebagai komponen penyusun, yakni K_2PtCl_6 dan H_2PtCl_6 , digunakan untuk diperbandingkan. Pada kedua sumber tersebut, Pt merupakan senyawa kompleks dengan ligan Cl^- . Ketika $Na_3C_6H_5O_7$ dicampurkan, ion-ion sitrat ($C_6H_5O_7^{3-}$) akan memerangkap sekumpulan ion kompleks $PtCl_6^{2-}$. Selanjutnya, $NaBH_4$ ditambahkan sebagai pereduksi dalam adukan yang sangat cepat selama sekitar tiga puluh menit agar terbentuk nanopartikel dengan ukuran yang homogen dan memiliki distribusi yang baik. Pada proses reduksi, terjadi perubahan warna larutan dari kuning menjadi abu-abu (Gambar 4.9). Perubahan warna menjadi abu-abu menunjukkan terjadinya perubahan sekumpulan ion kompleks $PtCl_6^{2-}$ dalam perangkap ion sitrat menjadi nanopartikel Pt yang terstabilkan oleh sitrat seperti diilustrasikan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.9 Perubahan Warna dengan Terbentuknya Nanopartikel Pt

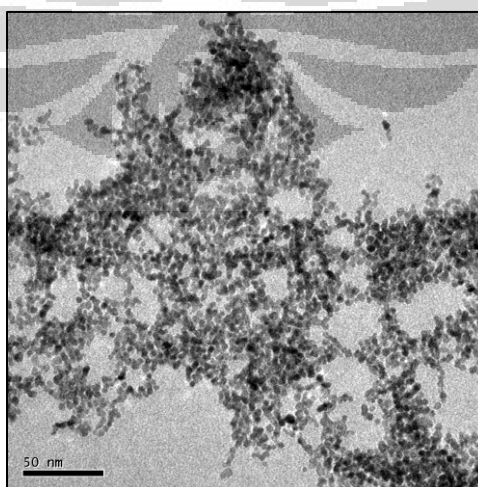


Gambar 4.10 Reduksi dan Penstabilan dalam Preparasi Nanopartikel Pt

Keberadaan ion kompleks Pt yang dikelilingi ion sitrat memiliki muatan negatif dan struktur yang cukup besar memberikan efek sterik sehingga proses reduksi sulit terjadi. Karena itu dibutuhkan agen pereduksi yang cukup kuat seperti NaBH_4 ($E_{\text{red}} = -0,481 \text{ V}$) agar proses reduksi dapat berlangsung, tetapi tidak boleh terlalu kuat untuk menghindari proses reduksi yang terlalu cepat. Selanjutnya, perlindungan permukaan luar nanopartikel Pt oleh ion sitrat juga mencegah terjadinya aglomerasi dan turut menjaga kestabilan distribusi nanopartikel.

4.2.1 Preparasi Nanopartikel Pt Menggunakan K_2PtCl_6

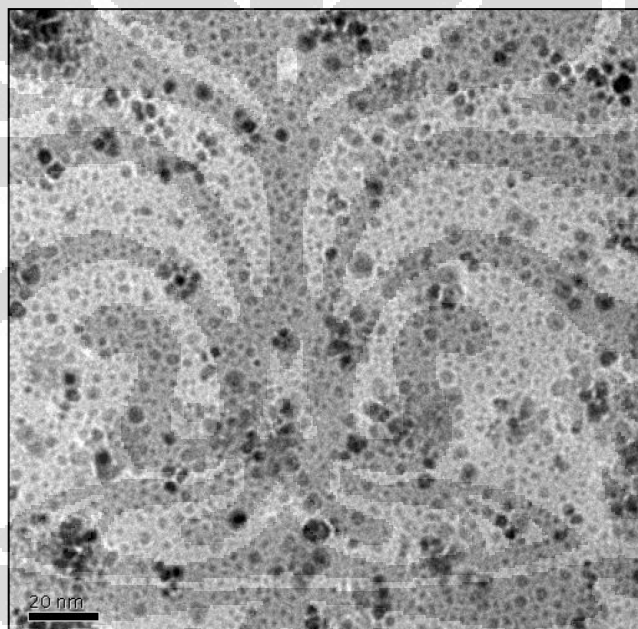
Data TEM menunjukkan bahwa hasil nanopartikel Pt dari sintesis menggunakan K_2PtCl_6 berukuran sekitar 1-5 nm (Gambar 4.11). Walaupun memiliki ukuran yang cukup kecil, hasil tersebut menunjukkan bagian-bagian yang teraglomerasi dan dispersi yang diperoleh kurang stabil. Seperti diketahui sumber K_2PtCl_6 adalah senyawa ionik. Ketika dilarutkan dalam air proses ionisasi K_2PtCl_6 berlangsung dengan cepat dan sempurna. Pada saat itu, ion kompleks PtCl_6^{2-} terbentuk seluruhnya sehingga proses reduksi terjadi sekaligus dan menyebabkan aglomerasi mudah terjadi. Selanjutnya, nanopartikel ini tidak digunakan karena dapat memberikan hasil yang kurang stabil pada proses penentuan distribusi ukuran nanopartikel.



Gambar 4.11 Hasil TEM Nanopartikel Pt Menggunakan K_2PtCl_6

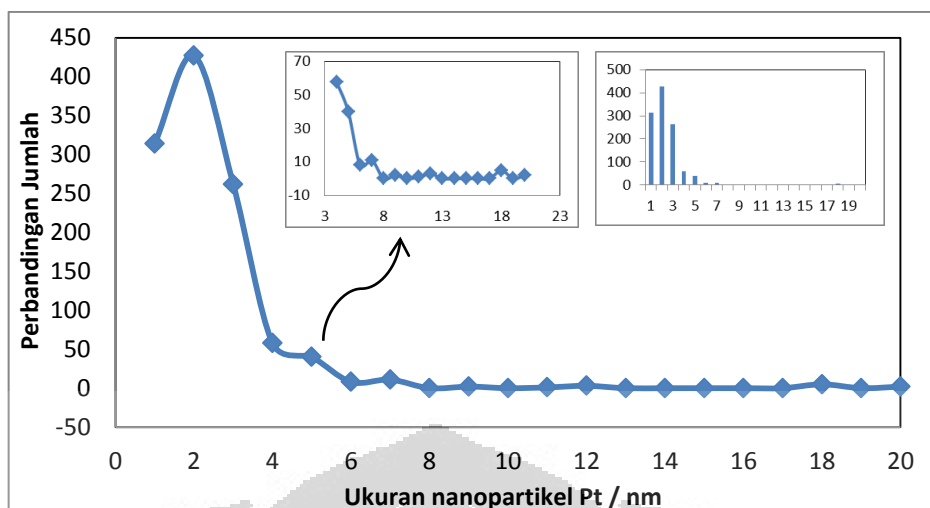
4.2.2 Preparasi Nanopartikel Pt Menggunakan H_2PtCl_6

Pada preparasi nanopartikel Pt menggunakan H_2PtCl_6 , hasil TEM menunjukkan bahwa nanopartikel Pt dengan ukuran sekitar 1-5 nm juga terbentuk (Gambar 4.12). Namun, preparasi dengan menggunakan komponen penyusun H_2PtCl_6 memberikan dispersi yang lebih stabil. Karena sumber H_2PtCl_6 merupakan asam lemah, proses ionisasi berlangsung dalam kesetimbangan. Dengan begitu dalam proses reduksi, pasokan ion kompleks $PtCl_6^{2-}$ dalam larutan menjadi sangat terbatas dan aglomerasi dapat diminimalisasi. Nanopartikel ini kemudian digunakan dalam proses penentuan distribusi ukuran nanopartikel.



Gambar 4.12 Hasil TEM Nanopartikel Pt Menggunakan H_2PtCl_6

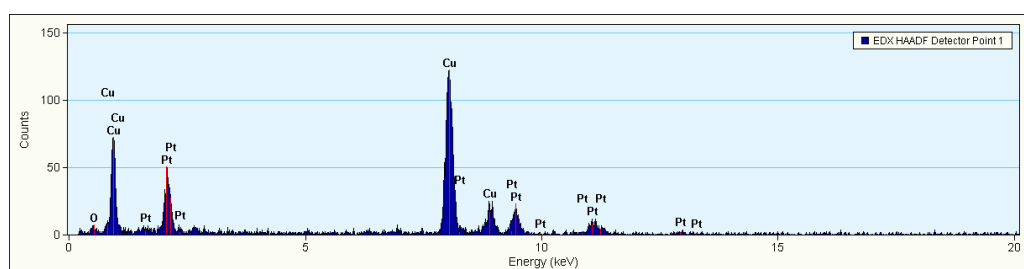
Dari hasil TEM, terlihat bahwa ukuran 1-3 nm mendominasi distribusi nanopartikel Pt. Sementara itu, keberadaan nanopartikel berukuran 4-5 nm juga cukup signifikan. Hasil TEM juga menunjukkan bahwa terdapat pula nanopartikel yang teraglomerasi dengan ukuran yang lebih besar dari 5 nm, walaupun jumlahnya tidak signifikan bila dibandingkan dengan jumlah nanopartikel yang tidak teraglomerasi. Distribusi ukuran nanopartikel Pt dari hasil TEM digambarkan sebagai grafik pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13 Distribusi Ukuran Nanopartikel Pt Berdasarkan TEM

Konsentrasi nanopartikel biasanya dihitung dari konsentrasi komponen penyusun Pt dibagi oleh rata-rata jumlah atom Pt yang terdapat di setiap partikel. Contohnya, partikel Pt dengan ukuran 3,6 nm diasumsikan terdiri dari 1400 atom. Oleh karena itu, konsentrasi nanopartikel Pt 1400 kali lebih kecil daripada konsentrasi komponen penyusunnya (Xiao, Fan, Zhou, & Bard, 2008). Dengan menggunakan rata-rata ukuran partikel yang diperoleh dari hasil TEM, yakni sekitar 2,4 nm, nanopartikel Pt diasumsikan terdiri dari 933 atom. Oleh karena itu, konsentrasi nanopartikel Pt yang diperoleh kurang lebih 2,144 μM .

Hasil dari analisis dengan EDX menunjukkan keberadaan nanopartikel Pt. Hal itu ditunjukkan oleh puncak-puncak Pt yang timbul pada hasil karakterisasi EDX tersebut. Selain puncak Pt, terdapat pula puncak Cu yang disebabkan oleh tempat sampel yang terbuat dari Cu (Gambar 4.14).

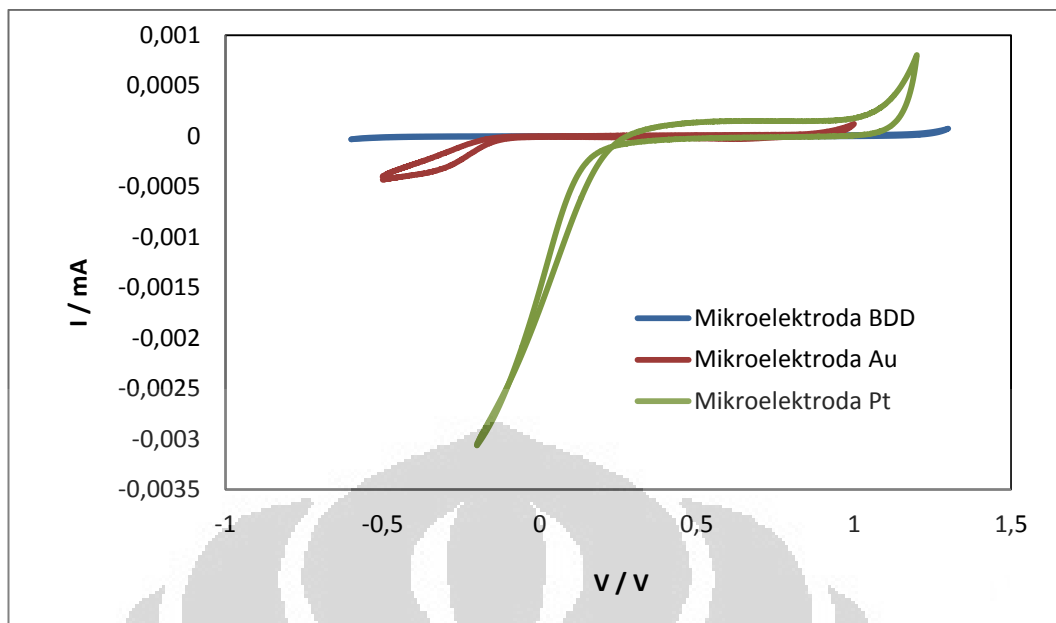


Gambar 4.14 Spektrum EDX Nanopartikel Pt dari Komponen Penyusun H_2PtCl_6

4.3 Penentuan Distribusi Ukuran Nanopartikel Menggunakan Mikroelektroda

Mikroelektroda memiliki banyak keunggulan, di antaranya memiliki kapasitans antar fasa yang kecil. Kapasitans berkurang seiring dengan area elektroda sehingga dengan area yang kecil, mikroelektroda memiliki kapasitans yang lebih kecil dan dengan demikian memiliki arus muatan kecil. Kecilnya arus kapasitans memungkinkan terjadinya respon yang cepat dan sensitif pada mikroelektroda (Olivia, Sarada, Rao, & Fujishima, 2005). Selain itu, *noise* yang terjadi pada mikroelektroda juga relatif lebih kecil daripada makroelektroda. Oleh karena itu, dalam penelitian ini mikroelektroda dipilih untuk digunakan sebagai elektroda kerja.

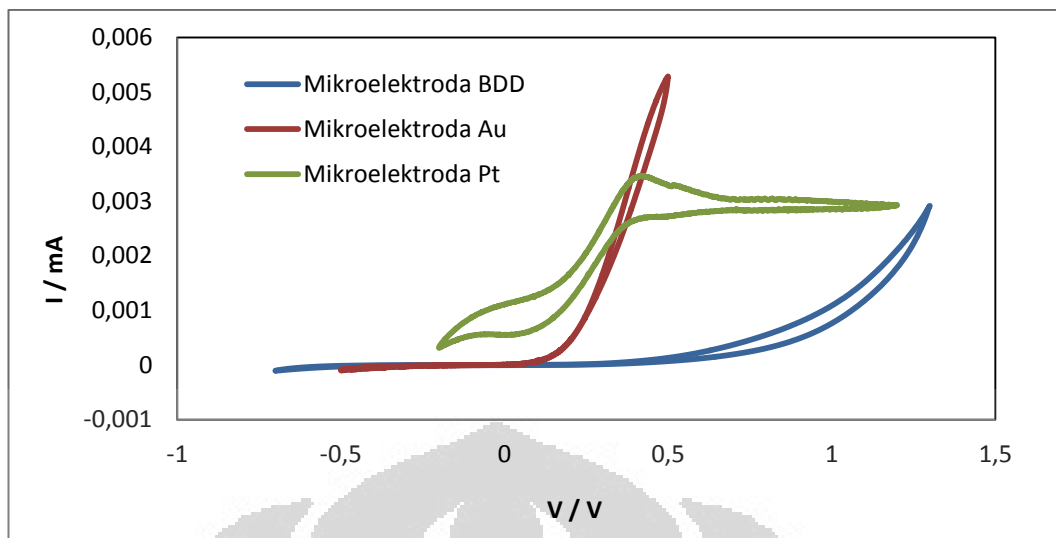
Seluruh pengukuran elektrokimia dilakukan di dalam Faraday *cage*. Faraday *cage* berfungsi untuk meminimalisasi gangguan getaran dan gelombang elektromagnetik yang dapat mempengaruhi pengukuran. Pengukuran voltametri siklik terhadap elektrolit PBS 50 mM dilakukan untuk mempelajari karakteristik elektrokimia mikroelektroda BDD. Dari voltametri siklik, terlihat bahwa mikroelektroda BDD mempunyai jendela potensial yang lebih lebar dibandingkan kedua mikroelektroda lainnya. Mikroelektroda Pt memiliki jendela potensial -0,2 hingga 1,1 V, mikroelektroda Au memiliki jendela potensial -0,5 hingga 1 V, sedangkan mikroelektroda BDD memiliki jendela potensial -0,6 hingga 1,3V (Gambar 4.15).



Scan rate 50 mV/s dan E step 1 mV digunakan pada pengukuran.

Gambar 4.15 Voltametri Siklik PBS 50 mM pada Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD

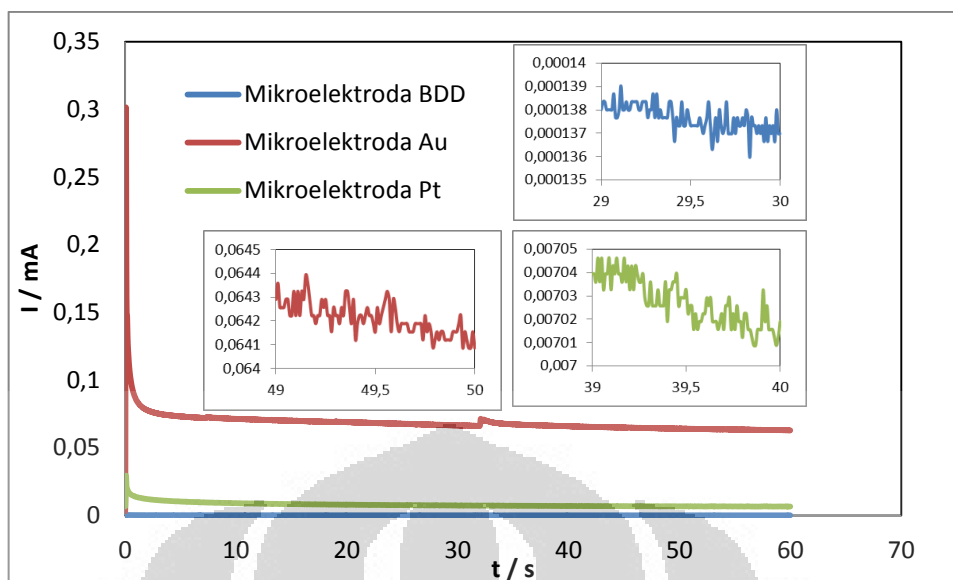
Sementara itu, pengukuran voltametri siklik terhadap N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM memperlihatkan puncak oksidasi N_2H_4 pada 0,4 V pada mikroelektroda Pt, peningkatan arus oksidasi mulai dari 0,5 V tanpa puncak oksidasi pada mikroelektroda Au, dan peningkatan arus oksidasi mulai dari 1,3 V tanpa puncak oksidasi pada mikroelektroda BDD (Gambar 4.16). Hal tersebut menunjukkan bahwa pada potensial 0,4 V, oksidasi N_2H_4 pada mikroelektroda Au dan BDD memiliki kinetika reaksi yang lebih lambat dibandingkan pada mikroelektroda Pt. Oleh karena itu, fenomena elektrokatalitik oksidasi N_2H_4 dapat diamati pada 0,4 V dengan kehadiran nanopartikel Pt ketika nanopartikel Pt bertumbukan dan mengalami adhesi dengan mikroelektroda Au dan BDD. Fenomena ini yang akan digunakan sebagai dasar untuk menentukan distribusi nanopartikel Pt menggunakan mikroelektroda Au dan BDD.



Scan rate 50 mV/s dan E step 1 mV digunakan pada pengukuran.

Gambar 4.16 Voltametri Siklik N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD

Kronoamperometri N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM dilakukan untuk menentukan *noise* atau arus pengganggu pada mikroelektroda agar arus signal hasil reaksi oksidasi N_2H_4 dapat dibedakan dengan arus nonsignal. Kronoamperometri dilakukan pada potensial 0,4 V sesuai dengan puncak oksidasi N_2H_4 pada mikroelektroda Pt yang diperoleh dari voltametri siklik. Hasil kronoamperometri terhadap N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM menunjukkan mikroelektroda BDD memiliki amperogram yang halus dengan *noise* yang sangat rendah, yakni sekitar 0,000002 mA atau 2 nA. Sementara itu, *noise* pada mikroelektroda Pt adalah sekitar 0,00002 mA atau 20 nA dan *noise* pada mikroelektroda Au adalah sekitar 0,00015 mA atau 150 nA (Gambar 4.17). Kecilnya *noise* pada mikroelektroda BDD, bila dibandingkan dengan mikroelektroda Pt yang berdiameter yang sama, memperlihatkan keunggulannya seperti yang telah disebutkan sebelumnya. Di sisi lain, mikroelektroda Au menunjukkan *noise* yang jauh lebih besar dari Pt dan BDD karena diameternya yang lebih besar bila dibandingkan dengan mikroelektroda lainnya. Diameter yang besar tersebut selain menyebabkan *noise* yang besar juga menyebabkan arus yang dihasilkan menjadi lebih besar. Ringkasan karakteristik elektrokimia ketiga mikroelektroda Pt, Au, dan BDD ditunjukkan pada Tabel 4.1.



Potensial 0,4 V, dan laju akuisisi data 10 ms digunakan pada pengukuran. Sementara itu, jangkauan arus yang digunakan adalah 100 μ A untuk mikroelektroda Pt, 1 mA untuk mikroelektroda Au, dan 10 μ A untuk mikroelektroda BDD. Inset menunjukkan *noise* yang terjadi pada ketiga mikroelektroda.

Gambar 4.17 Kronoamperometri N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD.

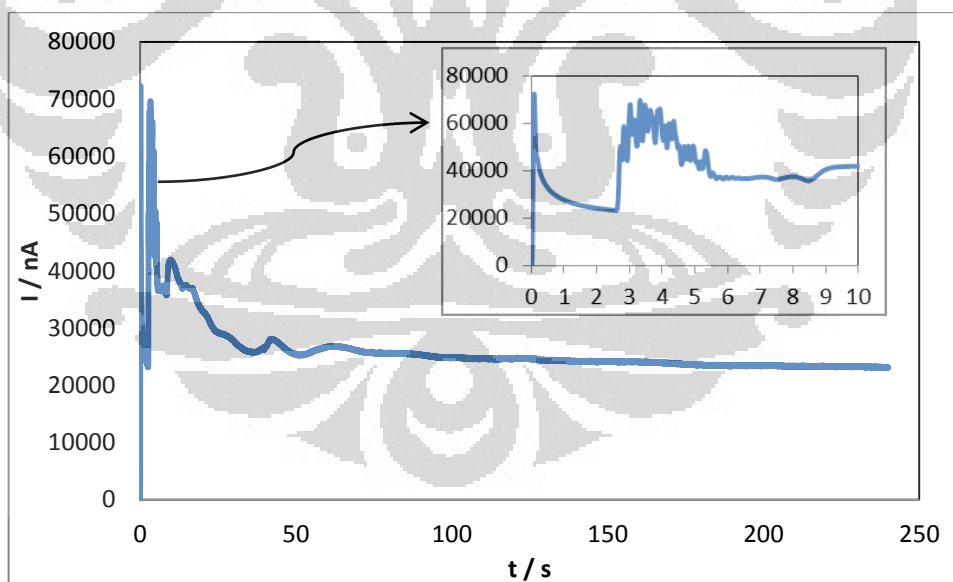
Tabel 4.1 Ringkasan Karakteristik Elektrokimia Mikroelektroda Pt, Au, dan BDD

Mikroelektroda	Jendela Potensial (V vs. Ag/AgCl)	Arus blanko dalam 50 mM PBS (nA)	Puncak potensial oksidasi N_2H_4 (V vs. Ag/AgCl)	Noise (nA)
Pt	-0,2 – 1,1	105	0,4	20
Au	-0,5 – 1	11	> 0,5	150
BDD	-0,6 – 1,3	3,9	> 1,3	2

Dari hasil yang telah dipelajari, dapat terlihat bahwa mikroelektroda BDD memiliki keunggulan-keunggulan yang cukup menonjol, bila dibandingkan dengan mikroelektroda lain, termasuk Au. Karena itu diharapkan hasil pengukuran yang lebih baik dapat diperoleh pada penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt.

Selanjutnya, penentuan distribusi ukuran nanopartikel logam dilakukan dengan menggunakan mikroelektroda Au dan BDD. Sebanyak 1 mL nanopartikel Pt dengan konsentrasi kira-kira 2,144 μM , sesuai dengan perhitungan yang telah dilakukan sebelumnya, digunakan pada setiap kali penyuntikan pada pengukuran kronoamperometri. Hasil yang berbeda diperoleh pada masing-masing pengukuran sesuai dengan karakteristik mikroelektroda yang digunakan.

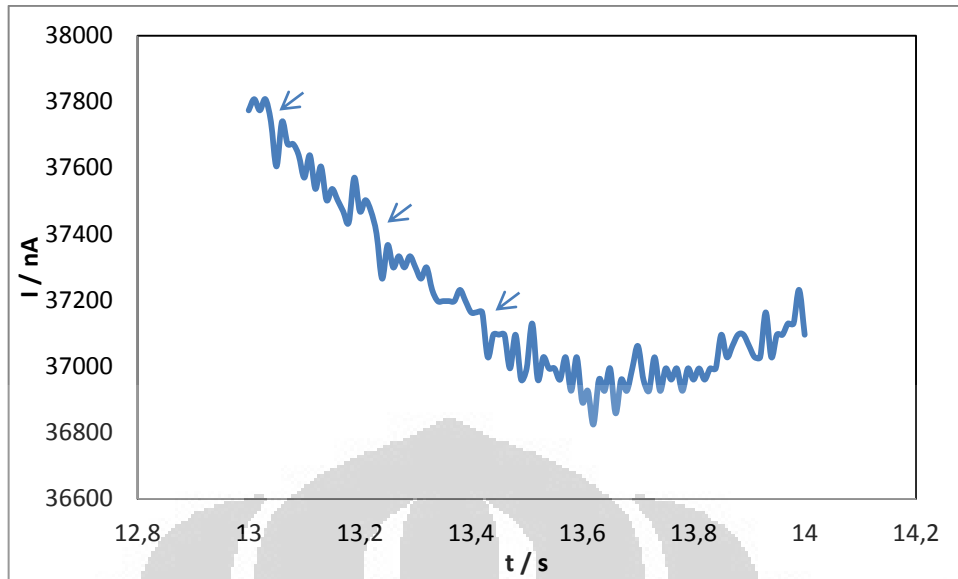
Pada pengukuran dengan menggunakan mikroelektroda Au, hasil kronoamperometri diperoleh pada jangkauan hingga sekitar 70.000 nA. Terdapat *noise* cukup besar yang timbul pada 2-6,5 s ketika dilakukan penyuntikan nanopartikel Pt (Gambar 4.18). Sesudah *noise* akibat penyuntikan reda, yakni setelah 6,5 s, mulai terlihat arus *transient* yang merupakan hasil dari proses elektrokatalisis oksidasi N_2H_4 . Arus *transient* tersebut dapat dengan jelas dibedakan dari *noise* dengan adanya jenjang-jenjang arus yang menonjol (Gambar 4.19).



Potensial 0,4 V, laju akuisisi data 10 mS, dan jangkauan arus 1 mA digunakan pada pengukuran.

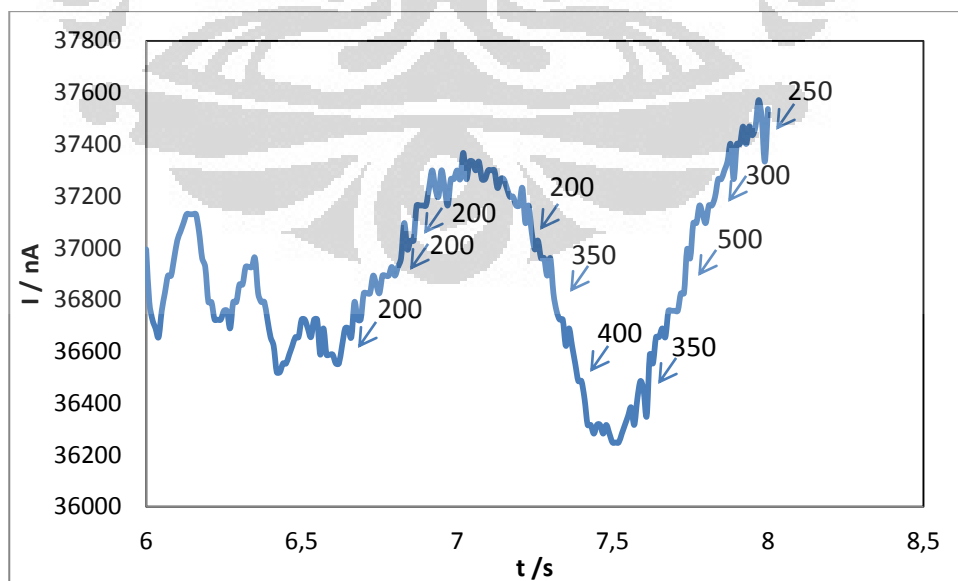
Inset menunjukkan *noise* yang terjadi ketika penyuntikan nanopartikel Pt dilakukan.

Gambar 4.18 Kronoamperometri N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda Au dengan Adanya Nanopartikel Pt



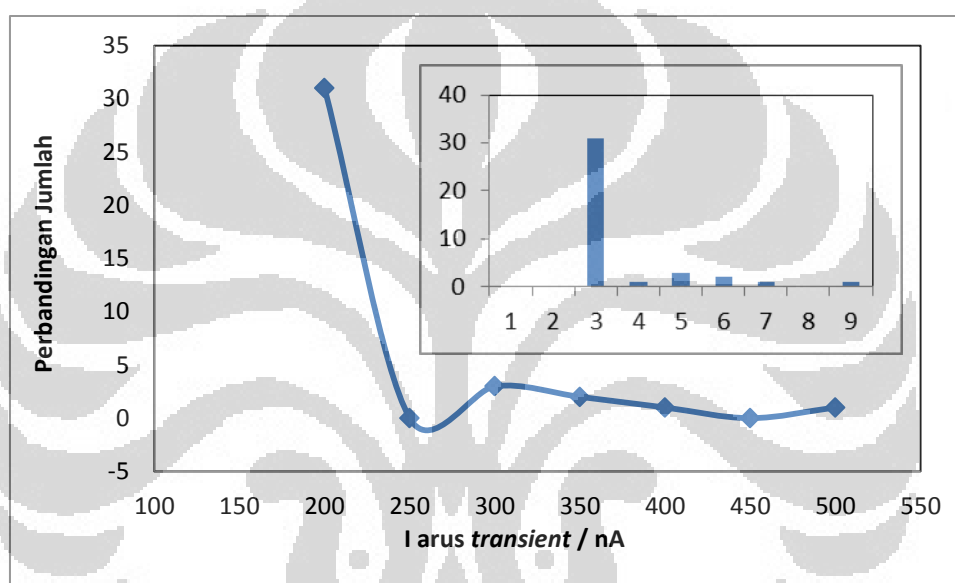
Gambar 4.19 Arus *Transient* yang Timbul pada Pengukuran dengan Menggunakan Mikroelektroda Au

Arus *transient* yang timbul selama pengukuran, yang lebih tinggi dari *noise* mikroelektroda Au, yakni sekitar 150 nA, memiliki variasi jangkauan sekitar 200-500 nA. Gambar 4.20 menunjukkan hasil pengukuran pada 6,5-8 s dengan arus *transient* yang cukup bervariasi. Pada bagian itu, terdapat arus *transient* dengan besar sekitar 200, 250, 300, 350, 400, dan 500 nA.



Gambar 4.20 Arus *Transient* yang Timbul 6,5-8 s pada Mikroelektroda Au

Pada 30 s ke atas, arus *transient* yang memiliki perbedaan cukup signifikan terhadap *noise* sudah tidak lagi diperoleh. Namun, sebenarnya dimungkinkan adanya keberadaan arus *transient* dengan besar di bawah 200 nA, tetapi sudah sulit dibedakan dari *noise* mikroelektroda Au yang cukup tinggi. Distribusi yang merata tidak diperoleh karena frekuensi kemunculan didominasi oleh arus *transient* 200 nA. Berdasarkan data di atas, profil distribusi arus *transient* dibuat pada Gambar 4.21.

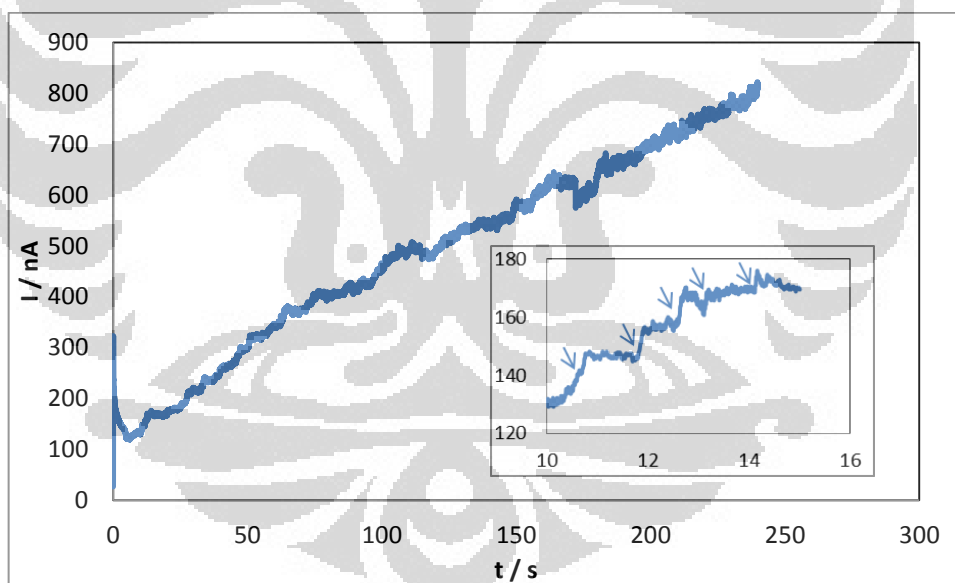


Gambar 4.21 Distribusi Arus *Transient* 1-30 s pada Mikroelektroda Au

Walaupun tidak memiliki *trend* yang tepat sama, dapat terlihat bagian-bagian yang memiliki kesesuaian dari distribusi arus *transient* pada mikroelektroda Au terhadap distribusi yang diperoleh dari hasil TEM. Arus *transient* 200-250 nA dapat dikatakan mencerminkan distribusi nanopartikel Pt pada ukuran 1-4 nm. *Noise* yang cukup besar menyebabkan tidak dapat diidentifikasinya arus *transient* yang lebih kecil dari 200 nA sehingga distribusi arus *transient* nanopartikel berukuran 1 nm tidak dapat terlihat dengan pasti. Sementara itu, arus *transient* 250-450 nA kemungkinan mencerminkan distribusi pada ukuran 4-8 nm. Sedikitnya jumlah ukuran yang lain dalam dispersi yang

cukup tinggi kemungkinan menyebabkan tidak terdeteksinya ukuran tersebut pada permukaan mikroelektroda yang terbatas.

Sementara itu, pada pengukuran dengan menggunakan mikroelektroda BDD, hasil kronoamperometri diperoleh pada jangkauan hingga sekitar 800 nA. Pada saat penyuntikan nanopartikel Pt, tidak timbul *noise* yang cukup signifikan seperti pada mikroelektroda Au. Setelah itu, terjadi peningkatan arus yang cukup teratur diiringi dengan timbulnya arus *transient* (Gambar. 4.22). Arus *transient* yang ditunjukkan oleh adanya jengjang-jengjang arus terlihat lebih nyata bila dibandingkan dengan yang ada pada mikroelektroda Au. Hal itu dikarenakan jengjang-jengjang arus tersebut memiliki perbedaan yang lebih signifikan terhadap *noise* sehingga lebih menonjol dan dapat dibedakan dari *noise* dengan lebih mudah.

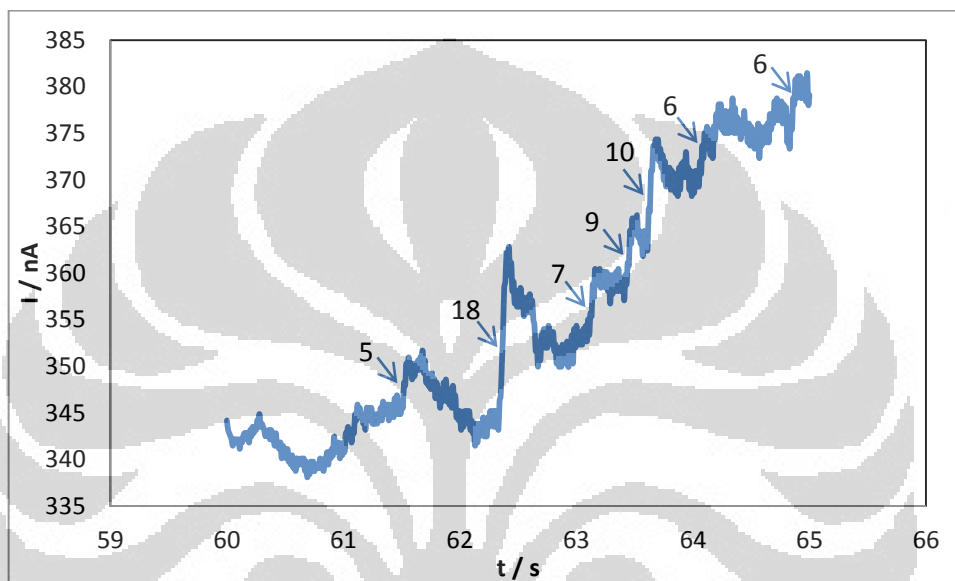


Potensial 0,4 V, laju akuisisi data 10 ms, dan jangkauan arus 10 μ A digunakan pada pengukuran.

Inset menunjukkan arus *transient* yang timbul pada pengukuran.

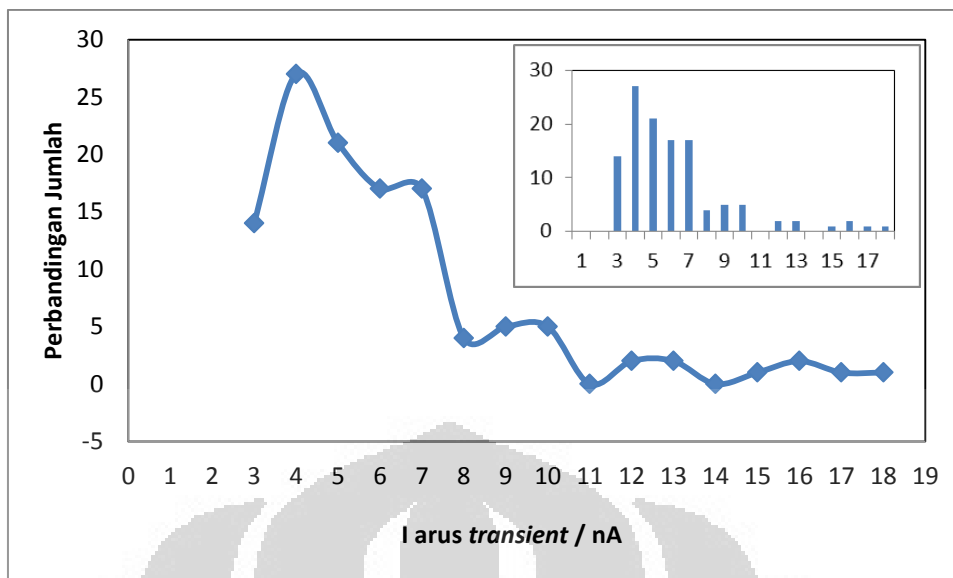
Gambar 4.22 Kronoamperometri N_2H_4 15 mM dalam PBS 50 mM pada Mikroelektroda BDD dengan Adanya Nanopartikel Pt

Arus *transient* yang timbul selama pengukuran dengan besar di atas *noise* yang dimiliki oleh mikroelektroda BDD, yakni sekitar 2 nA, memiliki variasi jangkauan sekitar 3-18 nA. Gambar 4.23 menunjukkan hasil pengukuran pada 60-65 s dengan arus *transient* yang cukup bervariasi. Pada bagian itu, terdapat arus *transient* dengan besar sekitar 5, 6, 7, 9, 10, dan 18 nA.



Gambar 4.23 Arus *Transient* yang Timbul 60-65 s pada Mikroelektroda BDD

Distribusi arus *transient* yang timbul senada dari waktu ke waktu, yakni memiliki frekuensi kemunculan yang lebih tinggi pada arus *transient* yang rendah, yakni pada 3-10 nA dibandingkan pada arus *transient* 11-18 nA (Gambar 4.24). Lebih jauh lagi, jumlah arus *transient* yang timbul tersebut berbanding lurus terhadap waktu. Hal itu menunjukkan adanya indikasi peningkatan reaksi elektrokatalisis pada mikroelektroda BDD.



Gambar 4.24 Distribusi Arus *Transient* 1-100 s pada Mikroelektroda BDD

Trend yang serupa dapat terlihat bila dilakukan perbandingan distribusi arus *transient* pada mikroelektroda BDD dengan distribusi yang diperoleh dari hasil TEM. Arus *transient* 3-8 nA mencerminkan distribusi nanopartikel Pt pada ukuran 1-4 nm, arus *transient* 8-11 nA mencerminkan distribusi pada ukuran 4-6 nm, sedangkan *transient* 11-14 nA mencerminkan distribusi pada ukuran 6-8 nm. Seperti pada mikroelektroda Au pula, sedikitnya jumlah ukuran yang lain dalam dispersi yang cukup tinggi kemungkinan menyebabkan tidak terdeteksinya ukuran tersebut pada permukaan mikroelektroda yang terbatas.

Bila diamati lebih jauh, kedua hasil distribusi arus *transient* cukup dapat diperbandingkan dengan hasil TEM (Tabel 4.2). Namun, terdapat bagian yang hilang pada hasil dari mikroelektroda Au. Hal tersebut berbeda dengan mikroelektroda BDD yang memiliki hasil lebih merinci. Dengan kata lain, mikroelektroda BDD lebih sensitif terhadap metode ini bila dibandingkan dengan mikroelektroda Au. Selain ukuran mikroelektroda Au yang barangkali masih terlalu besar, hal tersebut kemungkinan juga disebabkan oleh lebih besarnya selisih potensial oksidasi N_2H_4 pada mikroelektroda BDD terhadap mikroelektroda Pt daripada mikroelektroda Au terhadap mikroelektroda Pt.

Tabel 4.2 Perbandingan Jumlah Arus *Transient* pada Mikroelektroda Au dan BDD

Mikroelektroda Au		Mikroelektroda BDD	
Arus <i>Transient</i> I (nA)	Perbandingan Jumlah	Arus <i>Transient</i> I (nA)	Perbandingan Jumlah
200	31	3	14
250	1	4	27
300	3	5	21
350	2	6	17
400	1	7	17
450	0	8	4
500	1	9	5
		10	5
		11	0
		12	2
		13	2
		14	0
		15	1
		16	2
		17	1
		18	1

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

- Mikroelektroda Au, Pt, dan BDD telah berhasil difabrikasi dengan diameter berturut-turut 30 μm , 20 μm , dan 20 μm .
- Nanopartikel Pt telah berhasil dipreparasi dengan menggunakan komponen penyusun H_2PtCl_6 dan K_2PtCl_6 , agen penstabil $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, serta agen pereduksi NaBH_4 . Nanopartikel Pt yang berasal dari H_2PtCl_6 memiliki ukuran sekitar 1-5 nm dengan aglomerasi hingga sekitar 20 nm serta memiliki distribusi lebih baik dan dispersi lebih stabil daripada yang berasal dari K_2PtCl_6 .
- Mikroelektroda yang telah difabrikasi selanjutnya telah dicoba untuk digunakan dalam eksperimen penentuan distribusi ukuran nanopartikel Pt dengan mengamati reaksi oksidasi N_2H_4 15 mM dalam larutan PBS 50 mM pada permukaan nanopartikel Pt pada saat terjadinya tumbukan dengan permukaan mikroelektroda Au dan BDD.
- Pengukuran dengan menggunakan mikroelektroda BDD memberikan hasil yang lebih baik daripada mikroelektroda Au, dengan kisaran arus *transient* sebesar 200-500 nA yang mewakili ukuran partikel 1-8 nm dengan *noise* sebesar 150 nA pada mikroelektroda Au dan kisaran arus *transient* sebesar 3-18 nA yang mewakili ukuran partikel 1-8 nm dengan *noise* sebesar 2 nA pada mikroelektroda BDD.

5.2 Saran

- Pengembangan lebih lanjut dengan menggunakan variasi berbagai jenis nanopartikel logam sebaiknya diamati dengan menggunakan reaksi

elektrokimia yang sesuai dengan jenis logam.

- Upaya minimalisasi kekurangan-kekurangan yang ada sehingga bisa mencapai hasil yang lebih baik dapat dilakukan dengan mencari variasi parameter optimum dengan menggunakan alat yang lebih baik. Variasi parameter yang dimaksud terkait dengan jumlah nanopartikel yang disuntikkan, cara penyuntikan nanopartikel ke dalam larutan elektrolit, cara pengadukan, dan sebagainya. Sementara itu, penggunaan alat yang lebih baik contohnya adalah mikroelektroda dengan akurasi yang lebih tinggi, baik dengan menggunakan diameter elektroda yang lebih mendekati ukuran nanopartikel maupun dengan penggunaan teknik yang mendukung, seperti insulasi, Faraday *cage* yang lebih kedap, dan potensiostat dengan sensitivitas yang lebih baik. Selain itu, kekurangan-kekurangan juga dapat diminimalisasi dengan menggunakan metode yang memiliki reliabilitas lebih tinggi, seperti perhitungan distribusi nanopartikel dari hasil TEM dengan menggunakan sampel yang lebih banyak.
- Lebih jauh lagi, metode ini dapat dikembangkan sebagai salah satu metode karakterisasi nanopartikel dengan harga yang lebih murah dan terjangkau, serta penggunaan yang lebih mudah dengan hasil yang cukup cepat. Contohnya, bila sekedar untuk mengetahui distribusi ukuran partikel saja tanpa memerlukan pencitraan gambar, metode ini dapat digunakan sehingga tidak perlu menggunakan TEM. Begitupula dalam menentukan ukuran dengan PSA, metode ini dapat dijadikan sebagai uji pendahuluan sehingga kisaran distribusi ukuran yang lebih tepat dapat diketahui terlebih dahulu guna melakukan penghematan biaya dengan meminimalisasi sampel-sampel dengan kisaran distribusi ukuran yang kurang tepat. Hal tersebut kedepannya dapat dilakukan dengan adanya data acuan dan referensi-referensi yang memadai, yakni yang dapat diperoleh dengan menggunakan nanopartikel elektrokatalis yang berbeda dengan perangkat sel elektrokimia yang sesuai.

DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, P. W. (1997). *Kimia Fisika Jilid 2* (Kartohadiprodjo, I. I., Penerjemah). Ed.ke-4. Jakarta: Erlangga.
- Bagotsky, V. S. (2006). *Fundamentals of Electrochemistry*. (2nd Ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Bandyopadhyay, A. K. (2008). *Nano Materials*. New Delhi: NewAge International.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*. (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Baur, J. E. (2007). Diffusion Coefficients. In Zoski, C. G. (Ed.). *Handbook of Electrochemistry* (pp. 829-848). Oxford: Elsevier.
- Brady, J. E. (1999). *Kimia Universitas Azas & Struktur Jilid 1* (Maun, S., Anas, K., & Sally, T. S., Penerjemah). Ed.ke-5. Jakarta: Binarupa Aksara.
- Buckley, J. D. (1993). Carbon-Carbon Overview. In Buckley, J. D., & Edie, D. D. (Ed.). *Carbon-Carbon Materials and Composites* (pp. 1-17). New Jersey: Noyes Publications.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. London: Imperial College Press.
- Chang, R. (2005). *Kimia Dasar: Konsep-konsep Inti Jilid 2* (Achmadi, S. S., Penerjemah). Ed.ke-3. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Ching, S., Dudek, R., & Tabet, E. (1994). Cyclic Voltammetry with

Ultramicroelectrode. *Journal of Chemical Education*, 71, No. 7, 602-605.

Ciobanu, M., Wilburn, J. P., Krim, M. L., & Cliffel, D. E. (2007). Fundamentals. In Zoski, C. G. (Ed.). *Handbook of Electrochemistry* (pp. 3-29). Oxford: Elsevier.

Das, S. K., & Marsili, E. (2011). Bioinspired Metal Nanoparticle: Synthesis, Properties and Application. In Rahman, M. M. (Ed.). *Nanomaterials* (pp. 253-278). Rijeka: InTech.

Denuault, G., Sosna, M., & Williams, K. (2007). Classical Experiments. In Zoski, C. G. (Ed.). *Handbook of Electrochemistry* (pp. 431-469). Oxford: Elsevier.

Ebbing, D. D., & Gammon, S. D. (2009). *General Chemistry Ninth Edition*. Boston: Houghton Mifflin Company.

Forster, R. J., & Keyes, T. E. (2007). Ultramicroelectrodes. In Zoski, C. G. (Ed.). *Handbook of Electrochemistry* (pp. 155-260). Oxford: Elsevier.

Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., & Tyrk, D., A. (2005). Fundamental and Applied Aspects of Diamond Electrodes. In Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., & Tyrk, D., A (Ed.). *Diamond Electrochemistry* (pp. 556-574). Tokyo: BKC Inc.

Gerischer, H. (1997). Principles of Electrochemistry. In Gellings, P.J. & Bouwmeester, H.J.M. (Ed.). *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry* (pp. 18-82). Boca Raton: CRC Press.

Glasstone, S. (1942). *An Introduction to Electrochemistry*. New York: Litton Educational Publishing Inc.

- Heinze, J. (1993). Ultramicroelectrodes in Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 32, 1268-1288.
- Hoang, V. V. (2011). Amorphous Nanoparticles. In Sattler, K. D. (Ed). *Handbook of Nanophysics 3: Nanoparticles and Quantum Dots* (pp. 1-1 – 1-12). Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Ivandini, T. A., Einaga, Y., Honda, K., & Fujishima, A. (2005). Preparation and Characterization of Polycrystalline Chemical Vapor Deposited Boron-Doped Diamond Thin Films. In Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., & Tyrk, D., A (Ed.). *Diamond Electrochemistry* (pp. 11-25). Tokyo: BKC Inc.
- Kanda, K. (1991). Energy Dispersive X-ray Spectrometer. *United States Patent 5065020*.
- Levy-Clement, C. (2005). Semiconducting and Metallic Boron-Doped Diamond Electrodes. In Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., & Tyrk, D., A (Ed.). *Diamond Electrochemistry* (pp. 80-114). Tokyo: BKC Inc.
- Martin, H. B., Eaton, S. C., Landau U., & Angus, J. C. (2005). Elektrochemical Effects on Diamond Surfaces: Wide Potential Window, Reactivity, Spectroscopy, Doping Levels and Surface Conductivity. In Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., & Tyrk, D., A (Ed.). *Diamond Electrochemistry* (pp. 26-50). Tokyo: BKC Inc.
- McEnaney, B. (1999). Structure and Bonding in Carbon Materials. In Burchell, D. T. (Ed.). *Carbon Materials for Advanced Technologies* (pp. 1-33). Oxford: Elsevier Science Ltd.
- Mungall, J. E. (2005). Magmatic Geochemistry of the PGE. In Mungall, J. E.

(Ed.). *Mineralogical Association of Canada Short Course Series: Exploration for Platinum-Group Elements Deposits* Vols. 35 (pp. 1-34). Oulu: Mineralogical Association of Canada.

Nazir, M. (2005). *Metode Penelitian*. Bogor: Ghalia Indonesia.

Olivia, H., Sarada, B. V., Rao, T. N., & Fujishima, A. (2005). Diamond Microelectrodes. In Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., & Tyrk, D., A (Ed.). *Diamond Electrochemistry* (pp. 396-413). Tokyo: BKC Inc.

Rao, T. N., Fujishima, A., & Angus, J. C. (2005). Historical Survey of Diamond Electrodes. In Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. N., & Tyrk, D., A (Ed.). *Diamond Electrochemistry* (pp. 1-10). Tokyo: BKC Inc.

Rose, T. K. (1909). *The Precious Metals Comprising Gold Silver and Platinum*. London: Archibald Constable & Co. Ltd.

Rosi, N. L., Giljohann, D. A., Thaxton, C. S., Lytton-Jean, A. K. R., Han, M. S., & Mirkin, C. A. (2006). Oligonucleotide Modified Gold Nanoparticles for Intracellular Gene Regulation. *Science*, 312, 1027-1030.

Sawyer, D. T., Sobkowiak, A., & Roberts, J. L., Jr. (1995). *Electrochemistry for Chemist*. (2nd Ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.

Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. M. (1990). *Analytical Chemistry: An Introduction*. (5th ed.). Florida: Saunders College Publishing.

Smith, E., & Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

Stulik, K., Amatore, C., Holub, K., Marecek, V. & Kutner, W. (2000).

Microelectrodes: Definitions, Characterization, and Applications. *Pure and Applied Chemistry*, 72, No. 8, 1483-1492.

Totoki, S. (2007). Particle Size Analyzer. *United States Patent 7248363*.

Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

Whitten, K. W., Davis, R. E., & Peck, M. L. (2003). *General Chemistry*. (7th ed.). California: Brooks/Cole.

Wightman, R. M. (2006). Probing Cellular Chemistry in Biological Systems with Microelectrodes. *Science*, 311, 1570-1574.

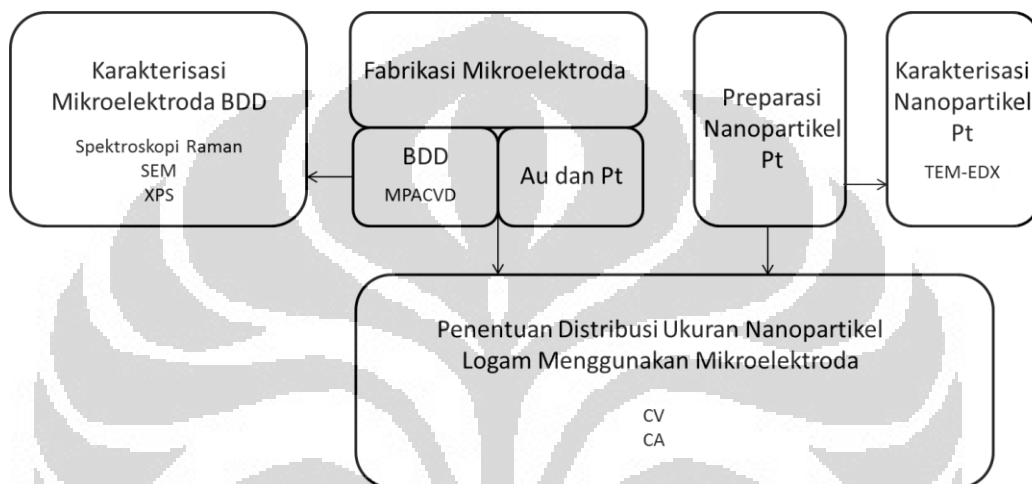
Xiao, X., & Bard, A. J. (2007). Observing Single Nanoparticle Collisions at an Ultramicroelectrode by Electrocatalytic Amplification & Supporting Information. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 9610-9612.

Xiao, X., Fan, F. F., Zhou, J., & Bard, A. J. (2008). Current Transients in Single Nanoparticle Collision Events. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 16669-16677.

Yang, J., Lee, J. Y., & Too, H. (2006). Size Effect in Thiol and Amine Binding to Small Pt Nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 571, 206-210.

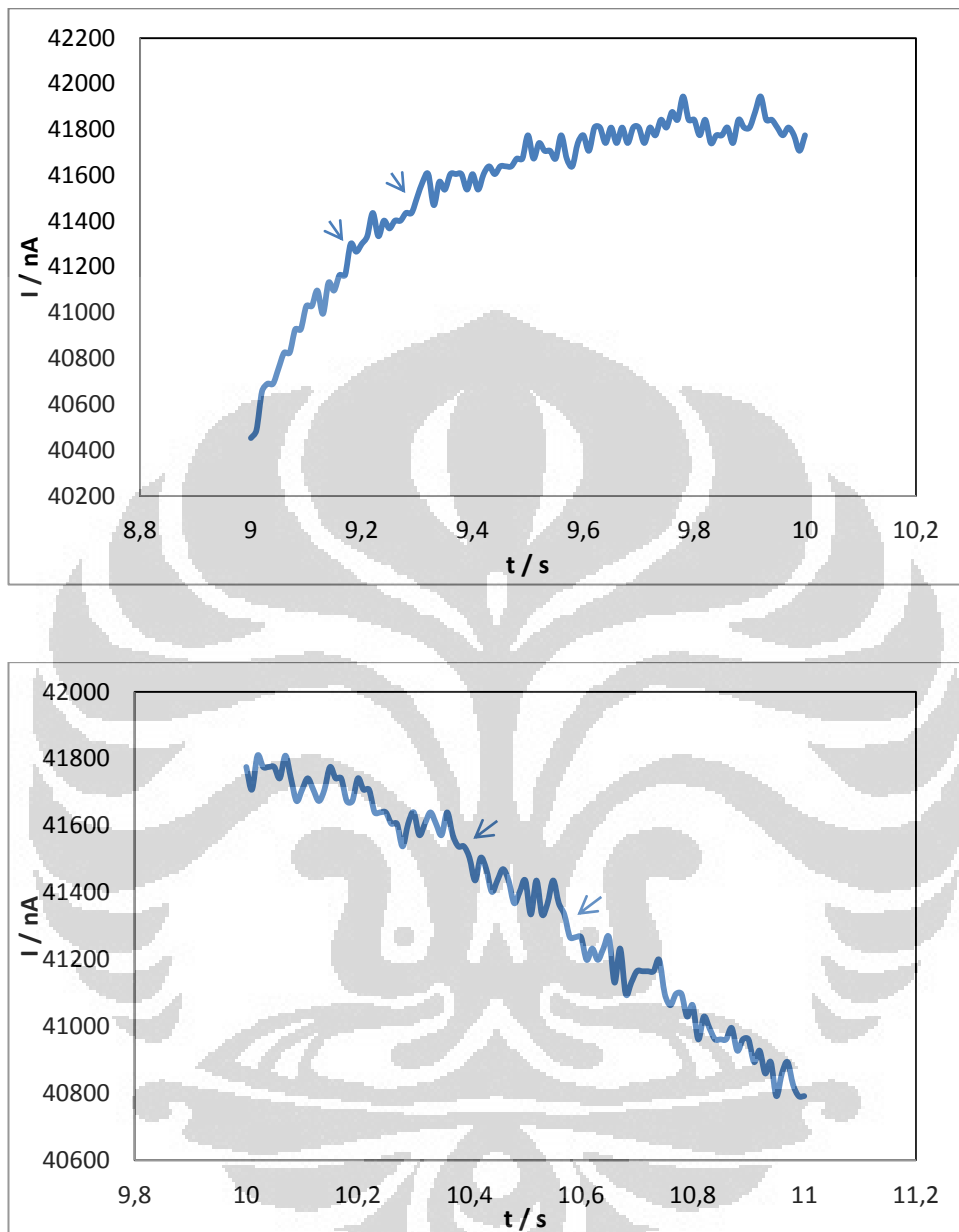
LAMPIRAN

Lampiran 1 Bagan Kerja

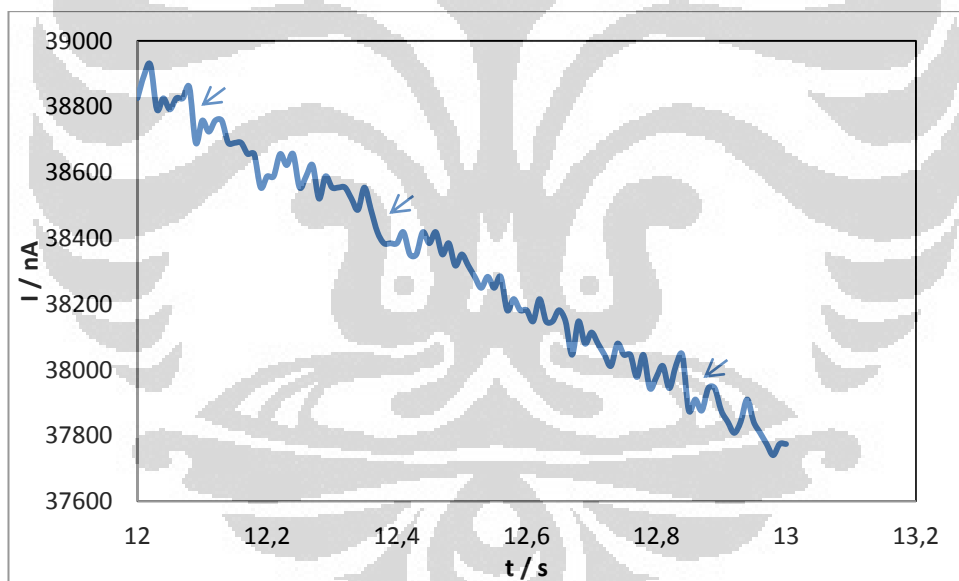
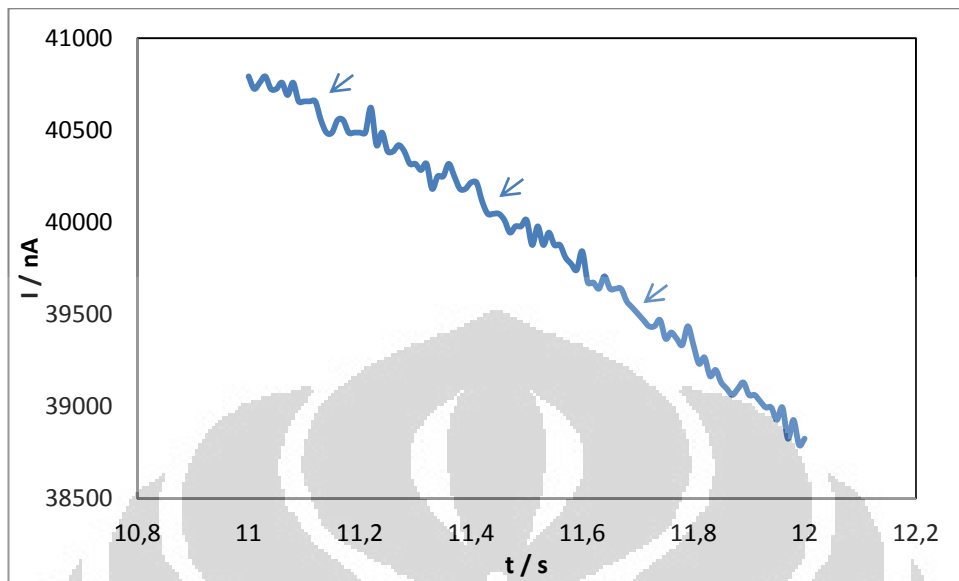


Lampiran 2 Perbandingan Jumlah Ukuran Nanopartikel Pt Berdasarkan TEM

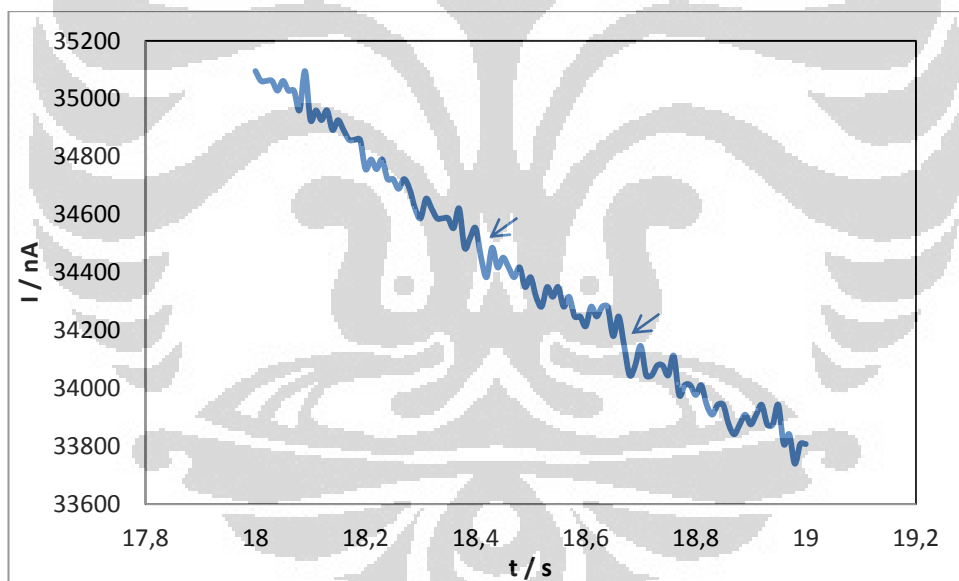
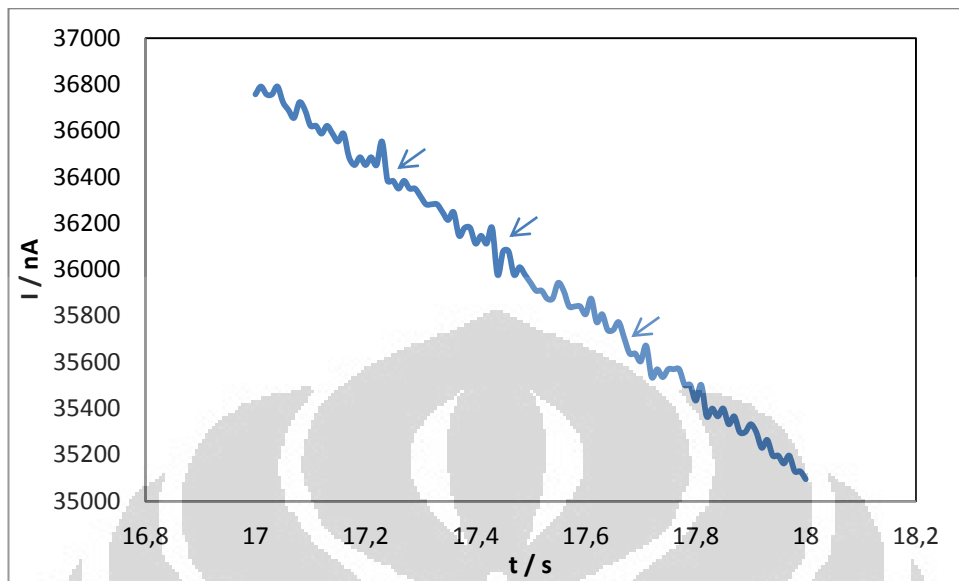
Ukuran Nanopartikel Pt (nm)	Perbandingan Jumlah
1	314
2	427
3	262
4	58
5	40
6	8
7	11
8	0
9	2
10	0
11	1
12	3
13	0
14	0
15	0
16	0
17	0
18	5
19	0
20	2
Di atas 20	4

Lampiran 3 Arus *Transient* yang Timbul pada Mikroelektroda Au

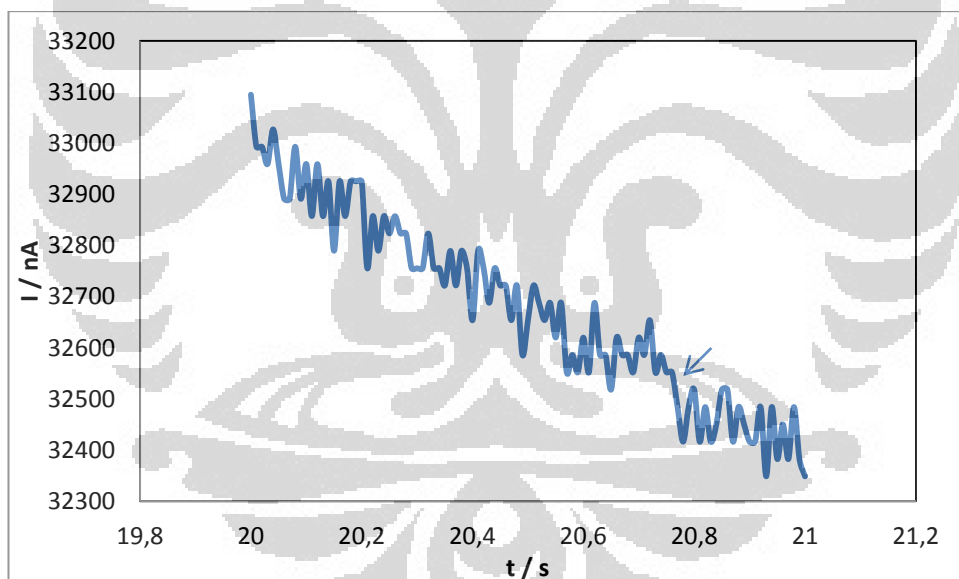
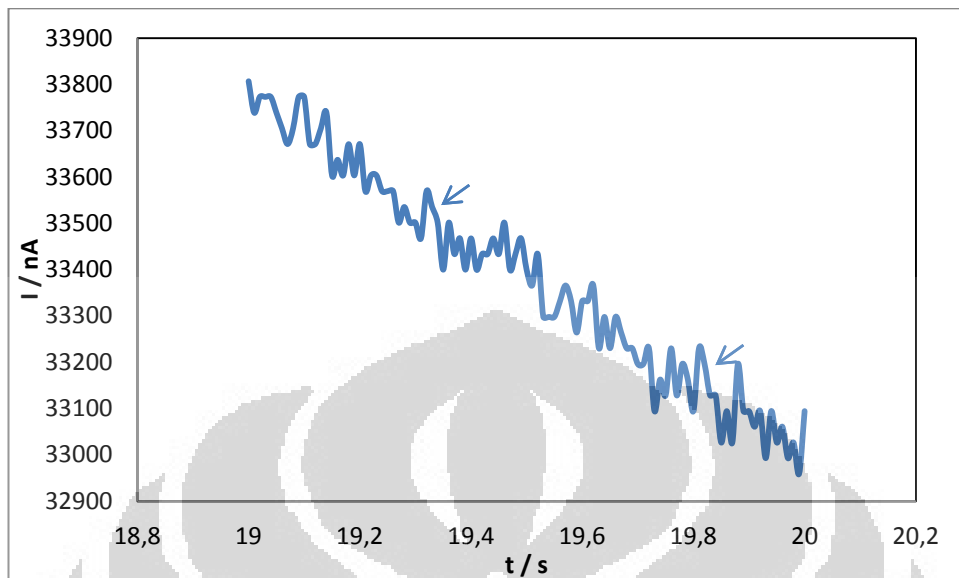
(lanjutan)



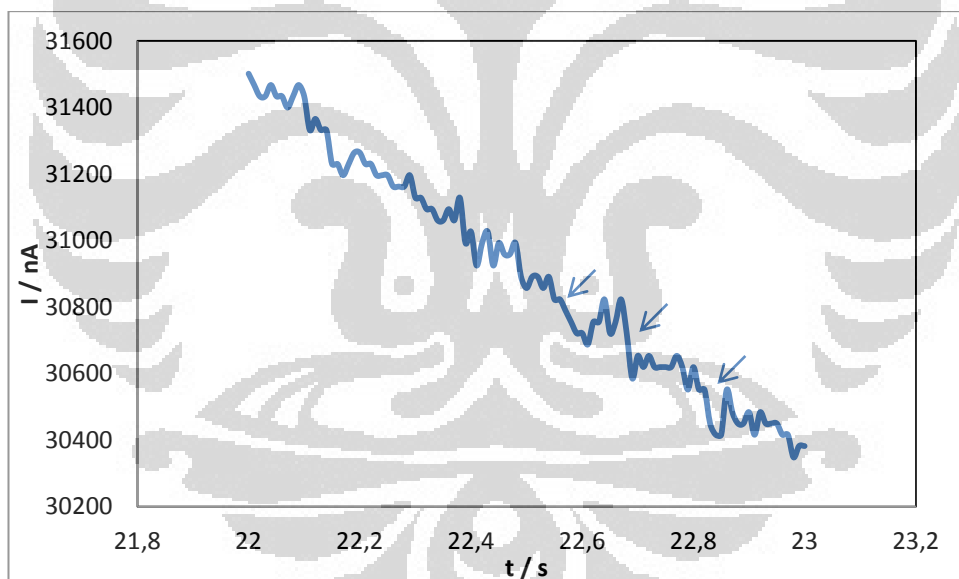
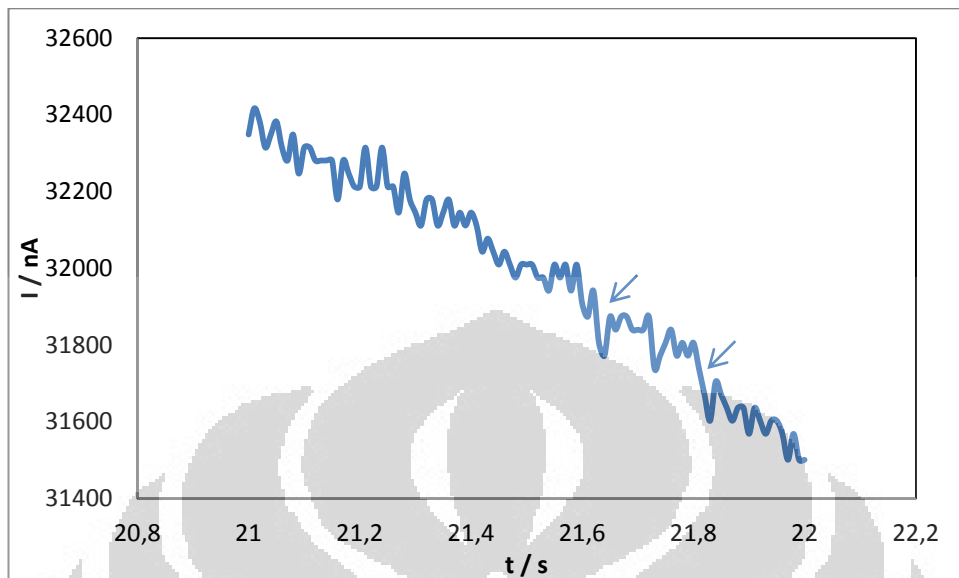
(lanjutan)



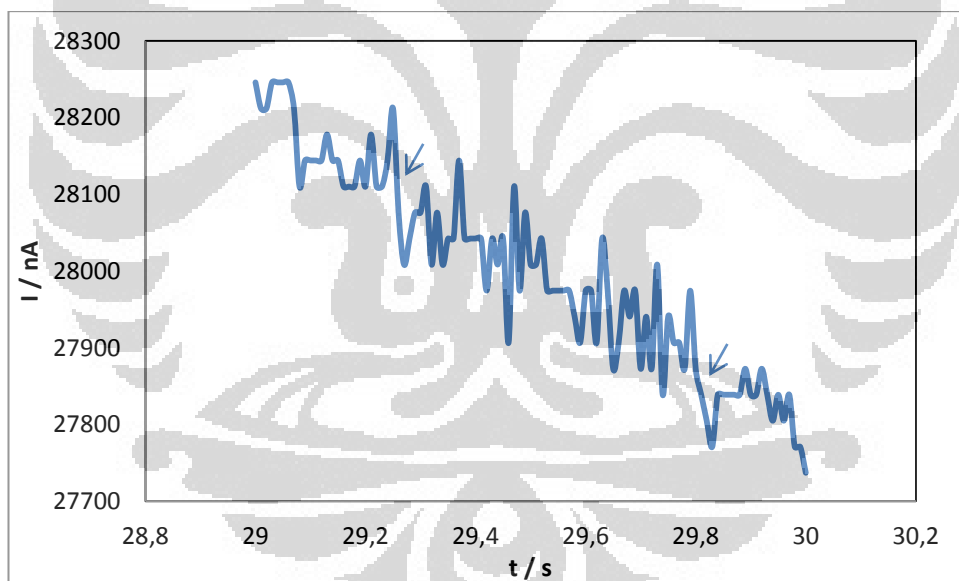
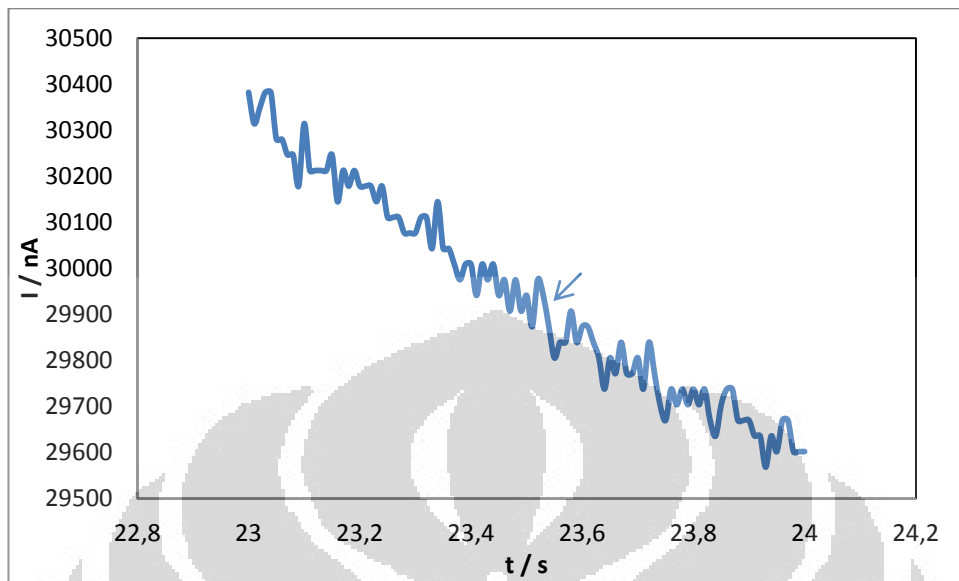
(lanjutan)

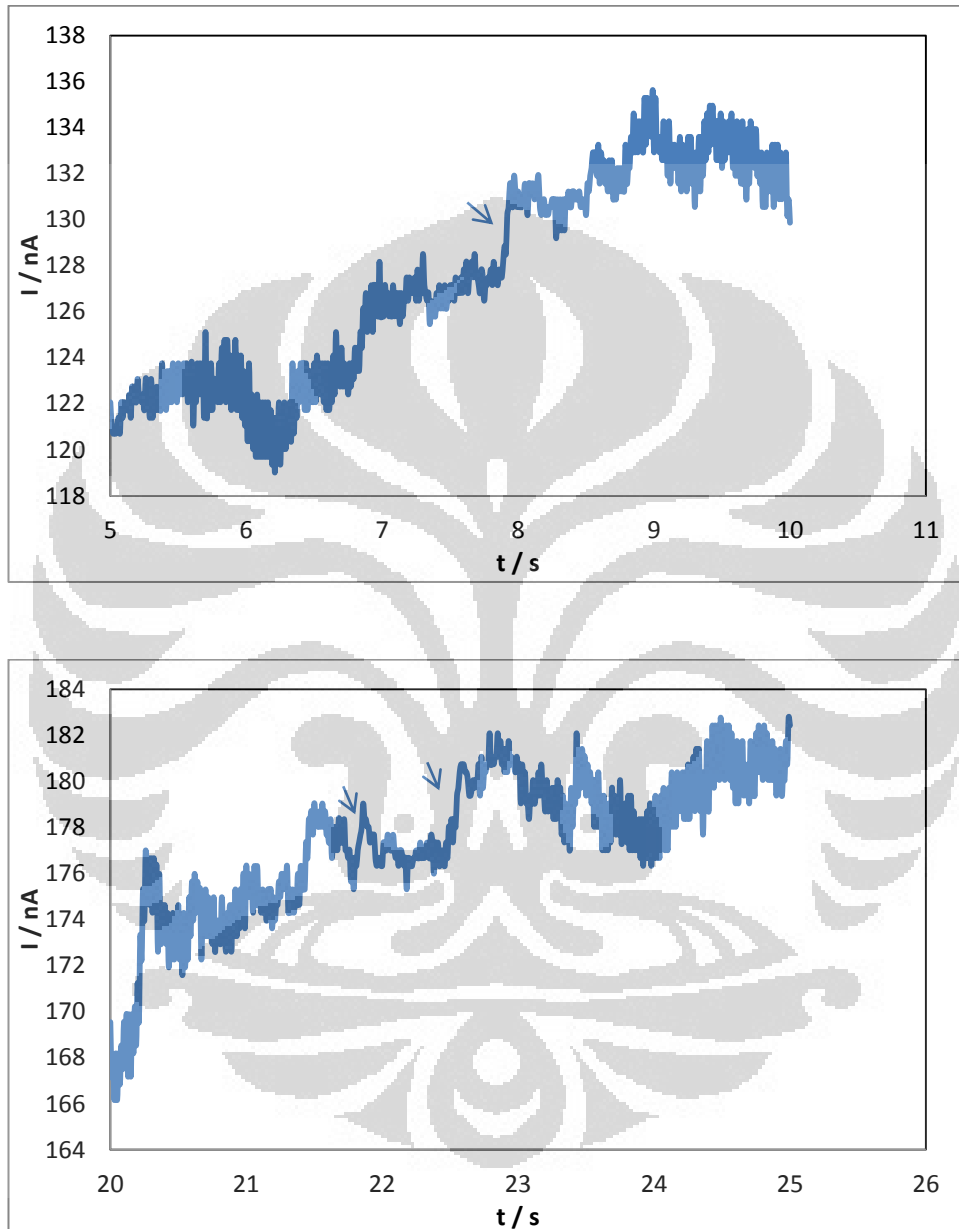


(lanjutan)

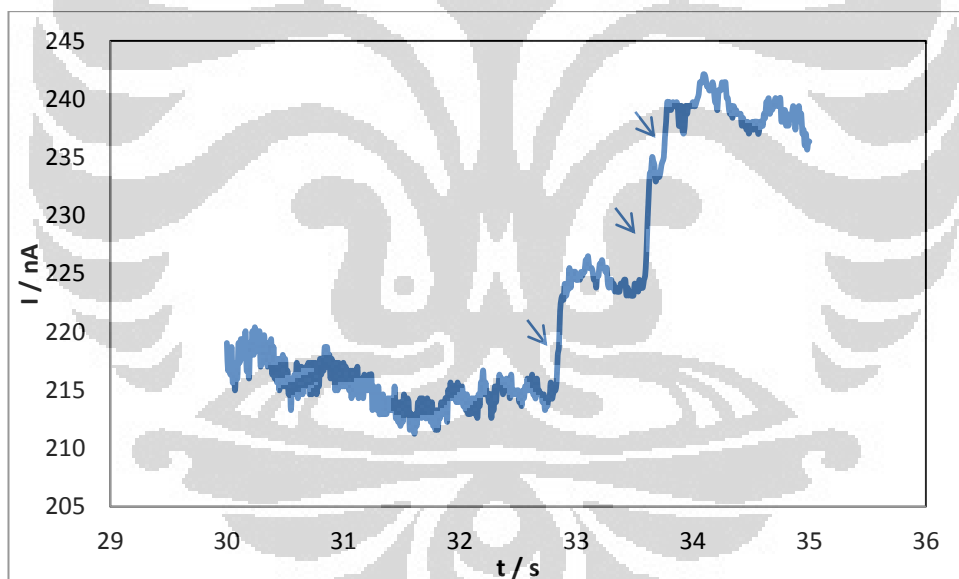
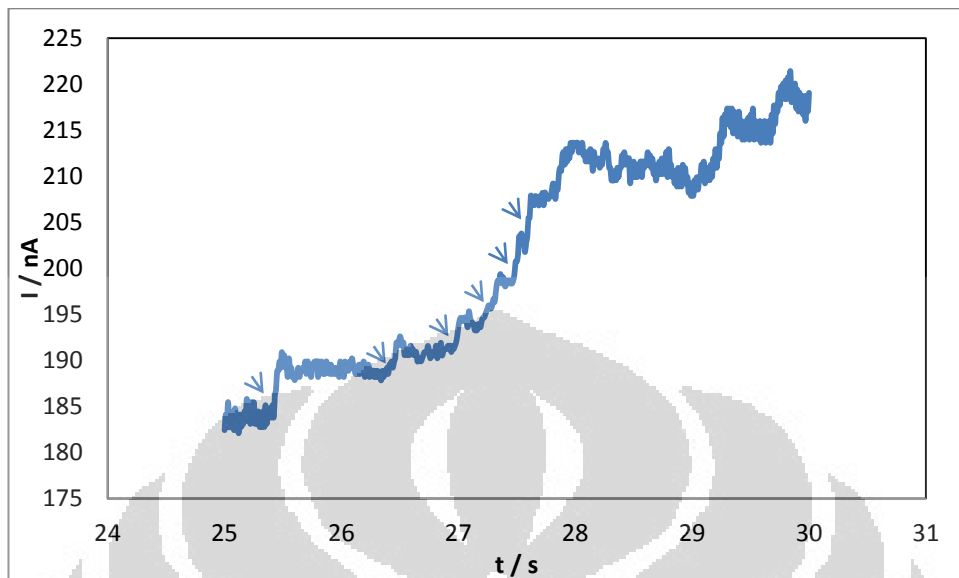


(lanjutan)

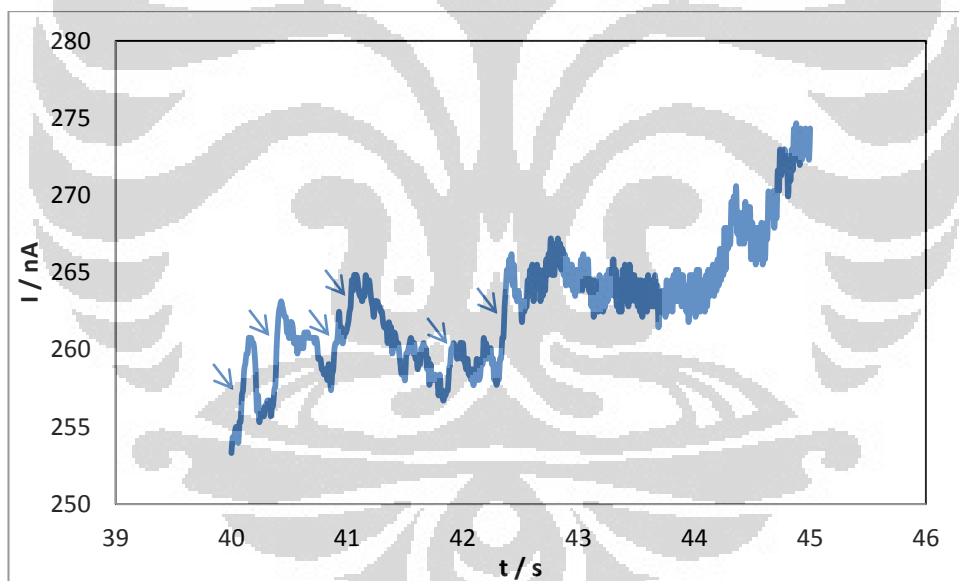
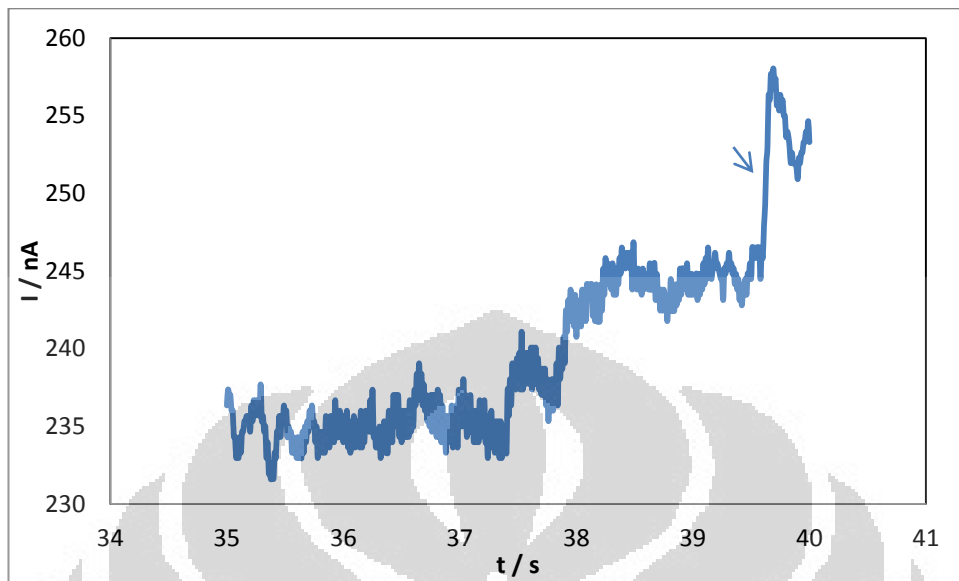


Lampiran 4 Arus *Transient* yang Timbul pada Mikroelektroda BDD

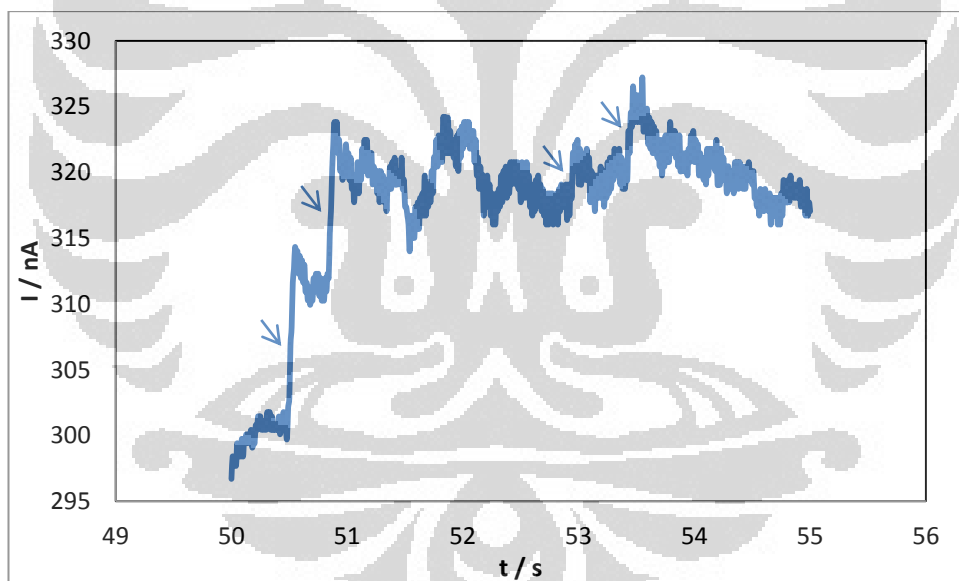
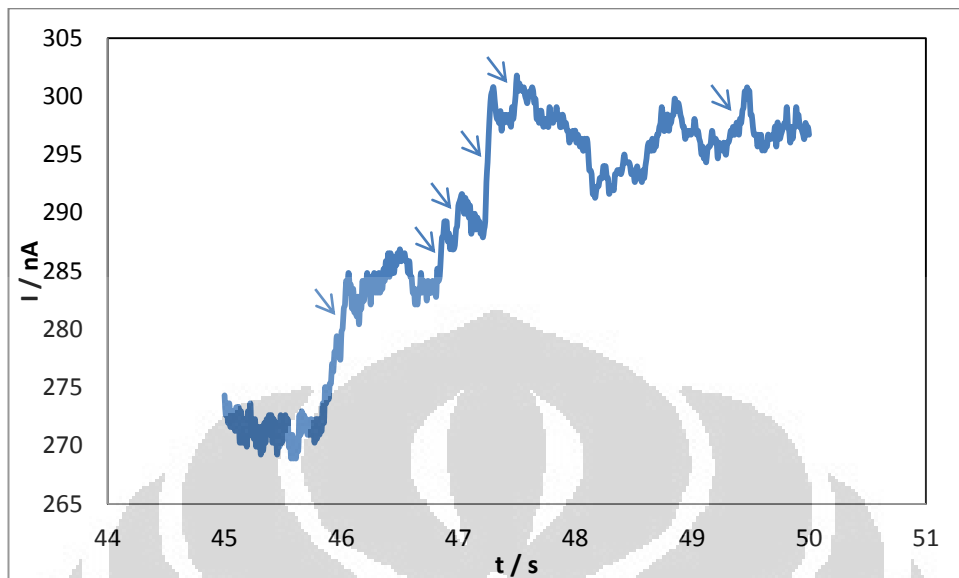
(lanjutan)



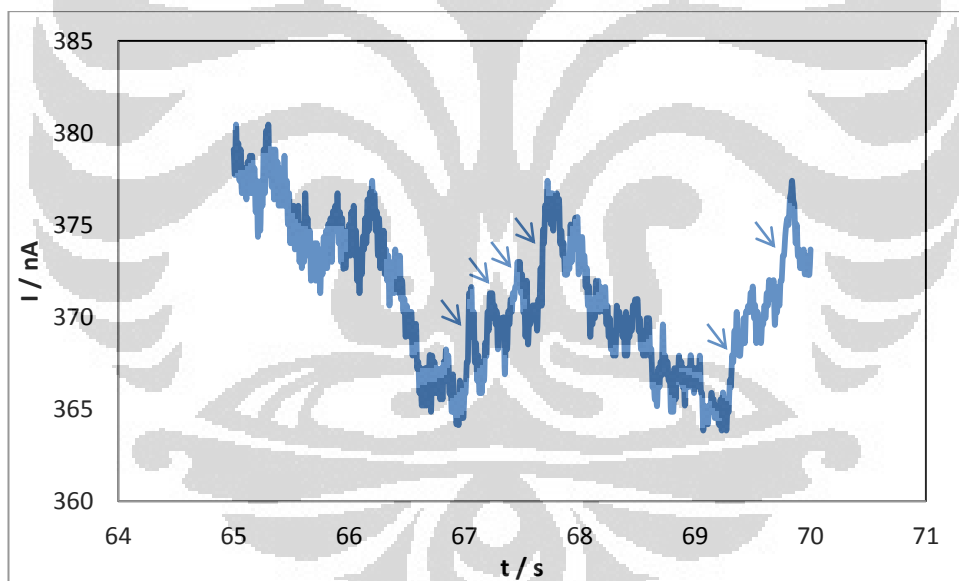
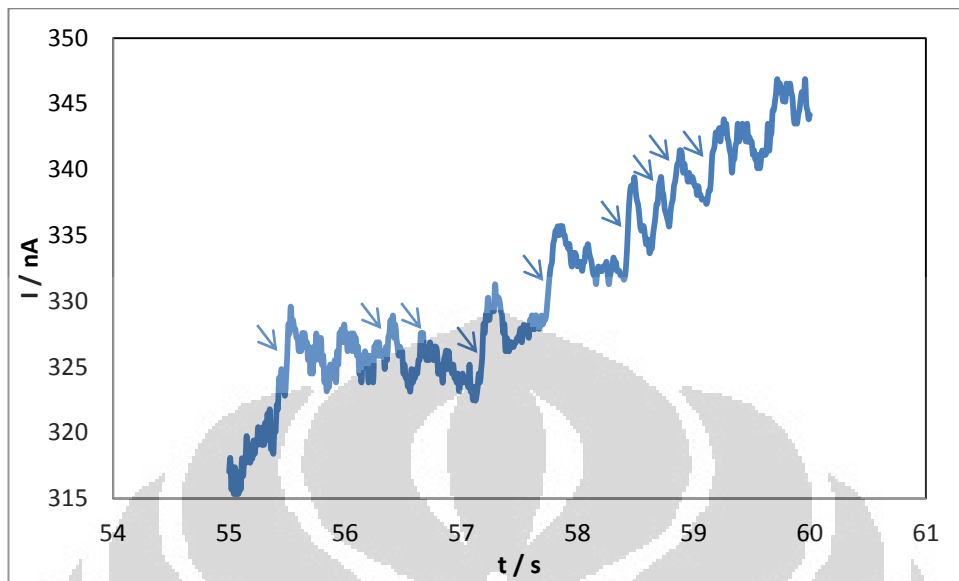
(lanjutan)



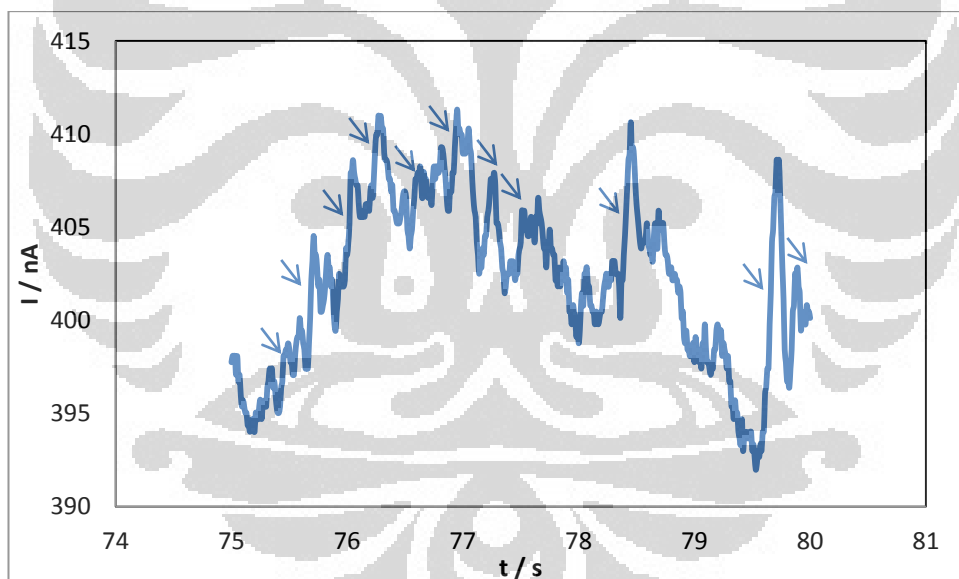
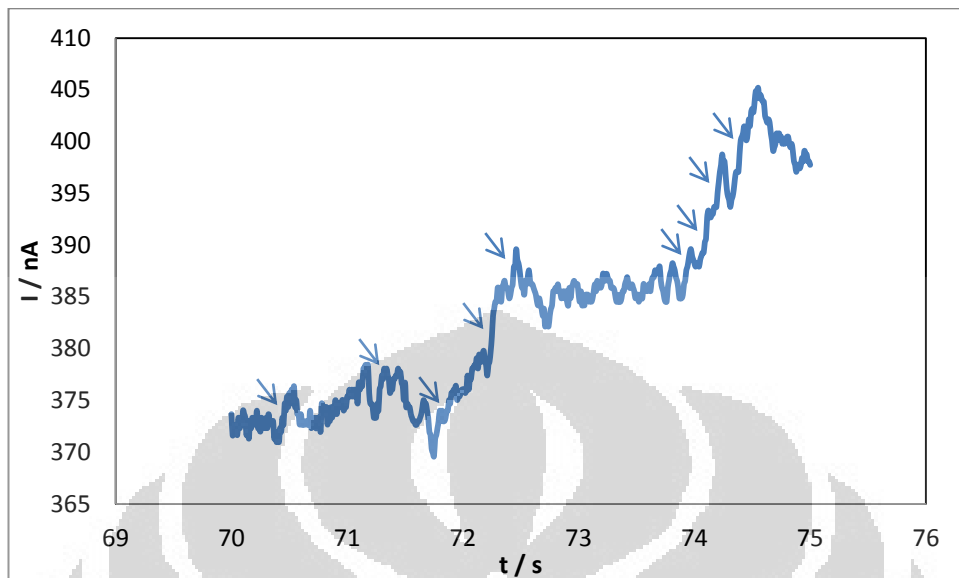
(lanjutan)



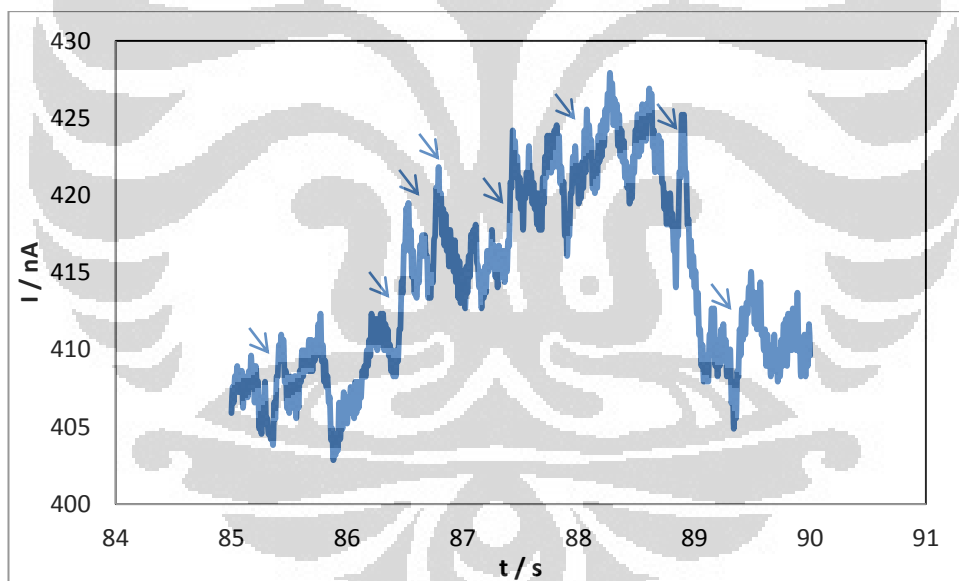
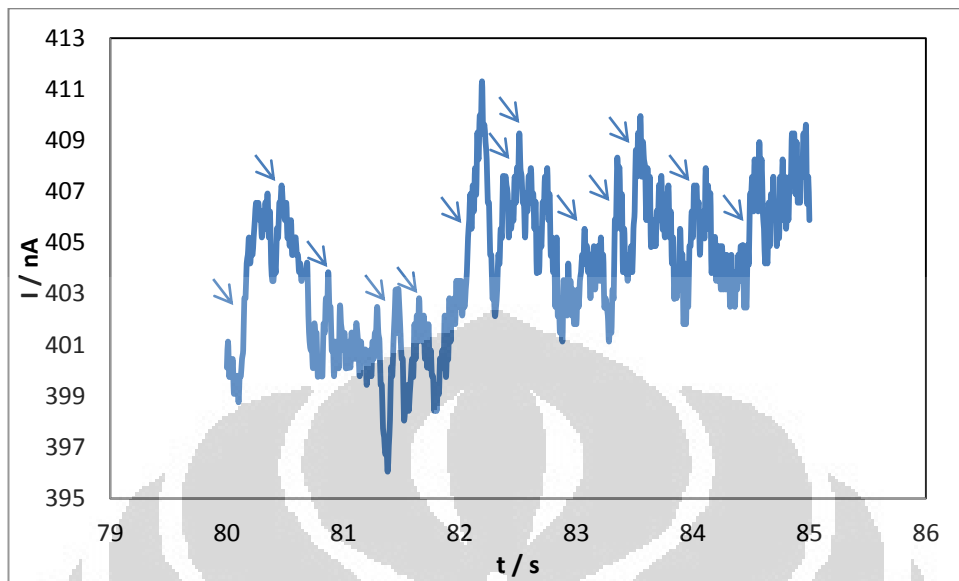
(lanjutan)



(lanjutan)



(lanjutan)



(lanjutan)

