



Jenis Artikel: *original research*

Kajian Variasi Ukuran Nanopartikel Emas Melalui Metode *Seed Mediated Growth*

Sri Nengsih^{*1}

¹Program Studi Teknik Arsitektur Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh

²Program Studi Pendidikan Fisika, Fakultas Tarbiyah dan Keguruan Universitas Islam Negeri Ar-Raniry Banda Aceh

*Corresponding e-mail: srinengsih@ar-raniry.ac.id

KATA KUNCI

Nanopartikel emas, variasi waktu tumbuh, ukuran partikel, metode *seed mediated growth*

Diserahkan: 27 Mei 2017

Direvisi: 28 Juni 2017

Diterima: 27 Mei 2017

Diterbitkan: 16 Juli 2017

Terbitan daring: 16 Juli 2017

ABSTRAK. Perkembangan dalam nanopartikel emas sangat menarik minat banyak peneliti untuk mengkajinya dalam berbagai bidang disebabkan sifat unik optik yang berbeda dari ukuran besarnya. Perubahan ukuran nanopartikel emas menjadi kajian dalam penelitian ini melalui variasi waktu pertumbuhannya. Adapun metode yang digunakan dalam menghasilkan nanopartikel emas adalah metode *seed mediated growth* untuk variasi waktu tumbuhnya 30 menit, 1 jam, 2 jam, 4 jam, 8 jam, dan 16 jam. Hasil pertumbuhan nanopartikel emas diuji karakteristik morfologinya melalui FESEM dan imaje J serta serapan optik melalui spektrometer UV-VIS. Bentuk nanopartikel emas yang didapatkan mayoritas berbentuk bulat/sferikal dengan ukuran partikelnya 25 nm, 27 nm, 31 nm, 33 nm, 35 nm, dan 47 nm. Peningkatan ukuran partikel terhadap waktu tumbuhnya dibuktikan dari pergeseran spektrum serapan optiknya yang bergeser ke daerah infra merah yaitu 536, 540, 541, 547, 550, dan 560 nm. Kesederhanaan dan kemudahan dalam mengubah ukuran partikel emas berpotensi untuk digunakan dan dikembangkan lebih lanjut dalam pendeteksian sensor, pembuatan sel

1. Pendahuluan

Emas adalah satu unsur kimia dengan simbol Au dan mempunyai bilangan atom 79 yang merupakan unsur logam yang padat, berwarna kuning dan berkilauan serta stabil dalam udara dan air tanpa mengalami oksidasi. Emas digunakan dalam industri elektronik karena tidak berkarat dan mempunyai sifat hantaran listrik yang tinggi.

Perkembangan teknologi sekarang mampu menghasilkan emas dalam bentuk partikel berukuran kurang daripada 100 nanometer (nm). Pada ukuran ini emas dikenali sebagai nanopartikel emas atau nanoemas yang dapat dibuat dalam bentuk serbuk, koloid, atau partikel yang terlarut dalam air. Sifat nanozarah emas berbeda dengan sifat bahan dalam ukuran besar. Contohnya, warna larutan yang dihasilkan bergantung kepada ukuran dan bentuk. Pada ukuran yang kecil larutan partikel emas berwarna merah. Perkembangan

ilmu sekarang ini yang mampu memahami sifat fisika dan kimia nanopartikel telah menarik perhatian peneliti untuk mengguna nanopartikel emas dalam kajian yang lebih luas, termasuk dalam bidang medis, elektronik, sensor (Nengsih dkk., 2012; Nengsih dkk., 2012; Nengsih dkk., 2011; Nengsih dkk., 2010) dan energi.

Pada umumnya terdapat dua pendekatan untuk mensintesis nanopartikel. Pendekatan pertama adalah pendekatan top-down, yaitu dengan memecahkan bahan berukuran besar kepada partikel berukuran nanometer. Pendekatan kedua adalah pendekatan bottom-up yaitu dengan menghimpun/mengelompokkan atom, molekul atau kluster untuk membentuk partikel berukuran nanometer. Kedua pendekatan tersebut dapat dijalankan secara fisika atau kimia. Proses sintesis secara fisika tidak melibatkan reaksi kimia. Sedangkan proses sintesis secara kimia melibatkan reaksi kimia beberapa bahan asas sehingga dihasilkan bahan baru yang berukuran nanometer.

Sintesis nanopartikel emas yang melalui reaksi kimia dengan pendekatan bottom-up telah dipilih dalam kajian ini. Berbagai cara sintesis yang telah dikembangkan melalui pendekatan ini seperti, metode pereduksi sitrat (dalam Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H. & Plech, A, 2006), dimana metode ini mereduksi larutan HAuCl₄ dengan sitrat dalam air yang dididihkan. Metode ini mampu menghasilkan partikel berbentuk bulat dengan ukuran 10-20 nm. Namun metode ini tidak mampu mengontrol keseragaman ukuran dan bentuk nanopartikel emas. Metode ini disempurnakan melalui variasi rasio agen pereduksi dengan agen penstabil, didapatkan nanopartikel emas berukuran 16-147 nm (Frens, G, 1973). Nanopartikel emas juga disintesis menggunakan metode pemindahan dua fasa (Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J, & Whyman, R, 1994), dimana menggunakan tiol dalam sintesisnya untuk menjaga keseragaman dan kestabilan secara termal. Kelompok tiol mempunyai daya ikat yang kuat dengan emas. Dengan mengubah rasio Au dengan tiol serta melakukan variasi suhu, didapatkan nanopartikel emas berukuran 1,5- 5,2 nm (Hostetler, M.J, dkk, 1998).

Berbagai metode lain dalam menyediakan nanopartikel emas telah dilakukan diantaranya berupa metode termokimia (Kim F., S. Connor, H. Song, T. Kuykendall and P. Yang, 2004.), metode photo-induced (Zhou Y., C.Y. Wang, Y.R.Zhu dan Z.Y.Chen, 1999) dan metode dengan bantuan ultrasonik (Jiang L.-P., S. Xu, J.-M. Zhu, J.-R.Zhang, J.-J. Zhu and H.-Y. Chen, 2004). Namun kebanyakan dari metode tersebut hanya menumbuhkan nanopartikel di dalam larutan bukan di atas permukaan atau substrat, sehingga membatasi perkembangannya dalam aplikasi. Sekarang ini, telah dikembangkan sebuah metode dalam menumbuhkan nanopartikel secara langsung di atas permukaan melalui metode seed-mediated growth (Nengsih dkk., 2017; Umar., dkk, 2006; Umar, dkk., 2005; Umar, dkk., 2007).

Metode *seed-mediated growth* sangat berhasil dalam mengontrol proses sintesis nanopartikel emas untuk variasi ukuran dan bentuk nanopartikel. Metode ini memerlukan dua proses dalam preparasinya yaitu proses pembenihan dan proses pertumbuhan nanopartikel. Dalam proses pembenihan, metode ini melakukan pereduksi kimia pada larutan HAuCl₄ menggunakan larutan sitrat (Schmid, G., West, H., Malm, J.-O., Bovin, J.-O & Grenthe, C. 1996. Sedangkan dalam proses pertumbuhan ada yang memakai molekul organik sebagai pengikat nanopartikel emas (Freeman, dkk., 1629-1632), dan ada yang secara langsung menumbuhkannya di atas permukaan substrat ITO tanpa menggunakan ikatan khusus yang diperkirakan mempengaruhi sifat konduksi listrik dan katalitik nanopartikel emas (Ali Umar, A. & Oyama, M., 2004). Berbagai keunggulan metode ini dibandingkan metode lain yaitu dari kesederhanaan proses dalam mengontrol ukuran partikel dan bentuk, tidak memerlukan peralatan yang mahal dan waktu proses yang singkat, tidak memerlukan suhu yang tinggi dalam penyediaannya. Oleh sebab itu, metode ini dijadikan pilihan dalam kajian ini untuk melihat pengaruh waktu pertumbuhan dalam menghasilkan variasi ukuran nanopartikel emas.

2. Metode

2.1 Bahan

Bahan asas yang diguna untuk proses pembenihan adalah hidrogen tetra kloraurik (III) trihidrat (HAuCl₄.3H₂O) dengan kandungan 99.9 % dari Sigma Aldrich. Selain bahan asas tersebut, pada proses pembenihan ditambahkan trinitrium sitrat dan natrium borohidrida (NaBH₄). Kedua-dua bahan ini dari Wako dan Fluka. Dalam proses pertumbuhan nanozarah emas, digunakan tiga bahan, iaitu bahan asas sama seperti untuk proses pembenihan, setil trimetil ammonium bromida (CTAB) dan asam askorbik. Bahan kimia CTAB dan asam askorbik dari Amresco dan Wako. Kesemua bahan kimia tersebut digunakan secara terus tanpa proses pemurnian. Pelarut yang digunakan adalah air murni dari proses destilasi.

Dalam menumbuhkan nanopartikel emas dipermukaan substrat, sebagai tempat untuk pembenihan nanopartikel emas. Substrat yang digunakan adalah substrat kaca yang berlapis ITO (indium timah oksida) diatasnya yang memiliki sifat mengkonduksikan arus listrik yang diperlukan dalam karakteristik morfologi menggunakan FESEM. Pembersihan substrat ITO ini menggunakan sisten sonikasi dari alat pencuci ultrasonik

(Bronsonic dengan model 1510E-MTH, frekuensinya 42 KHz ± 6%) dan dikeringkan dengan semburan gas nitrogen.

2.2 Sintesis Nanopartikel Emas

Tahap pembenihan dilakukan dengan membentuk larutan benih melalui pencampuran 0.01 M H₂AuCl₄ sebanyak 0.5 ml dengan 0.5 ml trisodium citrate dengan kemolaran 0.01 M dan 20 ml air murni. Sebuah substrat ITO dimasukkan kedalam larutan benih dan dibiarkan selama 30 menit. Pada substrat tersebut tersusun ion-ion Au diatasnya. Saat ditambahkan 0.5 ml NaBH₄ dengan kemolaran 0.1 M ke dalam larutan benih secara drastis terjadi perubahan warna larutan yang semula tak berwarna menjadi larutan berwarna merah bata. Hal ini menunjukkan terjadi pereduksian ion Au dalam larutan menjadi partikel emas. Substrat dibiarkan selama 1 jam dalam larutan benih. Kemudian dibilas dan dikeringkan dengan semburan gas nitrogen. Pada tahapan penumbuhan, awalnya disediakan larutan penumbuh dengan komposisi sebagai berikut: 0.5 mL H₂AuCl₄.3H₂O dengan kemolaran 0.01 M dicampurkan ke dalam 20 mL CTAB 0.1 M. Campuran dua bahan ini berwarna jingga. Selanjutnya larutan berwarna tersebut berubah menjadi tidak berwarna

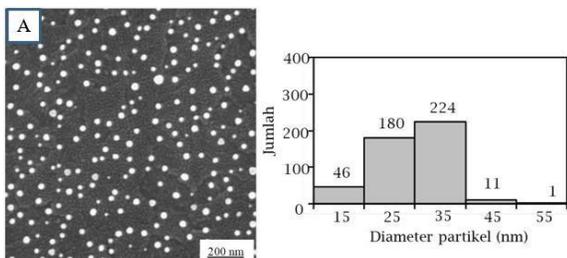
berkemolaran 0.1 M. Larutan pertumbuhan ini disediakan sebanyak enam botol. Substrat ITO yang telah dibenihkan sebelumnya dimasukkan ke dalam larutan penumbuh dengan bervariasi waktu pertumbuhannya mulai dari 30 menit, 1 jam, 2 jam, 4 jam, 8 jam, dan 16 jam. Benih partikel emas segera ditumbuhkan dalam larutan penumbuh. Melalui variasi waktu pertumbuhan diprediksi ukuran partikel emas akan semakin lama waktu tumbuhnya ukuran partikel semakin besar dan distribusinya semakin rapat. Setelah waktu penumbuhan tercapai substrat dibilas nitrogen

2.3 Karakteristik Nanopartikel Emas

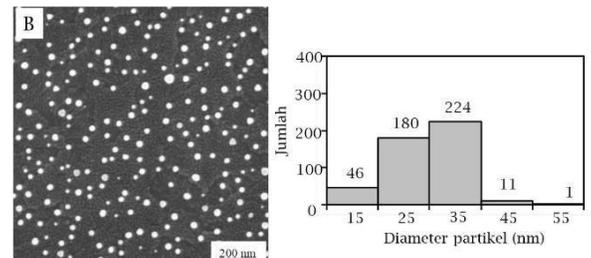
Setelah proses pertumbuhan nanopartikel emas selesai, tahap selanjutnya dilakukan pengujian karakteristik menggunakan FESEM dan Image J. FESEM merupakan mikroskop elektron yang menggunakan pancaran medan untuk mengetahui bentuk dan distribusi partikel sedangkan Image J untuk menghitung ukuran rata-rata partikel emas. Adapun merek FESEM yang digunakan adalah Zeiss model Supra 55VP. Image J merupakan suatu software yang memerlukan hasil FESEM untuk dianalisis lanjut dalam menghitung ukuran partikel emas. Selain itu serapan optik juga diuji dengan menggunakan spektrometer UV-Vis- NIR Perkin Elmer.

3. Hasil dan Pembahasan

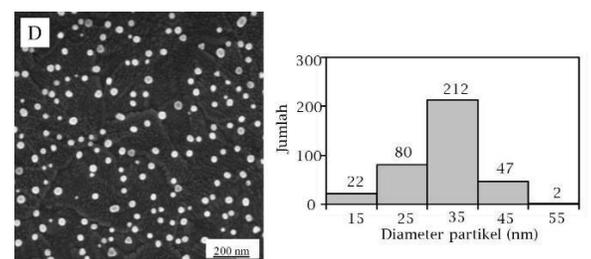
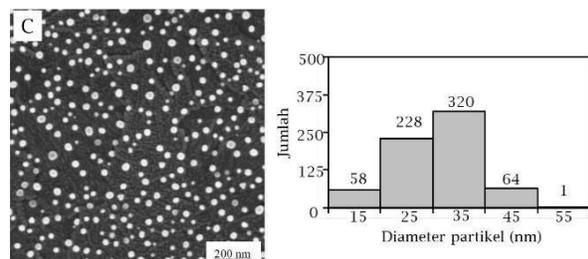
Berikut adalah hasil karakteristik morfologi nanopartikel emas dengan menggunakan FESEM dan analisis ukuran menggunakan Image J untuk variasi waktu pertumbuhan 30 menit, 1 jam, 2 jam, 4 jam, 8 jam dan 16 jam.

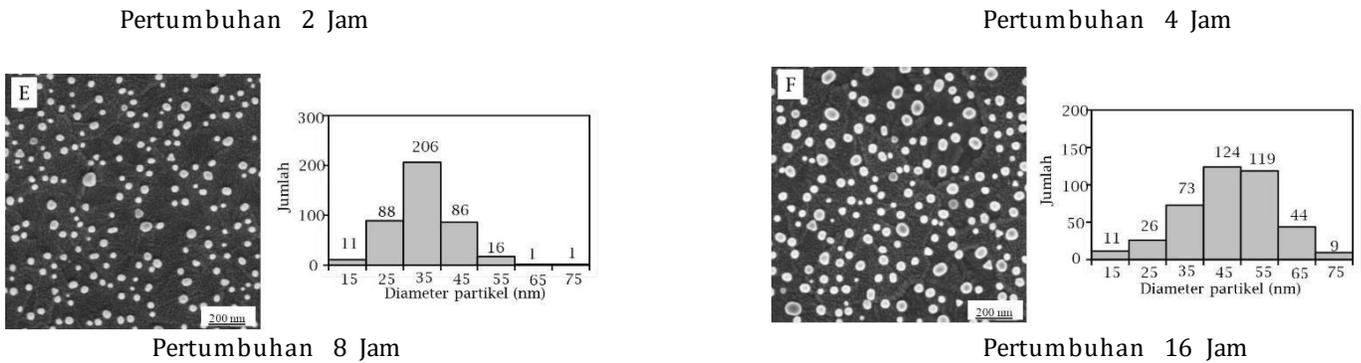


Pertumbuhan 30 menit



Pertumbuhan 1 Jam

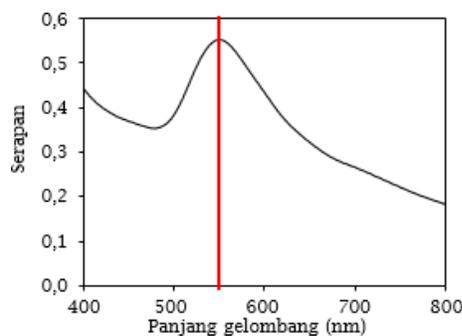




Gambar 1. Hasil FESEM dan grafik bilangan/jumlah nanopartikel emas untuk waktu pertumbuhan A. 30 menit B. 1 jam C. 2 jam D. 4 jam E. 8 jam dan F. 16 jam pada skala ukur 100 nm

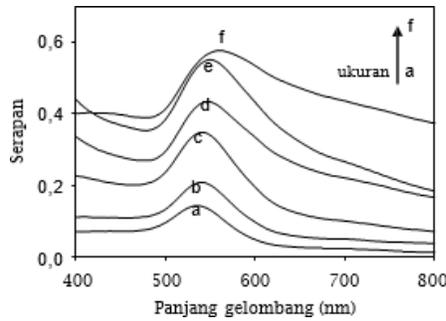
Pada Gambar 1 A merupakan nanozarah emas yang ditumbuhkan dalam masa 30 menit, didapati bentuknya berbentuk bulat dengan ukuran partikel 25 ± 5.1 nm. Gambar ini menunjukkan sebaran nanozarah emas lebih banyak berada pada rentang diameter 20-30 nm dengan jumlah bilangan sebanyak 497 partikel. Dan juga terlihat pada gambar adanya keseragaman ukuran untuk ukuran partikel ini dengan rendahnya nilai simpangan bakunya, yaitu 5.1 nm. Secara berturut-turut untuk Gambar 1 B, C, D, E dan F diperoleh rata-rata ukuran nanopartikel emas dengan nilai simpangan bakunya adalah 27 ± 7.9 nm, 31 ± 7.9 nm, 33 ± 7.4 nm, 35 ± 8.3 dan 47 ± 12.5 nm. Jadi, dapat disimpulkan bahwa dengan peningkatan waktu pertumbuhan yang diberikan pada nanopartikel emas telah menghasilkan peningkatan ukuran partikel menjadi lebih besar. Secara umum bentuk partikel emas yang dihasilkan melalui metode seed mediated growth mayoritas berbentuk bulat/sferikal.

Selanjutnya untuk membuktikan terbentuknya nanopartikel emas di atas permukaan substrat adalah ujian serapan optik menggunakan spektrometer UV-Vis-NIR. Gambar 2 menunjukkan serapan optik nanozarah emas yang berukuran 35 nm.



Gambar 2. Serapan optik nanozarah emas di atas permukaan substrat untuk masa pertumbuhan 8 jam dengan ukuran partikennya 35 nm

Dari Gambar 2, terlihat adanya puncak tunggal dari pita SPR (resonan plamon permukaan) nanopartikel emas yang muncul dalam spektrum tanpa adanya puncak yang lain. Puncak penyerapan berpusat pada panjang gelombang 550 nm. Puncak ini dapat secara langsung dihubungkan dengan T-SPR (resonan plasma permukaan transversal) dari nanopartikel emas. Karena hanya ditunjukkan satu puncak penyerapan, maka dapat dipastikan bahwa nanozarah emas bentuk bulat/sferikal telah berada di atas permukaan substrat.



Gambar 3. Serapan optik untuk variasi ukuran nanopartikel emas a. 25 nm b. 27 nm c. 31 nm d. 33 nm e. 35 nm dan f. 47 nm

Variasi ukuran yang telah ditunjukkan oleh FESEM, juga dibuktikan oleh kajian serapan optik UV-Vis-NIR. Gambar 3 menunjukkan spektrum nanopartikel emas yang panjang gelombangnya bergeser ke kanan/ke daerah infra merah terhadap peningkatan ukuran nanopartikel emas. Posisi puncak penyerapan nanopartikel emas untuk ukuran partikel 25, 27, 31, 33, 35 dan 47 nm secara berturut-turut berada pada 536, 540, 541, 547, 550 dan 560 nm. Tabel 1 menunjukkan pergeseran spektrum panjang gelombang ke yang lebih besar disertai peningkatan intensitas serapan optiknya. Pergeseran ini ditandai dengan ukuran partikel emas yang semakin besar terhadap variasi waktu pertumbuhan. Selain itu, kelebaran spectrum yang dihasilkan berkaitan dengan tingkat keseragaman partikel yang terbentuk di atas substrat. Semakin sempit lebar pita SPR serapan optik yang dihasilkan maka ukuran nanopartikel emas yang didapati menunjukkan keseragaman yang tinggi. Hal ini dapat terjadi disebabkan hanya pada panjang gelombang tertentu saja terjadi penyerapan yang tinggi.

Tabel 1. Nilai serapan optik nanopartikel emas terhadap pergeseran panjang gelombang untuk variasi masa pertumbuhan

Waktu (Jam)	Panjang Gelombang (nm)	Serapan Optik (a.u)
0.5 Jam (25 nm)	535,56	0,143
1 Jam (27 nm)	540,06	0.209
2 Jam (31 nm)	541,41	0.349
4 Jam (33 nm)	547,26	0.435
8 Jam (35 nm)	549,96	0.552
16 Jam(47 nm)	560,29	0.577

Pada ukuran nanopartikel emas 47 nm, spektrum serapan yang dihasilkan agak lebar sehingga ukuran partikel yang dihasilkan menunjukkan tingkat keseragaman yang rendah. Hal ini terlihat pada Gambar1F, keseragaman yang rendah dari ukuran partikel ini ditunjukkan adanya penggumpalan nanopartikel emas sewaktu proses pertumbuhan. Pemberian waktu pertumbuhan yang terlalu lama akan menyebabkan surfaktan mengoksidasi atom emas yang kecil menjadi ion emas lagi. Ion-ion emas ini akan menempel kepada atom-atom emas yang lain sehingga ukuran partikel yang terhasil tidak seragam lagi.

4. Kesimpulan

Sintesis nanopartikel emas dengan metode *seed mediated growth* untuk variasi waktu pertumbuhan telah berhasil dilakukan. Melalui waktu pertumbuhan 30 menit, 1 jam, 2 jam, 4 jam, 8 jam, dan 16 jam telah didapati nanopartikel emas berbentuk bulat/sferikal dengan ukuran partikelnya 25 nm, 27 nm, 31 nm, 33 nm, 35 nm, dan 47 nm. Peningkatan ukuran partikel emas ini juga diikuti oleh spektrum panjang gelombangnya bergeser ke kanan/ ke daerah infra merah. Peningkatan ukuran nanopartikel emas disertai dengan meningkatnya nilai serapan optiknya. Pelebaran spektrum gelombang untuk ukuran yang besar sebagai

indikasi terjadinya penggumpalan partikel sehingga keseragamannya berkurang. Selain itu keseragaman bentuk dan sebaran yang merata dari nanopartikel yang ada dipermukaan substrat memberi peluang dan kontribusi dalam perkembangan teknologi di masa mendatang.

Ucapan Terimakasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Lab Film FST UKM Malaysia sebagai tempat dilakukan penelitian dan Lab Uji Morfologi FESEM UKM Malaysia dalam mendapatkan data ukuran partikel nanopartikel emas.

Keterlibatan penulis

SN melakukan pengumpulan data dan menulis naskah original dan revisi. Memberi gagasan pokok pengembangan. serta memberi gagasan pokok ide penelitian.

Daftar Pustaka

- Ali Umar, A., & Oyama, M. 2004. *Growth of High-Density Gold Nanoparticles on an Indium Tin Oxide Surface Prepared Using a "Touch" Seed-Mediated Growth Technique*. *Crystal Growth & Design* 5 (2): 599-607
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J., & Whyman, R. 1994. *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (7): 801-802.
- Freeman, R.G., Grabar, K.C., Allison, K.J., Bright, R.M., Davis, J.A., Guthrie, A.P., Hommer, M.B., Jackson, M.A., Smith, P.C., Walter, D.G. & Natan, M.J. 1995. *Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates*. *Science* 267 (5204): 1629-1632
- Frens, G. 1973. *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions*. *Nature Physical Science* 241 (105): 20-22.
- Hostetler, M.J., Wingate, J.E., Zhong, C.-J., Harris, J.E., Vachet, R.W., Clark, M.R., Londono, J.D., Green, S.J., Stokes, J.J., Wignall, G.D., Glish, G.L., Porter, M.D., Evans, N.D. & Murray, R.W. 1998. *Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size*. *Langmuir* 14 (1): 17-30.
- Jiang L.-P., S. Xu, J.-M. Zhu, J.-R. Zhang, J.-J. Zhu and H.-Y. Chen. 2004. " *Ultrasonic-assisted synthesis of monodisperse single-crystalline silver nanoplates and gold nanorings*" *Inorg. Chem.* 43, 5877-5883
- Kim F., S. Connor, H. Song, T. Kuykendall and P. Yang. 2004. " *Platonic gold nanocrystals*", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 3673-3677
- Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., & Plech, A. 2006. *Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited*. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (32): 15700-15707
- Nengsih, S., Ali Umar, A., Salleh, M.M., & Yahaya, M., *Detection of Formaldehyde Using Plasmonic Properties of Gold Nanoparticles*. *Key Engineering Material* 495: 79-82
- Nengsih, S., Ali Umar, A., Salleh, M.M., & Oyama, M. 2012. *Detection of Formaldehyde in Water: A Shape-Effect on the Plasmonic Sensing Properties of the Gold Nanoparticle*. *Sensor* 12:10309-10325
- Nengsih, S., Ali Umar, A., Salleh, M.M., & Yahaya, M. 2011. *Detection of volatile organic compound gas using localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles*. *Sains Malaysiana* 40 (3): 231-235
- Nengsih, S., Ali Umar, A., Salleh, M.M., Yahaya, M., Oyama, M., & Majlis, B.Y. 2010. *Plasmonic Responses of Gold Nanoparticles on Organic Vapor: Shape Effect*. *Materials Science Forum* 663 - 665: 956-960
- Nengsih, S., Ali Umar, A., Salleh, M.M., *The effect of nanoseed concentration on the aspect ratio of gold nanorod*. *Advanced Material Research* 364: 254-259
- Schmid, G., West, H., Malm, J.-O., Bovin, J.-O., & Grenthe, C. 1996. *Catalytic Properties of Layered Gold-Palladium Colloids*. *Chemistry-A European Journal* 2 (9): 1099-1103
- Umar A.A. and Oyama M., 2005. " *Growth of High-Density Gold Nanoparticles on an Indium Tin Oxide Surface Prepared Using a "Touch" Seed-Mediated Growth Technique*," *Growth & Design*, 5 (2), pp 599-607
- Umar A.A, Oyama M., 2006. " *A Cast seed-mediated growth method for preparing gold nanoparticles-attached indium tin oxide surfaces*", *Applied Surface Science* 253: 2196-2206
- Umar A.A. and Oyama M., 2007. " *A Seed-Mediated Growth Method for Vertical Array of Single-Crystalline CuO Nanowires on Surfaces*", *Crystal Growth & Design*, 7 (12), pp 2404-2409
- Zhou Y., C.Y. Wang, Y.R. Zhu and Z.Y. Chen. 1999. " *A Novel ultraviolet irradiation technique for shape controlled synthesis of gold nanoparticles at room temperature*", *Chem. Mater.* 11, 2310- 2312