

SINTESIS DAN KARAKTERISASI Au-SiO₂ MENGUNAKAN SILICA GEL DENGAN VARIASI pH

Intan Paramudita dan Doty Dewi Risanti

¹Departemen Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri - ITS

Kampus ITS Keputih, Sukolilo, Surabaya 60111

E-mail: intan.paramudita@gmail.com

Diterima: 2 Mei 2018

Diperbaiki: 29 Juni 2018

Disetujui: 23 Juli 2018

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI Au-SiO₂ MENGGUNAKAN SILIKA GEL DENGAN VARIASI pH. Au dan SiO₂ banyak digunakan sebagai material tambahan untuk fotoanoda TiO₂ karena dapat meningkatkan performansi *DSSC*. Au dapat meningkatkan pemanenan cahaya sedangkan silika bertindak sebagai material penghambur dan penghambat rekombinasi. Penelitian yang dilakukan adalah sintesis dan karakterisasi Au-SiO₂ menggunakan silika gel dengan variasi pH. Silika gel dipilih karena mudah didapat, banyak tersedia dan harga yang murah. Au disintesis berdasarkan metode *Turkevich*. Larutan silika gel didapatkan dengan cara menggerus silika gel hingga diameter 44 µm (325 mesh), kemudian ditambahkan ke dalam campuran etanol, ammonia dan *aquadest*. Karakterisasi *XRD* menunjukkan puncak yang mengindikasikan adanya SiO₂ dan Au pada semua variasi pH. Ukuran nanopartikel emas yang disintesis pada pH 7 paling kecil dengan jumlah fraksi paling banyak. Sedangkan nanopartikel emas yang disintesis pada pH 2 berukuran paling besar dengan jumlah fraksi paling sedikit. Hal ini menunjukkan bahwa semakin rendah pH, maka semakin cepat proses pengintian dan pertumbuhan nanopartikel, dan sebaliknya. Celah energi Au-SiO₂ menggunakan silika gel dengan variasi pH sekitar 2,5 eV hingga 3,2 eV. Berdasarkan hasil pengukuran J-V, Au-silika gel yang disintesis pada pH 7 memiliki peningkatan efisiensi tertinggi.

Kata kunci: Emas, Silika gel, Nanopartikel, pH

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION Au-SiO₂ USING SILICA GEL UNDER VARIOUS pH. Au and SiO₂ are widely used as additional material for TiO₂ photoanode since it can enhance *DSSC* performance. Au can increase light harvesting while silica as scatterer and back recombination inhibitor. This work presents synthesis and characterization Au-SiO₂ using silica gel under various pH. Silica gel was chosen since it is easily available and cheap. Au was synthesized according to the *Turkevich* method. Silica gel solution were obtained by mechanically grinding the silica gel to diameter 44 µm (325 mesh), subsequently added to mixture of ethanol, ammonia and *aquades*. *XRD* characterization showed diffraction peaks indexed to SiO₂ and Au. The size of gold nanoparticles at Au-SiO₂ under pH 7 is smallest with largest quantities. While the size of gold nanoparticles at Au-SiO₂ under pH 2 is biggest with least quantities. It was found that the lower the pH, the fastest the nucleation and growth rates of Au nanoparticles. Hence, it suffers from particles coarsening following Ostwald Ripening mechanism. Energy gap of Au-SiO₂ using silica gel synthesized under various pH are around 2.5 eV – 3.2 eV. According to J-V characterization, Au-silica gel synthesized under pH 7 has the highest photovoltaic parameters.

Keywords: Gold, Silica gel, Nanoparticles, pH

PENDAHULUAN

TiO₂ banyak digunakan sebagai fotoanoda untuk *Dye Sensitized Solar Cells (DSSC)*, tetapi masih memiliki performansi yang terbatas akibat transfer elektron antarmuka yang buruk dan keterbatasan sifat optik [1]. Namun, fotoanoda TiO₂ memiliki harga terjangkau, banyak tersedia, ramah lingkungan dan dapat diproses pada suhu ruang.

Berbagai penelitian telah dilakukan sebelumnya sebagai usaha untuk meningkatkan performansi *DSSC*, diantaranya menggunakan emas (Au) dan silika sebagai material tambahan untuk fotoanoda TiO₂ [1-5]. Nanopartikel emas memiliki kemampuan penyerapan cahaya tampak yang lebih baik, karena adanya resonansi plasma permukaan [2]. Silika berfungsi sebagai material penghambur yang efisien untuk meningkatkan pemanenan cahaya karena memiliki perbedaan indeks bias yang lebih besar dari media sekitar [3]. Penggunaan silika dapat meningkatkan efisiensi *DSSC*, karena silika berfungsi sebagai material penghamburan dan mencegah rekombinasi [4].

Curved silicate microsheets yang melapisi fotoanoda TiO₂ meningkatkan efisiensi *DSSC* sebagai hasil dari pemanenan cahaya [5]. pH reaksi pada proses pencampuran berperan penting sebagai pengontrol terhadap ukuran dan bentuk dari nanopartikel emas [6,7].

DSSC dengan perbedaan jumlah Au@SiO₂ *core-shell* meningkatkan intensitas penyerapan cahaya pada fotoanoda [8]. Pada penelitian ini menyajikan sintesis dan karakterisasi Au-SiO₂ menggunakan *silica gel* dengan variasi pH. Pengaruh dari perbedaan pH sintesis pada sifat Au-SiO₂ diselidiki.

METODE PERCOBAAN

Material

Material yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari *silica gel*, *Titanium (III) chloride* (TiCl₃, 15%), *ammonium* (NH₃, 25%), *etanol* (*absolute EtOH*, Merck), *DI-Water* (Sigma-Aldrich), *hydrochloric acid* (HCl, 37%), *sodium hydroxide* (NaOH 28%, Merck), *aquadest*, *ethanol*, (3-Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS, 97%, Sigma Aldrich), H₂AuCl₄·3H₂O (49%, Sigma Aldrich) dan *trisodium citrate* (Merck).

Cara Kerja

Larutan emas disiapkan dengan metode Turkevich. Larutan H₂AuCl₄·3H₂O didalam air dipanaskan sampai mendidih, kemudian ditambahkan larutan *sodium-citrate* dan diaduk. Larutan tetap dipanaskan hingga larutan berubah warna menjadi merah keunguan dan tetap diaduk hingga mencapai suhu ruang [9]. SiO₂ disiapkan menggunakan *silica gel*. Larutan *silica gel* dihasilkan dengan cara mencampurkan *silica gel* yang sudah dihaluskan hingga diameter 44 µm (325 mesh)

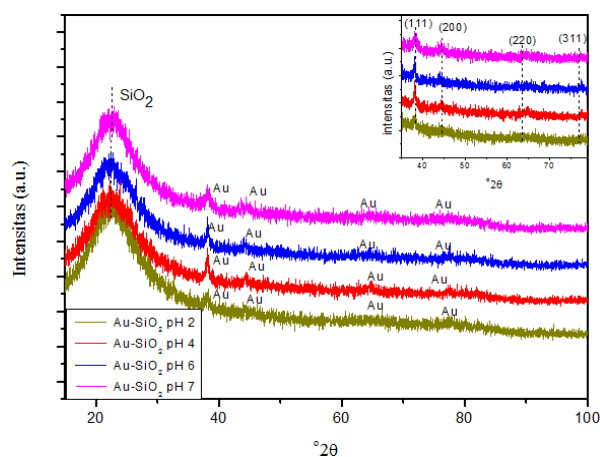
sebanyak 0,5 g dengan 39,5 mL etanol, 2 mL larutan *ammonium* dan 0,7 mL *aquadest*. Nanopartikel emas dengan *silica gel* disintesis dengan memodifikasi metode yang yang sebelumnya telah dilakukan peneliti sebelumnya [10]. Sebanyak 0,4 mL larutan (3-Aminopropyl) trimethoxysilane (1 mM) dicampurkan dengan 30 mL larutan Au kemudian ditambahkan dengan larutan *silica gel*, pH akhir pencampuran ini adalah 10. Larutan tersebut kemudian dititrasi menggunakan HCl [2M] hingga pH 2, pH 4, pH 6, dan pH 7 dan dihasilkan endapan putih. Kemudian larutan didiamkan selama 24 jam dan disaring, serta dicuci beberapa kali dengan *aquadest* untuk menghilangkan kandungan asam, alkali dan garam. Selanjutnya didinginkan selama 24 jam pada suhu 80 °C.

Struktur kristal serbuk ditentukan oleh *X-Ray Diffraction (XRD)* menggunakan *Phillips X'pert MPD* (40 kV, 30 mA) dengan radiasi Cu Kα (λ = 0,154 nm). Pola difraksi diperoleh untuk sudut 15° hingga 100° (2θ). Morfologi diobservasi dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)* Hitachi SU 3500. Spektrum *FT-IR* menggunakan *Thermo Scientific Nicolet iS10*. Sifat *optic* diukur menggunakan *UV-Vis Absorption Spectroscopy*, *UV-Vis Lambda 750*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Terdapat 4 variasi yang pH diinvestigasi dalam penelitian ini, diantaranya pH 7, pH 6, pH 4 dan pH 2. Karakterisasi *XRD* dari Gambar 1. menunjukkan puncak difraksi untuk Au-*silica gel* yang disintesis dengan variasi pH, mengindikasikan SiO₂ dan Au. Au memiliki puncak difraksi yang berbeda untuk setiap sampel. Secara umum puncak yang didapatkan untuk nanopartikel Au sekitar 38,1° dengan sedikit pergeseran dikarenakan *zero drift* dari peralatan *XRD*.

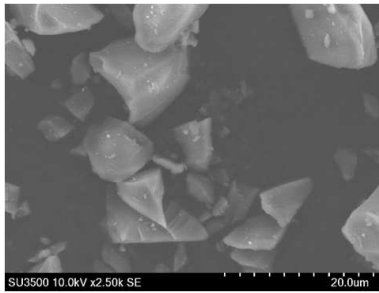
Dari Gambar 1 puncak difraksi utama nanopartikel Au disekitar 2θ = ~ 38,14°, sesuai dengan bidang (111) di nanopartikel Au [8]. Terdapat puncak lain untuk pH 7, diantaranya di 44,39°, 64,6°, dan 77,1° sesuai dengan



Gambar 1. XRD dari Au-*silica gel* yang disintesis dengan variasi pH (intensitas digeser secara vertikal untuk kejelasan).

bidang (200), bidang (220), dan bidang (311) pada nanopartikel Au [6]. Untuk pH 6, pH 4, and pH 2, terdapat bidang (200) pada nanopartikel emas di 44,04°, 43,67°, dan 44,1°. Selain itu, puncak di 77,2° untuk pH 6, 77,4° untuk pH 4, dan 77,7° pH 2, sesuai dengan puncak difraksi nanopartikel Au bidang (311). Karakterisasi XRD dari Gambar 1. juga menunjukkan bahwa SiO₂ dalam fasa amorf. Untuk fasa amorf, X-Ray akan dihamburkan ke berbagai arah dan didistribusikan ke sepanjang 2θ. Puncak difraksi SiO₂ sekitar 2θ = 22° untuk semua sampel.

Gambar SEM ditunjukkan pada Gambar 2. Hasil tersebut menunjukkan bahwa *silica gel* memiliki bentuk yang tidak beraturan.



Gambar 2. SEM Au-silika gel yang disintesis dengan variasi pH.

Ukuran kristal Au yang dihitung berdasarkan persamaan Scherrer dan fraksi disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran kristal dan fraksi Au Au-silica gel yang disintesis dengan variasi pH.

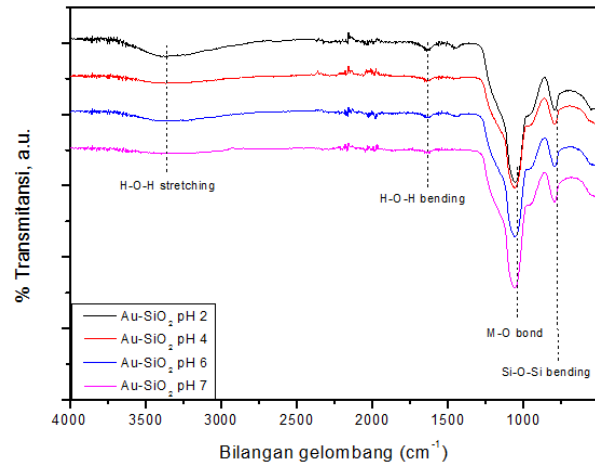
Variasi pH Au-silica gel	Ukuran kristal (nm)	Fraksi Au (%)
pH 7	8,49	45,93
pH 6	20,70	41,73
pH 4	24,83	39,57
pH 2	26,97	18,9

Ukuran nanopartikel Au pada Au-silica gel yang disintesis pada pH 7 memiliki ukuran paling kecil sedangkan yang disintesis pada pH 2 memiliki ukuran paling besar. Prosentase nanopartikel Au pada Au-silica gel yang disintesis pada pH 2 paling sedikit, sedangkan yang disintesis pada pH 7 memiliki prosentase paling banyak. Hal ini menunjukkan bahwa semakin rendah pH sintesis, semakin cepat proses pengintian dan tingkat pertumbuhan partikel.

Berdasarkan Ostwald ripening atau *particle coarsening*, terdapat 3 fasa pembentukan nanopartikel Au, yaitu pengintian, pertumbuhan lambat dan pertumbuhan cepat [12]. Fasa pertama adalah pembentukan inti secara cepat, diikuti oleh pertumbuhan inti menjadi partikel yang lebih besar, kemudian partikel tumbuh secara cepat hingga ukuran akhir. Nanopartikel Au yang disintesis bervariasi bergantung pada pH sintesis. Untuk pH rendah, pH 3,7 hingga 6,5, pembentukan partikel melalui nukleasi selama 10 detik, diikuti oleh pertumbuhan acak secara cepat dan diakhiri

dengan *intraparticle ripening*. Untuk pH yang lebih tinggi, pH 6,6 hingga 7,7, pembentukan partikel membutuhkan waktu yang pengintian yang lebih lama yaitu 60 detik diikuti pertumbuhan lambat [13]. Ukuran kristal emas pada Tabel 1, memiliki kesesuaian dengan *particle coarsening mechanism*, ukuran rata-rata kristal meningkat seiring penurunan pH sintesis.

Gambar 3. menggambarkan spektrum FT-IR pada rentang 500 cm⁻¹ hingga 4000 cm⁻¹ untuk Au-silica gel yang disintesis dengan variasi pH. Pengaruh pH selama sintesis tidak dapat terlihat secara jelas. Puncak luas pada 3370 cm⁻¹ sesuai dengan H-O-H stretching karena penyerapan air. Puncak disekitar 1600 cm⁻¹ dan 1060 cm⁻¹ merupakan puncak H-O-H bending of water, dan Si-O stretching. Puncak disekitar 750 cm⁻¹ adalah Si-O-Si bending [14,15]. Ikatan M-O dapat terdeteksi dengan IR Spectroscopy di daerah 1060 cm⁻¹ [16].



Gambar 3. Spektrum FT-IR Au-silica gel yang disintesis dengan variasi pH (transmitansi digeser secara vertical untuk kejelasan).

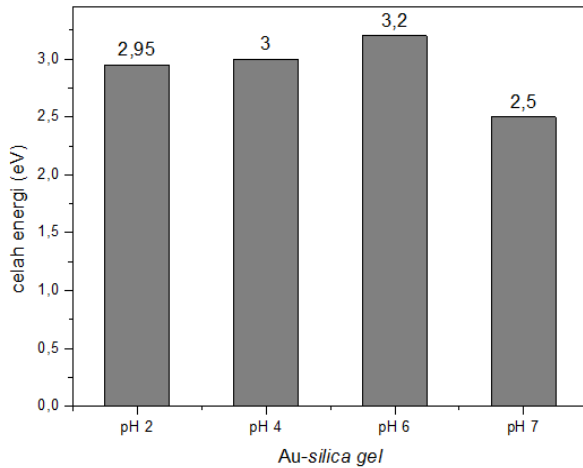
Gambar 4. menampilkan celah energi pada Au-silica gel yang disintesis dengan variasi pH. Celah energi didefinisikan sebagai perbedaan antara pita konduksi dan pita valensi. Celah energi ditentukan dengan Persamaan (1) hingga Persamaan (3).

$$(\alpha h\nu)^2 = \left(\frac{\alpha hc}{\lambda}\right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$\alpha = \frac{\ln(100/T)}{d} \dots\dots\dots (2)$$

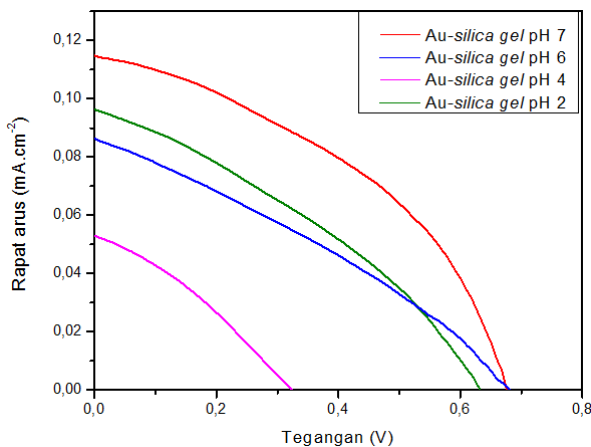
$$E(eV) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots (3)$$

Transmitansi (T) dan panjang gelombang (λ) merupakan hasil dari UV-Vis Spectroscopy. Au-silica gel yang disintesis dengan variasi pH memiliki celah energi antara 2,5 eV hingga 3,2 eV. SiO₂ memperlebar celah energi, sedangkan nanopartikel Au mempersempit celah energi [17].



Gambar 4. Celah energi Au-silika gel yang disintesis dengan variasi pH.

Untuk mengetahui pengaruh Au-silica gel yang disintesis dengan variasi pH pada besarnya foto voltaik pada DSSC, TiO₂ yang disintesis dengan TiCl₃ digabungkan dengan Au-silica gel sebagai foto anoda. Besarnya fotovoltaiik bergantung pada beberapa faktor. Kenaikan celah energi berpengaruh terhadap penurunan arus short-circuit. Arus short-circuit (Gambar 5) memiliki kesesuaian dengan celah energi (Gambar 4), seperti yang telah diketahui, kontak langsung antara Au dan elektrolit menghasilkan proses rekombinasi dan menurunkan performansi DSSC [1].



Gambar 5. (a). Kurva rapat arus - tegangan (J-V) Au-silica gel yang disintesis dengan variasi pH.

Shunt resistance (R_{sh}) menghasilkan kurva $J-V$ yang tidak ideal untuk solar cell. Adanya R_{sh} menyebabkan rugi daya, yang dihasilkan karena cacat fabrikasi. R_{sh} yang rendah menyebabkan rugi daya pada solar cells dengan menyediakan aliran arus alternatif untuk cahaya yang menghasilkan arus seperti pada Persamaan (4).

$$I = I_L - I_0 \exp \left[\frac{qV}{nkT} \right] - \frac{V}{R_{sh}} \dots\dots\dots (4)$$

Dimana:

- I = Arus keluaran sel
- I_L = Cahaya yang menghasilkan arus
- V = Tegangan
- T = Suhu
- q = Konstan
- k = Konstan
- n = Faktor ideal
- R_{sh} = Shunt resistance

Aliran ini menurunkan jumlah arus yang mengalir melalui sambungan solar cell dan menurunkan tegangan solar cell [18]. Cacat berasal dari proses fabrikasi yang tidak sempurna. Pasta foto anoda menempel dengan lemah ke kaca FTO. Sabagian pasta terlepas selama proses perendaman pewarna.

Parameter fotovoltaiik tertinggi diperoleh dari DSSC yang menggunakan TiO₂/Au-silica gel disintesis pada pH 7: $V_{oc} = 0,775$ V, $J_{sc} = 0,116$ mA/cm² dan $\eta = 0,031\%$. Au-silica gel yang disintesis pada pH 7 memiliki parameter fotovoltaiik tertinggi karena memiliki proses fabrikasi terbaik, sedangkan Au-silica gel yang disintesis pada pH 6 memiliki parameter fotovoltaiik terendah karena memiliki proses fabrikasi yang kurang baik yang menyebabkan cacat.

KESIMPULAN

Au-SiO₂ menggunakan silika gel yang disintesis dengan variasi pH telah berhasil disintesis. Hasil XRD menunjukkan bahwa semakin rendah pH titrasi maka semakin cepat proses pengintian dan kecepatan pertumbuhan nanopartikel Au. Sampel terbaik adalah Au-SiO₂ menggunakan silika gel dengan pH titrasi 7, karena memiliki parameter fotovoltaiik tertinggi. Celah energi Au-SiO₂ menggunakan silika gel dengan variasi pH sekitar 2,5 eV hingga 3,2 eV.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis berterimakasih kepada Direktorat Jenderal Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi no. kontrak 669/ PKS/ITS/2017 skema Penelitian Unggulan PT. Penulis, Intan Paramudita juga berterimakasih kepada LPDP yang telah memberikan beasiswa pendidikan kepada penulis.

DAFTAR ACUAN

- [1]. A. Pandikumar, S. Lim, S. Jayabal, N. M. Huang, H. N. Lim, R. Ramaraj. "Titania@gold Plasmonic Nanoarchitectures: An Ideal Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells." Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 60, pp. 408-420, Feb. 2016.
- [2]. M. Ye, H. Zhou, T. Zhang, Y. Zhang, and Y. Shao. "Preparation of SiO₂@Au@TiO₂ Core-Shell Nanostructures and Their Phoyocatalyst Activities

- Under Visible Light Irradiation.” *Chem. Eng. J.*, vol. 226, pp. 209-216, April 2013.
- [3]. Y. Wang, E. Chen, H. Lai, B. Lu, Z. Hu, X. Qin, G. Du. “Enhanced Light Scattering and Photovoltaic Performance for Dye-Sensitized Solar Cells by Embedding Submicron SiO_2 - TiO_2 Core-shell Particles in Photoanode.” *Ceramics International*, vol. 39, pp. 5407-5413, Dec. 2012.
- [4]. Tanvi, A. Mahajan, R. K. Bedi, S. Kumar, V. Saxena, and D. K. Aswal. “Efficiency Enhancement in Dye Sensitized Solar Cells Using Dual Function Mesoporous Silica as Scatterer and Back Recombination Inhibitor.” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 658, pp. 276-281, June 2016.
- [5]. Z. Wang, Q. Tang, B. He, H. Chen, L. Yu. “Efficient Dye-Sensitized Solar Cells from Curved Silicate Microsheet Caged TiO_2 Photoanodes. An avenue of enhancing light harvesting.” *Electrochimica Acta*, vol. 178, pp. 18-24, July 2015.
- [6]. C. Li, D. Li, G. Wan, J. Xu and W. Hou, “Facile Synthesis of Concentrated Gold Nanoparticles with Low Size-Distribution in Water: Temperature and pH controls”. *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, pp. 1-10, 2011.
- [7]. X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang and X. Peng. “Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction The Third Role of Citrate.” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 13939-13948, Sep. 2007.
- [8]. L. Bai, M. Li, K. Guo, M. Luoshan, H. F. Mehnane, L. pei, M. Pan, L. Pao, X. Zhao. “Plasmonic Enhancement of The Performance of Dye-Sensitized Solar Cell by Core-Shell AuNRs@ SiO_2 in Composite Photoanode.” *Journal of Power Sources*, vol. 272, pp. 1100-1105, Sept 2014.
- [9]. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech. “Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited.” *J. Phys. Chem.*, vol. 110, pp. 15700-15707, May 2006.
- [10]. H. Li, W. Hong, F. Cai, Q. Tang, Y. Yan, X. Hu, B. Zhao and Z. Xu. “Au@ SiO_2 Nanoparticles Coupling Co-Sensitizers for Synergic Efficiency Enhancement of Dye Sensitized Solar Cells.” *Journal of Material Chemistry*, vol. 22, pp. 24734-24743, Sept 2012.
- [11]. H. Tyagi, A. Kushwaha, A. Kumar, and M. Aslam, “A Facile pH Controlled Citrate-Based Reduction Method for Gold Nanoparticle Synthesis at Room Temperature.” *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, pp. 362-373, 2016.
- [12]. J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thunemann, and R. Kraehnert. “Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation.” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 1296-1301, July 2010.
- [13]. N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine. “Mechanism of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution.” *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 7610-7630, 2014.
- [14]. B. J. Saikia and G. Parthasarathy. “Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India.” *J. Mod. Phys.*, vol. 1, pp. 206-210, Oct. 2010.
- [15]. A. A. Kamnev. “Infrared Spectroscopy in Studying Biofunctionalised Gold Nanoparticles.” *Nanomater Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications, Springer Proceedings in Physics*, vol. 146, pp. 35-50, Sep. 2013.
- [16]. I. E. Wachs. “Infrared spectroscopy of supported metal oxide catalysts.” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 105, pp. 143-149, 1995
- [17]. Q. Sun, Q. Wang, B. K. Rao, and P. Jena. “Electronic Structure and Bonding of Au on a SiO_2 Cluster A Nanobullet for Tumors.” *Physical Review Letters*, vol. 93, pp. 1-4, Oct. 2004.
- [18]. C. Honsberg, S. Bowden, “Welcome to the Photovoltaic Education Network.” Internet: <https://pveducation.org>, 2018 [August 13, 2018].