

SINTESIS CERIA BERPORI MENGGUNAKAN KOMBINASI CTAB DAN PVA SEBAGAI PROTECTING ETCHING

Gebby Febrilia Irwanda¹⁾, Diana Vanda Wellia¹⁾, Gusliani Eka Putri²⁾, Arniati Labanni³⁾, Syukri Arief¹⁾*

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Padang, Sumatera Barat, Indonesia, 25163

²Departemen Teknologi Laboratorium Medik, Sekolah Tinggi Ilmu Kesehatan Syedza Saintika, Padang, Sumatera Barat, Indonesia, 25132

³Pusat Riset Lingkungan dan Teknologi Bersih, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) Republik Indonesia, Bandung, Jawa Barat, Indonesia, 40135

*Email: syukriarief@gmail.com

Detail Artikel

Diterima : 27 Februari 2023
Direvisi : 23 April 2023
Diterbitkan : 28 April 2023

Kata Kunci

Porous CeO₂
Templating agent
Hydrothermal
Protecting etching

Penulis Korespondensi

Name : Syukri Arief
Affiliation : Universitas Andalas
E-mail : syukriarief@gmail.com

ABSTRACT

This study aims to synthesize porous Ceria which has attracted much interest in its application in the field of catalysis due to its unique redox cycle (Ce³⁺/Ce⁴⁺), large surface area, regular pore size, and selective diffusion in the pores. Porous Ceria structure can be synthesized through a protecting etching process with a combination of CTAB and PVA as a protecting agent. Compared to previous studies which were limited and only carried out on silica metals, this method has several advantages, such as compatibility for different metal oxides especially transition metals, one pot reaction without a multi-step procedure, fast synthesis (10 minutes) in the etching process to form a porous product. The results of surface morphology analysis using SEM showed that Ceria synthesized using CTAB as a templating agent has a porous surface and a rod-like shape and has a smaller particle size than Ceria synthesized without CTAB as a templating agent. This proves that the combination of CTAB as a templating agent and PVA as a protecting agent during the etching process can optimize the formation of porous structures in Ceria so that it can have potential for catalytic applications.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis Ceria berpori yang telah menarik banyak minat dalam aplikasinya di bidang katalisis karena memiliki siklus redoks yang unik (Ce^{3+}/Ce^{4+}), luas permukaan yang besar, ukuran pori teratur, dan difusi yang selektif dalam pori-pori. Struktur berpori Ceria dapat disintesis melalui proses protecting etching dengan kombinasi CTAB dan PVA sebagai protecting agent. Dibandingkan dengan penelitian sebelumnya yang terbatas dan hanya dilakukan pada logam silika, metode ini memiliki beberapa keunggulannya itu kompatibilitas untuk oksida logam yang berbeda khususnya logam transisi, reaksi satu pot tanpa prosedur multi-langkah, sintesis cepat (10 menit) dalam proses etching hingga membentuk produk berpori. Hasil analisis morfologi permukaan dengan SEM menunjukkan bahwa Ceria hasil sintesis dengan menggunakan CTAB sebagai templating agent memiliki permukaan yang berpori dan bentuk yang mengarah seperti batang (rod) serta memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan Ceria hasil sintesis tanpa CTAB sebagai templating agent. Hal tersebut membuktikan bahwa kombinasi CTAB sebagai templating agent dan PVA sebagai protecting agent selama proses etching dapat mengoptimalkan pembentukan struktur berpori pada Ceria sehingga dapat berpotensi untuk aplikasi katalitiknya.

PENDAHULUAN

Material dengan struktur berpori telah menarik banyak minat karena memiliki luas permukaan yang besar, ukuran pori teratur, dan difusi yang selektif dalam pori-pori (Nofiandi *et al.*, 2021). Dalam penelitian sebelumnya material berpori telah disintesis dengan berbagai komposisi bahan kimia, seperti silika, karbon, oksida logam, fosfat, sulfida, nitrida dan polimer, dll (Vazquez *et al.*, 2017). Di antara material tersebut, oksida logam berpori memiliki potensi aplikasi yang sangat baik dalam katalisis, penyimpanan energi / konversi dan sensor elektrokimia. Dari berbagai jenis oksida logam, Ceria (CeO_2) merupakan salah satu oksida tanah jarang yang telah menjadi perhatian khusus karena menunjukkan aplikasi potensial yang luar biasa di bidang katalisis. Siklus redoks yang mudah bolak-balik pada ion cerium (Ce^{3+}/Ce^{4+}) akan menghasilkan material non-stoikiometri CeO_{2-x} yang memiliki sifat redoks seperti yang ditemukan pada sisi aktif asam-basa lewis pada katalis (Cao *et al.*, 2020).

Sintesis oksida logam berpori telah berhasil dilakukan dengan berbagai metode seperti *nanocasting (hard template)*, *soft template assembly*, konversi MOF, reaksi solvothermal dll. Penelitian sebelumnya telah berhasil mensintesis NiO/CeO_2-ZrO_2 menggunakan CTAB sebagai *soft template* dan menghasilkan luas permukaan yang tinggi ($200\text{ m}^2/\text{g}$) dan ukuran pori yang besar (16 nm). Hal ini membuat katalis NiO/CeO_2-ZrO_2 dapat mendorong konversi dan selektivitas yang tinggi dalam aplikasi untuk konversi CO_2 dan reaksi metanasikarbon monoksida (Chavhan *et al.*, 2020). Namun, metode-metode tersebut memiliki batasannya sendiri dalam aspek kemudahan dan efisiensi sintesis serta porositas produk dan kristalinitas. Oleh karena itu, masih menjadi tantangan untuk mengembangkan metode yang dapat menghasilkan berbagai oksida logam dengan luas permukaan yang tinggi dan kristalinitas yang baik melalui kemudahan dan penghematan waktu dalam prosedur sintesis material (Montini *et al.*, 2016).

Baru-baru ini, Yin *et al.* telah melaporkan sintesis silika mesopori menggunakan metode *protecting etching*. Dalam penelitian tersebut, silika dilapisi dengan molekul PVP (polyvinylpyrrolidone) sebagai *protecting agent* dan NaOH sebagai *etchan* untuk menghasilkan silika berpori. Metode ini efektif untuk mendapatkan material silika berpori dalam skala besar. Namun, metode ini terbatas karena hanya pada kasus silika saja dan tidak cocok untuk sintesis berporioksida logam transisi karena sebagian besar stabil dalam larutan basa (Yang *et al.*, 2015). Berdasarkan hal tersebut maka dalam penelitian ini oksida logam berpori akan disintesis dalam suasana asam. Pada penelitian ini CeO₂ berpori disintesis melalui proses *etching* terkontrol dengan menggunakan PVA sebagai *protecting agent* dan HCl sebagai *etchan*. PVA memiliki tingkat toksisitas yang lebih rendah dari PVP (Kizhakkumpat *et al.*, 2021). PVA memiliki banyak keunggulan seperti bersifat biokompatibel, kekuatan mekanik tinggi, permeabilitas membran rendah, konstanta dielektrik tinggi, tidak beracun yang membuat polimer ini aman digunakan pada lingkungan dengan skala yang lebih besar (Anggresani *et al.*, 2022)

Berdasarkan uraian diatas penulis melaporkan pengaruh kombinasi CTAB sebagai *templating agent* dan PVA sebagai *protecting agent* serta HCl sebagai *etchan* pada proses *protecting etching* terhadap pembentukan struktur berpori dan morfologi pada Ceria.

METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan corong, spatula, pipet tetes, pipet takar, cawan porselen, batang pengaduk (Pyrex®), neraca analitik (KERN , ALJ 250-4AM), oven (Memert®), hotplate dan stirrer(C-MAG HS 10 digital IKA®), kertas saring whatman No.42, magnetic bar, gelas piala (Iwaki®). Alat instrumentasi yang digunakan adalah spektrofotometer FTIR (JEOL JSM 6950), Spektrometer XRD (Shimadzu XRD-7000S X-Ray Diffractometer), SEM (JEOL JSM IT300 microscope).

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah Ce(NO₃)₃.6H₂O (Sigma Aldrich), NaOH (Merck), HCl 37% (Merck), CTAB (Setiltrimetil Amonium Bromida) (Sigma Aldrich) akuades, etanol (Sigma Aldrich), dan PVA (Merck).

Prosedur Penelitian

Sintesis Ceria sebelum proses *etching* menggunakan CTAB sebagai *templating agent*

Ceria disintesis melalui metode hidrotermal dengan menggunakan NaOH sebagai pelarut serta CTAB sebagai *templating agent*. Sintesis dimulai dengan melarutkan 1,74 gram Ce(NO₃)₃.6H₂O kedalam 5 mL akuades pada teflon 100 mL. Kemudian ditambahkan NaOH 6.4M sebanyak 75 mL. Lalu ditambahkan CTAB sebanyak 10 mL dengan mol CTAB/Ce⁺³ yaitu 2:1. Setelah itu, semua campuran distirer selama 30 menit dan dihomogenkan dengan ultrasonic selama 10 menit. Kemudian proses hidrotermal pada campuran dilakukan pada suhu 150°C selama 24 jam. Endapan kemudian dicuci dengan etanol dan akuades sebanyak 3

kali. Lalu endapan dikeringkan pada suhu 105°C selama 12 jam. Variasi untuk Ceria hasil sintesis tanpa *templating agent* ditandai dengan nama Ceria-B, Ceria hasil sintesis dengan menggunakan CTAB sebagai *templating agent* ditandai dengan nama Ceria-C.

Sintesis Ceria Berpori melalui *Protecting Etching Process*

2.5 mmol Ceria-B dan Ceria-C hasil sintesis ditambahkan dengan 12,5 mL akuabides dan 16 mmol polyvinyl alkohol (PVA) masing-masingnya. Semua campuran dimasukkan ke dalam gelas piala tertutup dan dipanaskan pada suhu 120°C selama 10 menit. Kemudian dimasukkan dengan cepat 0,34 mL HCl 12M selama 10 menit. Selanjutnya endapan dicuci dengan etanol dan akuades sebanyak 3 kali. Endapan kemudian dikeringkan pada suhu 105°C selama 12 jam. Kemudian dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 600 °C selama 2 jam. Variasi untuk Ceria hasil sintesis setelah *etching* tanpa *templating agent* ditandai dengan nama Ceria-EtB, Ceria hasil sintesis dengan menggunakan CTAB sebagai *templating agent* setelah *etching* ditandai dengan nama Ceria-EtC.

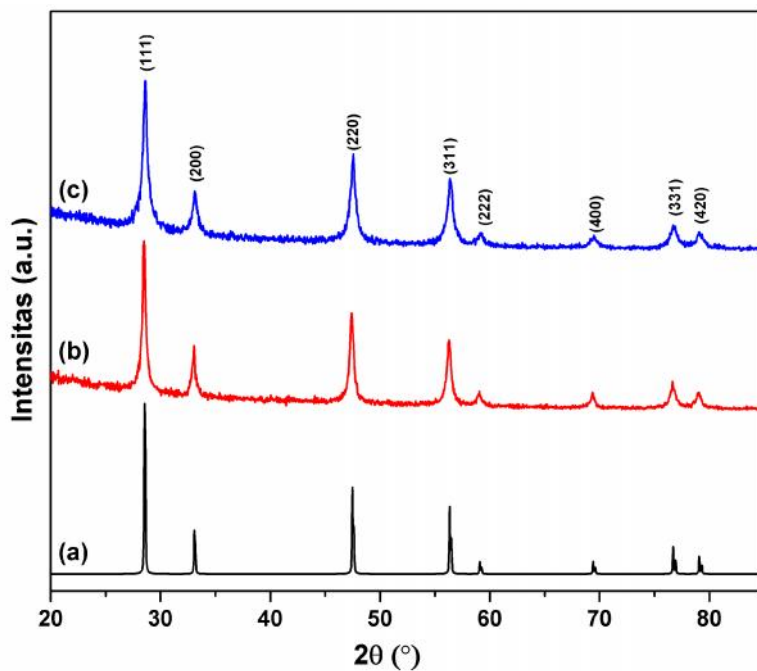
Karakterisasi Material

Karakterisasi CeO₂ dilakukan dengan menggunakan peralatan seperti XRD, FT-IR, dan SEM. Karakterisasi XRD digunakan untuk menganalisis kristalinitas dari suatu material. Karakterisasi FT-IR digunakan untuk menganalisis jenis vibrasi ikatan kimia pada suatu material. Karakterisasi SEM digunakan untuk melihat topografi permukaan material.

HASIL DAN DISKUSI

Analisis Struktur Kristal Ceria

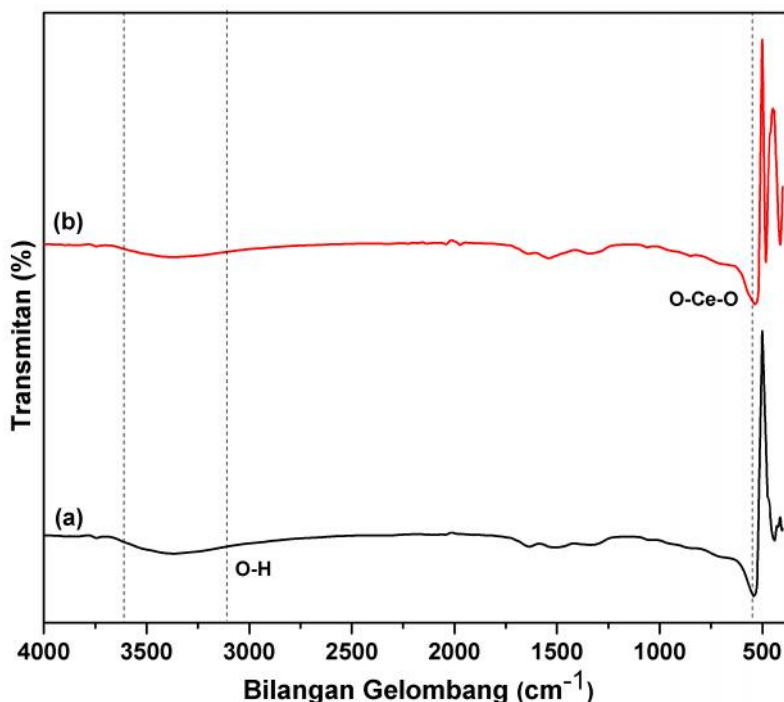
Analisis XRD dilakukan untuk mempelajari kristalinitas dari Ceria yang telah disintesis. Pola XRD sampel Ceria dapat dilihat pada Gambar 1. Pola XRD pada Gambar 1 menunjukkan bahwa semua sampel memiliki pola XRD yang sama dan terdapat 8 puncak tajam pada daerah $2\theta = 28,55^\circ; 33,04^\circ; 47,44^\circ; 56,14^\circ; 59,14^\circ; 69,40^\circ; 76,66^\circ; 78,99^\circ$ yang masing-masing terindeks pada bidang (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420). Puncak-puncak tersebut sesuai dengan puncak difraksi yang spesifik dari Ceria dengan struktur kubik berdasarkan standar ICSD #88759. Berdasarkan perhitungan menggunakan persamaan Scherrer, diperoleh ukuran Kristal Ceria memiliki ukuran kristal rata-rata 26-28 nm.



Gambar 1. Pola XRD dari (a) Standar Ceria (b) Ceria-EtB dan (c) Ceria Et-C

Analisis FTIR Ceria

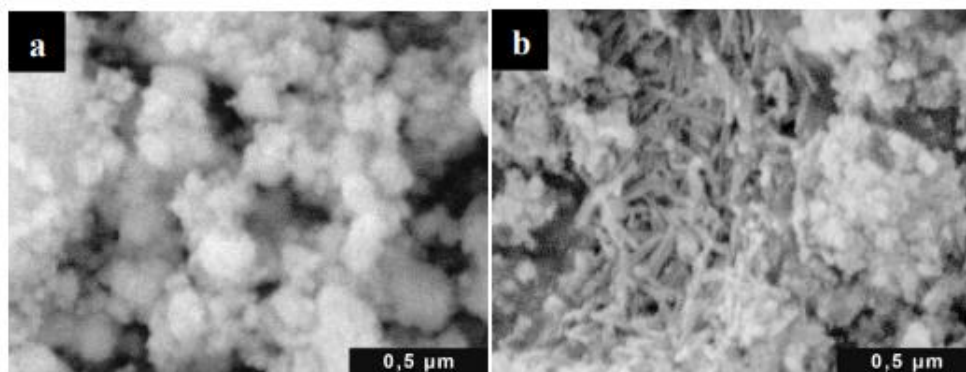
Analisis FTIR digunakan untuk menganalisis jenis vibrasi ikatan kimia dalam material. Spektrum FTIR Ceria dapat dilihat pada Gambar 2. Spektrum FTIR pada Gambar 2 tersebut menunjukkan adanya serapan pada daerah sekitar $3324-3500\text{ cm}^{-1}$ merupakan OH *stretching* dari H_2O pada sampel (Eka *et al.*, 2022). Pada daerah serapan $400-550\text{ cm}^{-1}$ yang juga mengkonfirmasi adanya ikatan O-Ce-O (Eka Putri *et al.*, 2021).



Gambar 2. Spektrum FTIR (a) Ceria-EtB, dan (b) Ceria-EtC

Analisis Morfologi Permukaan Ceria

Analisis Morfologi Permukaan Ceria dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) pada perbesaran 50.000 kali. Pada Gambar 3 terlihat bahwa Ceria hasil sintesis tanpa templating agent setelah proses protecting etching memiliki bentuk yang tidak homogen serta beraglomerasi. Sementara itu, Ceria hasil sintesis dengan menggunakan CTAB sebagai templating agent setelah proses *protecting etching* memiliki permukaan yang berpori dan bentuk yang mengarah seperti batang (rod) serta memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan Ceria hasil sintesis tanpa *templating agent*.



Gambar 3. Gambar Hasil SEM dari (a) Ceria-EtB, dan (b) Ceria-EtC

Efek *Protecting Etching* pada Pembentukan Ceria Berpori

Dalam pembentukan struktur berpori Ceria melalui proses *protecting etching*, proses *etching* ini ditandai dengan terjadinya penghilangan daerah selektif dari Ceria, sehingga setelah proses *etching* selesai maka struktur berpori dari Ceria dapat terbentuk sesuai dengan hasil SEM pada Gambar 3. Penghilangan daerah selektif dari Ceria selama proses *etching* ini ditandai dengan terjadinya kehilangan massa (*weight loss*) dari Ceria. Hal ini disebabkan karena sebagian partikel Ceria larut sehingga jumlah atau konsentrasi dari partikel Ceria berkurang sesuai yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. *Weight loss* dari Ceria setelah proses *etching*

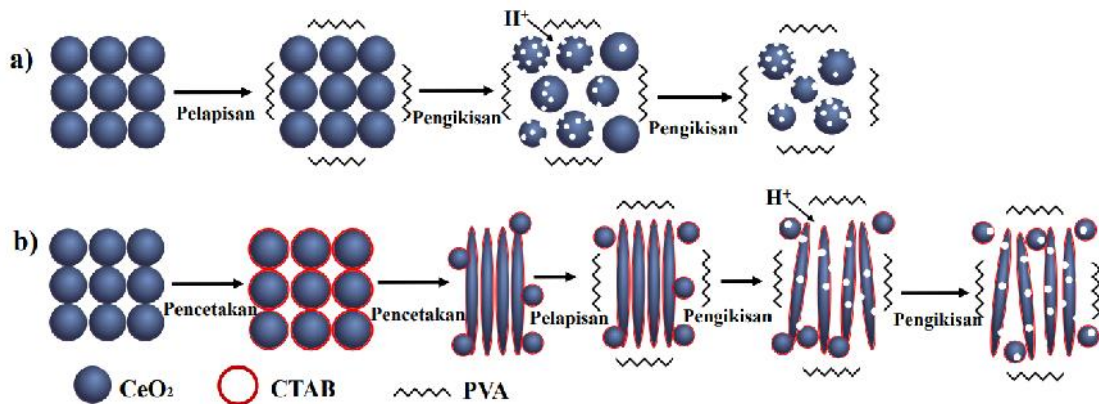
Variasi Sampel	Kehilangan massa(%)
Ceria-EtB	39,2
Ceria-EtC	6,4

Kehilangan massa (*weight loss*) pada Tabel 1 dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$Weight\ loss\ (\%) = \frac{M_0 - M_t}{M_t} \times 100\%$$

Dimana M_0 merupakan masa awal partikel Ceria sebelum *etching* dan M_t merupakan masa nanopartikel Ceria setelah *etching*.

Berdasarkan data dari Tabel 1 juga dapat dilihat bahwa Ceria berbentuk rod dengan menggunakan CTAB sebagai *templating agent* memiliki *weight loss* yang lebih kecil dibandingkan Ceria tanpa *templating agent*. Hal tersebut terjadi karena pengaruh CTAB sebagai *templating agent* membuat Ceria mendapatkan dua kali *protecting agent* sehingga penghilangan daerah selektif dari Ceria tidak berlangsung dengan cepat dan menghasilkan *weight loss* yang lebih kecil dibandingkan dengan Ceria tanpa *templating agent*. Hal ini juga membuktikan bahwa kombinasi CTAB sebagai *templating agent* dan PVA sebagai *protecting agent* dapat mengontrol kehilangan massa (*weight loss*) yang terlalu besar partikel Ceria selama proses *etching* sehingga proses *etching* untuk membentuk struktur berpori dari Ceria dapat lebih optimal. Hal tersebut sesuai yang ditunjukkan oleh ilustrasi pada Gambar 4 dan didukung dengan data hasil SEM pada Gambar 3.



Gambar 4. Ilustrasi sintesis Ceria berpori melalui proses *protecting etching*: a) Ceria-EtB, dan b) Ceria-Et C

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa sintesis Ceria berpori telah berhasil dilakukan melalui metode *protecting etching* dengan menggunakan polivinil alkohol (PVA) sebagai *protecting agent* dan asam klorida (HCl) sebagai *etchant*. Analisis morfologi Ceria hasil sintesis menunjukkan kombinasi CTAB sebagai *templating agent* dan PVA sebagai *protecting agent* selama proses *etching* dapat mengoptimalkan pembentukan struktur berpori dengan ukuran yang lebih kecil dan bentuk yang mengarah seperti batang (rod) pada Ceria sehingga dapat berpotensi untuk aplikasi katalitiknya.

DAFTAR PUSTAKA

- Anggresani, lia. (2022). Sintesis Hidroksiapatit Berpori Cangkang Kerang Dara (Tegillarca granosa) menggunakan pati singkong. *Jurnal katalisator*, 7(2), 298–310.
- Cao, F., Zhang, M., Yang, K., Tian, Z., Li, J., & Qu, Y. (2020). *Single crystalline CeO 2 nanotubes*. 12(3), 2–6.
- Chavhan, M. P., Lu, C. H., & Som, S. (2020). Urea and surfactant assisted hydrothermal growth of ceria nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 601(February), 124944. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124944>
- Eka, G., Rilda, Y., Syukri, S., Labanni, A., & Arief, S. (2022). Enhancing morphological and optical properties of montmorillonite / chitosan-modified cerium oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Surfaces and Interfaces*, 32(March), 102166. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102166>
- Eka Putri, G., Rilda, Y., Syukri, S., Labanni, A., & Arief, S. (2021). Highly antimicrobial

- activity of cerium oxide nanoparticles synthesized using Moringa oleifera leaf extract by a rapid green precipitation method. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 2355–2364. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.075>
- Kizhakkumpat, A., Syed, A., Elgorban, A., Bahkali, A., & Khan, S. (2021). The toxicity analysis of PVP, PVA and PEG surface functionalized ZnO nanoparticles on embryonic as well as adult Danio rerio. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09606-w>
- Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., & Fornasiero, P. (2016). Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chemical Reviews*, 116(10), 5987–6041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>
- Nofiandi, D., Rasyadi, Y. ., Zaunit, M. M. ., & Pratiwi, M. . (2021). Formulasi dan Karakterisasi Edible Film dari Poliblen Pati Umbi Talas Kimpul – Polivinil Alkohol dengan Polietilen Glikol sebagai Plasticizer. *JURNAL KATALISATOR*, 6(1), 88–98.
- Vazquez, N. I., Gonzalez, Z., Ferrari, B., & Castro, Y. (2017). Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol-gel as nanocontainer for future drug delivery applications. *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 56(3), 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.03.002>
- Yang, N., Pang, F., & Ge, J. (2015). One-pot and general synthesis of crystalline mesoporous metal oxides nanoparticles by protective etching: Potential materials for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(3), 1133–1141. <https://doi.org/10.1039/c4ta05334f>