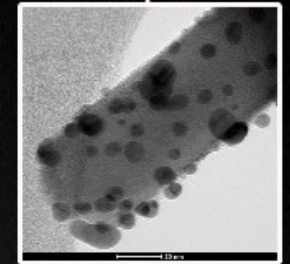
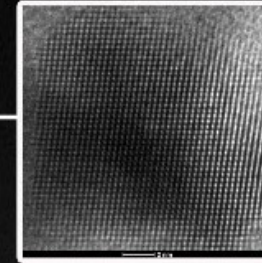
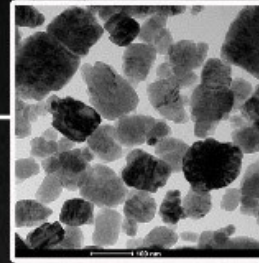


Laboratorium
**[TEM] TRANSMISSION
ELECTRON MICROSCOPY**

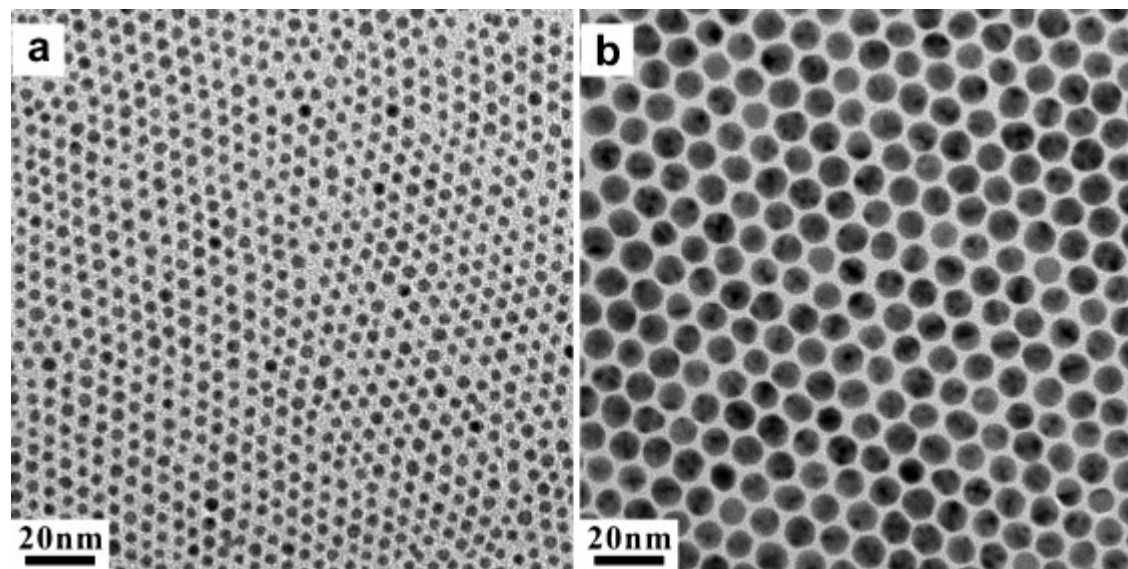


TECNAI™ G2 Spirit Twin
High Resolution Transmission Electron
Microscope with EDX/EDS system

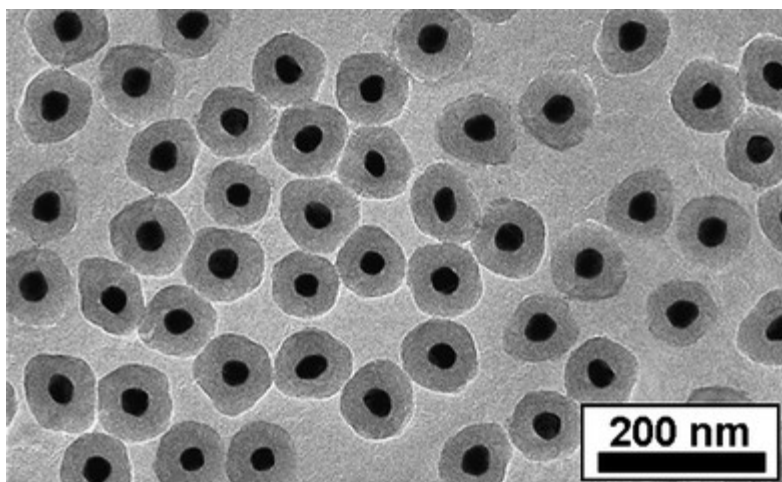
**Preparasi sampel nanopartikel koloid untuk
karakterisasi dengan menggunakan TEM**

Dr. Munawar Khalil

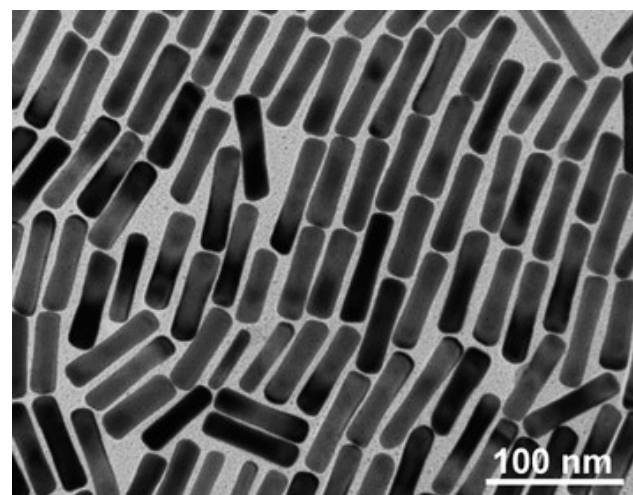
Scientific Staff, Laboratorium TEM, DRPM Universitas Indonesia
Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), UI



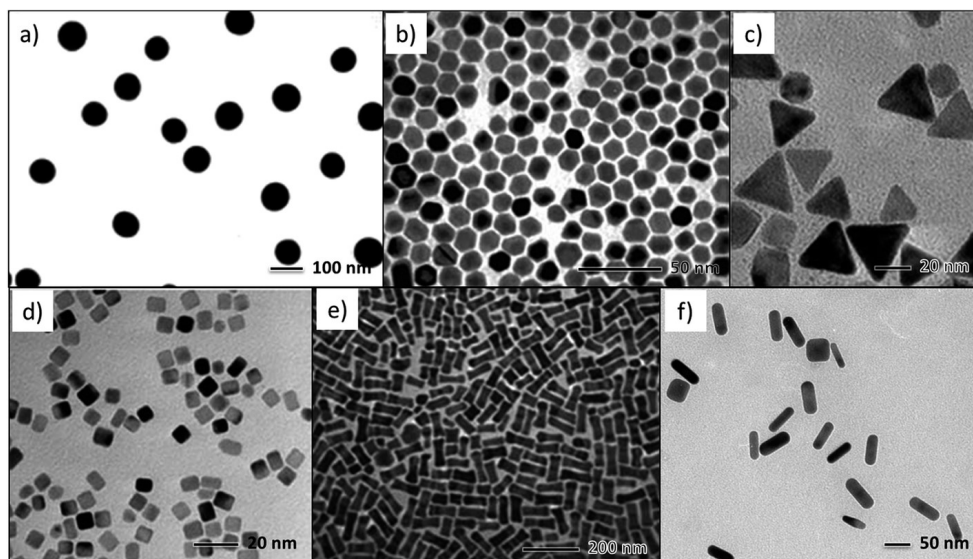
Wu et al. *Chinese Chem. Lett.* 2013, 6, 457-462.



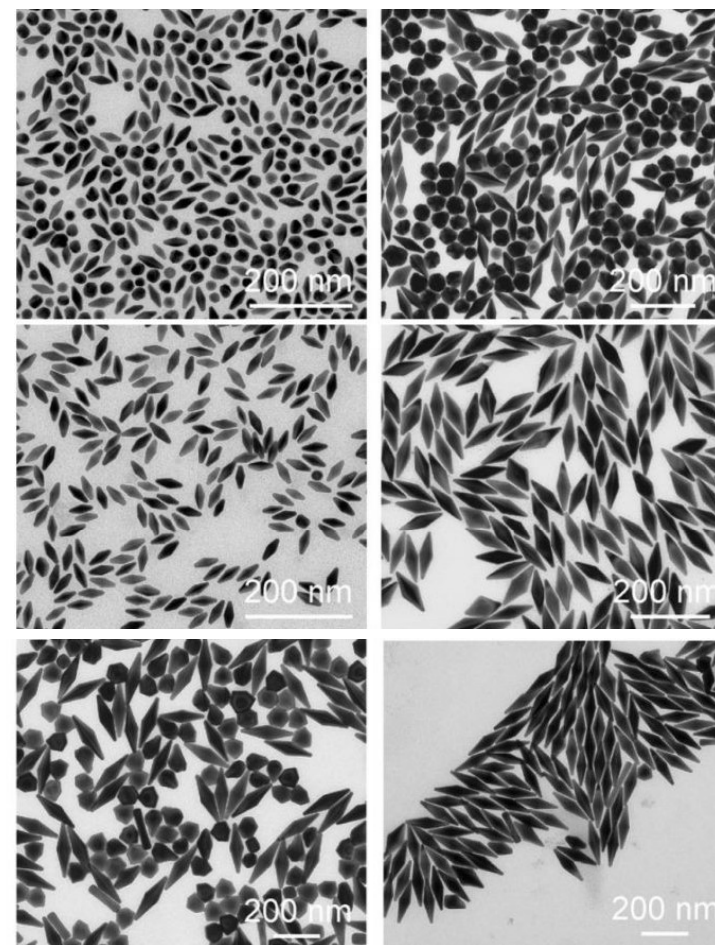
Pazos-Perez et al., *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 61-64.



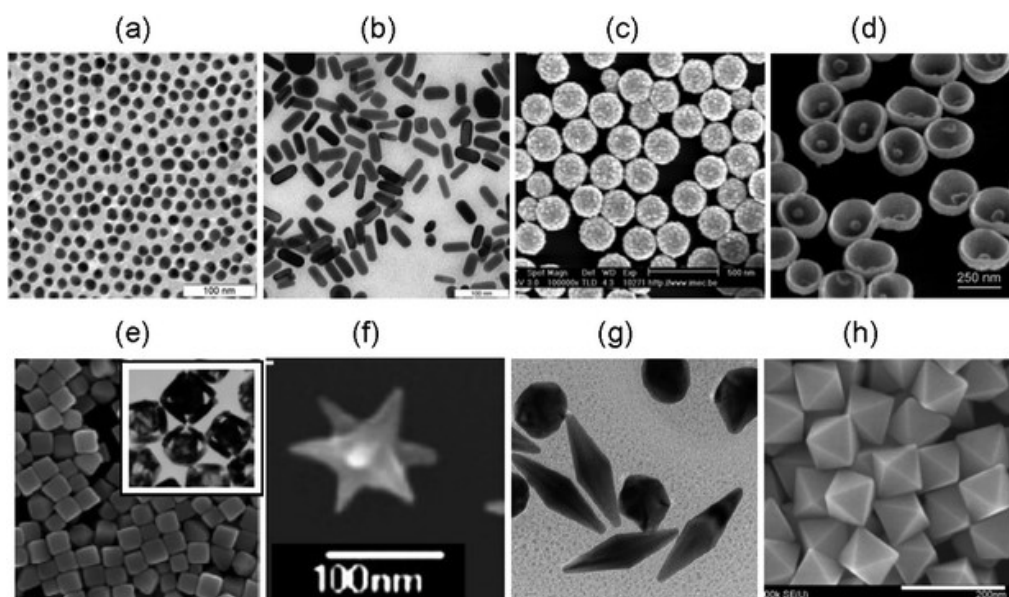
Bao et al., *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 11537-11543.



Bigdeli et al., *RSC Adv.* 2014, 4, 60135-60143.



Li et al., *Adv. Opt. Mater.* 2015, 3, 801-812.



Khlebtsov and Dykman., *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1647-1671.

POOR PHOTO

Distracting background, unnecessary items in shot, product not placed optimally, mediocre lighting.



GOOD PHOTO

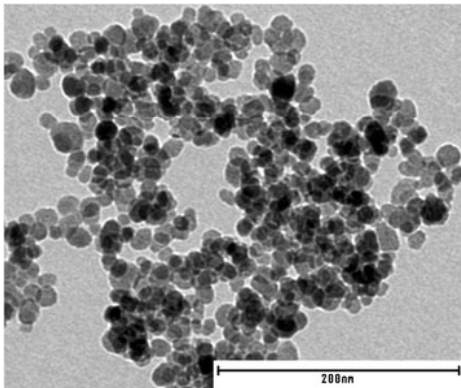
Clean background, focused shot, no extra items in photo, product shown outside of package.



Seperti layaknya pada fotografi, preparasi sampel nanopartikel yang akan dikarakterisasi dengan menggunakan TEM merupakan salah satu komponen penting untuk mendapatkan hasil gambar yang memuaskan.

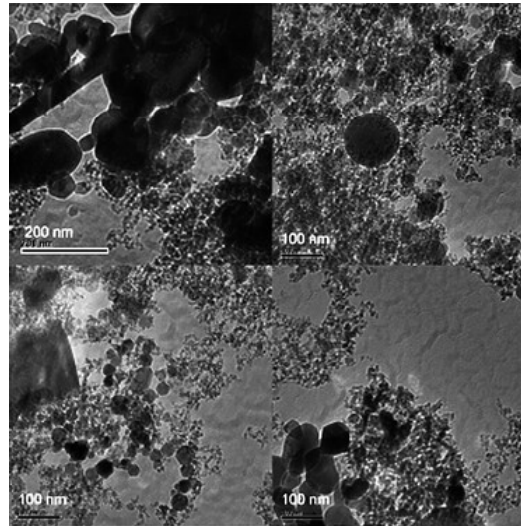
Beberapa permasalahan yang sering dihadapi dalam karakterisasi dengan menggunakan TEM:

Partikel agregasi (aglomerasi)



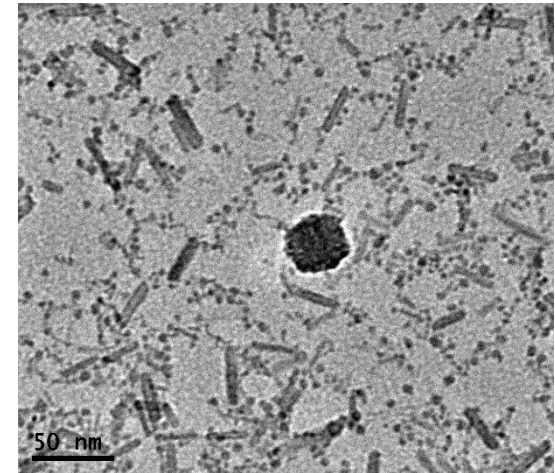
Weidner et al., *Nanoscale Res. Lett.* 2015, 10, 992.

Partikel dengan dispersitas tinggi



Tiede et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 2009, 24, 964-672.

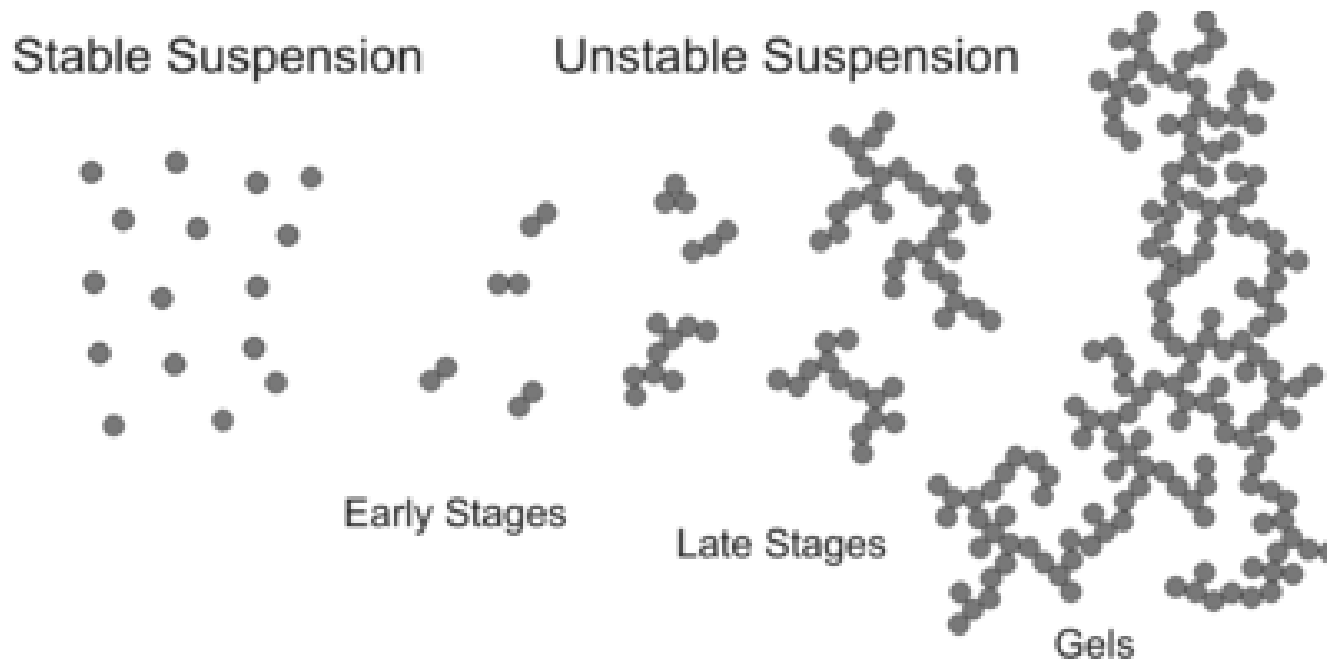
Keberadaan zat pengotor



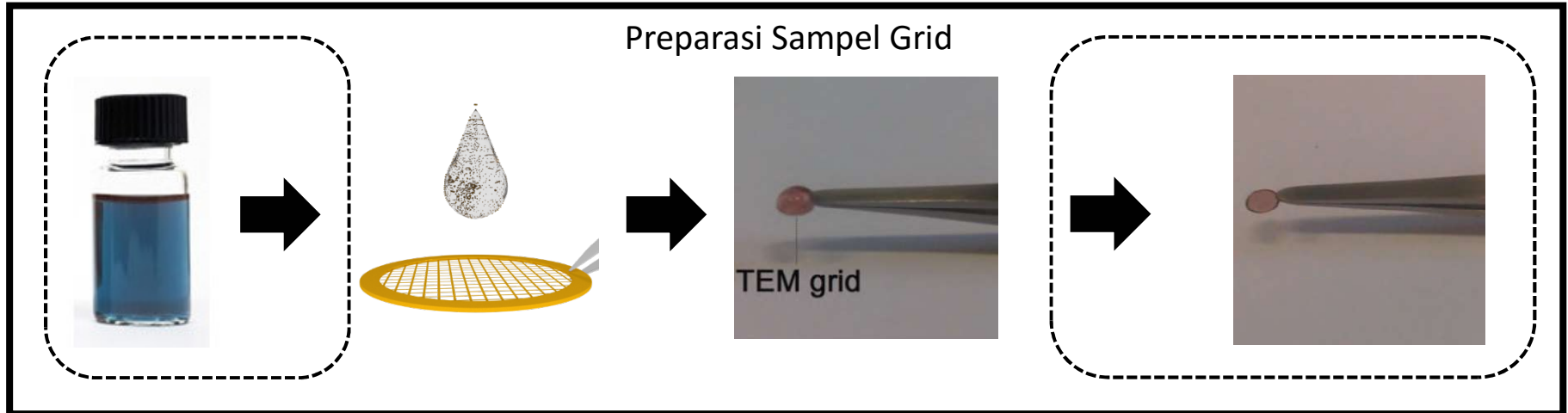
Koleksi Pribadi

Partikel Agregasi (Aglomerasi)

- Aglomerasi partikel dapat diartikan sebagai pembentukan kumpulan partikel dalam larutan dan merupakan salah satu mekanisme yang menyebabkan destabilisasi koloid.
- Partikel padat (nanopartikel) yang terdispersi dalam fase cair menempel satu sama lain dan secara spontan membentuk kumpulan partikel tidak beraturan seperti kluster flok atau agregat.



Langkah-langkah uji karakterisasi TEM



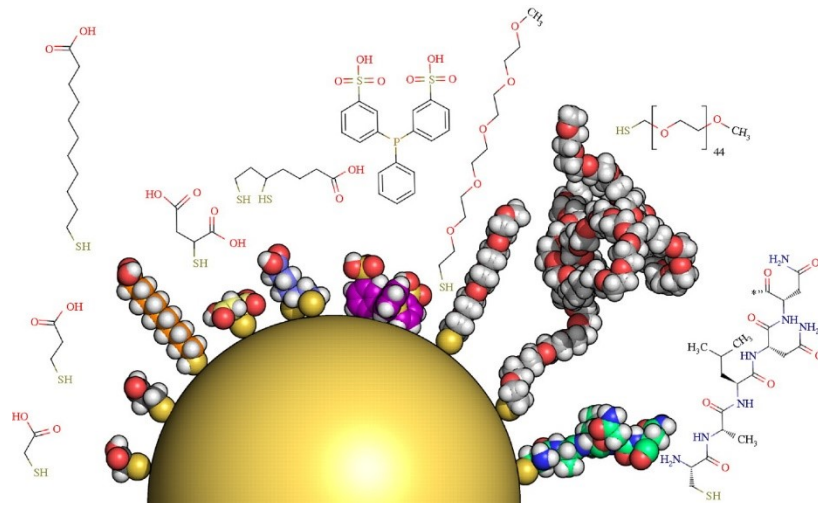
Partikel agregasi akibat sifat bawaan dari sampel itu sendiri

Partikel agregasi akibat dari proses evaporasi pelarut yang kurang baik



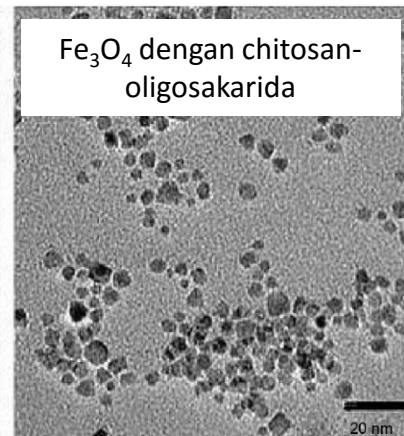
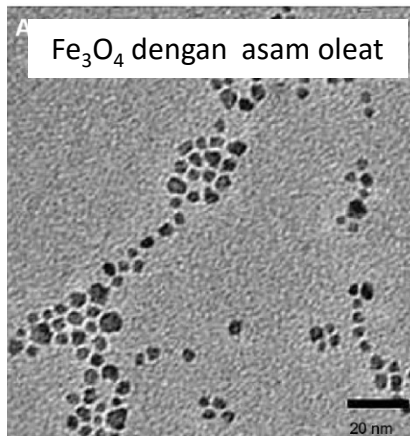
Mengatasi agregasi akibat sifat bawaan sampel

- Memilih/menggunakan capping agent yang **TEPAT**

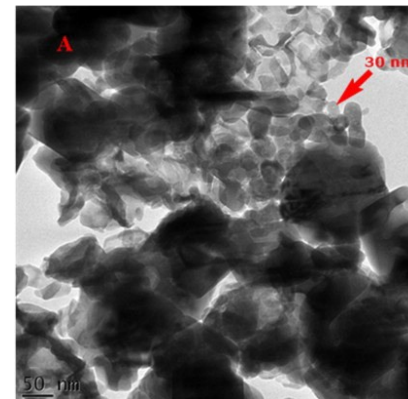


Contoh-contoh capping agent yang biasa digunakan:

- Surfaktan
- Polimer
- Molekul-molekul sederhana
- Biomolekul (natural products)
- Asam organik
- Etc.



Shukla et al., *Int. J. Nanomed.* 2015, 10, 4901-4917



Fe_3O_4 nanopartikel dengan ekstrak *Sageretia thea* sebagai capping agent

Khalil, T.A. et al., *J. Green. Chem. Lett. Res.* 2017, 10, 186-201

Mengatasi agregasi akibat sifat bawaan sampel

- Pemilihan pelarut yang sesuai: pelarut polar/nonpolar untuk partikel yang bersifat hidrofilik/hidrofobik.
- Konsentrasi partikel yang tidak terlalu tinggi.
- Re-despirisasi nanopartikel koloid dengan bantuan menggunakan ultrasonik.

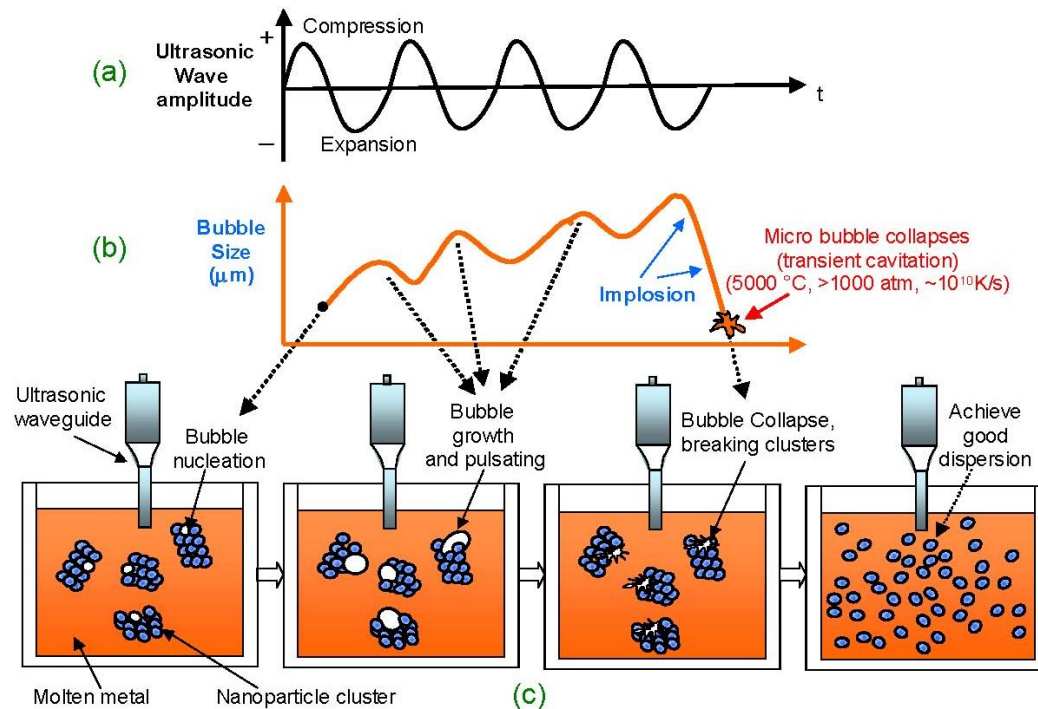
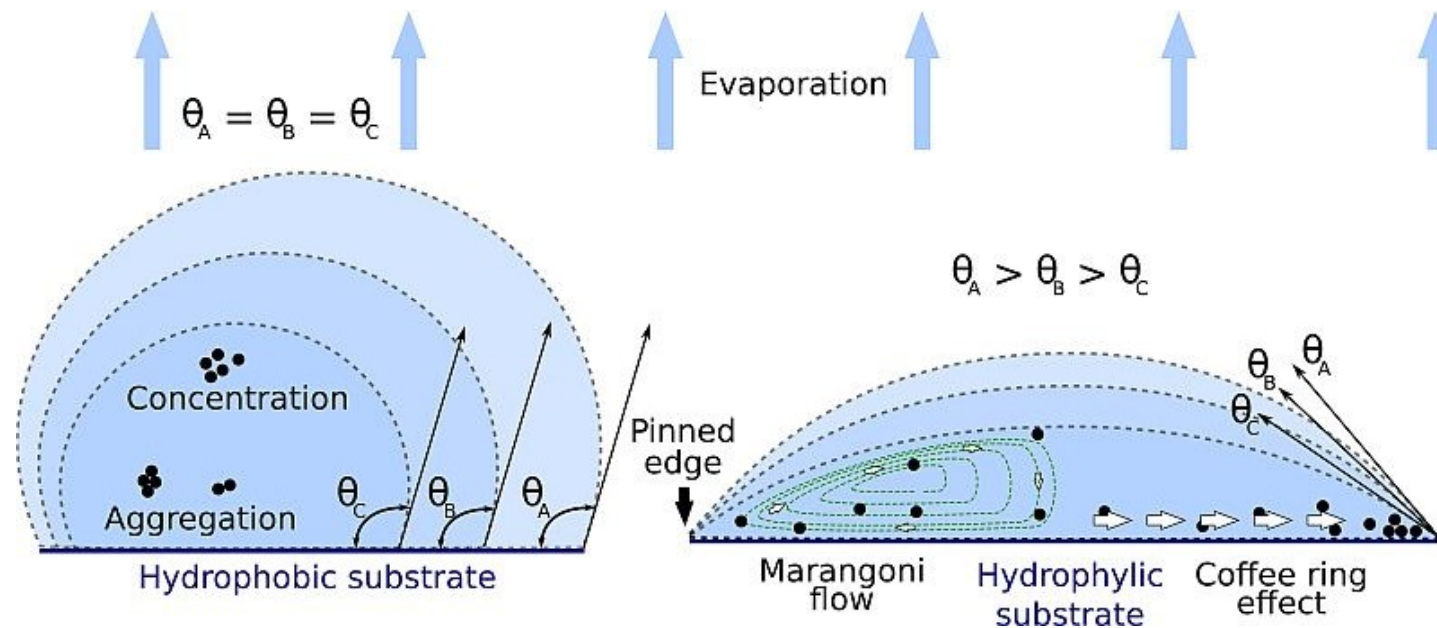


Fig.1. Ultrasonic dispersion of nanoparticles in melts (not to scale)

Mengatasi agregasi akibat proses evaporasi pelarut

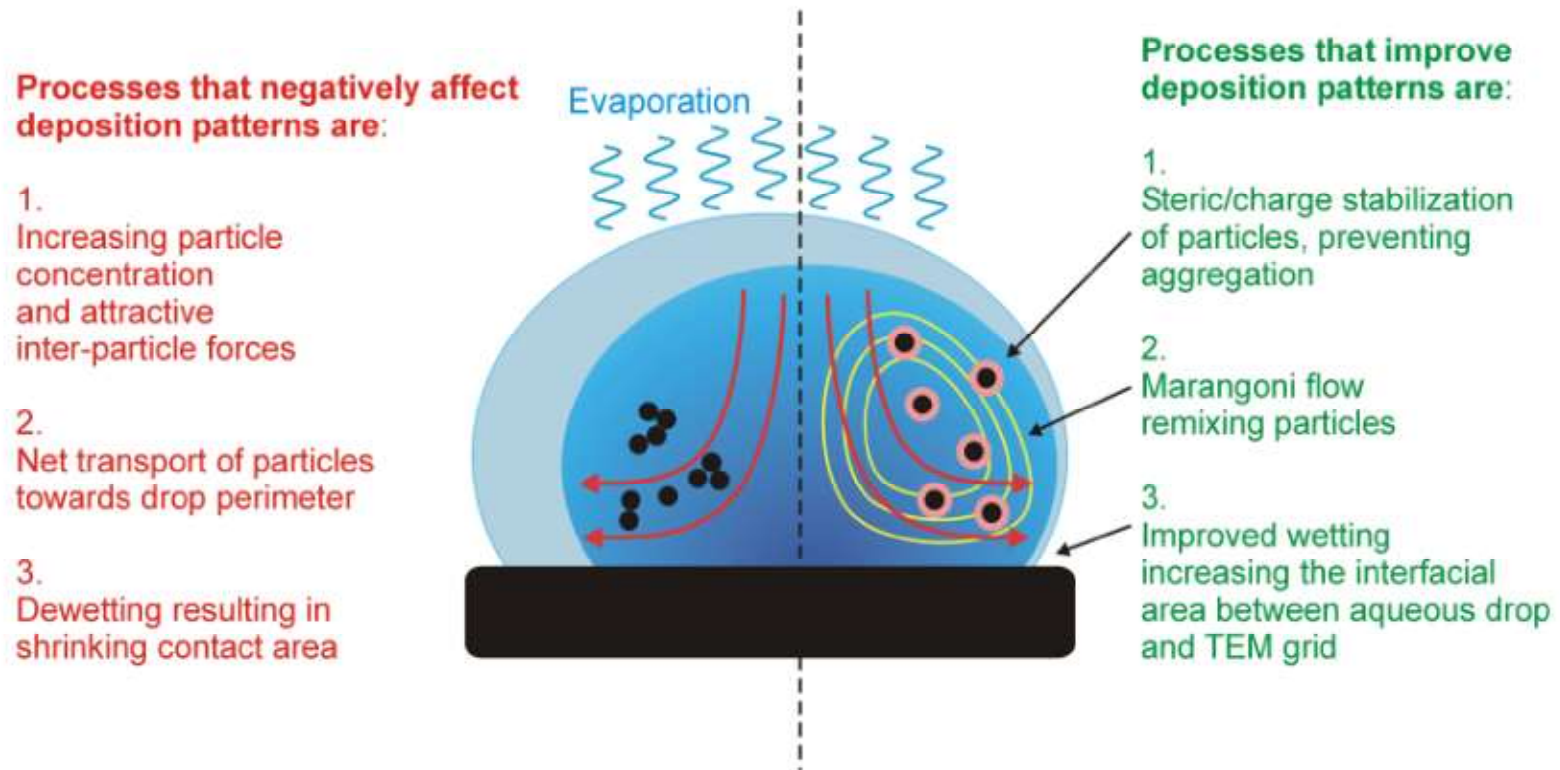
- Partikel agregasi juga dapat terjadi akibat pengaruh dinamika penguapan pelarut yang kurang baik dan sifat kebasahan (*wetting behavior*) pelarut yang digunakan terhadap sifat kebasahan TEM grid yang digunakan (*coffee ring effect*)



- Solusi yang bisa diterapkan untuk mengatasi kendala ini antara lain dengan penambahan zat *additive* untuk mengoptimalkan proses *drop-casting deposition*.

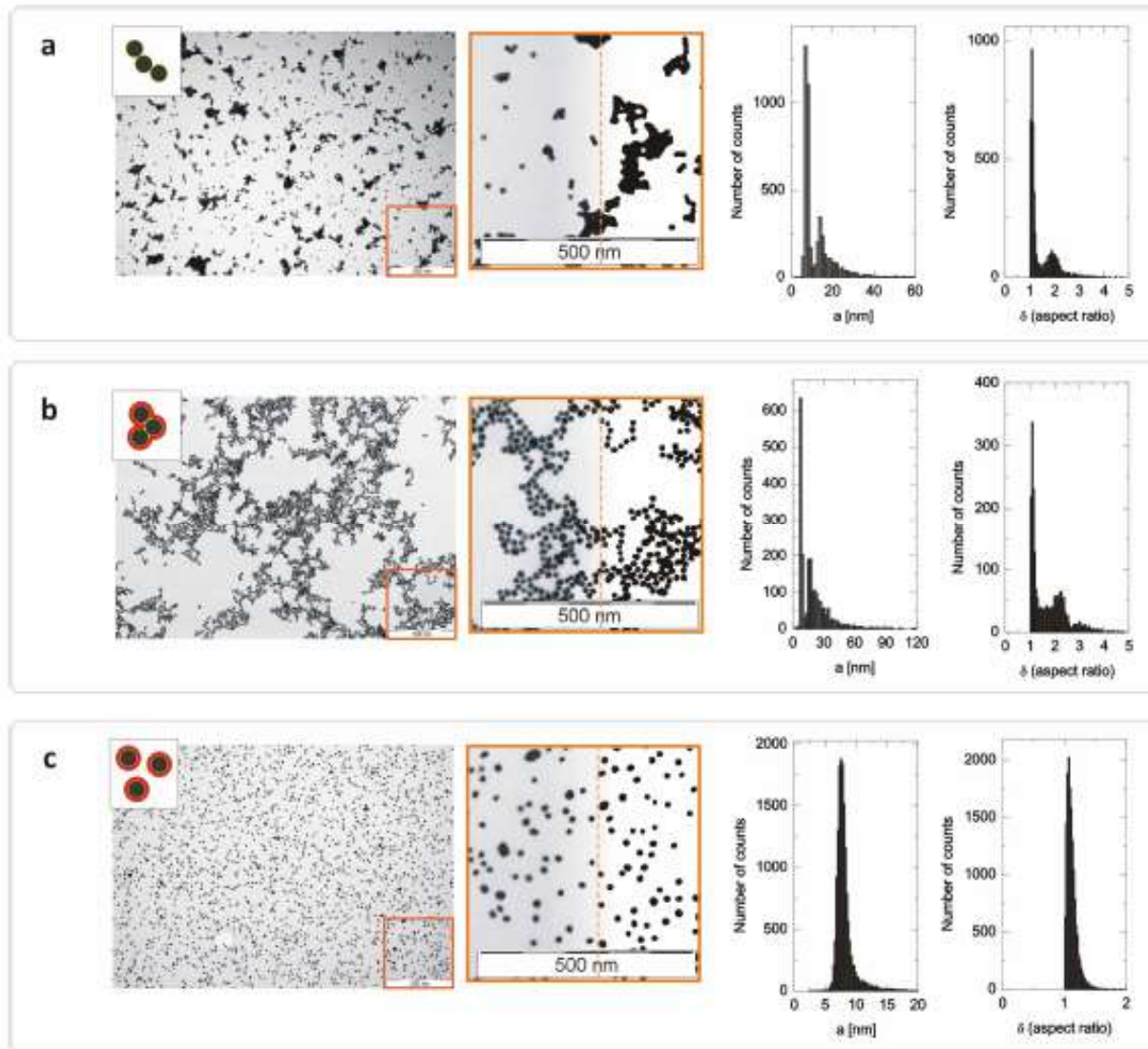
Mengatasi agregasi akibat proses evaporasi pelarut

- Penambahan zat *additive* berupa makromolekul seperti Bovin Serum Albumin (BSA) dapat membantu pembentukan deposisi partikel yang tersebar secara merata dan mencegah terjadinya *coffee ring effect*.



Michen et al., *Sci. Rep.* 2015, 5, 9793

Mengatasi agregasi akibat proses evaporasi pelarut



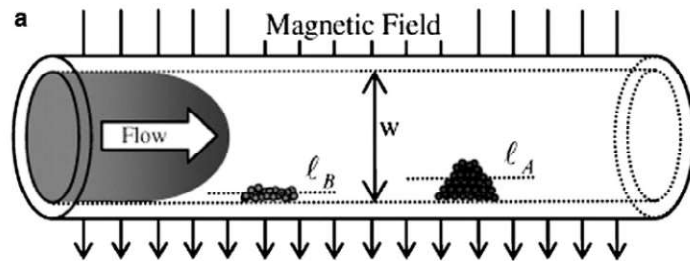
Au Nanopartikel (coating: citrate) tanpa penambahan BSA sebagai *additive*

Au Nanopartikel (coating: citrate) dengan penambahan BSA sebagai *additive* pada konsentrasi dibawah optimum.

Au Nanopartikel (coating: citrate) dengan penambahan BSA sebagai *additive* pada konsentrasi optimum.

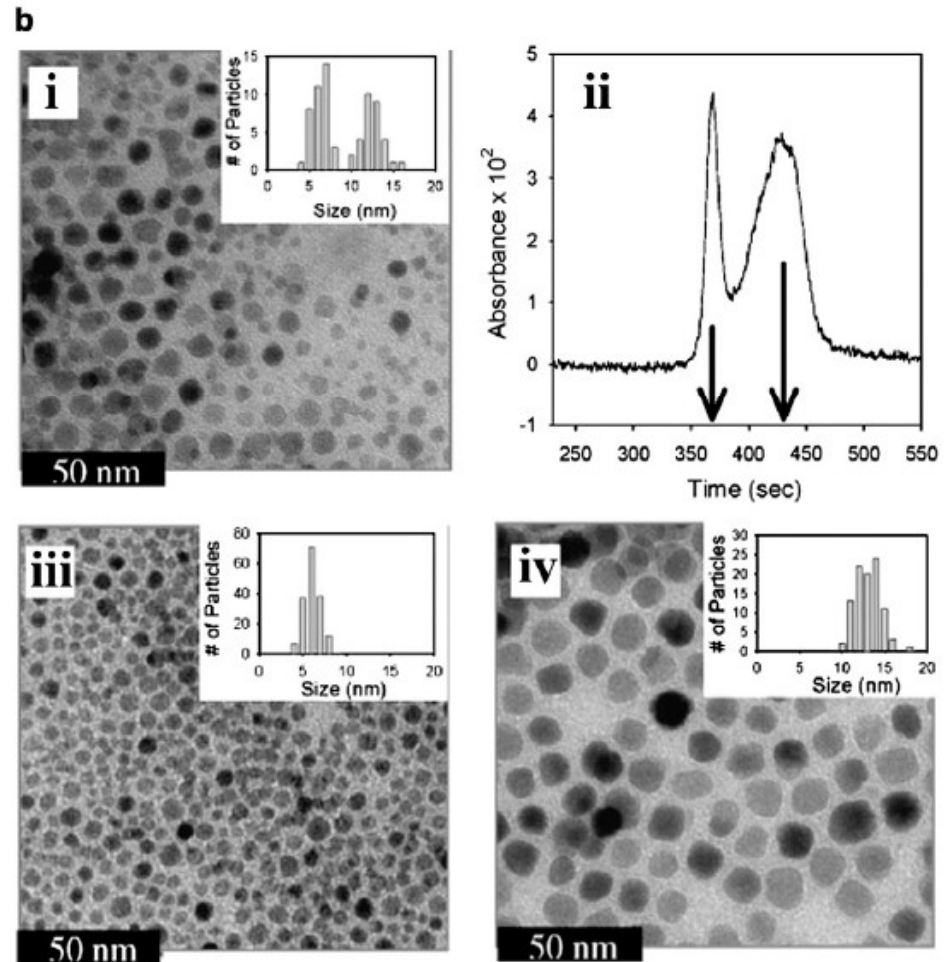
Partikel dengan dispersitas tinggi

- Pemisahan berbasis medan magnet (Magnetic Field Flow Fractionation, MFFF)



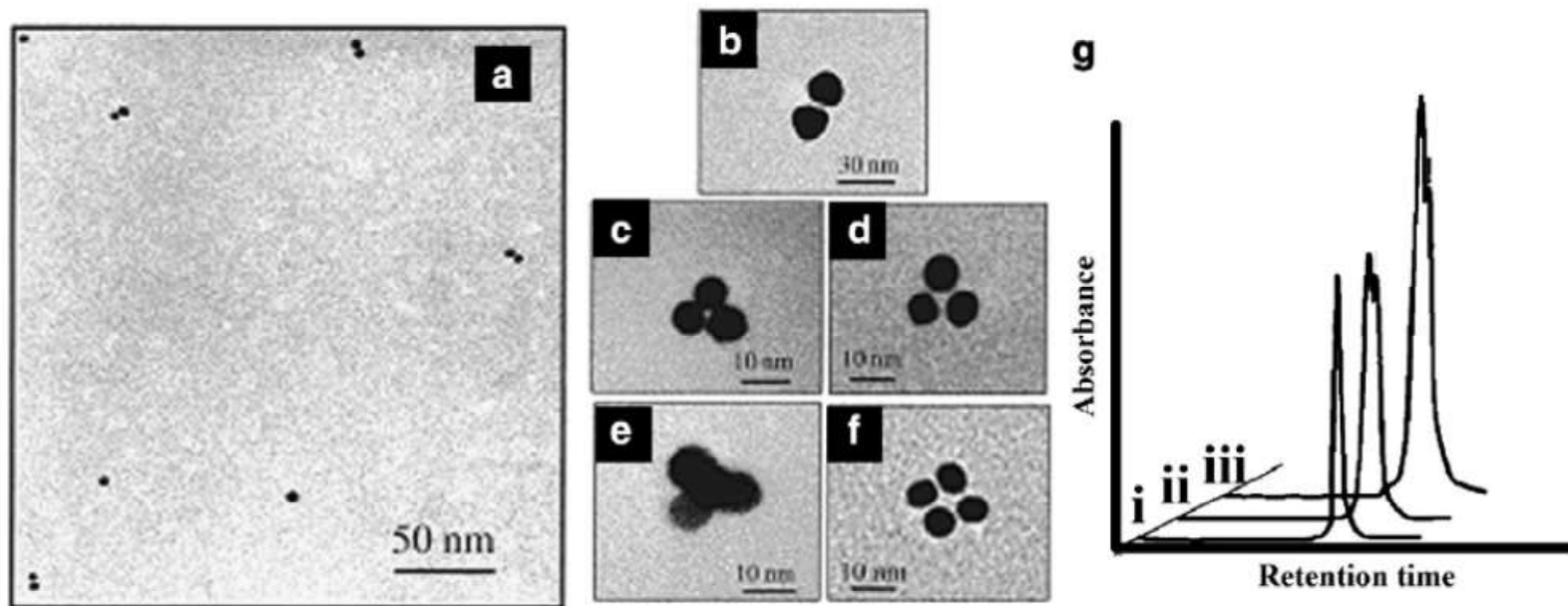
Pemisahan Fe_2O_3 ($\phi = 6$ nm) dan CoFe_2O_4 ($\phi = 13$ nm) menggunakan MFFF.

- Partikel yang memiliki sifat magnet yang lemah akan terelusi dengan waktu yang lebih cepat.
- Partikel yang memiliki sifat kuat akan terelusi dengan waktu yang lebih panjang.



Partikel dengan dispersitas tinggi

- Pemisahan berbasis kromatografi (Size Exclusion Chromatography, SEC)

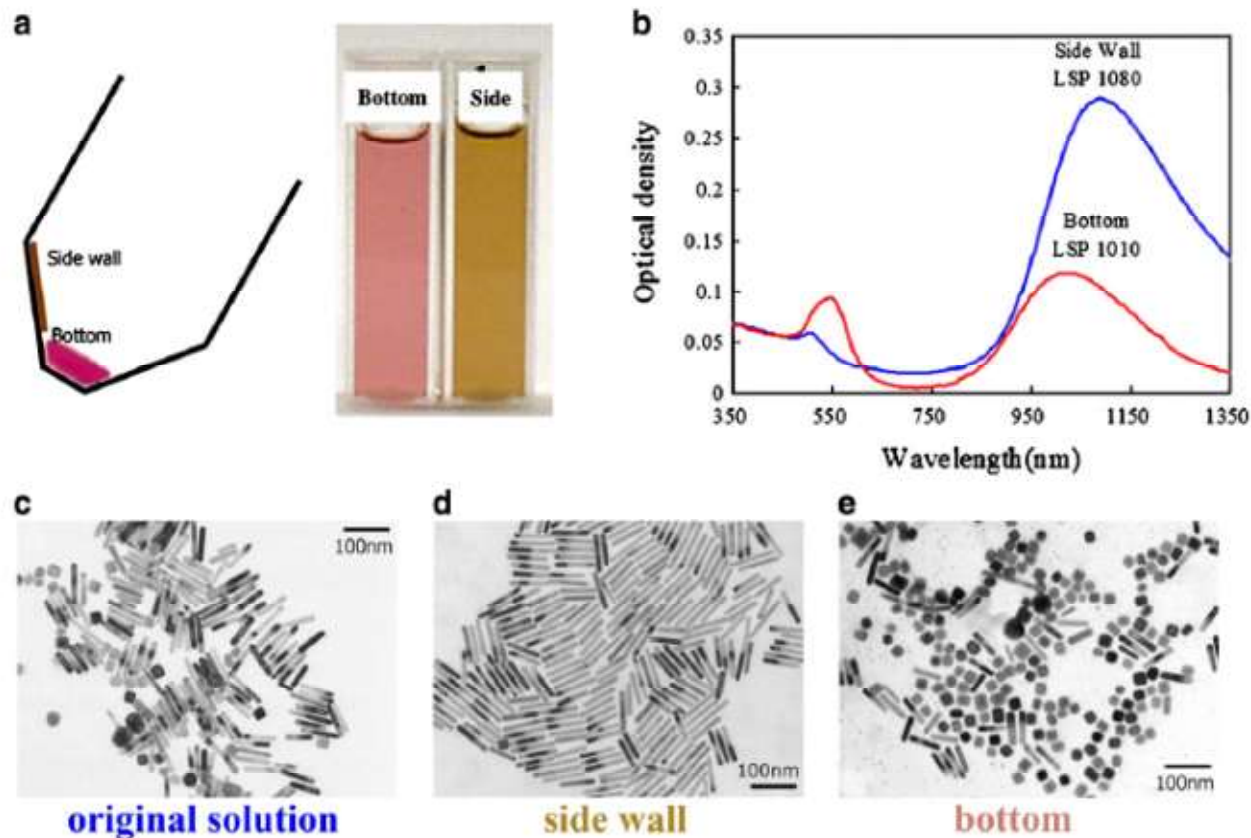


Novak et al., *Anal. Chem.* 2001, 73, 5758-5761

Pemisahan partikel dimer and trimer Au “nanoaggregate” (diameter individual partikel = 10 nm) yang terikat secara kovalen satu sama lain dengan menggunakan SEC. (i : single 10 nm Au NP, ii : dimer, iii : trimer)

Partikel dengan dispersitas tinggi

- Pemisahan berbasis perbedaan gradien densitas partikel (sentrifugasi)

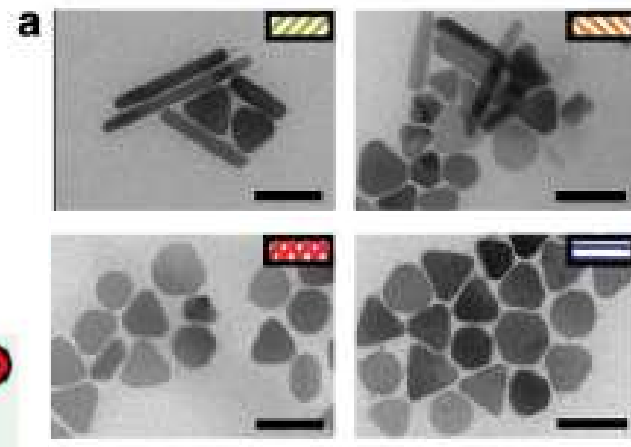
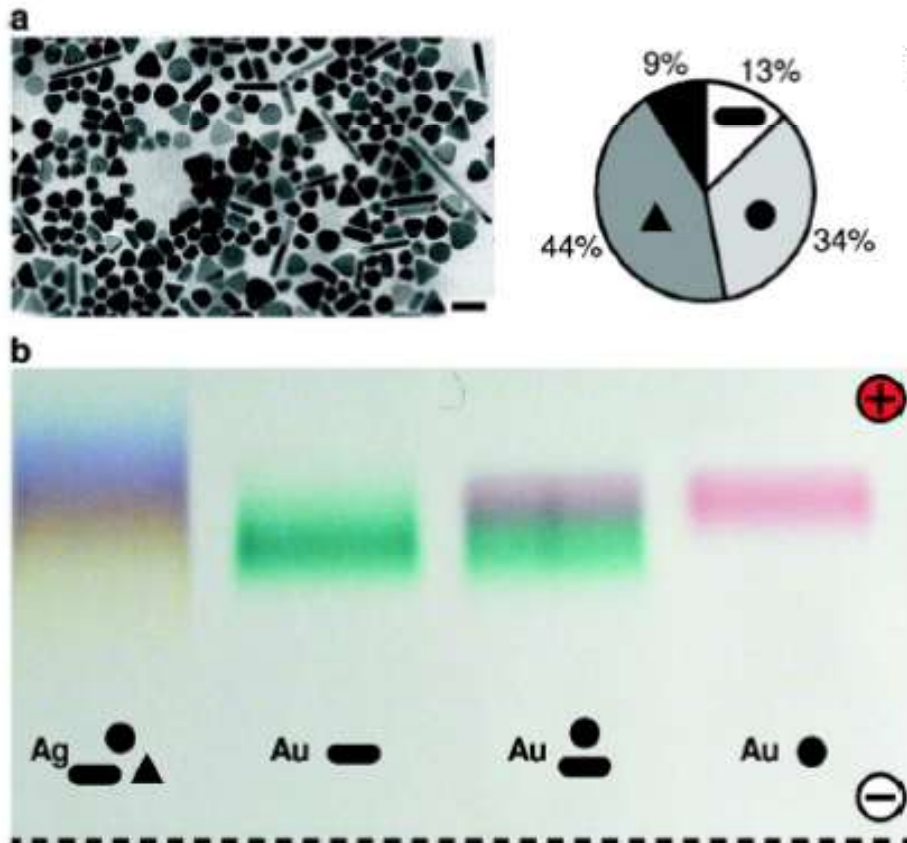


Kowalczyk et al., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* 2011, 16, 135-148

Contoh pemisahan Au nanopartikel dengan berbagai bentuk dan ukuran dengan menggunakan sentrifugasi.

Partikel dengan dispersitas tinggi

- Pemisahan berbasis metode elektroforesis
 - Gel Electrophoresis (GE)
 - Isoelectric Focusing Electrophoresis (IEF)
 - Free Flow Electrophoresis (FFE)

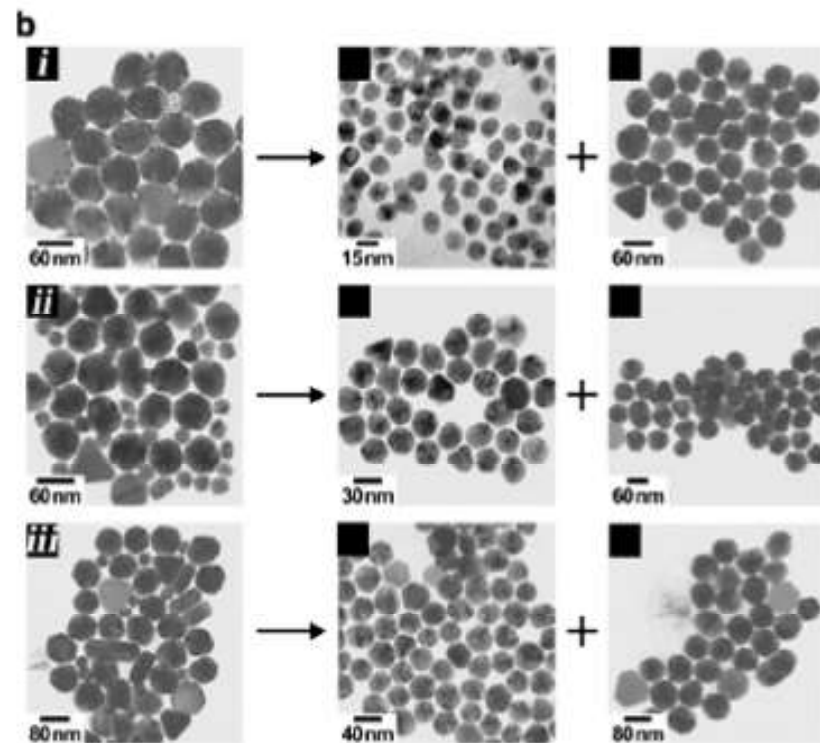
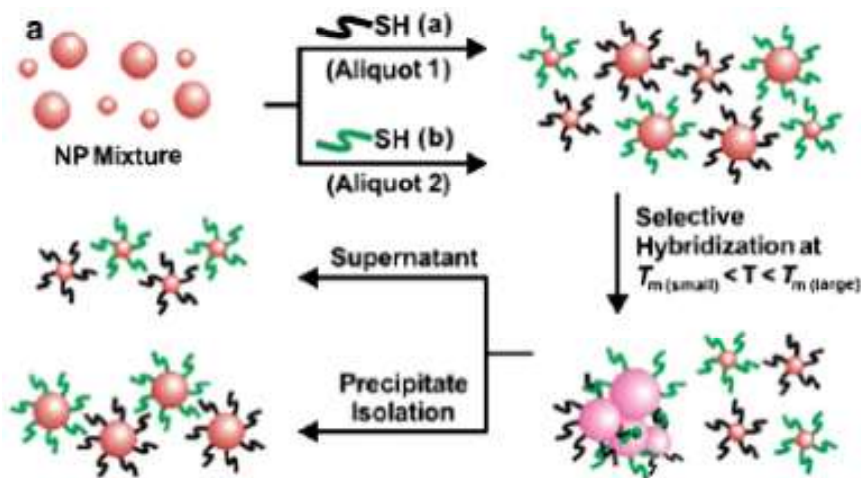


Contoh pemisahan polymer-coated spherical, rod-shaped dan triangular Au dan Ag nanopartikel dengan menggunakan GE.

Partikel dengan dispersitas tinggi

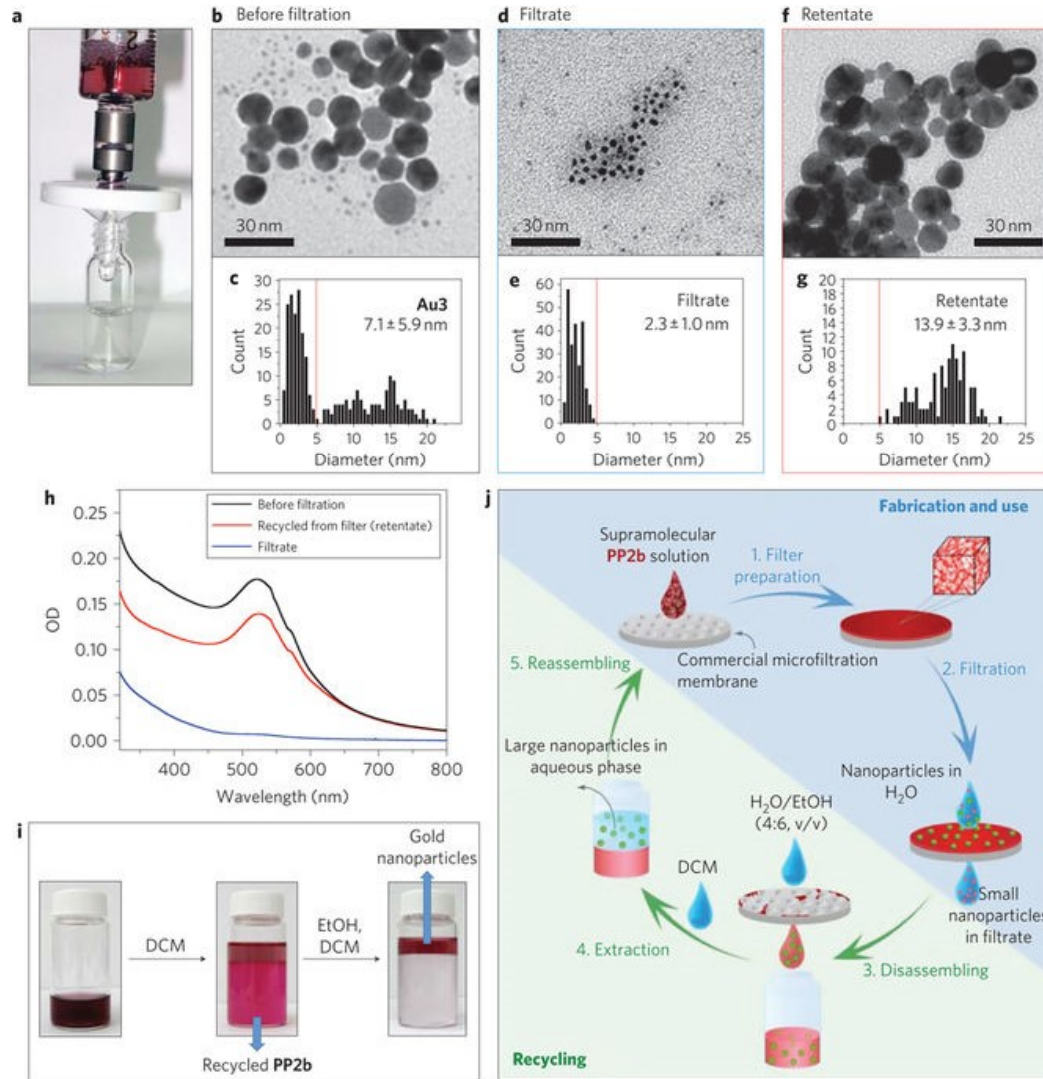
- Pemisahan berbasis metode pengendapan

Contoh pemisahan Au nanopartikel berbagai ukuran (15, 30, 40, 50, 60 dan 80 nm) dengan melakukan fungsionalisasi permukaan partikel menggunakan oligonukleotida. Dengan mengatur suhu larutan dengan kondisi tertentu, nanopartikel berukuran besar dan kecil dapat dipisahkan melalui proses pengendapan.

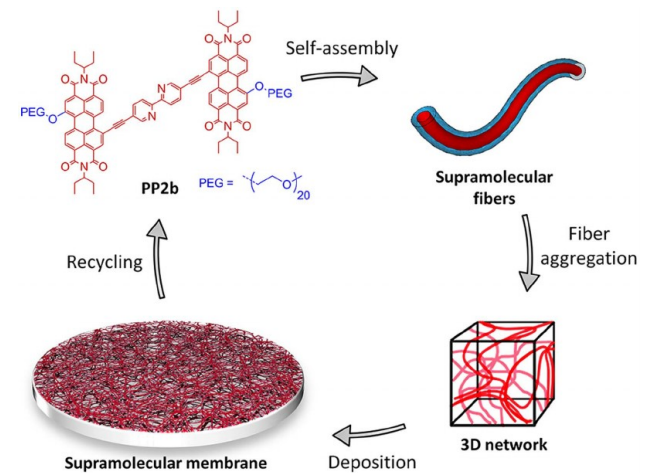


Partikel dengan dispersitas tinggi

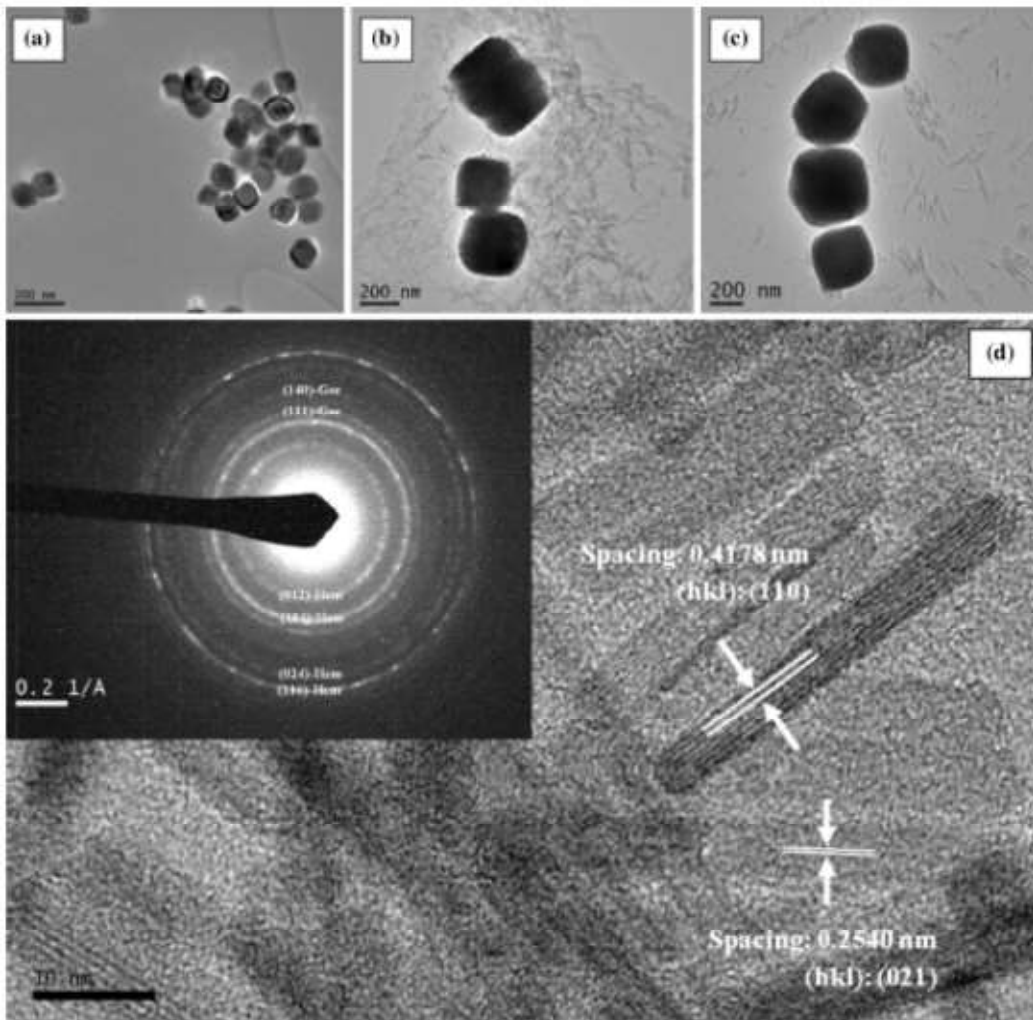
- Pemisahan berbasis filtrasi membran



Contoh pemisahan Au nanopartikel berbagai ukuran dengan melakukan metode filtrasi membran dengan menggunakan membran mikrofiltrasi komersial yang telah dimodifikasi dengan larutan supramolekular PP2b.



Keberadaan Pengotor



Keberadaan pengotor seperti molekul organik yang bersifat involatil, materi-materi prekursor berlebih yang belum bereaksi, *particle seeds*, garam-garam anorganik, dll dapat mempengaruhi kualitas gambar TEM.

Hal ini dapat diatasi:

- Pencucian
- Sentrifugasi
- Filtrasi

Terima Kasih