

VARIASI KOMPOSISI Fe(II)/Fe(III) PADA PROSES SINTESIS SPION DENGAN METODE PRESIPITASI

Grace Tj. Sulungbudi, Mujamilah dan Ridwan

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314

ABSTRAK

VARIASI KOMPOSISI Fe(II)/Fe(III) PADA PROSES SINTESIS SPION DENGAN METODE PRESIPITASI. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, Spion berbasis $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ dapat digunakan baik dalam bidang biomedik maupun untuk keperluan industri lainnya. Spion dalam pemanfaatannya sangat bergantung pada ukuran partikel dan sifat magnet bahan. Untuk mendapatkan bahan dengan sifat magnetik yang optimal dengan metode presipitasi maka parameter perbandingan Fe(II)/Fe(III) telah divariasikan. Penambahan Fe(II) dapat mengimbangi proses oksidasi Fe(II) menjadi Fe(III) dan mengoptimalkan pembentukan fasa Fe_3O_4 serta meningkatkan sifat magnetiknya. Namun penambahan Fe(II) lebih lanjut cenderung meningkatkan pembentukan $\gamma-Fe_2O_3$, derajat kristalinitas dan ukuran butir oksida Fe. Hasil optimal Spion diperoleh untuk sampel dengan perbandingan Fe(II)/Fe(III) 1 : 1. Pada perbandingan ini diperoleh fraksi berat Fe_3O_4 mencapai 80% dengan ukuran butir 12 nm dan $M_s = 88$ emu/gram.

Kata kunci : Spion, Fe_3O_4 , presipitasi, bahan magnet

ABSTRACT

Fe(II)/Fe(III) COMPOSITION VARIATION ON SYNTHESIS PROCESS OF SPION BY PRECIPITATION METHOD. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, SPION base on $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ can be used not only in the biomedical purposes but also in the related industries. Application of SPION will depend on the particles size and their magnetic properties. To get the optimal magnetic properties of the Fe_3O_4 through the precipitation method, in this work Fe(II) to Fe(III) composition ratio parameters have been varied. The result show that, Fe(II) excess will balance oxidation process and increase formation of Fe_3O_4 phase and its magnetisation. However, over excess Fe(II) will result on increasing of $\gamma-Fe_2O_3$ phase and decreasing again its magnetic properties. Excess Fe(II) will also result on increasing crystallinity degree and particle size due to slowing down reaction process. Optimum SPION is resulted from 1 : 1 composition ratio with weight fraction of 80% Fe_3O_4 , particles size 12 nm and $M_s = 88$ emu/gram.

Key words : Spion, Fe_3O_4 , precipitation, magnetic materials

PENDAHULUAN

Serbuk oksida besi $\gamma-Fe_2O_3$ atau Fe_3O_4 dalam ukuran nano banyak digunakan dalam berbagai bidang antara lain dalam biomedis sebagai *contrast agent* untuk *Magnetic Resonance Imaging, MRI* [1], selain itu juga dapat digunakan sebagai penyerap logam berat dalam pengolahan air [2].

Dalam berbagai aplikasi ini, beberapa persyaratan mendasar yang perlu dimiliki oleh bahan oksida ini adalah ukuran partikel yang homogen pada kisaran 10 nm namun dengan sifat magnetik yang tetap tinggi. Hasil penelitian menunjukkan untuk mengendalikan ukuran partikel, dapat dilakukan dengan mengendalikan parameter proses pembuatan meliputi nilai pH, kecepatan, serta suhu proses [3]. Sedangkan pengendalian sifat magnetik dilakukan dengan mengendalikan fasa oksida besi yang terbentuk.

Ada 4 fasa oksida besi yang dapat terbentuk meliputi fasa *magnetite* (Fe_3O_4), fasa *maghemite*

($\gamma-Fe_2O_3$), *hematite* ($\alpha-Fe_2O_3$) dan *wustite* (FeO). Dua fasa awal memiliki sifat magnetik yang baik sehingga kedua fasa ini yang digunakan dalam berbagai aplikasi di atas terutama Fe_3O_4 sebagai fasa oksida dengan sifat magnetik tertinggi. Optimalisasi sifat magnetik bahan oksida besi dilakukan dengan mengupayakan pembuatan bahan dengan fasa Fe_3O_4 semurni mungkin. Dalam proses sintesis, fasa ini terbentuk dari reaksi antara Fe(II) dan Fe(III) dengan perbandingan stoikiometris 1:2. Namun bahan Fe(II) cenderung mudah teroksidasi dan membentuk Fe(III). Sehingga dalam proses stoikiometris, selain fasa Fe_3O_4 , cenderung akan terbentuk fasa $\gamma-Fe_2O_3$. Untuk mengendalikan proses oksidasi ini dilakukan misalnya dengan mengalirkan N_2 [4] ataupun menjaga suasana vakum selama reaksi. Namun demikian magnetisasi maksimal yang diperoleh dengan metode presipitasi baru mencapai 74 emu/gram [4] dan dengan metode sonokimia 83 emu/gram [5].

Pada penelitian terdahulu [6], serbuk oksida besi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ atau Fe_3O_4 dalam ukuran nano telah berhasil dibuat dari limbah pabrik baja dengan metode presipitasi. Pada bahan dasar ini diketahui perbandingan antara Fe(II) dan Fe(III) mencapai 10 : 1 pada saat sebelum pelarutan untuk dipresipitasi. Dengan proses tanpa pengaliran N_2 diperoleh magnetisasi sebesar 84 emu/gram. Hasil ini menunjukkan, penambahan Fe(II) dari kondisi stoikiometris dapat meningkatkan sifat magnetik bahan.

Untuk mempelajari efek penambahan Fe(II) ini secara lebih sistematis, dalam makalah ini dibahas penelitian lanjutan menggunakan metode yang sama yaitu presipitasi, tetapi menggunakan bahan baku murni. Variasi parameter sintesis yang diteliti yaitu pengaruh dari perbandingan mol Fe(II) / Fe(III), terhadap ukuran kristalit dan sifat magnetik bahan. Dengan demikian dapat diperoleh perbandingan mol Fe(II) terhadap Fe(III) yang tepat sesuai dengan kebutuhan aplikasi.

METODE PERCOBAAN

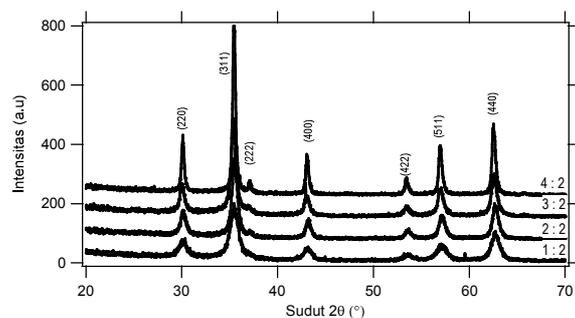
Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai tingkat kemurnian *pro analis* yaitu $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), NaOH (Merck). Untuk mencegah reaksi-reaksi yang tidak diinginkan seperti reaksi oksidasi atau penguapan, maka semua larutan kimia dalam penelitian ini adalah larutan *fresh*. Variasi perbandingan mol Fe(II) : Fe(III) adalah 1:2; 2:2; 3:2 dan 4:2. Molaritas Fe(III) yang digunakan adalah 0,12M. Basa yang digunakan adalah NaOH 1M. Sebelum digunakan, semua larutan dialiri gas nitrogen terlebih dahulu. Ke dalam 100 mL larutan basa ditambahkan 100 mL larutan campuran besi klorida sedikit demi sedikit sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* dan dialiri gas nitrogen. Presipitat yang diperoleh didiamkan sambil terus dialiri gas nitrogen selama 30 menit. Setelah itu presipitat dicuci dengan *aquadest* sampai bebas ion klorida (dilakukan *test* AgNO_3), didekantasi lalu dikeringkan di oven pada 50 °C.

Presipitat yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) dengan target Cu-K α untuk menganalisis fasa yang terbentuk dan ukuran kristalit. Pengambilan data dilakukan dengan selang tiap data 0,02°. Analisis fasa dilakukan dengan metode analisis *Rietveld* yang diimplementasikan dalam program *RIETAN-2000* [7]. Analisis sifat magnet dilakukan menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* dengan kecepatan pengukuran 0,25T/menit, dan untuk melihat ukuran butiran digunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)*. Karakterisasi XRD dan VSM dilakukan di PTBIN BATAN, sedangkan untuk TEM dilakukan di National University of Singapore.

HASIL DAN PEMBAHASAN

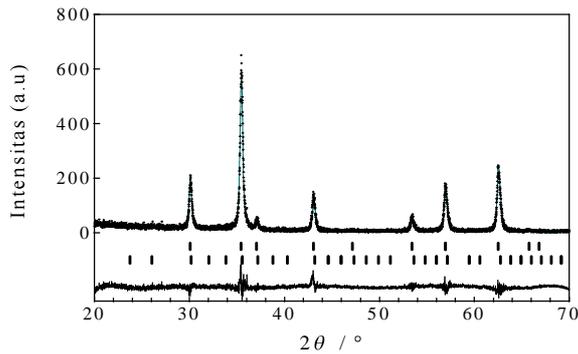
Hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X ditampilkan pada Gambar 1. Pola difraksi dari semua perbandingan sesuai dengan JCPDS No.82-1533, untuk Fe_3O_4 ataupun JCPDS No. 39-1346 untuk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ menunjukkan sifat isotaktik bahan [8]. Analisis lebih lanjut dengan program *RIETAN-2000* dengan asumsi dua fasa Fe_3O_4 (*space group* $Fd3m$) dan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*space group* $P4_132$), maka diperoleh pola analisis salah satu sampel seperti yang ditampilkan pada Gambar 2 dan perbandingan kedua fasa seperti dalam Tabel 1. Hal ini, seperti pernah dibahas dalam penelitian sebelumnya [6], menunjukkan bahwa ada sebagian Fe(II) yang teroksidasi menjadi Fe(III) sehingga pada komposisi stoikiometris akan menurunkan mol Fe_3O_4 dan meningkatkan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yang terbentuk. Pada tahap awal penambahan Fe(II) (sampel 2 : 2), kelebihan mol Fe(II) pada perbandingan ini dapat menyetimbangkan reaksi oksidasi yang terjadi. Namun demikian penambahan Fe(II) selanjutnya lebih cenderung meningkatkan pembentukan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Selain itu juga terlihat bahwa makin tinggi mol Fe(II), makin tajam puncak difraksi. Hal ini disebabkan semakin tinggi mol Fe(II), waktu reaksi relatif lebih lama karena jumlah mol bahan yang bereaksi dengan basa lebih banyak, sehingga terjadi pertumbuhan kristal yang lebih baik. Dengan menggunakan persamaan Sherrer [9], ukuran kristalit dari sampel-sampel tersebut dapat dihitung, sehingga diperoleh hasil seperti pada Tabel 1. Ukuran ini sebanding dengan ukuran butiran hasil pengamatan dengan TEM untuk sampel stoikiometris yang ditampilkan pada Gambar 3, yang menegaskan terbentuknya *single grain particle*. Dari data ini dapat dianalogikan bahwa sampel yang lain juga mempunyai ukuran butir yang sebanding dengan ukuran kristalinya atau dengan kata lain penambahan Fe(II) dapat meningkatkan ukuran butir oksida Fe. Hal yang perlu dicermati mengingat parameter ukuran butir ini merupakan parameter yang menentukan keberhasilan aplikasi terutama untuk aplikasi biomedis. Dari kurva EDS, diperoleh komposisi elementer Fe dan O tanpa adanya unsur pengotor lain (Cu disini merupakan unsur dari tempat cuplikan TEM)



Gambar 1. Pola difraktogram sinar-X dari sampel oksida Fe hasil variasi perbandingan mol Fe(II) terhadap Fe(III)

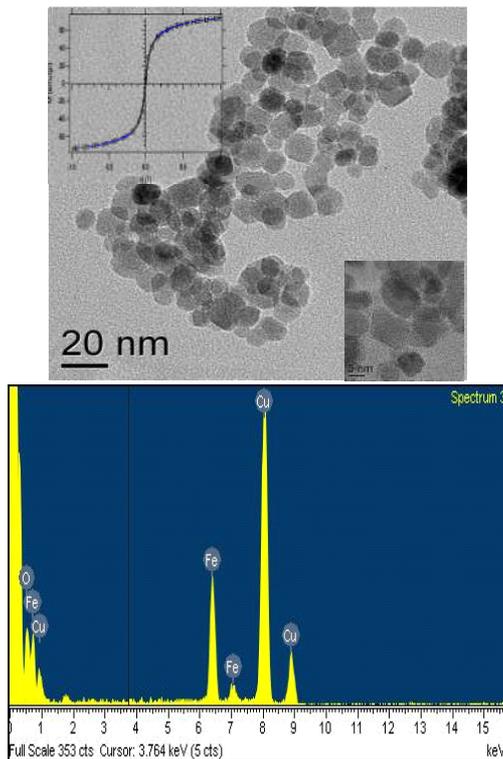
Variasi Komposisi Fe(II)/Fe(III) pada Proses Sintesis Spion dengan Metode Presipitasi (Grace Tj. Sulungbudi)



Gambar 2. Pola difraksi sinar-x dari pengamatan (●) dan analisis Rietveld (¾) untuk oksida Fe hasil sintesis dari perbandingan Fe(II):Fe(III)=4:2.

Tabel 1. Ukuran kristalit (D) dan komposisi oksida besi (w/w %) yang terbentuk hasil variasi perbandingan mol Fe(II) : Fe(III).

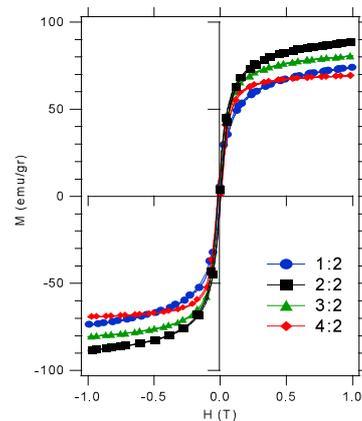
No	Perbandingan mol	% Fe ₃ O ₄	% γ-Fe ₂ O ₃	D ₍₃₁₁₎ (nm)
1	Fe(II) : Fe(III) = 1 : 2	23,07	76,93	8,4627
2	Fe(II) : Fe(III) = 2 : 2	80,27	19,73	12,5977
3	Fe(II) : Fe(III) = 3 : 2	47,46	52,54	14,7718
4	Fe(II) : Fe(III) = 4 : 2	13,87	86,13	17,3711



Gambar 3. Hasil analisis ukuran butiran menggunakan TEM dan analisis EDS untuk sampel dengan komposisi stoikiometris

Hasil analisis sifat magnetik bahan yang ditampilkan pada Gambar 4 menunjukkan perubahan sifat yang selaras dengan perubahan komposisi Fe₃O₄ dalam bahan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Harga magnetisasi saturasi, M_s yang dihasilkan memang belum maksimal, mengingat nilai

M_s (Fe₃O₄, maks) = 92 emu/gram serta M_s (γ-Fe₂O₃, maks) = 76 emu/gram [10]. Hal ini mungkin disebabkan hadirnya fasa-fasa oksida lain dalam bentuk α-Fe₂O₃ maupun FeO yang bersifat magnetik lemah bahkan antiferromagnetik. Puncak fasa-fasa ini memang tidak muncul pada pola difraksi sinar-X, namun beberapa puncaknya berada pada posisi yang bersesuaian dengan posisi puncak Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃. Selain itu fasa ini cenderung lebih stabil dibanding fasa oksida Fe yang lain sehingga kehadirannya sangatlah memungkinkan. Untuk itu analisis struktur kristal dan magnetik yang lebih cermat sedang dilakukan [11]. Namun demikian, dibanding nilai M_s yang dicapai dengan proses lain [4,5], harga M_s yang dicapai masih lebih tinggi. Hal ini menunjukkan pemberian Fe(II) berlebih menghasilkan pengaruh yang signifikan dalam meningkatkan sifat magnetik oksida Fe. Terlebih dalam penelitian ini, metode yang dipakai cukup sederhana dan lebih mudah dikendalikan sehingga cukup potensial untuk dikembangkan lebih lanjut. Dari tinjauan nilai koersivitas bahan, H_c cenderung stabil dan tidak terpengaruh oleh perubahan komposisi maupun ukuran kristalin. Data ini mendukung analisis sebelumnya pada ukuran butir dan makin menegaskan bahwa partikel oksida besi yang terbentuk pada semua perbandingan telah mencapai kondisi *single domain particle*.

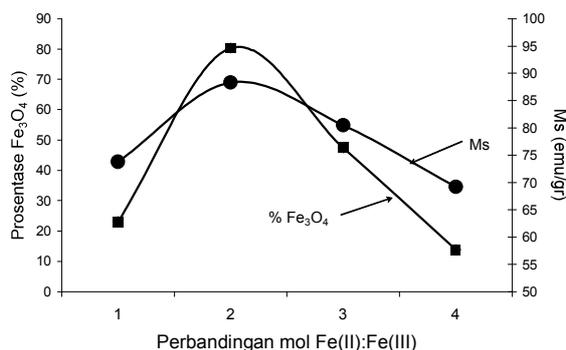


Sampel	M _s (emu/gram)	H _c (Oe)
1 : 2	73,8	85
2 : 2	88,3	92
3 : 2	80,5	97
4 : 2	69,2	110

Gambar 4. Kurva histeresis dan nilai Ms, Hc oksida Fe hasil variasi perbandingan mol Fe(II) terhadap Fe(III)

Secara keseluruhan, nilai M_s maksimal yang dicapai dalam penelitian ini lebih besar dibandingkan yang dicapai metode lain [4,5] menunjukkan penambahan Fe(II) pada jumlah yang tepat, efektif dalam meningkatkan sifat magnetik dengan tetap menjaga ukuran partikel. Selain itu, mengingat metode presipitasi yang digunakan lebih sederhana, menjadikan hasil penelitian ini cukup

potensial untuk dikembangkan lebih lanjut pada berbagai aplikasi nanopartikel magnetik.



Gambar 5. Kurva prosentase Fe₃O₄ (%) dan Ms (emu/gram) terhadap perbandingan mol Fe(II):Fe(III)

KESIMPULAN

Dari hasil sintesis, karakterisasi dan analisis pada penelitian ini, diperoleh bahwa penambahan Fe(II) dapat mengimbangi proses oksidasi Fe(II) menjadi Fe(III) dan sampai batas komposisi 2 : 2 meningkatkan pembentukan Fe₃O₄ serta sifat magnetik bahan. Namun penambahan Fe(II) selanjutnya cenderung meningkatkan pembentukan γ -Fe₂O₃. Penambahan Fe(II) juga cenderung meningkatkan derajat kristalinitas dan ukuran butir karena reaksi presipitasi berjalan lebih lambat. Dari keseluruhan hasil yang diperoleh, sampel dengan perbandingan Fe(II)/Fe(III) 2 : 2 atau 1 : 1 memberikan partikel oksida besi dengan kombinasi ukuran butir dan sifat magnetik terbaik yaitu ukuran butir 12 nm dengan $M_s = 88$ emu/gram. Namun demikian penelitian lebih lanjut untuk memodifikasi permukaan untuk menghindari terjadinya aglomerasi sehingga dapat terbentuk sistem *ferrofluid* yang stabil masih perlu dilakukan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Prof. Ding, National University of Singapore atas bantuan pengukuran TEM, dan kepada Sdr. Wisnu Ari Adi, S.Si dalam pengambilan data XRD.

DAFTARACUAN

- [1] Q.A. PANKHURST, J. CONNOLY, S.K. JONES and J. DOBSON, Applications of Magnetic Nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **36** (2003) R167-R181
- [2] M. VACLAVIKOVA, G. GALLIOS, P. MISAELIDES, S. HREDZAK, M. MATIK, D. GESPEROVA, The Treatment of Waste Waters Containing Heavy Metals by Magnetic Nanoparticles, *Acta Montanistica*, **9** (4) (2004) 414-417

- [3] J. TANG, M. MYERS, K. A. BOSNICK, and L. E. BRUS, Magnetite Fe₃O₄ Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 7501-7506
- [4] K. S. WILSON, L. A. HARRIS, J. D. GOFF, J. S. RIFFLE and J. P. DAILEY, *Eur. Cells and Materials*, **3** Suppl. 2, (2002) 206-209
- [5] EUN HEE KIM, HYU SOOK LEE, BYUNG KOK KWAK, BYUNG-KEE KIM, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **289**, (2005) 328-330
- [6] G.T. SULUNGBUDI, RIDWAN, dan MUJAMILAH, Sintesis γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄ dari Mill Scale Pabrik Baja dengan Metode Presipitasi, *Jurnal Sains Materi Indonesia* **7** (1), (2005) 47-51
- [7] F. IZUMI and T. IKEDA, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198-203
- [8] JCPDS, by ICDD, (1998)
- [9] H. P. KLUG and L. E. ALEXANDER, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons Inc, London (1962)
- [10] B.D. CULLITY, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publ. Co., (1972) 190-201
- [11] G.T. SULUNGBUDI, MUJAMILAH, dan RIDWAN, Analisis Struktur Kristal dan Struktur Magnetik Oksida Fe Hasil Proses Presipitasi, akan dipublikasikan