

## SINTESA NANOPARTIKEL MAGNETITE DENGAN METODE ELEKTROKIMIA

**Ayunda Wahyuning Januarita, Risa Febriana, Fauziatul Fajaroh dan Heru Setyawan**<sup>\*)</sup>

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111, Telp/Fax: 031-5946240/031-5999282

### Abstrak

Tujuan penelitian ini adalah membuat nanopartikel magnetite ( $Fe_3O_4$ ) dengan metode elektrokimia dan mengevaluasi pengaruh kondisi operasi (tegangan/rapat arus dan jarak antar elektroda) terhadap ukuran partikel. Proses sintesa nanopartikel magnetite ( $Fe_3O_4$ ) ini diawali dengan elektroplating besi dalam larutan elektrolit  $FeSO_4$  0,072 M pada rapat arus 0,167 A/dm<sup>2</sup> selama 6 jam. Sintesa nanopartikel magnetite dilakukan dalam air demin menggunakan plat besi yang terlapis besi murni dengan elektroplating sebagai anoda, dan plat besi sebagai katoda. Proses elektrolisis berjalan selama 24 jam. Jarak antar elektroda divariasikan dari 2 cm hingga 6 cm dan tegangan antara 10 V hingga 25 V. Partikel besi oksida yang dihasilkan disaring dan dikeringkan, untuk selanjutnya dikarakterisasi. Besi oksida yang terbentuk dikarakterisasi dengan XRD dan ukuran partikel diukur secara tidak langsung dengan mengukur luas permukaan spesifiknya dengan metoda BET. Selama proses sintesa, sel elektrokimia, terutama dekat elektroda, direkam dengan kamera video untuk mengetahui perubahan yang terjadi selama proses sintesa. Didapatkan semakin besar arus maka pembentukan partikel  $Fe_3O_4$  semakin cepat. Dan ukuran partikel sangat dipengaruhi oleh rapat arus, kecuali pada jarak antar elektroda 4 cm. Diameter partikel akan semakin besar dengan semakin besarnya rapat arus.

**Kata kunci:** BET, elektrokimia, magnetite, nanopartikel, XRD

### 1. Pendahuluan

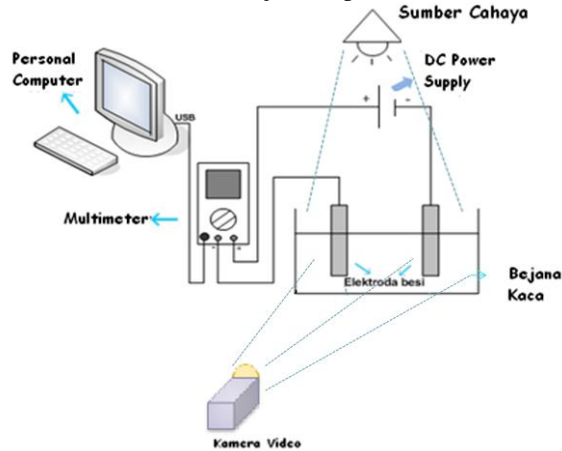
Oksida besi di alam memiliki banyak bentuk, magnetite ( $Fe_3O_4$ ), maghemite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) dan hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). Magnetite yang berukuran nano dimanfaatkan secara luas pada proses industri (misalnya sebagai tinta cetak), aplikasi lingkungan (*magnetite carrier precipitation processes* untuk penghilangan ion logam dan filtrasi magnetik), dan juga aplikasi dalam bidang medis (*biomolecule separation* dan *contrast agent* untuk *NMR Imaging*). Beberapa di antaranya sangat menarik dan dalam tahap pengembangan, misalnya *drug targeting* dan hyperthermia (Cabrera dkk, 2007). Aplikasi di berbagai bidang ini membutuhkan persyaratan, salah satunya adalah ukuran partikel antara 20-50 nm. Partikel yang berukuran lebih kecil dari 20 nm akan berkurang sifat magnetiknya sedangkan yang berukuran lebih dari 50 nm akan cenderung mengendap karena pengaruh gaya gravitasi. Ada 3 metode pembuatan nanopartikel magnetik, yaitu metode aerosol (uap), metode pengendapan, dan metode elektrokimia. Metode elektrokimia memiliki keunggulan dibandingkan dengan metode pengendapan dan aerosol ditinjau dari struktur, kemudahan proses dan efisiensi serta ramah lingkungan. Metode elektrokimia menggunakan 2 elektroda, larutan elektrolit dan *power supply*. Potensial listrik yang diberikan menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi pada elektroda dan perpindahan elektron dari anoda menuju ke katoda.

### 2. Bahan dan Metode Penelitian

Dalam penelitian ini, dipakai metode elektrokimia dengan memanfaatkan fenomena korosi yang terjadi pada permukaan logam untuk mensintesa partikel  $Fe_3O_4$ . Langkah pertama adalah melakukan pelapisan besi pada elektroda dengan cara elektrolisis menggunakan larutan elektrolit  $FeSO_4$  0,072 M pada rapat arus 0,167 A/dm<sup>2</sup> selama 6 jam sehingga elektroda akan dilapisi besi murni. Kemudian lempeng hasil pelapisan besi difungsikan sebagai anoda dan lempeng besi baru sebagai katoda. Untuk proses sintesa  $Fe_3O_4$  digunakan bejana kaca berdimesi 12×10×15 cm berisi larutan elektrolit *demin water* dan sintesa dilakukan dengan mengalirkan arus DC pada sel elektrokimia pada variabel jarak antar elektroda 2, 4, dan 6 cm dan tegangan/rapat arus (*current density*) 10-25 V. Selama proses sintesa, sel elektrokimia, terutama dekat elektroda, direkam dengan kamera video untuk mengetahui perubahan yang terjadi selama proses sintesa. Setelah 24 jam percobaan dihentikan kemudian produk disaring dan dikeringkan. Partikel yang dihasilkan kemudian dihitung ukuran rata-ratanya dengan mengukur luas permukaan

<sup>\*)</sup> E-mail: [sheru@chem-eng.its.ac.id](mailto:sheru@chem-eng.its.ac.id)

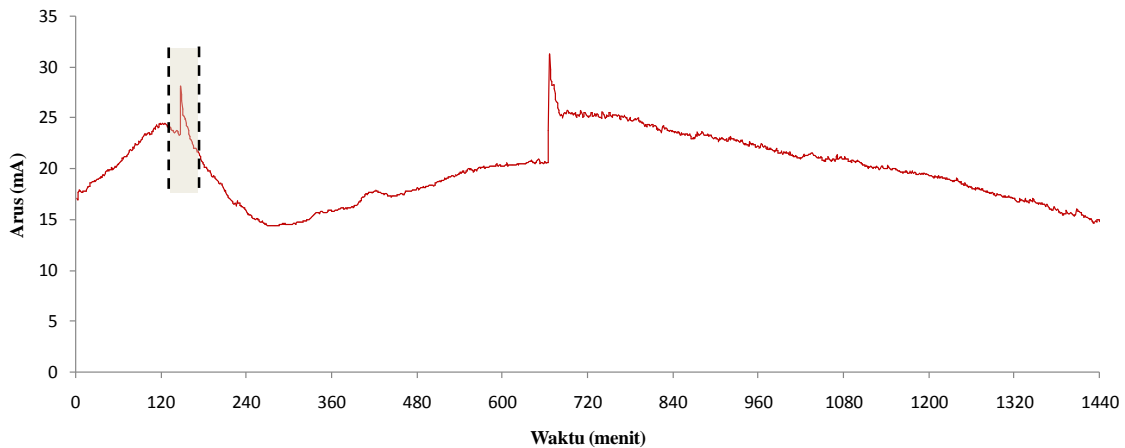
partikel dengan metode BET. Selanjutnya, lempeng besi tersebut digunakan sebagai anoda pada percobaan sintesa  $Fe_3O_4$ . Susunan alat percobaan untuk sintesa  $Fe_3O_4$  ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1 Skema peralatan percobaan.

### 3. Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini dipelajari: (1) pengaruh rapat arus terhadap laju pembentukan dan propertis magnetite dan (2) pengaruh jarak elektroda terhadap laju pembentukan dan propertis magnetite. Selama sintesa diamati perubahan-perubahan yang terjadi, antara lain timbulnya gelembung-gelembung kecil di permukaan anoda, gelembung yang lebih besar muncul di sekitar katoda serta perubahan warna larutan. Pada proses sintesa digunakan tegangan tetap dan sebagian besar arus yang terjadi cukup konstan, namun pada beberapa variabel, seperti 25 V dan jarak elektroda 4 cm didapati arus yang cenderung berubah-ubah dapat dilihat pada Gambar 2. Dari pengamatan dengan kamera video, pada saat yang bersamaan dengan turunnya arus telah terjadi penurunan deposit yang awalnya menempel pada permukaan anoda. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 3.



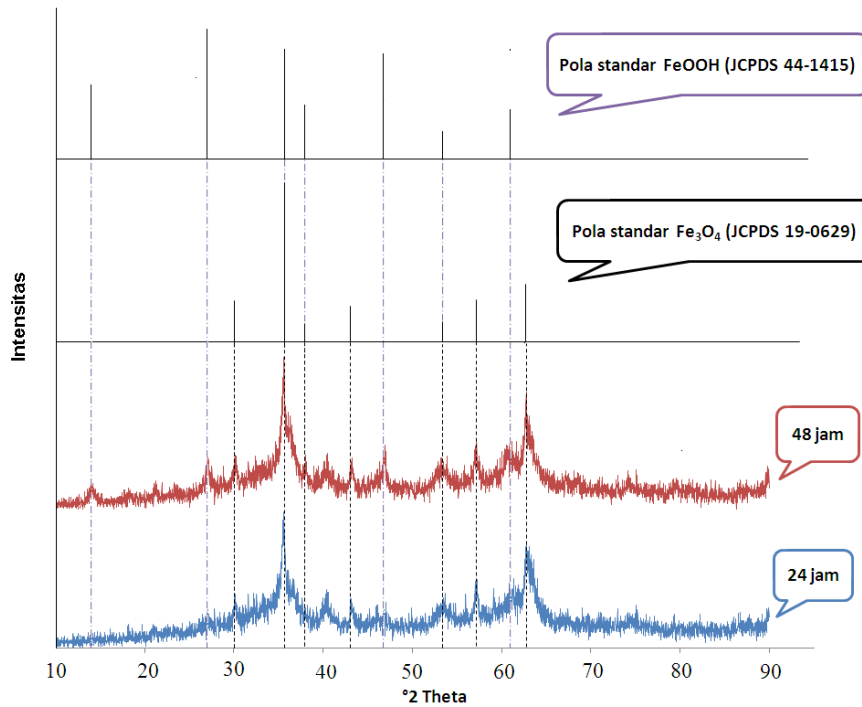
Gambar 2. Hubungan arus terhadap waktu pada tegangan 25V dan jarak elektroda 4 cm



Gambar 3. Penurunan deposit magnetite pada tegangan 25V dan jarak elektroda 4 cm terkait dengan Gambar 2. pada daerah yang diarsir

Deposit yang diperoleh berbentuk serbuk hitam dan dapat ditarik oleh magnet. Deposit disaring dengan menggunakan kertas saring *Whatman No.41* kemudian dikeringkan di oven pada suhu  $60-70^{\circ}C$  untuk mengurangi kadar air. Selanjutnya endapan yang didapat dianalisis menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*. Dari analisis XRD pada Gambar 4, diperoleh puncak-puncak  $Fe_3O_4$  yang sesuai dengan pola difraksi standar JCPDS No. 19-0629.

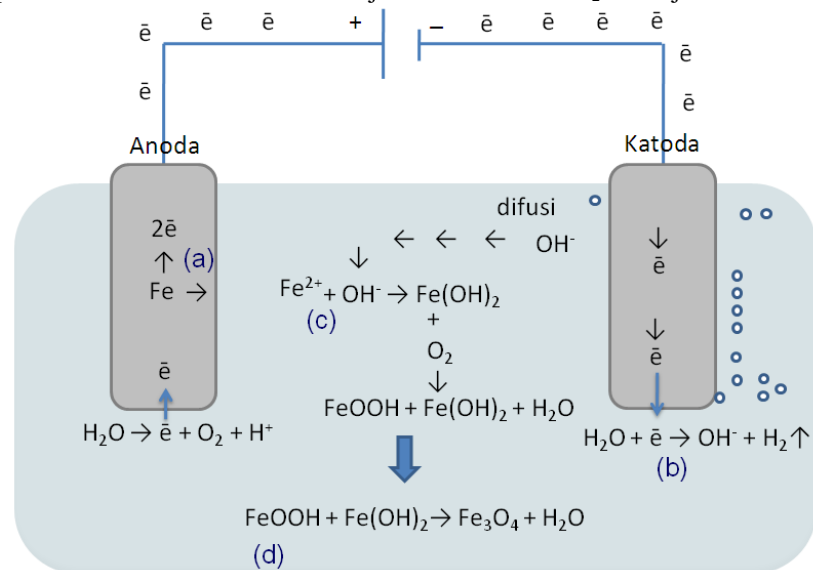
Namun masih terdapat banyak puncak senyawa selain  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hal ini disebabkan ion  $\text{OH}^-$  yang terbentuk di katoda tidak semuanya dapat mencapai anoda untuk bereaksi dengan  $\text{Fe}^{2+}$  membentuk  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Karena  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  yang terbentuk sedikit maka tidak semua  $\text{FeOOH}$  yang ada bereaksi dengan  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  untuk membentuk magnetite. Sehingga pada produk akhir masih terdapat  $\text{FeOOH}$  seperti diperlihatkan oleh puncak difraksi yang sesuai dengan pola standar JCPDS No. 44-1415.



Gambar 4. Pola XRD untuk  $J = 285,546 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pada jarak 2 cm dengan waktu sintesa 24 jam dan 48 jam

Dari proses sintesa selama 24 jam dan 48 jam didapatkan perbedaan hanya pada banyaknya deposit magnetite yang terbentuk, sedangkan strukturnya sama, sehingga kami melakukan proses sintesa selama 24 jam karena jumlah produk yang dihasilkan sudah mencukupi untuk tujuan karakterisasi.

Hipotesis mekanisme pembentukan magnetite yang kami usulkan dapat dilihat pada Gambar 5. Pada anoda, elektroda besi mengalami reaksi oksidasi menjadi ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan melepaskan elektron. Air di permukaan anoda juga akan teroksidasi menjadi  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$  dan melepaskan elektron (a). Gas  $\text{O}_2$  diidentifikasi dengan adanya gelembung-gelembung kecil pada permukaan anoda. Pada katoda terjadi reaksi reduksi  $\text{H}_2\text{O}$  menjadi  $\text{OH}^-$  dan gas  $\text{H}_2$  (b).



Gambar 5. Mekanisme pembentukan magnetite

Terbentuknya gas  $H_2$  juga dapat diidentifikasi dengan munculnya gelembung-gelembung. Gelembung-gelembung  $H_2$  lebih tampak daripada gelembung-gelembung  $O_2$  karena tidak bereaksi lebih lanjut sehingga masih dapat dijumpai pada akhir sintesa. Ion  $OH^-$  yang terbentuk di katoda akan berdifusi menuju anoda dan bereaksi dengan ion  $Fe^{2+}$  membentuk  $Fe(OH)_2$ . Karena mobilitas  $OH^-$  lebih cepat dari pada  $Fe^{2+}$ , maka reaksi pembentukan  $Fe(OH)_2$  terjadi di daerah sekitar anoda (c). Harga mobilitas ion absolut  $OH^-$  ( $\mu_0^-$ ) pada  $25^\circ C$  adalah  $0,002050 \text{ cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , sedangkan untuk ion  $Fe^{2+}$  mempunyai harga mobilitas ion absolut ( $\mu_0^+$ ) yang setara dengan ion  $Ca^{2+}$  sebesar  $0,000616 \text{ cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .  $O_2$  yang terlarut dalam elektrolit dan  $Fe(OH)_2$  akan bereaksi membentuk  $FeOOH$ ,  $Fe(OH)_2$  dan  $H_2O$ . Sumber  $O_2$  selain dari oksigen yang terlarut juga berasal dari reaksi oksidasi yang terjadi di sekitar anoda. Selanjutnya  $FeOOH$  dan  $Fe(OH)_2$  akan bereaksi membentuk  $Fe_3O_4$  (d).

Hal ini juga ditunjukkan dengan perhitungan secara kuantitatif dengan simulasi perubahan konsentrasi ion  $Fe^{2+}$  dan ion  $OH^-$  terhadap jarak dan waktu.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Dimana:

C = konsentrasi ion (mol/liter)

D = diffusivitas ion ( $m^2/s$ )

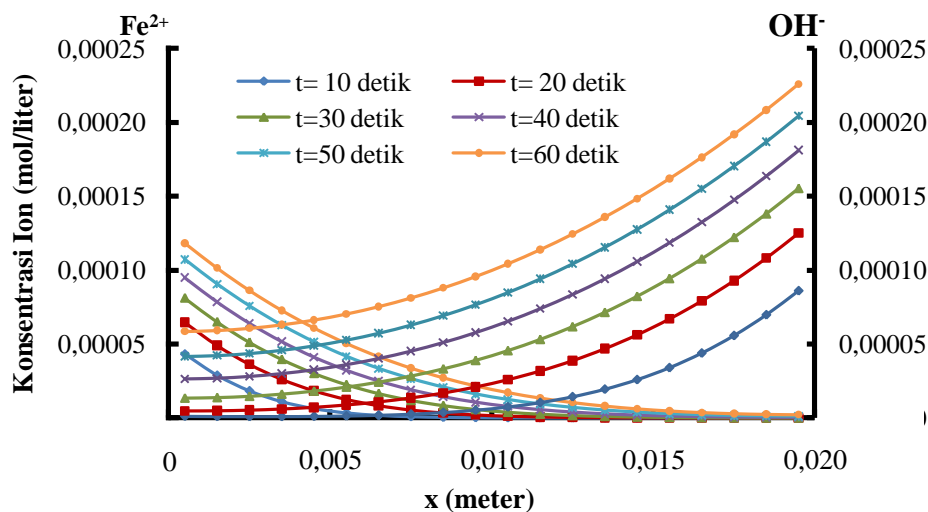
x = jarak antar elektroda (m)

Pers. 4.1 didiskritisasi dengan metode *finite volume* dan persamaan yang dihasilkan diselesaikan dengan metode *fully implicit* dengan kondisi batas pada Gambar 6.

<p>Anoda</p> $\left. \begin{array}{l} C_{Fe^{2+}} = 9,2829 \cdot 10^{-6} \\ C_{OH^-} = 0 \\ x = 0 \end{array} \right\}$	<p>Katoda</p> $\left. \begin{array}{l} C_{Fe^{2+}} = 0 \\ C_{OH^-} = 9,2829 \cdot 10^{-6} \\ x = L \end{array} \right\}$
---	--

Gambar 6. Kondisi batas ion  $Fe^{2+}$  dan  $OH^-$  pada anoda dan katoda

Dari simulasi dengan jarak antar elektroda 2 cm dan tegangan 10 V didapat Gambar 7 yang menunjukkan hubungan antara konsentrasi ion  $Fe^{2+}$  dan ion  $OH^-$  terhadap jarak anoda-katoda. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa ion  $OH^-$  akan mencapai anoda lebih cepat daripada ion  $Fe^{2+}$  mencapai katoda, sehingga magnetite terbentuk pada anoda.

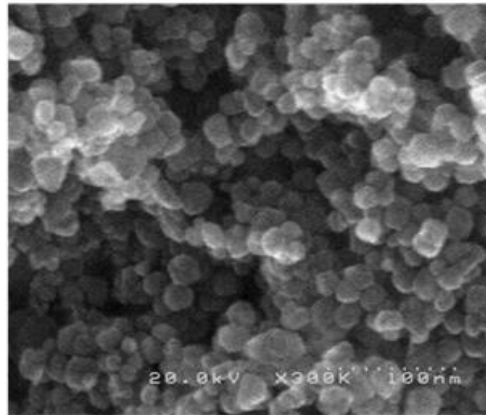


Gambar 7. Hubungan antara konsentrasi ion  $Fe^{2+}$  dan  $OH^-$  terhadap jarak pada berbagai waktu

Diameter partikel magnetite rata-rata yang dihasilkan diukur dengan mengukur luas permukaannya dengan persamaan :

$$\bar{d} = \frac{6}{\rho \times A_s} \quad (2)$$

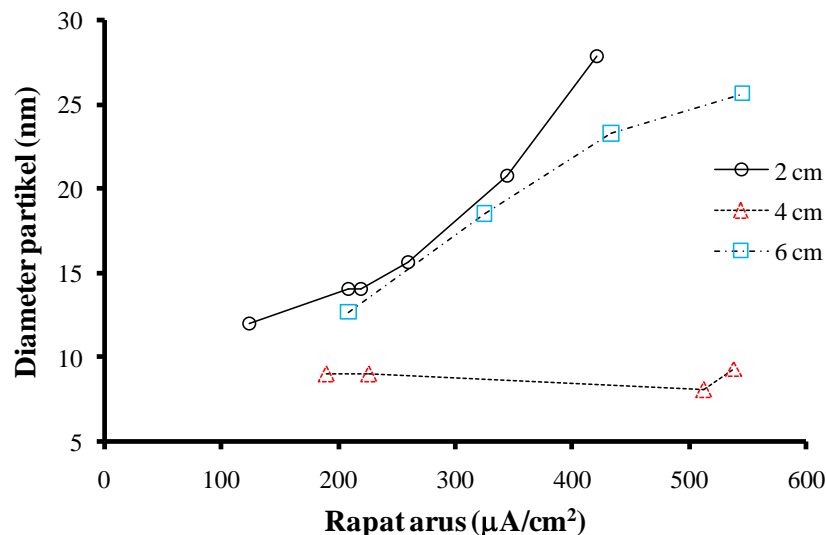
Dari hasil analisa foto SEM untuk tegangan 10 V pada jarak antar elektroda 6 cm didapatkan diameter partikel rata-rata 18,5 nm dengan standar deviasi 2,5 nm sedangkan dari hasil pengukuran luas permukaan spesifik dengan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) didapat  $A_s$  dengan diameter partikel terhitung 22,5 nm. Dari sini dapat dilihat bahwa tidak jauh berbeda antara hasil foto SEM dengan metode BET, maka kami menggunakan metode BET untuk pengukuran diameter partikel.



Gambar 8. Foto SEM pada sampel dengan tegangan 10 V, jarak antar elektroda 6 cm

Semakin besar tegangan/rapat arus yang digunakan maka diameter partikel magnetite yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 9. Pada jarak elektroda 2 cm dengan rapat arus yang lebih besar maka reaksi lebih cepat berlangsung dikarenakan harga difusivitas masing-masing ion meningkat jika tegangan meningkat, dimana tegangan berbanding lurus dengan rapat arus.

Difusivitas ion  $\text{OH}^-$  untuk tegangan 10 V sebesar  $2,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  sedangkan untuk tegangan 20 V sebesar  $4,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Sehingga perjalanan ion-ion semakin cepat dan nukleasi pembentukan partikel akan semakin cepat dan diameter partikel semakin besar.



Gambar 9. Hubungan diameter partikel magnetite terhadap rapat arus yang digunakan pada proses sintesa pada berbagai variabel jarak antar elektroda

Berdasarkan Gambar 9, yang menunjukkan hubungan antara diameter partikel terhadap rapat arus pada berbagai jarak antar elektroda didapat bahwa semakin dekat jarak antara elektroda maka semakin besar diameter partikel yang dihasilkan. Sebagai contoh pada rapat arus yang sama, yaitu  $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , diameter partikel yang dihasilkan lebih besar pada jarak antar elektroda 2 cm daripada 6 cm meskipun tidak jauh berbeda.

Besarnya arus yang ditransfer per luasan elektroda (rapat arus,  $J \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) berpengaruh pada semakin banyaknya elektron yang dilepaskan sehingga semakin cepat difusi  $\text{OH}^-$  menuju anoda. Sesuai dengan Hukum Coulomb, semakin besar arus yang diberikan maka elektron yang ditransmisikan juga semakin banyak. Elektron-

elektron ini selanjutnya akan berperan pada reaksi reduksi air di katoda yang menghasilkan OH<sup>-</sup>. O<sub>2</sub> yang dihasilkan dari reaksi oksidasi air di anoda juga semakin banyak ketika rapat arus semakin besar. O<sub>2</sub> yang banyak bereaksi dengan Fe(OH)<sub>2</sub> membentuk FeOOH dengan lebih cepat, sehingga reaksi FeOOH dengan Fe(OH)<sub>2</sub> juga semakin cepat. Hal ini menyebabkan pembentukan nukleasi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> makin cepat sehingga diameter partikel semakin besar.

Namun dalam hal ini untuk jarak antar elektroda 4 cm perlu ditinjau ulang, karena dihasilkan diameter partikel yang relatif sama. Kemungkinan jarak antar elektroda 4 cm merupakan kondisi optimum sehingga besarnya tegangan/rapat arus tidak terlalu berbeda pada jarak antar elektroda tersebut.

#### 4. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Partikel magnetite dapat disintesis dengan metode elektrokimia yang sederhana menggunakan elektrolit air demin, namun masih belum sempurna. Dikarenakan masih terdapat senyawa FeOOH sebagai *impurities*.
2. Untuk jarak antar elektroda 2 cm dan 6 cm semakin besar tegangan/rapat arus maka diameter partikel magnetite yang dihasilkan semakin besar.

Untuk jarak antar elektroda 4 cm dengan tegangan/rapat arus berbeda, dihasilkan diameter partikel magnetite yang relatif sama.

#### Ucapan Terima Kasih

Disampaikan kepada DIKTI DEPDIKNAS atas hibah Fundamental yang telah mendanai penelitian ini.

#### Daftar Pustaka

Bard, A.J. and Faulkner, L.R., (2001), “*Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*”, edisi 2, John Wiley & Sons, Inc., Singapore.

Berry, C.C. dan Curtis A.S.G., (2003), “Functionalisation of Magnetic Nanoparticles for Application in Biomedicine”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36: R198-R206.

Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M.P., Herrasti, P., (2008), “Magnetite Nanoparticles: Electrochemical Synthesis and Characterization”, *Electrochimica Acta*, 53: 3436-3441.

Enggawati, R. dan Wardhani, I., (2009), “Sintesa Partikel Magnetite Bersalut Silika Dengan Metode Elektrokimia”, Skripsi, Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Fajaroh, F., Setyawan, H., Winardi, S., Widyastuti, Raharjo, W., Sentosa, E., (2009), “Sintesa Nanopartikel Magnetite dengan Metode Elektrokimia Sederhana”, *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*, hal. 22-25.

Versteeg H.K and Malalasekera W., (1995), “*Computational Fluid Dynamics The Finite Volume Method*”, Longman Scientific & Technical, Malaysia, hal 104-173

Liu, N., Wu, D., Wu, H., Liu, C., Luo, F., (2008), “A versatile and green electrochemical method for synthesis of copper and another transition metal oxide and hydroxide nanostructures”, *Materials Chemistry And Physics*, 107: 511-517.

Marques, R.F.C., Garcia, C., Lecante, P., Ribeiro, Sidney J.L., Noe, L., Silva, Nuno J.O., Amaral, Vitor S., Millan, A., Verelst, M., (2008), “Electro-precipitation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in ethanol”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 04: 165.

Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K., and Dobson, J., (2003), “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36: R167-R181

Raharjo, W dan Sentosa, E., (2009), “Sintesa Nanopartikel Magnetik dengan Metode Elektrokimia”, Skripsi, Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.



SEMINAR REKAYASA KIMIA DAN PROSES 2010  
ISSN : 1411-4216

Tartaj, P., Morales, M.D.P., Verdaguer, S.V., Gonzalez-Carreno, T., Serna, C. J., (2003), “The Preparation of Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36: R182-197.

Teja, A.S., and Koh, P.Y., (2008), “Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles”, *Progres in Crystal Growth and Characterization of Materials*: 1-24.