

KAJIAN STRUKTUR KRISTAL DAN DIELEKTRISITAS NANOPARTIKEL *MAGNETITE* BERBASIS PASIR BESI *DOPING* Zn^{2+} HASIL SINTESIS METODE KOPRESIPITASI

Ahmad Taufiq^{1,2}, S. Bahtiar², Sunaryono^{1,2}, Nurul Hidayat^{1,2}, A. Fuad²,
M. Diantoro², Arif Hidayat², Suminar Pratapa¹ dan Darminto¹

¹Jurusan Fisika, FMIPA-ITS

Jl. Arief Rahman Hakim, Sukolilo, Surabaya 60111

²Jurusan Fisika, FMIPA-Universitas Negeri Malang

Jl. Semarang No. 6, Malang 65145

e-mail: a_taufiq_physics@yahoo.com

ABSTRAK

KAJIAN STRUKTUR KRISTAL DAN DIELEKTRISITAS NANOPARTIKEL *MAGNETITE* BERBASIS PASIR BESI *DOPING* Zn^{2+} HASIL SINTESIS METODE KOPRESIPITASI. Nanopartikel Fe_3O_4 berbasis pasir besi *doping* ion Zn^{2+} telah berhasil disintesis melalui metode kopresipitasi pada suhu rendah. Bahan-bahan yang digunakan adalah pasir besi sebagai bahan utama, $ZnCl_2$, HCl dan NH_4OH . Karakterisasi dilakukan menggunakan *X-Ray Fluorescence (XRF)*, *X-Ray Diffraction (XRD)* dan kapasitansimeter digital AD5822. Hasil uji *XRF* menunjukkan bahwa komposisi unsur sampel sesuai dengan stoikiometri. Identifikasi fasa menggunakan *software High Score Plus* dan *DDView+PDF2* menunjukkan bahwa seluruh sampel terbentuk dalam fasa *spinel* kubik. Hasil analisis *refinement* menggunakan *software Reitica* menunjukkan semakin banyak *doping* ion Zn^{2+} pada Fe_3O_4 , nilai parameter kisi kristal juga meningkat dengan ukuran kristal berorde nanometer. Hal ini sebagai konsekuensi dari pengaruh ukuran jari-jari ion Zn^{2+} yang menggantikan ion Fe^{2+} . Sementara hasil uji dielektrisitas menunjukkan dengan meningkatnya *doping* ion Zn^{2+} pada Fe_3O_4 , nilai dielektrisitasnya juga meningkat. Mekanisme ini adalah fenomena polarisasi ionik sebagai akibat dari menurunnya volume kristal dan jarak antar atom, sehingga momen *dipol* semakin besar.

Kata kunci: Struktur kristal, Dielektrisitas, Nanopartikel, Fe_3O_4 , ion Zn^{2+} , Kopresipitasi

ABSTRACT

ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURE AND DIELECTRIC OF Zn^{2+} ION DOPED NANOPARTICLE *MAGNETITE* BASED ON IRON SAND SYNTHESIZED BY COPRECIPITATION METHOD. Zn^{2+} ion doped Fe_3O_4 nanoparticles based on iron sand have been successfully synthesized by coprecipitation method at low temperature. The starting materials were iron sand, $ZnCl_2$, HCl, and NH_4OH . Characterizations were conducted by means of *X-Ray Fluorescence (XRF)*, *X-Ray Diffraction (XRD)* and digital capacitance meter AD5822. XRF identification confirms that the elemental composition of all samples is appropriate with the stoichiometry calculation. Phase formation identification by using *High Score Plus* and *DDView+PDF2* software reveals that all samples crystallize in cubic *spinel* structure. Rietveld refinement analysis by means of *Reitica* yields the doping of Zn^{2+} ion on Fe_3O_4 increases the lattice parameter with crystal size in the order of nanometer. This is in line with theoretical predictions as a consequence of the influence of Zn^{2+} ionic radii that replace Fe^{2+} . Furthermore, dielectricity analysis shows that the higher the amount of Zn^{2+} doped Fe_3O_4 nanoparticles the higher the dielectric constant. This mechanism is ionic polarization phenomenon as consequence of the decreasing in the crystal volume and the atomic distance that lead to increase the moment of dipole.

Keywords: Crystal structure, Dielectricity, Nanoparticles, Fe_3O_4 , Zn^{2+} ion, Coprecipitation.

PENDAHULUAN

Nanopartikel berbasis oksida logam transisi khususnya magnetit (Fe_3O_4), telah menjadi perhatian banyak pakar ilmu dan teknologi selama beberapa dekade terakhir [1]. Sifat-sifat fisis nanopartikel Fe_3O_4 terutama sifat

kemagnetan, optis, dan katalitiknya yang sangat menarik menjadikan magnetit sebagai oksida besi yang paling banyak dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi maju, seperti aplikasi untuk pemisah logam untuk pemurnian

air secara magnetik [2], *Magnetic Resonance Imaging (MRI)* [3], immobilisasi enzim bioseparasi [4], *drug delivery and imaging* [5] dan *hypertemia therapy system* [6].

Luasnya aplikasi nanopartikel Fe_3O_4 dalam sains dan teknologi, mengharuskan pentingnya pengembangan material ini dari berbagai sisi. Bahkan sampai sekarang para peneliti terus gencar mengembangkan penelitian dengan melakukan pendopingan pada nanopartikel Fe_3O_4 dengan beragam metode sintesis dan prekursor yang pada umumnya masih relatif kompleks. Tidak hanya melakukan pendopingan yang sangat penting untuk mendapatkan material baru dengan karakteristik yang lebih baik dari sebelumnya [7], atau lebih dari sekedar mengimbangi tren penelitian yang ada, penelitian ini juga menawarkan alternatif metode sintesis magnetite Fe_3O_4 berbasis pasir besi dari bahan alam menggunakan metode kopresipitasi sederhana pada suhu rendah, peralatan sederhana, serta waktu yang relatif cepat dalam bentuk $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ dalam ukuran dan distribusi nanometer.

METODE PERCOBAAN

Bahan dasar utama yang digunakan adalah pasir besi dari daerah Lumajang Jawa Timur yang dimurnikan menggunakan magnet permanen sampai diperoleh kemurnian lebih dari 99,5 %. Pasir besi yang telah dimurnikan dilarutkan dalam HCl (12 M, 99,9 %) selama 20 menit, kemudian disaring menggunakan kertas saring, selanjutnya larutan hasil saringan dicampur dengan ZnCl_2 (99,9%) kemudian ditetesi NH_4OH (6,5 M, 99,9 %) secara terus menerus sebanyak 35 mL. Proses sintesis ini dilakukan sekitar 30 menit sampai dihasilkan endapan berwarna hitam. Selanjutnya endapan dicuci berulang-ulang dengan *aquadest* hingga tidak berbau pada pH 7. Selanjutnya endapan disaring dengan kertas saring dan dikeringkan dalam *oven* pada suhu 100 °C sekitar 1 jam.

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *XRF* merek Philips, *XRD X'Pert Pro PAnalytical* dan kapasitansimeter digital tipe AD 5822. Sedangkan analisis data dilakukan dengan bantuan *Software Reitica, High Score Plus (HCP)* yang terintegrasi dengan *software*

DDView 2009+PDF2, Microcal Origin dan *software Findit*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Uji X-Ray Diffraction

Hasil uji difraksi sinar-X sampel nanopartikel $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ditampilkan dalam Gambar 1.

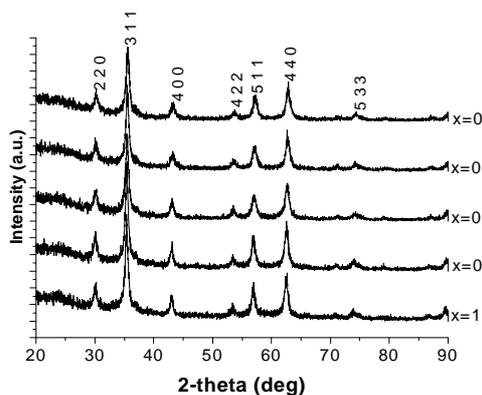
Berdasarkan Gambar 1 di atas tampak adanya perubahan pada setiap komposisi *doping*. Selain adanya puncak yang semakin melebar seiring dengan bertambahnya *doping*, juga terdapat pergeseran puncak difraksi ke arah kiri. Pergeseran puncak-puncak difraksi pada bidang (311), (400), (422), (511) dan (533) ke arah kiri disebabkan adanya perubahan struktur kristal, yaitu menurunnya parameter kisi kristal. Pola tersebut mengindikasikan bahwa ion Zn^{2+} telah berhasil menggantikan sebagian ion Fe^{2+} pada sampel $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$.

Sebagai gambaran, struktur kristal untuk sampel $x = 1$ atau Fe_2ZnO_4 dapat dilihat pada Gambar 2. Berdasarkan Gambar 2 terlihat bahwa sebagian posisi ion Fe^{2+} telah digantikan oleh ion Zn^{2+} . Banyaknya ion Fe^{2+} yang digantikan bersesuaian dengan komposisi ion Zn^{2+} yang diinjeksikan mewakili komposisi X. Lebih lanjut, hasil analisis pencocokan fase menggunakan *High Score Plus* menunjukkan bahwa semua sampel mengkristal dengan struktur *spinel* kubik mengikuti struktur kristal Fe_3O_4 . Hasil analisis struktur kristal $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ disajikan pada Tabel 1.

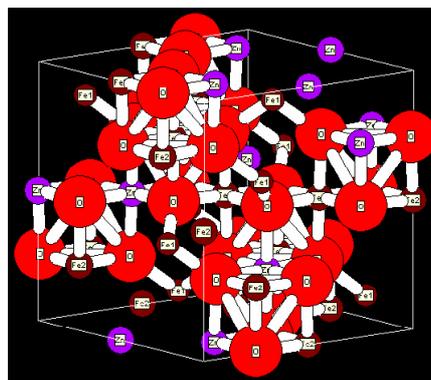
Tabel 1 memberikan informasi bahwa parameter kisi dan volume kristal $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ berubah lebih kecil pada setiap tingkatan *dopant*. Perubahan volume sel ini

Tabel 1. Ukuran dan struktur *spinel* kubik nanopartikel $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

x	a (Å)	α	V (Å ³)	Ukuran (nm)
0	8,396	90	591,89	23,26
0,2	8,389	90	590,42	19,16
0,5	8,383	90	589,16	16,56
0,8	8,377	90	587,78	16,02
1,0	8,370	90	586,29	14,59



Gambar 1. Pola Difraksi Sinar-X $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$.



Gambar 2. Pola Difraksi $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$.

terjadi karena penyisipan ion Zn²⁺ yang memiliki jari-jari lebih kecil dari pada ion Fe²⁺ menyebabkan ukuran agregat (Fe, Zn) semakin kecil. Dengan demikian, peluang aplikasi lanjutan untuk sampel dengan ukuran yang semakin mengecil dalam skala nanometer menjadi tantangan tersendiri yang menarik untuk dikaji lebih jauh. Salah satu hasil penelitian terbaru pada tahun 2011 menunjukkan bahwa untuk sampel Fe_{3-x}Zn_xO₄ pada x = 1 atau Fe₂ZnO₄ nanopartikel menunjukkan kualitas yang baik pada aplikasi ferrofluida [8].

Hasil Uji X-Ray Fluorescence

Tabel kandungan unsur berdasarkan hasil uji XRF disajikan pada Tabel 2. Berdasarkan Tabel 2 diatas dapat diketahui bahwa seiring dengan bertambahnya doping ion Zn²⁺, maka kandungan Fe dalam senyawa Fe_{3-x}Zn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 1) juga menurun. Hal ini jelas menunjukan bahwa ion Zn²⁺ telah berhasil menyisip masuk ke dalam sistem nanopartikel Fe_{3-x}Zn_xO₄.

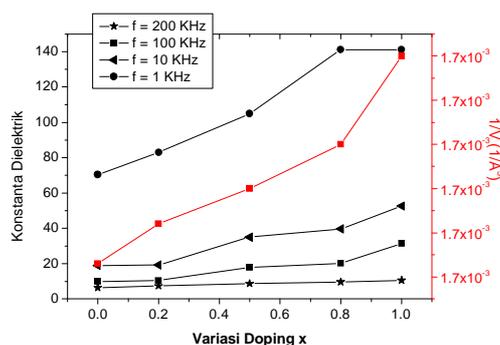
Hasil uji XRF ini juga memperkuat data hasil uji XRD yang menunjukkan bahwa seiring dengan meningkatnya doping ion Zn²⁺, tidak terbentuk fasa kristal baru pada sistem Fe_{3-x}Zn_xO₄. Artinya bertambahnya komposisi doping ion Zn²⁺ secara keseluruhan masuk pada struktur kristal spinel kubik.

Hasil Uji Dielektrisitas

Dielektrisitas Nanopartikel Fe_{3-x}Zn_xO₄ yang dinyatakan oleh nilai konstanta dielektrik dievaluasi dalam variasi frekuensi. Secara serempak hubungan antara peningkatan jumlah komposisi doping ion Zn²⁺ dan konstanta dielektrik serta invers volume kristal Nanopartikel Fe_{3-x}Zn_xO₄ ditampilkan dalam Gambar 3.

Tabel 2. Komposisi Fe dan Zn Hasil Uji XRF.

No	Bahan	Fe (%)	Zn (%)
1	Fe ₃ O ₄	99,7	0
2	Fe _{2,8} Zn _{0,2} O ₄	93,6	6,4
3	Fe _{2,5} Zn _{0,5} O ₄	83,4	16,6
4	Fe _{2,2} Zn _{0,8} O ₄	73,9	26,1
5	Fe ₂ ZnO ₄	63,5	36,5



Gambar 3. Pola Dielektrisitas Fe_{3-x}Zn_xO₄.

Berdasarkan Gambar 3 dapat diamati bahwa semakin besar frekuensi semakin menurun nilai dielektrisitas sampel. Secara implisit, fenomena ini erat sekali kaitannya dengan mekanisme polarisasi dari muatan pembawa spinel kubik Fe_{3-x}Zn_xO₄ dengan meningkatnya frekuensi, polarisasi menjadi menurun [9] dan pada gilirannya menurunkan nilai konstanta dielektrik. Berlawanan dengan pengaruh frekuensi sebagai faktor eksternal, volume kristal, faktor intrinsik dalam bahan, yang semakin kecil malah meningkatkan sifat dielektrik nanopartikel Fe_{3-x}Zn_xO₄.

Mekanisme mikroskopik yang terjadi adalah terjadinya polarisasi yang berkorelasi dengan pergeseran muatan pada sampel. Gerakan dipol listrik akibat medan listrik dalam material dalam jangkauan perpindahan pendek karena elektron-elektron valensi lebih sulit berpindah akibat bertambahnya doping ion Zn²⁺ pada Fe₃O₄, menyebabkan ikatan inti terhadap elektron terluar akan semakin kuat dan elektron terluar semakin sulit lepas serta momen dipol semakin besar. Lebih dari itu, meningkatnya dielektrisitas juga disumbang oleh polarisasi pada kompleks tetrahedral struktur spinel Fe_{3-x}Zn_xO₄. Pada kompleks tetrahedral ini, polarisasi memiliki nilai tertentu walaupun sampel belum diberi medan listrik.

KESIMPULAN

Nanopartikel spinel kubik Fe_{3-x}Zn_xO₄ fasa tunggal berbasis pasir besi telah berhasil disintesis dengan metode kopersipitasi pada suhu rendah. Bertambahnya doping ion Zn²⁺ mampu menurunkan parameter kisi kristal dan ukuran partikel dan meningkatkan dielektrisitas nanopartikel Fe_{3-x}Zn_xO₄. Lebih lanjut, variasi frekuensi juga berkontribusi menurunkan nilai konstanta dielektrisitas senyawa Fe_{3-x}Zn_xO₄ mengikuti pola teoritis.

DAFTAR ACUAN

- [1]. A. DURDUREANU ANGHELUTA, A. DASCALU, A. FIFERE, A. COROABA, L. PRICOP, H. CHIRIAC, V. TURA, M. PINTEALA, B. C. SIMIONESCU, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **324** (2012) 1679-1689
- [2]. Y. F. SHEN, J. TANG, Z. H. NIE, Y. D. WANG, Y. REN, L. ZUO, *Separation and Purification Technology*, **68** (2009) 312-319
- [3]. C. SUN, J. S. H. LEE, M. ZHANG, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **60** (2008) 1252-1265
- [4]. D. G. LEE, K. M. PONVEL, S. HWANG, I. S. AHN, C. H. LEE, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **57** (2009) 62-66
- [5]. OMID VEISEH, JONATHAN W. GUNN, MIQIN ZHANG, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **62** (2010) 284-304

- [6]. M. SUTO, Y. HIROTA, H. MAMIYA, FUJITA, R. KASUYA, K. TOHJI, JEYADEVAN, *J. of Magnetism and Magnetic Material*, **321** (2009) 1493-1496
- [7]. A. TAUFIQ, TRIWIKANTORO, S. PRATAPA, DARMINTO, *Jurnal Nanosains dan Teknologi*, **1** (2) (2008) 67-73
- [8]. J.A. GOMES, G.M. AZEVEDO, J. DEPEYROT, J. MESTNIK-FILHO, G.J. DASILVA, F.A. TOURINHO, R. PERZYNSKI, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **323** (2011) 1203-1206
- [9]. V.S. YADAV, K. DEVENDRA, SAHU, Y. SINGH, M. KUMAR, D. C. DHUBKARYAE, Frequency and Temperature Dependence of Dielectric Properties of Pure Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) Thin Films, *AIP Conf. Proc.*, **1285** (2010) 267-278