

Sintesis dan Karakterisasi Sifat Optik Nanokomposit Fe₃O₄@CQD (Carbon Quantum Dots)

Deli Novita, Astuti*

Laboratorium Fisika Material, Departemen Fisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas, Kampus Unand Limau Manis,
Padang, 25163, Indonesia

Info Artikel

Histori Artikel:

Diajukan: 08 November 2022
Direvisi: 06 Desember 2022
Diterima: 14 Desember 2022

Kata kunci:

CQD
Fe₃O₄
Hidrotermal
Luminisens

Keywords:

CQD
Fe₃O₄
Hydrothermal
Luminescence

Penulis Korespondensi:

Astuti
Email: astuti@sci.unand.ac.id

ABSTRAK

Sintesis nanopartikel Fe₃O₄ telah dilakukan menggunakan metode kopresipitasi yaitu dengan mencampurkan FeCl₃.6H₂O dan FeSO₄.7H₂O dengan penambahan larutan basa NH₄OH. Modifikasi permukaan nanopartikel magnetik Fe₃O₄ oleh material luminisens yaitu *carbon quantum dots* (CQD) bertujuan untuk menghasilkan nanokomposit yang dapat diaplikasikan sebagai material *bioimaging*. Kombinasi material magnetik dan material luminisens menjadi nanokomposit magnetik luminisens menarik untuk dikembangkan dan diaplikasikan dalam bidang biomedis. CQD disintesis menggunakan metode pemanasan sederhana dengan sumber karbon berasal dari daun pisang kering. Nanokomposit Fe₃O₄@CQD disintesis menggunakan metode hidrotermal pada suhu 180 °C selama 12 jam. Sifat optik nanokomposit Fe₃O₄@CQD dianalisis berdasarkan hasil karakterisasi spektrofotometer UV-Vis. Berdasarkan hasil karakterisasi UV-Vis, nanokomposit Fe₃O₄@CQD memiliki empat puncak absorbansi yang berada pada panjang gelombang 294 nm, 325 nm, 341 nm, dan 362 nm. Sifat fisis CQD menunjukkan warna transparan di bawah cahaya tampak, sedangkan warna biru kehijauan ketika dikenai sinar UV. Hasil uji XRD menunjukkan adanya puncak CQD pada 24,3° dengan bidang hkl (002). Ukuran kristal nanokomposit Fe₃O₄@CQD sebesar 27,20 nm.

Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles has been carried out using the coprecipitation method by mixing FeCl₃.6H₂O and FeSO₄.7H₂O with the addition of NH₄OH base solution. Surface modification of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles by luminescent material, namely carbon quantum dots (CQD) aim to produce nanocomposites that can be applied as bioimaging materials. The combination of magnetic materials and luminescent materials into luminescent magnetic nanocomposites is interesting to be developed and applied in the biomedical field. CQD was synthesized by using a simple heating method with a carbon source derived from dried banana leaves. Fe₃O₄@CQD nanocomposite was synthesized using the hydrothermal method at 180 °C for 12 hours. The optical properties of Fe₃O₄@CQD nanocomposite were analyzed based on the results of the UV-Vis spectrophotometer characterization. Based on the results of UV-VIS characterization, Fe₃O₄@CQD nanocomposite has four absorbance peaks at wavelengths of 294 nm, 325 nm, 341 nm, and 362 nm. The physical properties of CQD show a transparent color under visible light, while a turquoise color when exposed to UV light. The XRD test results showed a CQD peak at 24.3° with the hkl (002) plane. The crystal size of the Fe₃O₄@CQD nanocomposite is 27.2 nm.

Copyright © 2023 Author(s). All rights reserved

I. PENDAHULUAN

Nanopartikel merupakan material yang memiliki ukuran kurang dari 100 nm dan memiliki karakteristik yang berbeda dibandingkan material *bulknya*. Sifat baru yang muncul karena kecilnya ukuran partikel banyak diaplikasikan dalam biomedis diantaranya sebagai agen kontras *Magnetic Resonance Imaging* (MRI), *drug delivery*, dan *bioimaging*. Salah satu nanopartikel yang sering digunakan adalah nanopartikel Fe₃O₄. Nanopartikel Fe₃O₄ merupakan oksida besi gabungan dari Fe₂O₃ dan FeO yang mudah teroksidasi oleh lingkungan, yaitu FeO teroksidasi menjadi Fe₂O₃, bersifat superparamagnetik namun memiliki kestabilan yang rendah sehingga cenderung mengalami aglomerasi. Oleh karena itu, diperlukan perlakuan lebih lanjut agar nanopartikel Fe₃O₄ tidak mengalami oksidasi dan aglomerasi dengan melakukan modifikasi permukaan.

Modifikasi permukaan dapat dilakukan dengan cara melapisi permukaan nanopartikel menggunakan material organik maupun anorganik berstruktur *core-shell*. Material selubung (*shell*) pada struktur *core-shell* juga berfungsi untuk meminimalisir efek racun yang mungkin ditimbulkan oleh material inti (*core*), sehingga tetap aman digunakan sebagai material *bioimaging*. Modifikasi permukaan nanopartikel magnetik Fe₃O₄ menggunakan material yang memiliki sifat optik yaitu zink oksida (ZnO) telah dilakukan oleh Winataputra *et al* (2014) untuk mengurangi agregasi nanopartikel Fe₃O₄ serta meningkatkan daya tahan katalis. Selain itu, penelitian oleh Khaira *et al* (2022) dan Veronica *et al* (2022) juga melakukan penggabungan nanopartikel Fe₃O₄ dan ZnO untuk mendapatkan nanokomposit magnetik luminisens sebagai material pengontras.

Nanopartikel luminisens yang sedang dan terus dikembangkan saat ini yaitu *carbon quantum dots* (CQD). CQD merupakan material karbon yang berukuran kurang dari 10 nm, berstruktur *amorf* dan memiliki sifat fotoluminisensi ketika diradiasi menggunakan sinar UV (Triwardiati and Ermawati, 2018). Kelebihan yang dimiliki CQD diantaranya biokompatibilitas, fotostabilitas, mudah larut dalam air, tidak beracun, metode sintesis yang mudah dilakukan dan dapat dihasilkan dari bahan organik yang melimpah di alam.

Penelitian mengenai nanokomposit magnetik luminisens telah berhasil dilakukan oleh Fini *et al* (2018) dari ekstrak lemon, anggur dan asam sitrat sebagai sumber CQD menggunakan metode hidrotermal pada suhu 180°C selama 6 jam. CQD yang bersumber dari ekstrak lemon dan anggur menunjukkan spektrum absorbansi disekitar 350 nm. Hal ini juga dikaitkan dengan adanya transisi elektronik $\pi-\pi^*$ dari CQD. Hasil uji XRD memperlihatkan adanya CQD di sekitar 20° dengan bidang hkl (002) dan berstruktur *amorf*.

Pada penelitian ini, nanokomposit Fe₃O₄@CQD disintesis menggunakan metode hidrotermal. Sumber karbon yang digunakan untuk sintesis CQD adalah daun pisang kering. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menganalisis sifat optik dari material nanokomposit Fe₃O₄@CQD yang disintesis dengan metode hidrotermal berdasarkan hasil uji spektrofotometer UV-Vis serta mengetahui ukuran kristal yang terbentuk berdasarkan hasil karakterisasi XRD.

II. METODE

2.1 Sintesis Nanopartikel Fe₃O₄

Nanopartikel Fe₃O₄ disintesis menggunakan metode kopresipitasi. Pada metode ini sebanyak 8,109 g FeCl₃.6H₂O dan 4,170 g FeSO₄.7H₂O dilarutkan dalam 30 ml aquades dan dipanaskan di atas *hot plate* pada suhu 60°C. Sebanyak 30 ml NH₄OH ditambahkan ke dalam larutan setetes demi setetes. Larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 90 menit. Kemudian magnet permanen diletakkan di bawah gelas ukur untuk mempercepat proses pengendapan. Endapan dicuci menggunakan aquades sebanyak tiga kali dan selanjutnya endapan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 90°C selama 4 jam. Endapan yang sudah kering digerus hingga menjadi serbuk Fe₃O₄.

2.2 Sintesis CQD dari Daun Pisang Kering

Sintesis CQD dari daun pisang kering dilakukan menggunakan metode pemanasan sederhana. Daun pisang kering yang sudah dipotong kecil dipanaskan menggunakan oven pada suhu 200°C selama 1 jam bertujuan untuk menghilangkan kadar air yang masih terkandung dalam daun pisang kering. Potongan daun pisang kering selanjutnya ditumbuk hingga menjadi serbuk. Serbuk daun pisang kering kemudian dilakukan proses karbonisasi menggunakan furnace selama 1 jam dengan variasi suhu 300°C,

400°C, dan 500 °C. Sebanyak 0,3 g serbuk karbon dilarutkan ke dalam 20 ml aquades. Larutan disaring menggunakan kertas saring hingga yang dihasilkan berupa koloid CQD.

2.3 Sintesis Nanokomposit Fe₃O₄@CQD

Nanokomposit Fe₃O₄@CQD disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan teknik yang berbeda. Nanokomposit Fe₃O₄@CQD (Pisah) disintesis dengan melarutkan 0,4 g serbuk Fe₃O₄ ke dalam 5 ml aquades. Kemudian sebanyak 1 g serbuk karbon dilarutkan dalam 10 ml aquades dengan menambahkan tiga tetes isopropanol. Kedua larutan dicampurkan dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 5 menit. Larutan yang sudah tercampur dimasukkan ke dalam *teflon autoclave* untuk proses hidrotermal pada suhu 180°C selama 12 jam. Larutan hasil proses hidrotermal selanjutnya disonikasi dan disentrifugasi selama 20 menit. Hasil dari proses sentrifugasi berupa endapan dan supernatan. Endapan dikeringkan pada suhu 150°C selama 3 jam.

Nanokomposit Fe₃O₄@CQD (Langsung) disintesis dengan cara melarutkan garam-garam dari Fe³⁺ (FeCl₃.6H₂O) dan Fe²⁺ (FeSO₄.7H₂O) dengan rasio molar 2:1 ke dalam 30 ml aquades. Sebanyak 30 ml NH₄OH ditambahkan setetes demi setetes ke dalam larutan sambil diaduk dan dipanaskan pada suhu 60 °C selama 90 menit. Kemudian larutan karbon ditambahkan ke dalam larutan Fe₃O₄ sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Larutan yang sudah tercampur dimasukkan ke dalam *teflon autoclave* untuk dilakukan proses hidrotermal pada oven dengan suhu 180 °C selama 12 jam. Kemudian larutan disonikasi dan disentrifugasi selama 20 menit. Endapan hasil sentrifugasi dikeringkan menggunakan oven pada suhu 150 °C selama 3 jam.

Penentuan ukuran kristal pada sampel nanokomposit Fe₃O₄@CQD dihitung berdasarkan Persamaan *Debye Scherrer* yang didasarkan pada pelebaran puncak difraksi sinar-X. Secara matematis persamaan Debye Scherrer ditulis oleh Persamaan 1.

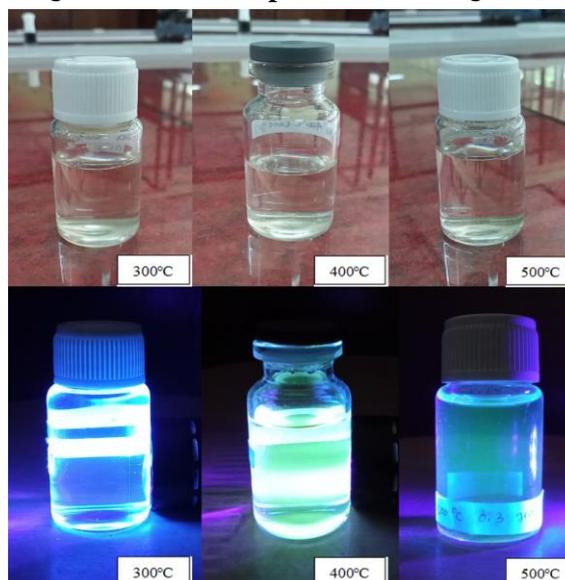
$$D = \frac{K.\lambda}{B.\cos\theta} \quad (1)$$

dengan:

- D : ukuran kristal (nm)
- λ : panjang gelombang sinar-X
- K : *shape factor* (0,9-1)
- B : FWHM (*Full Width at Hall Maximum*) (°)
- $\cos \theta$: sudut antara sinar datang dengan bidang normal

III. HASIL DAN DISKUSI

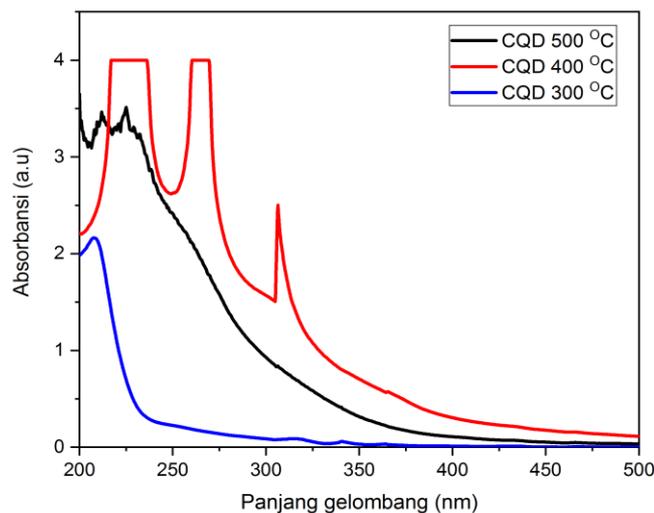
3.1 Analisis Sifat Optik CQD dan Nanokomposit Fe₃O₄@CQD



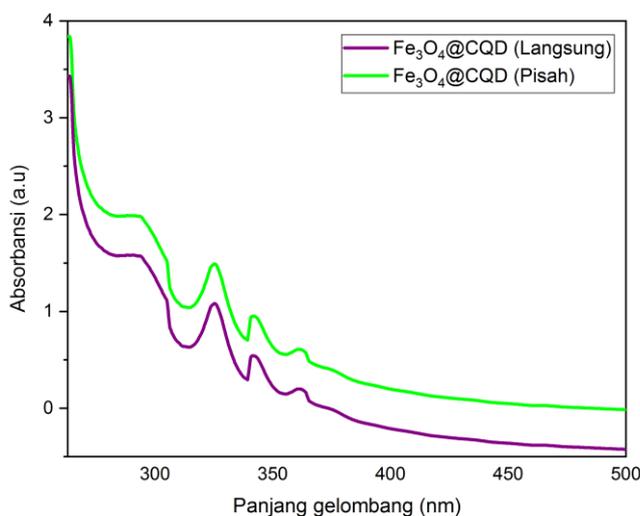
Gambar 1 Sifat fisis CQD di bawah sinar tampak dan dikenai sinar UV

Sintesis CQD dengan sumber karbon daun pisang kering dilakukan menggunakan metode pemanasan sederhana. Daun pisang kering dipanaskan dengan variasi suhu karbonisasi yaitu 300 °C, 400 °C, dan 500 °C. Variasi suhu dilakukan untuk mengetahui suhu optimum terbentuknya CQD dari daun pisang kering. Adapun tahap awal untuk mengamati terbentuknya CQD yaitu dengan cara memberikan sinar UV. Adanya pendaran ketika dikenai sinar UV mengindikasikan bahwa CQD dari daun pisang kering telah terbentuk. Hal tersebut didasarkan bahwa CQD mempunyai sifat luminisens ketika disinari cahaya di sekitar panjang gelombang 330-460 nm (Roy *et al.*, 2015). Adapun sifat fisis dari CQD dapat dilihat pada Gambar 1.

Sifat optik dari CQD dan nanokomposit Fe₃O₄@CQD dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui puncak absorbansi. Hasil pengukuran spektrum absorbansi CQD dan nanokomposit Fe₃O₄@CQD terlihat seperti pada Gambar 2.



(a)



(b)

Gambar 2 Spektrum absorbansi (a) CQD dan (b) nanokomposit Fe₃O₄@CQD

Hasil analisis spektrum absorbansi menunjukkan bahwa absorbansi CQD dan nanokomposit Fe₃O₄@CQD memiliki spektrum absorbansi pada daerah UV yaitu pada rentang panjang gelombang 200 – 500 nm. Gambar 2 (a) merupakan spektrum absorbansi CQD pada suhu 300 °C, 400 °C dan 500 °C. Spektrum absorbansi pada suhu 300 °C memiliki satu puncak absorbansi pada panjang gelombang 208 nm, sedangkan pada suhu 400 °C grafik terlihat terpotong karena sampel CQD pada suhu 400 °C terlalu

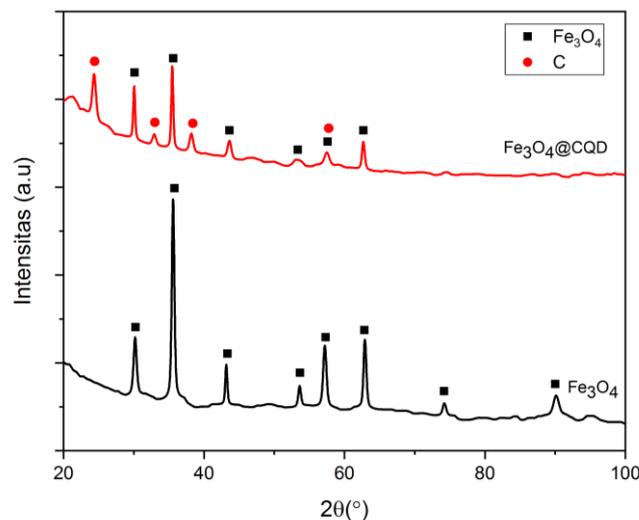
pekat sehingga absorbansinya sangat tinggi dan tidak dapat terdeteksi oleh spektrofotometer UV-Vis, namun terdapat puncak absorbansi pada panjang gelombang 306 nm. Pada suhu 500 °C terdapat dua puncak absorbansi pada panjang gelombang 211 nm dan 225 nm. Puncak absorbansi pada grafik UV-Vis tersebut menunjukkan bahwa semua sampel mengalami transisi elektronik (eksitasi) akibat menyerap energi dari panjang gelombang UV. Penyerapan tersebut terjadi karena energi dari sinar UV pada panjang gelombang tertentu sama dengan energi eksitasi dari elektron sampel. Transisi elektronik yang terjadi merupakan eksitasi elektron pada *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) ke tingkat energi *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO).

Intensitas absorbansi CQD mengalami kenaikan dari suhu pemanasan 300 °C hingga suhu 400 °C. Tingginya intensitas absorbansi CQD mengindikasikan banyaknya jumlah CQD yang terbentuk, sedangkan penurunan intensitas absorbansi pada suhu 500 °C menunjukkan adanya penurunan jumlah CQD. Penurunan intensitas absorbansi ini diprediksi karena terjadi perubahan CQD dimana karbon dari daun pisang kering menjadi karbon arang (Ogi *et al.*, 2016).

Spektrum absorbansi nanokomposit Fe₃O₄@CQD yang disintesis secara langsung dan terpisah memiliki empat puncak absorbansi pada panjang gelombang yang sama yaitu pada panjang gelombang 294 nm, 325 nm, 341 nm, dan 362 nm. Berdasarkan Gambar 2 (b) nilai absorbansi nanokomposit Fe₃O₄@CQD (Pisah) lebih tinggi daripada nanokomposit Fe₃O₄@CQD (Langsung).

3.2 Analisis Struktur Kristal Nanokomposit Fe₃O₄@CQD

Karakterisasi XRD dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal berdasarkan grafik difraktogram seperti pada Gambar 3. Pola difraksi yang diperoleh dari hasil karakterisasi dibandingkan dengan pola difraksi yang terdapat pada data *International for Diffraction Database* (ICDD).



Gambar 3 Grafik hasil uji XRD

Berdasarkan Gambar 3, sampel nanopartikel Fe₃O₄ memiliki puncak difraksi tertinggi pada sudut $2\theta = 35,5^\circ$ dengan bidang hkl (311). Puncak difraksi hasil XRD menunjukkan kemiripan dengan *database* ICDD No. 01-088-0315 sampel nanopartikel Fe₃O₄ memiliki struktur kristal *cubic*, dengan parameter kisi adalah $a = b = c = 8,3750 \text{ \AA}$ dan $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Hal ini mengindikasikan bahwa hasil sintesis adalah murni Fe₃O₄. Selanjutnya pola XRD dari nanokomposit Fe₃O₄@CQD menunjukkan adanya puncak karbon yang berada pada sudut $2\theta = 24,3^\circ$, $2\theta = 38,2^\circ$, dan $2\theta = 57,4^\circ$. Dari ketiga sudut tersebut, yang mengindikasikan adanya CQD yaitu berada pada $2\theta = 24,3^\circ$. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh dari Liu *et al* (2014), menunjukkan bahwa CQD berstruktur *amorf* dan memiliki rentang 10° - 35° dengan bidang hkl (002).

Tabel 1 Ukuran kristal hasil uji XRD

| Sampel | λ (nm) | B (°) | Cos θ | D (nm) |
|-------------------------------------|----------------|---------|--------------|--------|
| Fe ₃ O ₄ | 0,154 | 0,00714 | 0,9522 | 20,39 |
| Fe ₃ O ₄ @CQD | 0,154 | 0,00535 | 0,9525 | 27,20 |

Tabel 1 menunjukkan bahwa ukuran kristal Fe₃O₄ saat dikompositkan dengan CQD semakin besar dibandingkan dengan ukuran kristal nanopartikel Fe₃O₄. Hal ini mengindikasikan terbentuknya material selubung pada nanokomposit Fe₃O₄@CQD dimana CQD menutupi nanopartikel Fe₃O₄ sehingga mengakibatkan terjadinya perubahan ukuran kristal.

IV. KESIMPULAN

Sifat optik CQD berdasarkan karakterisasi UV-Vis menunjukkan bahwa intensitas absorbansi maksimum terdapat pada suhu 400 °C. Semakin tinggi intensitas absorbansi maka semakin banyak CQD yang terbentuk dalam sampel. Berdasarkan variasi suhu karbonisasi, suhu optimum terbentuknya CQD yaitu pada suhu 400 °C. Nanokomposit Fe₃O₄@CQD memiliki spektrum absorbansi pada daerah UV dan memiliki empat puncak absorbansi yang sama yaitu pada panjang gelombang 294 nm, 325 nm, 341 nm, dan 362 nm. Intensitas absorbansi nanokomposit Fe₃O₄@CQD (pisah) lebih tinggi daripada nanokomposit Fe₃O₄@CQD (langsung) hal ini dikarenakan Fe₃O₄ yang dikompositkan secara langsung dapat menurunkan sifat optik dari CQD. Adapun hasil uji XRD nanokomposit Fe₃O₄@CQD menghasilkan CQD pada $2\theta = 24,3^\circ$ dengan bidang hkl (002), dan ukuran kristal nanokomposit Fe₃O₄@CQD yaitu 27,20 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- Fini, S.A., Niasari, M.F.S. & Ghanbari, D. (2018) 'Hydrothermal green synthesis of magnetic Fe₃O₄-carbon dots by lemon and grape fruit extracts and as a photoluminescence sensor for detecting of E. coli bacteria', *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 203, pp. 481–493. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.021>.
- Khaira, I., Astuti & Usna, S.R.A. (2022) 'Sintesis dan Karakterisasi Sifat Magnet Nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO', *Jurnal Fisika Unand*, 11(1), pp. 57–61.
- Liu, Y., Xiao, N., Gong, N., Wang, H., Shi, X., Gu, W. & Ye, L. (2014) 'One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobe', *Carbon*, 68, pp. 258–264. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.086>.
- Ogi, T. Aishima, K., Permatasari, F.A., Iskandar, F., Tanabe, E., & Okuyama, K. (2016) 'Kinetics of nitrogen-doped carbon dot formation via hydrothermal synthesis', *New J. Chem.*, 40(6), pp. 5555–5561. Available at: <https://doi.org/10.1039/C6NJ00009F>.
- Roy, P., Chen, P., Periasamy, A.P., Chen, Y. & Chang, H. (2015) 'Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications', *Materials Today*, 18(8), pp. 447–458. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.04.005>.
- Triwardiati, D. & Ermawati, I.R. (2018) 'Analisis Bandgap Karbon Nanodots (C-Dots) Kulit Bawang Merah Menggunakan Teknik Microwave', *Prosiding Seminar Nasional Teknoka*, 3(3), pp. 25–30. Available at: <https://doi.org/10.22236/teknoka.v3i0.2810>.
- Veronica, Y., Astuti & Usna, S.R.A. (2022) 'Sintesis dan Karakterisasi Nanokomposit Fe₃O₄@PEG:ZnO', *Jurnal Fisika Unand*, 11(1), pp. 30–36.
- Winataputra, D.S., Dewi, S.H. & Ridwan (2014) 'Sintesis dan Karakterisasi Komposit Fe₃O₄@ZnO dengan Metode Presipitasi', 17(1), pp. 71–77.