



Electrosynthesis of α -Fe₂O₃ in a Fe(s)|KCl(aq)||H₂O(aq)|C(s) System

Nia Siskawati^a, Didik Setio Widodo^a, W. H. Rahmanto^a, Linda Suyati^{a,*}

^a Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: linda_suyati@live.undip.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.4.182-186>

Article Info

Article history:

Received: 2 August 2018
 Revised: 15 October 2018
 Accepted: 17 October 2018
 Online: 31 October 2018

Keywords:

Electrosynthesis; Fe metal; KCl; α -Fe₂O₃

Abstract

Research on α -Fe₂O₃ electrosynthesis has been performed in the system Fe(s)|KCl(aq)||H₂O(aq)|C(s). Electrolysis produces a reduction and oxidation reaction so that it requires a proper electrolyte concentration in the process. The purpose of this study was to obtain α -Fe₂O₃ compounds, determine the products produced by FTIR and XRD, and determine the size of the grains of products with PSA. Electrolysis method of two compartment was used in this research. The cathode and anode compartments was connected with the salt bridge. In anode chamber containing electrolyte solution KCl was varied (0,2 M; 0,3 M; 0,4 M; 0,5 M and 0,6 M) whereas at cathode space there was aquades. Electrolysis was run at 12 V for 8 hours. The electrolysis result was then calcined for two hours at a temperature of 500°C. The resulting product was then characterized by (FTIR, XRD, and PSA). The results showed that brown ferrihydrite was obtained in a concentration of 0.2 M; 0.3 M; 0.4 M; 0.5 M and 0.6 M were 21.6 mg; 24.1 mg; 34.5 mg; 39.4 mg and 62.4 mg respectively. Ferrihydrite produced from electrolysis of KCl 0.4 M concentration was dark red. The XRD results show the presence of α -Fe₂O₃ and PSA results show that the α -Fe₂O₃ particle size is 151.57–171.25 nm.

Abstrak

Kata Kunci:

Elektrosintesis;
 elektrolit; KCl; logam Fe;
 α -Fe₂O₃

Penelitian tentang elektrosintesis α -Fe₂O₃ sistem Fe(s)|KCl(aq)||H₂O(aq)|C(s) telah dilakukan. Elektrolisis menghasilkan reaksi reduksi dan oksidasi sehingga memerlukan konsentrasi elektrolit yang tepat didalam prosesnya. Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan senyawa α -Fe₂O₃, menentukan produk yang dihasilkan dengan FTIR dan XRD, serta menentukan ukuran bulir produk dengan PSA. Metode elektrolisis dua kompartemen digunakan dalam penelitian ini. Kompartemen katoda dan anoda dihubungkan dengan jembatan garam. Pada ruang anoda berisi larutan elektrolit KCl divariasikan (0,2 M; 0,3 M; 0,4 M; 0,5 M dan 0,6 M) sedangkan pada ruang katoda terdapat aquades. Elektrolisis dijalankan pada tegangan 12 V selama 8 jam. Hasil elektrolisis selanjutnya dikalsinasi selama dua jam pada suhu 500°C. Produk yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan (FTIR, XRD, dan PSA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa *ferrihydrite* yang berwarna coklat didapatkan dalam konsentrasi 0,2 M; 0,3 M; 0,4 M; 0,5 M dan 0,6 M berturut-turut 21,6 mg; 24,1 mg; 34,5 mg; 39,4 mg dan 62,4 mg. *Ferrihydrite* yang dihasilkan dari elektrolisis konsentrasi KCl 0,4 M berwarna merah gelap. Hasil XRD menunjukkan adanya α -Fe₂O₃ dan hasil PSA menunjukkan bahwa ukuran partikel α -Fe₂O₃ adalah 151,57–171,25 nm.

1. Pendahuluan

Hematit (α -Fe₂O₃) adalah jenis oksida besi yang paling stabil dan sering dimanfaatkan sebagai pigmen [1]. Pigmen menjadi salah satu komponen dasar dalam pembuatan cat yang fungsinya sebagai pewarna dan daya penutup (*hiding power*) pada cat. Keunggulan hematit adalah lebih ramah lingkungan, *nontoxicity*, kekuatan tinggi dalam pewarnaan, dan daya tahan baik. Ukuran partikel hematit untuk dijadikan pigmen berkisar antara 0.1–0.5 μ m [2].

Elektrolisis satu kompartemen menggunakan karbon sebagai anoda dan platinum sebagai katodanya telah dilakukan oleh Lucas-Granados *dkk.* [3] dan Rangaraju *dkk.* [4]. Elektrolit yang dipakai oleh Lucas-Granados *dkk.* [3] adalah 0,1 M ammonium fluorida (NH₄F), sedangkan Rangaraju *dkk.* [4] memakai elektrolit 0,2 M natrium tetraborat direaksikan dengan 0,025–0,1M natrium tetra fluoroborat dan 0,2 M natrium tripolifosfat (Na₃P₃O₁₀) direaksikan dengan 0,05 M NH₄F (pH 5–8). Hasil penelitian kemudian dikalsinasi pada temperature 500°C dan 550°C hasilnya adalah α -Fe₂O₃. Saito *dkk.* [5] melakukan elektrolisis satu kompartemen menggunakan elektroda logam Sn dan Pt dalam larutan elektrolit KCl dengan variasi konsentrasi 0,01 sampai 1,0 M selama satu jam dengan tegangan antara 70 sampai 190 V. Sarahney *dkk.* [6] melakukan elektrolisis dua kompartemen dengan membran Nafion-112. Elektrolisis dilakukan dengan elektrolit FeCl₂. Logam besi sebagai anoda dan *Mixed Metal Oxide* (MMO) berlapis titanium sebagai katoda.

Dari uraian di atas maka dalam penelitian ini akan dilakukan elektrolisis dengan sistem Fe(s)|KCl(aq)||H₂O(aq)|C(s). Elektrolisis dilakukan dengan memvariasi konsentrasi larutan elektrolit KCl 0,2 M; 0,3 M; 0,4 M; 0,5 M dan 0,6 M. Produk hasil elektrolisis selanjutnya dikalsinasi pada suhu 500°C untuk mendapatkan senyawa α -Fe₂O₃ yang diharapkan memiliki ukuran partikel berkisar antara 0.1–0.5 μ m.

1. Metodologi

1.1. Bahan dan Alat

KCl, Aquades, Elektroda karbon, Logam Fe, Kertas saring dan Silika gel, Power suplay Montana 5 Ampere, Multimeter Sanwa a8000, Termometer, pH meter, Kabel penjepit, Glassware laboratorium, Neraca analitik, Furnace, Instrument FTIR Perkin Elmer Spectrum Version 10.4.00, Instrumen XRD Shimadzu Maxima 7000, Instrumen PSA Horiba SZ-100

1.2. Proses elektrolisis

Elektrolisis dua kompartemen yang dihubungkan dengan jembatan garam. Logam besi sebagai anoda dan carbon sebagai katoda. Pada kompartemen anoda berisi elektrolit KCl dengan variasi konsentrasi 0,2 M; 0,3 M; 0,4 M; 0,5 M dan 0,6 M, sedangkan kompartemen katoda berisi akuades. Proses elektrolisis dilakukan selama delapan jam dengan tegangan 12V dan jarak antar elektroda 2 cm. Endapan hasil elektrolisis dikalsinasi pada suhu 500°C selama dua jam.

1.3. Karakterisasi

Analisis FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan analisis XRD untuk menentukan kristalinitas material.

2. Hasil dan Pembahasan

2.1. Proses Elektrolisis

Pada saat proses elektrolisis di ruang anodik terjadi oksidasi logam besi membentuk ionnya. Proses pembentukan ion besi ini ditandai dengan endapan yang berwarna hijau yang mengindikasikan terbentuknya Fe²⁺. Menurut Svehla [7] pada kondisi terbuka Fe²⁺ sangat mudah teroksidasi menjadi ion Fe³⁺. Perubahan ion Fe²⁺ menjadi Fe³⁺ ditandai dengan perubahan warna larutan yang berwarna hijau menjadi kuning muda. Reaksi oksidasi logam besi ditunjukkan pada persamaan berikut:



Pada ruang katodik terjadi reaksi reduksi air, di mana terjadi peristiwa penguraian air (H₂O) menjadi OH⁻ dan gas hidrogen (H₂). Selama proses elektrolisis berlangsung ion hidroksida (OH⁻) hasil peruraian air akan bereaksi dengan kation kalium dari elektrolit KCl. Reaksi antara ion hidroksida dan ion kalium akan membentuk basa KOH. Menurut Ghalwa dan Farhat [8] reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

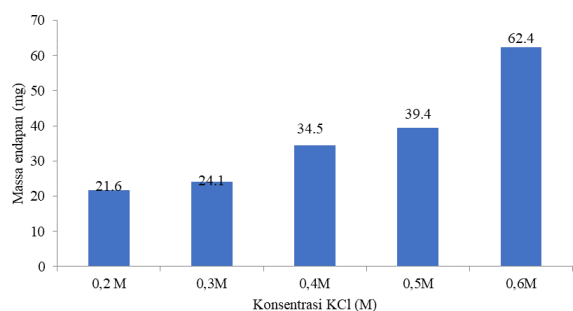


Setelah terbentuk OH⁻, ion hidroksi tersebut bereaksi dengan kation kalium reaksi yang terjadi sebagai berikut [7]:



2.2. Pengaruh Konsentrasi Larutan KCl terhadap Produk Elektrolisis

Gambar 1 menunjukkan hubungan konsentrasi larutan elektrolit KCl terhadap massa endapan yang dihasilkan. Pada proses elektrolisis konsentrasi larutan KCl sebanding dengan massa endapan yang dihasilkan dari proses elektrolisis. Semakin tinggi konsentrasi larutan KCl maka endapan yang dihasilkan semakin banyak sesuai dengan Hukum Faraday 1 yang menyatakan bahwa berat (*w*) logam yang terelektrolisis sebanding dengan jumlah muatan yang dilewatkan (*q*, Coulomb) yang sebanding dengan kuat arus (*I*, Ampere) dan waktu (*t*, detik)



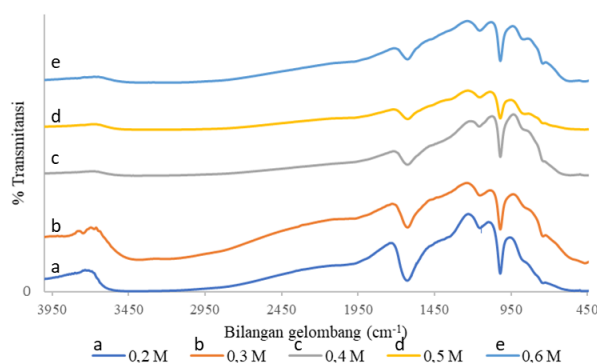
Gambar 1. Hubungan Massa Produk (mg) Vs konsentrasi KCl (M)

2.3. Analisis FTIR

Warna oksida atau hidroksida besi dapat membantu untuk identifikasi fase penyusun utama atau sebagai ukuran kemurnian material. Sampel hasil elektrolisis dari berbagai konsentrasi elektrolit berwarna coklat. Berdasarkan perbandingan warna yang dibandingkan dengan [9] diasumsikan bahwa sampel hasil elektrolisis yang berwarna coklat merupakan *ferrihydrate* ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) atau *feroxyhyte* ($\delta\text{-FeOOH}$).

Gambar 1 menunjukkan spektra FTIR pada berbagai konsentrasi KCl, spektra FTIR menunjukkan kristalinitas yang rendah dari *ferrihydrate*. Peak yang luas yang berpusat pada 3400 cm^{-1} ; 3391 cm^{-1} ; 3403 cm^{-1} ; 3267 cm^{-1} dan 3188 cm^{-1} menunjukkan vibrasi *stretching* molekul H_2O [10]. Selain itu terdapat vibrasi *bending* dari molekul H_2O yang muncul pada panjang gelombang 1629 cm^{-1} ; 1627 cm^{-1} ; 1626 cm^{-1} dan 1628 cm^{-1} [9]. Spektra IR menunjukkan bahwa pada sampel terdapat gugus karbonat. Bilangan gelombang 1154 cm^{-1} ; 1153 cm^{-1} ; 1159 cm^{-1} dan 1155 cm^{-1} menunjukkan vibrasi asimetri C=O. Panjang gelombang 1021 cm^{-1} dan 1020 cm^{-1} menunjukkan vibrasi *bending* C=O [11]. Adanya gugus karbonat dalam sampel dikarenakan *ferrihydrate* sangat rentan terhadap karbon dioksida diudara sehingga terjadi proses adsorpsi CO_2 [12]. Peak pada 741 cm^{-1} dan 742 cm^{-1} menunjukkan *stretching mode* Fe-O [11]. Peak yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 464 cm^{-1} , 467 cm^{-1} , 456 cm^{-1} dan 472 cm^{-1} merupakan tipe dari *ferrihydrate* [12].

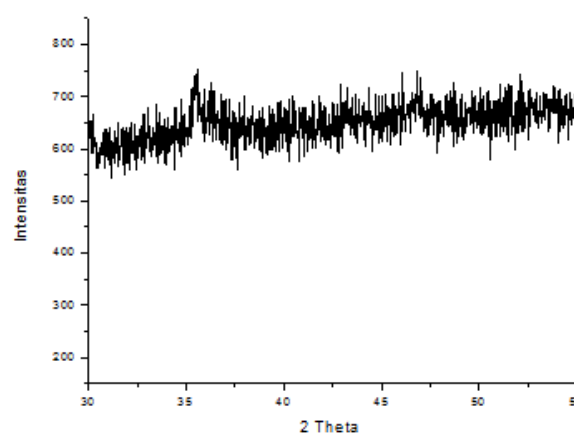
Berdasarkan spektra FTIR yang terbaca menunjukkan bahwa pada setiap variasi konsentrasi elektrolit KCl menghasilkan jenis vibrasi molekul yang sama, sehingga diasumsikan bahwa produk yang didapatkan juga sama yaitu sama peak *ferrihydrate*.



Gambar 2. Spektra FTIR pada berbagai konsentrasi

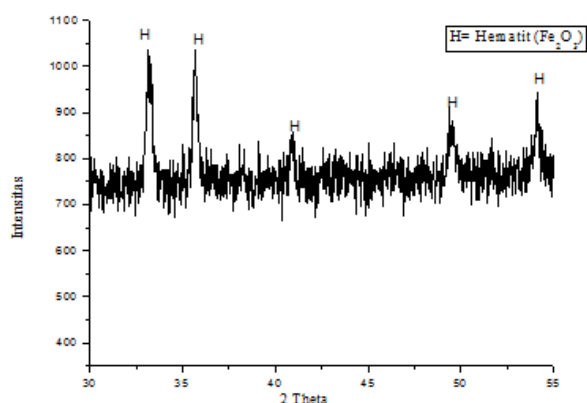
Selanjutnya sampel hasil elektrolisis pada konsentrasi elektrolit KCl 0,4 M. dianalisis menggunakan XRD. Pemilihan ini didasarkan karena elektrolit KCl 0,4 M merupakan konsentrasi tengah dari variasi elektrolit dalam penelitian ini.

2.4. Analisis XRD



Gambar 3 Spektra XRD sebelum proses kalsinasi

Gambar 3 merupakan spektra XRD endapan hasil elektrolisis pada konsentrasi KCl 0,4 M. Pengujian dengan XRD menunjukkan difraktogram yang menggambarkan hubungan antara intensitas terhadap sudut difraksi (2θ). Dari data XRD nampak bahwa senyawa hasil elektrolisis merupakan senyawa dengan kristalinitas yang rendah. Hal ini sesuai dengan hasil spektra FTIR yang menunjukkan bahwa terdapat spektra khas dari *ferrihydrate* kristalinitas rendah. Semua oksida besi bersifat kristalin kecuali *ferrihydrate* [13]. *Ferrihydrate* merupakan *prekursor* untuk membentuk fasa oksida besi yang lebih stabil yaitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14]. Teja dan Koh [15] mensintesis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dari *prekursor ferrihydrate* dengan kalsinasi pada suhu 500°C . Lucas-Granados *dkk.* [3] menghasilkan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dengan metode elektrolisis setelah proses kalsinasi pada suhu 500°C .



Gambar 4. Spektra XRD setelah proses kalsinasi

Gambar 4 menunjukkan spektra XRD yang dihasilkan setelah kalsinasi pada suhu 500°C. Senyawa yang dihasilkan dari proses kalsinasi ini merupakan α -Fe₂O₃ (rhombohedral). Keberadaan α -Fe₂O₃ (rhombohedral) ditunjukkan dengan lima puncak tertinggi pada 2θ sebesar 33,20°; 35,69°; 54,09°; 49,49° dan 40,86°, sedangkan pada database JCPDS No 89-2810 untuk α -Fe₂O₃ (rhombohedral) mempunyai 2θ sebesar 33,146°; 35,598°; 54,045°; 49,428° dan 40,837°. Hematit α -Fe₂O₃ merupakan senyawa yang berwarna merah gelap [9]. Hal ini sesuai dengan warna yang dihasilkan oleh [9] setelah proses kalsinasi yang ditunjukkan pada gambar 5.



Gambar 5. Setelah kalsinasi

2.5. Analisis PSA (Particle Size Analyzer)

Hasil pengujian distribusi ukuran partikel menggunakan Particle Size Analyzer ukuran partikel dari hematit (α -Fe₂O₃) adalah 151,57-171,25 nm. Ukuran partikel yang dihasilkan sesuai dengan standar ukuran pigmen hematit yaitu berkisar antara 0.1-0.5 μ m [2]. Hasil pengukuran PSA nilai indeks polidispersitas α -Fe₂O₃ adalah 0.894. Sistem polidispersi memperlihatkan distribusi ukuran partikel yang cenderung luas.

3. Kesimpulan

Hasil elektrolisis dari berbagai konsentrasi elektrolit KCl menghasilkan ferrihydrite yang berwarna coklat dengan massa berturut turut 21,6 mg; 24,1 mg; 34,5 mg; 39,4 mg dan 62,4 mg. Produk yang dihasilkan dari proses kalsinasi berwarna merah gelap. Hasil XRD dan PSA

menunjukkan adanya partikel α -Fe₂O₃ dengan ukuran partikel 151,57-171,25 nm.

4. Daftar Pustaka

- [1] S. K. Sahoo, K. Agarwal, A. K. Singh, B. G. Polke, K. C. Raha, Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 8, (2010) 118-126
- [2] Lilik Miftahul Khoiroh, Diah Mardiana, Akhmad Sabarudin, Bambang Ismuyanto, Synthesis of Hematite Pigments (alpha-Fe₂O₃) by Thermal Transformations of FeOOH, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2, 1, (2013) 27-34 <http://dx.doi.org/10.21776/ub.jpacr.2013.002.01.120>
- [3] Bianca Lucas-Granados, Rita Sánchez-Tovar, Ramón M. Fernández-Domene, Jose García-Antón, Controlled hydrodynamic conditions on the formation of iron oxide nanostructures synthesized by electrochemical anodization: Effect of the electrode rotation speed, *Applied Surface Science*, 392, (2017) 503-513 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.073>
- [4] Raghu R. Rangaraju, K. S. Raja, A. Panday, M. Misra, An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron, *Electrochimica Acta*, 55, 3, (2010) 785-793 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.012>
- [5] Genki Saito, Wan Omar Sidiq Bin Wan Mohd Azman, Yuki Nakasugi, Tomohiro Akiyama, Optimization of electrolyte concentration and voltage for effective formation of Sn/SnO₂ nanoparticles by electrolysis in liquid, *Advanced Powder Technology*, 25, 3, (2014) 1038-1042 <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.02.003>
- [6] Hussam Sarahney, Xuhui Mao, Akram N. Alshawabkeh, The role of iron anode oxidation on transformation of chromium by electrolysis, *Electrochimica Acta*, 86, (2012) 96-101 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.011>
- [7] G. Svehla, Vogel - Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro, edisi 5 ed., L. Setiono, H. Pudjaatmaka, PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta, 1985.
- [8] Nasser Ghalwa, Nader Farhat, Removal of Imidacloprid Pesticide by Electrocoagulation Process using Iron and aluminum Electrodes, *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2, 154, (2015) 1-7 <http://dx.doi.org/10.4172/2380-2391.1000154>
- [9] Jorge Pedrosa, Benilde F. O. Costa, António Portugal, Luisa Durães, Controlled phase formation of nanocrystalline iron oxides/hydroxides in solution – An insight on the phase transformation mechanisms, *Materials Chemistry and Physics*, 163, (2015) 88-98 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.018>
- [10] M. Ristić, E. De Grave, S. Musić, S. Popović, Z. Orehovec, Transformation of low crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in the solid state, *Journal of Molecular Structure*, 834-836, (2007) 454-460 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.016>
- [11] Majid Farahmandjou, Farzaneh Soflaee, Low temperature synthesis of α -Fe₂O₃ nano-rods using

- simple chemical route, *Journal of Nanostructures*, 4, 4, (2014) 413-418
- [12] Mark Žic, Mira Ristić, Svetozar Musić, 57Fe Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of the formation of hematite and goethite at high pH values, *Journal of Molecular Structure*, 834-836, (2007) 141-149 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.030>
- [13] M Mohapatra, S Anand, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 8, (2010) 127-136
- [14] Hui Liu, Yu Wei, Yuhan Sun, The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226, 1, (2005) 135-140 <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.019>
- [15] Aryn S. Teja, Pei-Yoong Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55, 1, (2009) 22-45 <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>