

MORFOLOGI DAN SIFAT MAGNETIK NANOPARTIKEL CORE/SHELL Fe/OKSIDA Fe HASIL PROSES MILLING ENERGI TINGGI PADA BERBAGAI MEDIUM

Ari Handayani, Muhammad Rifai, Eko Yudho Pramono dan Mujamilah

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
ian@batan.go.id

Diterima: 13 Juni 2012

Diperbaiki: 21 September 2013

Disetujui: 21 Nvember 2013

ABSTRAK

MORFOLOGI DAN SIFAT MAGNETIK NANOPARTIKEL CORE/SHELL Fe/OKSIDA Fe HASIL PROSES MILLING ENERGI TINGGI PADA BERBAGAI MEDIUM. Makalah ini membahas tentang hasil proses *milling* serbuk Fe menggunakan fasilitas *milling* energi tinggi SPEX 8000M dalam medium air (*aquabidest*), isopropil alkohol dan *Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide* (CTAB). Proses *milling* dilakukan selama 40 jam dalam *vial* dan menggunakan bola *Stainless Steel* dengan perbandingan berat serbuk dan bola sebesar 1 : 5. Struktur dan fasa nanopartikel masing-masing dianalisis dari foto dan pola *Selective Area Electron Diffraction* (SAED) hasil pengamatan dengan *Transmission Electron Microscope* (TEM). Sedangkan sifat magnetik dianalisis dari kurva histeresis hasil pengukuran dengan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). Foto TEM dan pola SAED menunjukkan terbentuknya struktur *core/shell* Fe/oksida Fe terutama pada serbuk hasil *milling* dalam medium isopropil alkohol. Partikel sferis berukuran ~ 40 nm dengan *core* Fe berdiameter 30 nm dan *shell* oksida Fe memiliki ketebalan 5 nm diperoleh untuk sistem isopropil alkohol. Untuk sistem medium lain, nanopartikel cenderung tidak sferis dengan struktur *core/shell* yang tidak homogen. Struktur ini memberikan nilai magnetisasi optimal pada sistem isopropil alkohol dengan nilai magnetisasi saturasi, $M_s = 175$ emu/gram dan lebih rendah untuk sistem yang lain. Magnetisasi pada sistem isopropil alkohol juga cenderung stabil dengan waktu menunjukkan permukaan nanopartikel magnetik yang lebih tahan terhadap proses oksidasi lanjut.

Kata kunci : Nanopartikel *core/shell* Fe/oksida Fe, *Milling* energi tinggi, *Aquabidest*, Isopropil alkohol, CTAB, Morfologi, Sifat magnetik

ABSTRACT

MORPHOLOGY AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe/Fe-OXIDE CORE/SHELL NANOPARTICLE PREPARED BY HIGH ENERGY MILLING PROCESS IN VARIED MEDIUM. This article discussed about milling process result of Fe micrometer powder using high energy milling facility SPEX 8000M on *aquabidest*, isoprophyl alcohol and *Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide* (CTAB) liquid medium. The mixture were placed on *stainless steel vial* and *Stainless Steel* balls were added with weight ratio between powder and balls of 1 : 5. Structure and phase of resulted nanoparticles were analized from image and *Selective Area Electron Diffraction* (SAED) pattern observed by *Transmission Electron Microscope* (TEM). Magnetic properties were determined from hysteresis curve measured by *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). TEM image and SAED pattern showed the formation of Fe/Fe-oxide *core/shell* structure especially for powder milled in isoprophyl alcohol medium. Spherical particles having around 40 nm size with Fe core diameter of 30 nm and Fe-oxide shell thickness of 5 nm were provided in this medium. For another medium, unspherical and unhomogenize nanoparticles tend to be formed eventhough the *core/shell* structure still could be observed. These structures gave the end result of high saturation magnetization value of $M_s = 175$ emu/grams for isoprophyl alcohol system and lower for another system. This magnetization value also stable with time for isoprophyl alcohol system showing the more non-oxidative surface protection.

Keywords : Fe/Fe-oxide *core/shell* nanoparticles, High energy milling, *Aquabidest*, Isoprophyl alcohol, CTAB, Morphology, Magnetic property

PENDAHULUAN

Proses *milling* merupakan suatu proses penghalusan serbuk yang juga memungkinkan terjadinya reaksi kimia pada serbuk atau dikenal sebagai proses *mechanochemistry* [1]. Ukuran serbuk dan reaksi yang terjadi selama proses akan bergantung pada berbagai parameter seperti jangka waktu proses, medium lingkungan proses dan kecepatan proses [2]. Partikel hasil penghalusan dengan ukuran yang lebih kecil akan mempunyai luas permukaan yang lebih besar sehingga partikel menjadi lebih reaktif terhadap pengaruh lingkungan sekitarnya. Konsep ini digunakan dalam pengembangan obat misalnya dengan serbuk obat yang lebih halus, diharapkan obat dapat lebih mudah terserap dan berreaksi dengan sistem dalam tubuh [3]. Proses ini dapat memungkinkan untuk digunakan dalam produksi berskala industri, seperti dalam proses pemaduan logam dan preparasi sistem koloid homogen campuran padatan/larutan [4-5].

Lebih jauh, dengan proses *milling* pada energi tinggi, ukuran serbuk dapat mencapai orde nanometer dan memberikan partikel yang dapat memiliki sifat yang berbeda dengan sifat serbuk awal [6]. Perubahan sifat listrik dan sifat magnetik dapat berubah dengan perubahan ukuran partikel ini [7]. Partikel bersifat ferromagnetik dalam ukuran mikrometer dapat berubah menjadi superparamagnetik pada ukuran nanometer sehingga membuka peluang aplikasi baru untuk partikel magnetik untuk pengembangan sistem sensor dengan sensitifitas tinggi [8], pengembangan sistem pengiriman obat (*drug delivery*) [9] dan sistem separasi unit biologi [10]. Partikel magnetik yang banyak dikembangkan untuk aplikasi ini adalah berbasis Fe dan senyawa turunannya baik dalam bentuk oksida maupun paduan dengan elemen lain. Serbuk Fe ini bersifat *brittle* sehingga mudah untuk dihaluskan namun cenderung oksidatif yang akan makin meningkat dengan mengecilnya ukuran partikel. Akibat proses ini, sifat magnetik dapat menurun dan akan mempengaruhi kemampuan aplikasinya.

Untuk menanggulangi hal ini, proses penghalusan serbuk, dilakukan secara bertahap untuk mengurangi potensi *overheating* dilakukan dalam medium pengendali tertentu. Proses penghalusan serbuk untuk pembuatan magnet berbasis Nd-Fe-B dilakukan dalam lingkungan toluen dan terbukti cukup efektif mengurangi potensi terjadinya oksidasi [11]. Demikian pula proses *milling* Fe-Co yang dilakukan pada medium etanol memberikan produk serbuk akhir berukuran nanometer yang memiliki sifat magnetik cukup tinggi [12].

Pada makalah ini dilaporkan hasil penghalusan serbuk Fe berukuran awal dalam orde mikrometer yang dilakukan dengan peralatan *milling* energi tinggi pada berbagai medium meliputi medium air, isopropil alkohol serta *Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide* (CTAB). Serbuk hasil *milling* dianalisis morfologi dan fasanya dari data hasil pengamatan

dengan *Transmission Electron Microscope* (TEM). Sedangkan sifat magnetik dianalisis dari kurva histeresis hasil pengukuran dengan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). Data-data ini dievaluasi untuk mengetahui efek medium terhadap karakteristik nanopartikel tersebut.

METODE PERCOBAAN

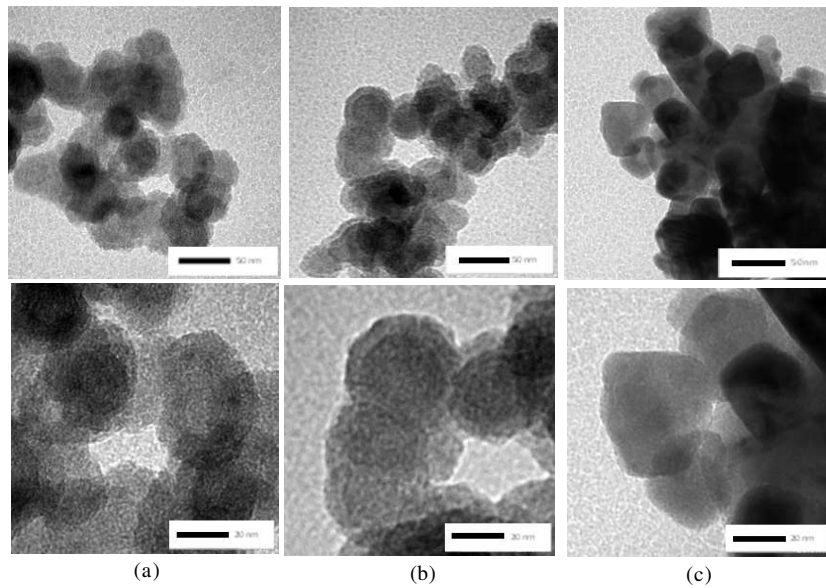
Bahan awal serbuk Fe 10 μm (Merck 99,5%) dicampur dengan bola *Sainless Steel* (SS) berdiameter 10 mm dengan perbandingan berat sampel dan bola sebesar 1 : 5 dimasukkan dalam *vial* SS. Masing-masing larutan media air, isopropil alkohol serta *Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide* (CTAB) ditambahkan dalam *vial* sehingga serbuk dan bola terendam sempurna. Proses *milling* dilakukan pada fasilitas *milling* energi tinggi *High Energy Milling* (HEM) SPEX 8000M selama 40 jam dengan siklus 90 menit proses (ON) dan 30 menit OFF untuk menghindari panas berlebih (*overheating*). Sebagai hasil akhir diperoleh serbuk nanometer dan disimpan dalam botol sampel untuk proses analisis lanjut.

Karakteristik nanopartikel yang dianalisis meliputi morfologi, fasa dan sifat magnetik. Morfologi nanopartikel diamati dengan fasilitas *Transmission Electron Microscope* (TEM) JEOL 1400 di FMIPA-UGM. Selain itu dengan fasilitas ini juga diamati pola *Selective Area Electron Diffraction* (SAED) untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk. Untuk menganalisis sifat magnetik bahan, diukur kurva histeresis magnetik menggunakan fasilitas *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) OXFORD Type 1.2H (PTBIN-BATAN) pada suhu ruang dengan medan luar maksimum 1 Tesla.

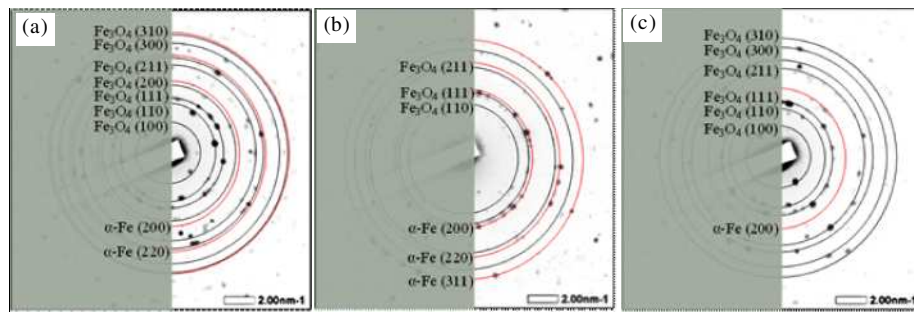
HASIL DAN PEMBAHASAN

Bukti terbentuknya partikel dengan ukuran nanometer dan struktur *core/shell* tergambar pada foto hasil pengamatan *Transmission Electron Microscope* (TEM). Foto TEM menggambarkan serbuk yang cenderung teraglomerasi dengan ukuran partikel berkisar antara 20 nm hingga 60 nm. Aglomerasi partikel ini sulit dipisahkan bahkan dengan proses ultrasonikasi pada preparasi sampel sebelum pengamatan, yang menunjukkan adanya kondisi yang sama pada keseluruhan serbuk hasil *milling*. Dari data TEM menunjukkan proses yang dilakukan dan semua medium yang digunakan tidak dapat menahan dengan sempurna proses oksidasi yang terjadi.

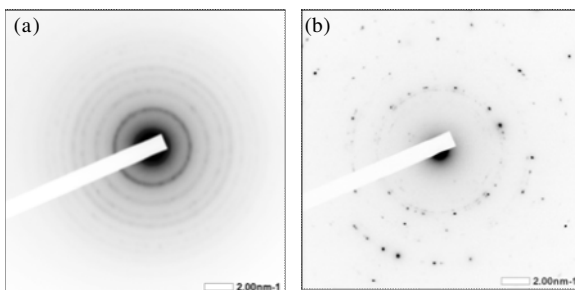
Perbedaan media *milling* memberikan perbedaan pembentukan struktur *core/shell* seperti yang ditampilkan pada foto hasil pengamatan TEM pada Gambar 1. Dalam media air dan CTAB, nanopartikel yang terbentuk cenderung berwarna terang dan memiliki perbedaan kontras yang tipis antara bagian *core* dengan bagian *shell* yang



Gambar 1. Foto TEM nanopartikel Fe/oksida Fe hasil *milling* dalam medium: (a). Air, (b). Isopropil alkohol dan (c). CTAB pada perbesaran 100.000x (atas) dan 250.000x (bawah)



Gambar 2. Pola SAED nanopartikel Fe/oksida Fe hasil *milling* dalam medium: (a). Air, (b). Isopropil alkohol dan (c). CTAB



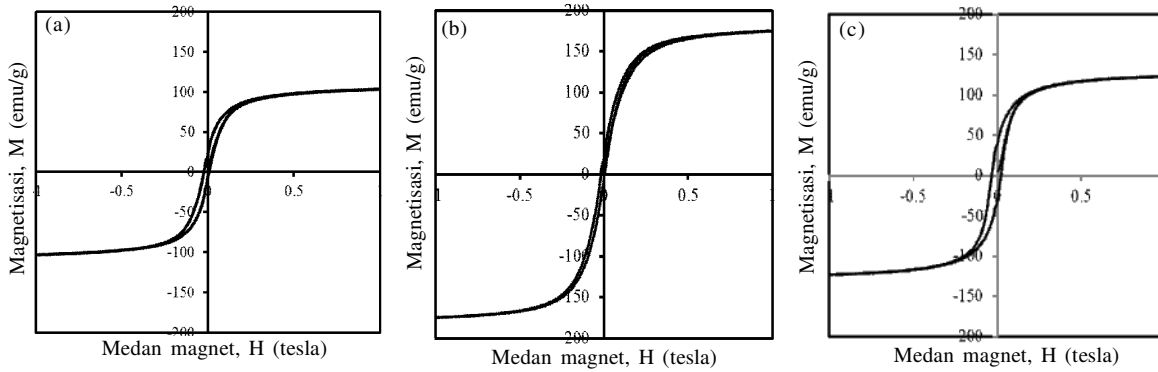
Gambar 3. Pola SAED nano partikel Fe/oksida Fe hasil *milling* dalam isopropil alkohol: (a). spot besar (foto perbesaran 50.000x) dan (b). spot kecil (foto perbesaran 250.000x)

menunjukkan fasa/fraksi *shell* oksida Fe lebih dominan terhadap fraksi *core* yang memberi *image* lebih gelap. Dominasi fasa oksida besi ini ditunjukkan pada gambaran pola SAED yang memunculkan lingkaran difraksi yang bersesuaian dengan fasa oksida besi $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ seperti yang ditampilkan pada Gambar 2. Untuk *milling* dalam media CTAB, morfologi nano partikel tampak lebih halus yang dianalisis sebagai akibat terbentuknya lapisan surfaktan CTAB pada permukaan nano partikel.

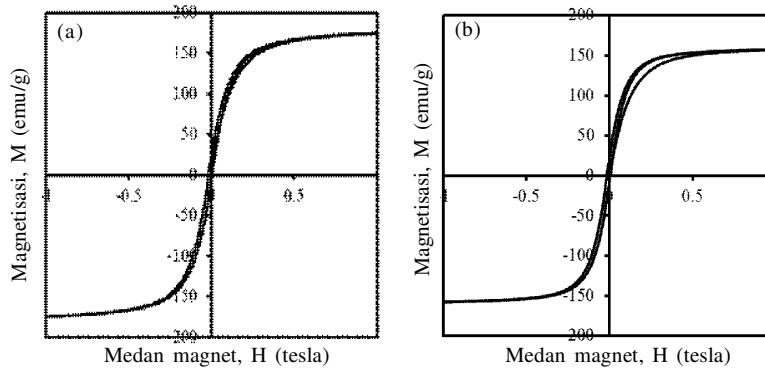
Tabel 1. Morfologi, fasa dan distribusi ukuran serbuk hasil *milling* dengan variasi media *milling*

No.	Media	Morfologi	Fasa	Distribusi ukuran
1.	Air	Nanopartikel <i>sferis</i> , non-homogen, <i>core/shell</i>	α -Fe (minor), $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$	30 nm-40 nm
2.	Isopropil alkohol	Nanopartikel <i>sferis</i> , homogen, <i>core/shell</i>	α -Fe (mayor), $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$	20 nm-40 nm
3.	CTAB	Nanopartikel non- <i>sferis</i>	α -Fe (minor), $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$	20 nm- 40 nm
4.	Serbuk awal	<i>Flake</i>	α -Fe	< 10 μ m

Pada serbuk hasil *milling* dalam media isopropil alkohol, kontras antara *core* dan *shell* cenderung lebih jelas dan pola difraksi elektron juga lebih kuat menampilkan bidang (111) untuk fasa α -Fe. Namun demikian keberadaan fasa oksida besi lebih jelas terdeteksi pada pola SAED pada titik pengamatan/*spot* yang lebih kecil dan dapat memberikan akurasi informasi keberadaan fasa lebih baik dibanding pengukuran yang bersifat akumulatif untuk keseluruhan sampel. Gambar 3 menampilkan perbedaan pola SAED untuk keadaan ini.



Gambar 4. Kurva histeresis nano partikel hasil *milling* dalam medium: (a). Air, (b). Isopropil alkohol dan (c). CTAB



Gambar 4. Kurva histeresis untuk serbuk hasil *milling* (a). dalam medium isopropil alkohol dan (b). setelah 1 bulan penyimpanan

Nanostruktur dan distribusi ukuran partikel hasil analisis dari pengamatan *SEM/TEM* untuk semua sampel yang telah dibuat ditampilkan pada Tabel 1.

Sifat magnetik hasil pengukuran dengan *Vibrating Sampel Magnetometer (VSM)* pada suhu ruang dengan medan luar maksimum 1 T, secara umum menunjukkan terbentuknya sistem superparamagnetik. Untuk media air, nilai magnetisasi menurun tajam pada nilai magnetisasi ~ 100 emu/gram yang masih lebih tinggi dibanding nilai magnetisasi tertinggi untuk oksida Fe (~ 92 emu/gram) [13] seperti yang ditampilkan pada Gambar 4(a). Perilaku penurunan ini menunjukkan kuatnya tingkat oksidasi air pada serbuk Fe namun masih menyisakan fasa Fe seperti yang teramati pada foto *TEM* dan pola *SAED*. Hasil ini berbeda dengan data hasil *milling* serbuk Fe dengan sistem *planetary milling* yang menunjukkan terbentuknya nano partikel dengan fasa tunggal oksida Fe setelah 48 jam proses [14]. Proses *milling* dengan sistem *planetary* yang lebih lambat dibanding sistim *milling* energi tinggi memberi kesempatan terjadinya oksidasi dan difusi atom oksigen ke dalam struktur Fe yang lebih teratur dibanding pada proses *milling* energi tinggi. Untuk proses *milling* energi tinggi, proses oksidasi pada nano partikel terjadi secara cepat dan menghasilkan *shell* oksida Fe yang cukup tebal namun tidak mencapai keseluruhan partikel dan menyisakan fasa *core* Fe.

Data magnetisasi yang ditampilkan pada Gambar 4(c) menunjukkan tingkat oksidasi CTAB pada

serbuk sedikit lebih rendah dibanding air. Nilai magnetisasi saturasi mencapai 123 emu/gram namun koersifitas serbuk meningkat hingga mencapai ~ 275 Oe dengan remanensi magnetik 35 emu/gram sehingga serbuk tidak lagi bersifat superparamagnetik. Peningkatan koersifitas ini diduga terkait dengan kehadiran CTAB yang berperan sebagai surfaktan memberi efek tambahan terhadap kuat interaksi dan tingkat aglomerasi pada nanopartikel magnetik. Nilai magnetisasi yang lebih tinggi dibanding serbuk hasil *milling* dalam medium air, namun tanpa kehadiran fasa Fe pada pola *SAED*, mendukung asumsi pembentukan aglomerasi dengan *core* Fe yang berada cukup dalam terlindung *shell* Fe yang cukup tebal dan surfaktan CTAB pada permukaan partikel.

Dilain pihak nilai magnetisasi yang tinggi pada serbuk hasil *milling* dalam media isopropil alkohol yang

Tabel 2. Magnetisasi saturasi (M_s), Magnetisasi remanensi (M_r) dan Koersifitas (H_c) serbuk hasil *milling* dengan variasi media *milling*

No.	Media	M_s (emu/gram)	M_r (emu/gram)	H_c (Oe)
1.	Air	103	14	135
2.	Isopropil alkohol	175	9	90
3.	CTAB	123	35	275
4.	Serbuk awal Fe	195	5	100

ditampilkan pada Gambar 4(b) cukup konsisten dengan data yang diperoleh baik dari analisis pola SAED dan pengamatan TEM. Karakteristik optimum serbuk hasil *milling* pada penelitian ini dicapai pada media isopropil alkohol dengan fasa Fe/oksida Fe membentuk sistem *core/shell* berukuran 30 nm/5 nm dan nilai magnetisasi saturasi mencapai 175 emu/gram. Nilai magnetisasi ini juga cenderung stabil dengan waktu seperti yang ditampilkan pada kurva histeresis sebagai fungsi waktu pada Gambar 5 dibanding untuk sampel lain yang cenderung teroksidasi lanjut menjadi fasa oksida lain dengan nilai magnetisasi rendah (FeO). Kompilasi data sifat magnetik nano partikel hasil *milling* ini ditampilkan pada Tabel 2.

KESIMPULAN

Telah dilakukan proses *milling* serbuk Fe dengan waktu *milling* 40 jam pada berbagai medium cair meliputi air destilasi, isopropil alkohol serta *Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)*. Dari data foto *Transmission Electron Microscope (TEM)* dan pola *Selective Area Electron Diffraction (SAED)* dapat disimpulkan terbentuknya struktur nano partikel *core/shell* dengan *core* berfasa Fe dan *shell* berfasa oksida Fe berukuran ~ 40 nm. Struktur *core/shell* sferis yang lebih homogen dan jelas terlihat pada sistem isopropil alkohol, sedangkan pada sistem lain struktur *core/shell* yang terbentuk cenderung tidak sferis dan tidak homogen. Keberadaan kedua fasa ini juga terkonfirmasi dari analisis data SAED yang menunjukkan adanya garis difraksi α -Fe dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dengan kondisi ini, nilai magnetisasi maksimal tercapai untuk sistem isopropil alkohol dan lebih rendah untuk sistem yang lain namun tetap lebih tinggi dari nilai magnetisasi saturasi untuk $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yang kembali memastikan adanya fasa α -Fe selain fasa-fasa oksida Fe tersebut.

DAFTAR ACUAN

- [1]. K. WIECZOREK-CIUROWA and K. GAMRAT, *Materials Science-Poland*, **25**(1) (2007) 219-232
- [2]. D. GUERARD, *Rev. Adv. Mat. Sci.*, **18** (2008) 225-230
- [3]. DEBJIT BHOWMIK, GHARISH, S. DURAIVEL, B. PRAGATHI KUMAR, VINOD RAGHUVANSHI, K. P. SAMPATH KUMAR, *The Pharma Innovation Journal*, **1**(12) (2012) 51-63
- [4]. S.H. HONG and B.K. KIM, *Materials Letters*, **51** (2001) 139-143
- [5]. KONSTANTIN SOBOLEV, ISMAEL FLORES, ROMAN HERMOSILLO, LETICIA M. TORRES MARTÍNEZ, *Nanomaterials and Nanotechnology for High Performance Cement Composites, Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete, Recent Developments and Future Perspectives*, Denver, USA, (2006) 91-118
- [6]. EMIL RODUNER, *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006) 583-592
- [7]. S.P. GUBIN, YU A. KOKSHAROV, G.B. KHOMUTOV, G. YU YURKOV, *Russ. Chem. Rev.*, **74**(6) (2005) 489
- [8]. G. ZHANG, Y. LIAO, I. BAKER, *Mat. Sci. and Eng.*, **C30** (2010) 92-97
- [9]. AN-HUILU, E.L. SALABAS and FERDISCHÜTH, *Angew. Chem. Int.*, **46** (2007) 1222-1244
- [10]. I. BAKER, Q. ZENG, W. LI, C.R. SULLIVAN, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) R198
- [11]. K.P. SU, Z.W. LIU, D.C. ZENG, D.X. HUO, L.W. LI and G.Q. ZHANG, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**(24) (2013)
- [12]. V. M. CHAKKA, B. ALTUNCEVAHIR, Z. Q. JIN, Y. LI and J. P. LIU, *Journal of Applied Physics*, **99** (2006) 08E912
- [13]. D.L. HUBER, *Small*, **1**(5) (2005) 482
- [14]. MUSA MUTLU CAN, SADAN OZCAN, ABDULLAH CEYLAN and TEZER FIRAT, *Materials Science and Engineering*, **B172** (2010) 72-75