

PENGARUH LARUTAN PENGENDAP TERHADAP PEMBENTUKAN HEKSAFERIT BaO.6 Fe₂O₃

Didin S. Winatapura dan Ridwan

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

e-mail: didinsw@batan.go.id

ABSTRAK

PENGARUH LARUTAN PENGENDAP TERHADAP PEMBENTUKAN HEKSAFERIT BaO.6 Fe₂O₃. Nano-partikel BaO.6 Fe₂O₃ heksaferit telah berhasil disintesis dengan metoda kimia basah menggunakan larutan pengendap natrium hidroksida (NaOH) dan tetramethyl ammonium hidroksida (TMOH). Metoda kimia basah yang digunakan dalam penelitian ini adalah metoda ko-presipitasi. Identifikasi fasa sampel dilakukan menggunakan teknik difraksi sinar-X dan mikrostruktur sampel diamati dengan *Transmission Electron Microscope (TEM)* sedangkan perubahan sifat kemagnetan bahan diukur menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa koersivitas intrinsik (H_{ci}) dan remanensi magnet (σ_r) BaO.6 Fe₂O₃ hasil sintesis menggunakan larutan TMOH diperoleh sekitar 5,1 kOe dan 31,3 emu/gr, lebih tinggi bila dibandingkan dengan koersivitas dan magnet remanen BaO.6 Fe₂O₃ hasil sintesis dengan larutan NaOH dengan $H_{ci} \approx 4,56$ kOe dan $\sigma_r \approx 27,2$ emu/gr. Nilai koersivitas yang tinggi disebabkan oleh karena ukuran partikel BaO.6 Fe₂O₃ hasil sintesis menggunakan larutan TMOH sangat halus. Semakin tinggi suhu *sintering*, koersivitas magnet cenderung turun yang disebabkan oleh pertumbuhan partikel.

Kata kunci : Heksaferit, Kimia basah, Ko-presipitasi, Koersivitas, Remanensi

ABSTRACT

THE EFFECT OF PRECIPITATING REAGENT TO THE FORMATION OF BaO.6 Fe₂O₃ HEXAFERRITE. BaO.6 Fe₂O₃ hexaferrite nano-particle had been successful prepared by Wet chemical method using natrium hydroxide (NaOH) and tetramethyl-ammonium hydroxide (TMOH) precipitating reagent. Wet chemical method used in this research is co-precipitation method. Phase identification of the sample was done using x-rays diffraction technique, and the microstructure of the sample was observed with Transmission Electron Microscope (TEM), where as the magnetic properties change of the sample was measured using Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Magnetic coercivity (H_{ci}) and remanence (σ_r) of BaO.6 Fe₂O₃ resulted by precipitation using TMOH was obtained about 5.1 kOe and 31.3 emu/gr is higher if compared with those of BaO.6 Fe₂O₃ precipitated with NaOH solution with $H_{ci} \approx 4,56$ kOe and $\sigma_r \approx 27,2$ emu/gr. High coercivity value caused by the size of the BaO.6 Fe₂O₃ particles synthesized using a TMOH solution was very fine. Higher sintering temperature, magnetic coercivity tends to fall due to the particle growth.

Keywords : hexaferrite, Wet chemical, co-precipitation, coercivity, remanence

PENDAHULUAN

Sejak dikemukakannya ferit heksagonal tipe-M (M= Ba, Sr dan Pb), bahan ini telah menjadi tumpuan perhatian yang besar oleh karena penggunaannya dalam teknologi industri media recording. Alasan utama dari keberhasilan penemuan ini adalah karena proses pembuatan bahan ferit tipe-M membutuhkan biaya produksi yang relatif murah dengan metoda preparasi yang sederhana, namun menghasilkan sifat-sifat magnet yang baik. Hal ini ditunjukkan dengan koersivitas maupun magnet remanensi bahan yang tinggi, sehingga menghasilkan energi produk (BH)_{max} maksimum yang tinggi pula [1].

Bahan heksaferit tergolong dalam struktur magneto plumbit dengan rumus kimia MFe₁₂O₁₉ atau MO.6 Fe₂O₃ (M= Ba, Sr dan Pb). Bahan ini sangat luas dipakai karena memiliki sifat kimia yang sangat stabil, mempunyai kekuatan mekanik yang baik dan digolongkan dalam magnet kuat yang ditunjukkan oleh anisotropi yang tinggi serta mempunyai medan koersivitas dan remanen yang tinggi. Heksaferit mempunyai struktur kristal heksagonal dengan momen-momen magnetik yang sejajar dengan sumbu-c [2]. Bahan magnet heksaferit sangat banyak dijumpai dalam peralatan rumah tangga yang sering digunakan

Tabel 1. Penggunaan bahan magnet permanent heksaferrit dalam industri rumah tangga

| Peralatan | Bagian |
|-------------------------|--|
| Kaset | Speaker, synchronous motor |
| Video cassette recorder | Main wheel motor |
| TV sets | Speaker, color adjusting magnet |
| Air conditioner | Fan motor |
| Refrigerator | Fan motor, compressor motor, rubber lining |
| Mobil | Starter motor, window motor, viper motor |
| Komputer | Disk drive, fan motor, speaker |
| VCD and DVD | Main wheel motor |

dalam kehidupan sehari-hari, antara lain seperti dicantumkan dalam Tabel 1.

Berbagai penelitian secara intensif dilakukan untuk mengembangkan bahan heksaferrit dan sifat-sifatnya dengan berbagai metoda baik metoda kimia basah seperti misalnya metode ko-presipitasi, sintesis sol-gel, spray pyrolysis, glass crystallization, mikro-emulsi maupun metoda konvensional melalui proses milling dengan *High Energi Milling (HEM)* [4-7]. Metoda kimia basah merupakan cara yang memungkinkan untuk mendapatkan serbuk prekursor heksaferrit yang lebih halus dan lebih homogen dengan kontaminasi minimal. Ini berdampak pada proses sintering yang dapat dilakukan pada suhu yang lebih rendah dibandingkan dengan cara konvensional.

Metode kimia basah dengan metoda ko-presipitasi dalam proses sintesis bahan magnet memiliki keunggulan, yakni dapat memproduksi bahan prekursor dalam jumlah yang cukup besar, dengan sifat-sifat kemagnetan bahan yang dihasilkan lebih baik dari pada menggunakan teknik preparasi yang relatif lebih sederhana seperti halnya proses metalurgi serbuk. Dari hasil kegiatan terdahulu diperoleh sistem kristal Ba dan Sr heksaferrit single phase menggunakan larutan pengendap NaOH dengan sintering 900 °C [8].

Dalam kegiatan ini, prekursor BaO.6 Fe₂O₃ atau Ba heksaferrit dibentuk selain menggunakan NaOH yang berfungsi sebagai larutan pengendap, juga digunakan larutan TMOH atau (CH₃)₄NO. Larutan TMOH yang merupakan basa organik diharapkan dapat berperan menstabilkan larutan prekursor Ba heksaferrit selama berlangsung proses reaksi pengendapan, sehingga prekursor yang dihasilkan akan memiliki partikel yang relatif halus dan memperkecil proses aglomerasi.

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat diperoleh prekursor yang jauh lebih halus, homogen, sehingga menghasilkan bahan dengan koersivitas intrinsik (H_{ci}) yang besar dan remanensi magnet (M_r) bahan tinggi melalui proses sintering pada suhu yang cukup rendah.

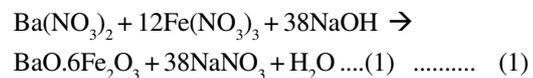
METODE PERCOBAAN

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk barium (II) nitrate anhydrous,

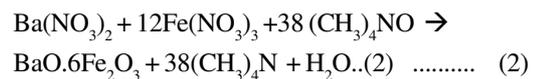
Ba(NO₃)₂.6 H₂O dan iron (III) nitrate nonahydrate, Fe(NO₃)₃.9H₂O (katalog *Merck*) serta larutan pengendap yang dipakai adalah TMOH dengan rumus kimia (CH₃)₄NO dan NaOH dengan molaritas masing-masing 1-M.

Pada tahap awal, serbuk nitrat Ba²⁺/Fe³⁺ dengan perbandingan berat 1,1/8,9 gram terlebih dahulu dilarutkan di dalam 40 ml air de-ionisasi yang diaduk menggunakan pengaduk magnetik. Proses pengendapan dilakukan dengan cara menambahkan larutan basa NaOH dan TMOH secara perlahan-lahan ke dalam larutan prekursor Ba²⁺/Fe³⁺ secara terpisah, dengan kecepatan alir masing-masing 10 mL/menit (30 mL/menit) sambil dialiri udara.

Selama proses pengendapan, reaksi antara logam Ba²⁺ dan Fe³⁺ dengan larutan pengendap NaOH dan TMOH secara skematik dituliskan melalui reaksi kimia sebagai berikut [9]:



dan

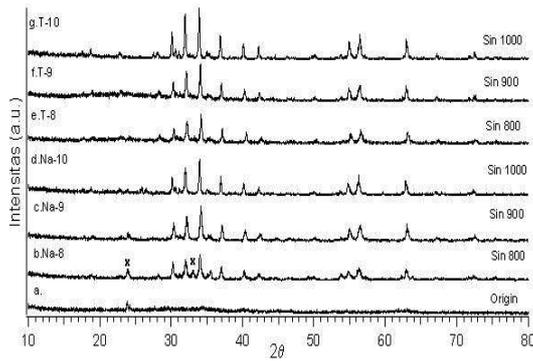


Proses reaksi pengendapan dari kedua larutan prekursor dilakukan pada suhu sekitar 35 °C hingga 45 °C dan nilai pH akhir yang dicapai kedua larutan prekursor masing-masing adalah 12,5. Untuk menghilangkan garam nitrat, NaNO₃ dan bahan organik (CH₃)₄N sisa hasil reaksi kimia, dilakukan proses pencucian dan pemisahan prekursor dengan mesin centrifuge, kemudian dikeringkan dan dilakukan sintering dalam bentuk pelet pada suhu 800 °C, 900 °C dan 1.000 °C selama masing-masing 5 jam. Sampel yang dihasilkan selanjutnya disebut Na-800, Na-900 dan Na-1000 untuk larutan pengendap NaOH. Sampel dengan larutan pengendap TMOH disebut Ta-800, Ta-900 dan Ta-1000.

Identifikasi fasa dilakukan dengan teknik difraksi sinar-x dengan target Cu-K dan rentang sudut 2θ = 10° hingga 80°. Sifat kemagnetan bahan diukur dengan VSM dengan rentang medan magnet luar 1 Tesla pada suhu ruang. Mikrostruktur serbuk BaO.6 Fe₂O₃ diamati dengan TEM, JEOL, tipe - JEM 1400, tegangan 120 kV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi difraksi sinar-X serbuk BaO.6 Fe₂O₃ sebelum dan setelah sintering ditunjukkan pada Gambar 1. Terlihat bahwa sintering pada suhu 800 °C telah terbentuk fasa Ba-heksaferrit baik dari prekursor hasil pengendapan dengan TMOH maupun NaOH. Namun demikian, untuk prekursor hasil pengendapan menggunakan NaOH proses pembentukan fasa BaO.6 Fe₂O₃ belum berjalan secara sempurna.

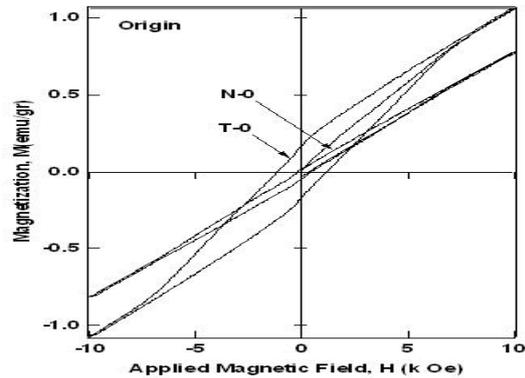


Gambar 1. Pola difraksi sinar-X serbuk $BaO.6Fe_2O_3$ hasil sintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan larutan NaOH (profil (b) dan (d)) dan larutan TMAH (profil (e) dan (g)) sebelum dan setelah proses *sintering* pada 800 °C, 900 °C dan 1000 °C. Tanda x pada profil (b) adalah fasa impuritas non magnetik.

Puncak-puncak difraksi yang berasal dari fasa hematit atau fasa $\alpha-Fe_2O_3$ teridentifikasi pada sudut $2\theta \approx 24^\circ$ dan 33° (ditandai x), seperti terlihat pada Gambar 1 (profil b).

Berbeda untuk prekursor yang diendapkan dengan TMOH, *sintering* pada 800 °C telah mendorong pembentukan fasa $BaO.6Fe_2O_3$ secara sempurna, ini ditunjukkan dengan tidak adanya fasa impuritas yang pada teramati, seperti tampak pada Gambar 1 (profil e). Identifikasi terhadap pola difraksi sinar-X hasil pengukuran yang dilakukan, hasil yang diperoleh sangat bersesuaian dengan sistem kristalit hexagonal magnetoplumbite (M-type) dengan space group $P6_3/mmc$ [10]. Proses pembentukan sistem fasa Ba heksaferit telah berjalan secara sempurna pada suhu *sintering* 800 °C, dari prekursor hasil yang diendapkan dengan TMOH sangat mungkin dikarenakan ukuran partikel prekursor relatif sangat halus.

Hal ini mendorong proses interdifusi atomik dapat berjalan dengan baik, selama proses *sintering*. Pada bahan magnet, proses pembentukan fasa pada suhu rendah dapat memberikan keuntungan. Beberapa hasil eksperimen sebelumnya, menunjukkan bahwa apabila

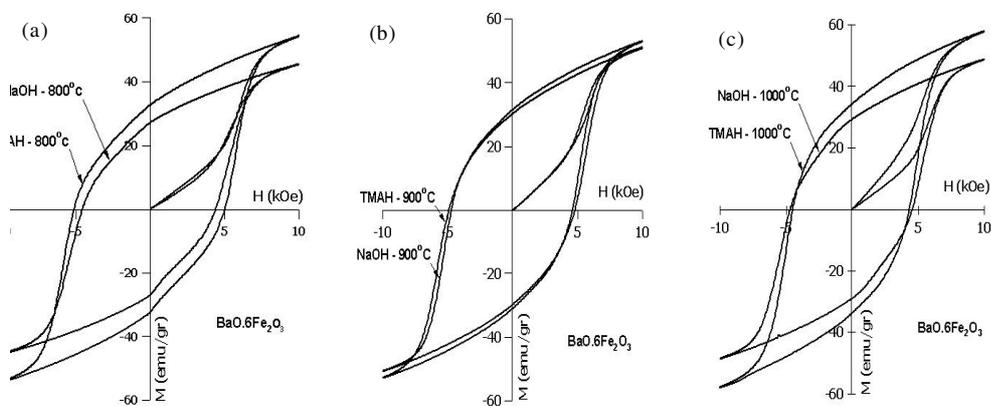


Gambar 2. Kurva histerisis dari prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ dengan larutan pengendap NaOH (N-O) dan TMOH (T-O)

ukuran kristalit bahan heksaferit dapat dikontrol sehingga mendekati domain tunggal (single domain), maka koersivitas magnet bahan yang diperoleh akan sangat besar [11].

Peranan penting dari larutan pengendap dalam pembentukan partikel prekursor terlihat dari suhu *sintering* yang dibutuhkan dalam proses pembentukan fasa heksaferit. Semakin halus dan homogen partikel prekursor, maka suhu *sintering* yang dibutuhkan untuk proses pembentukan fasa heksaferit dapat semakin rendah. Dengan demikian, maka ukuran kristalit fasa magnetik Ba heksaferit yang terbentuk juga akan semakin halus. Ukuran kristalit yang halus akan mendorong memperbesar nilai koersivitas magnetik bahan. Dalam kegiatan ini sifat kemagnetan bahan baik dalam bentuk prekursor hasil pengendapan dengan NaOH maupun TMOH serta setelah proses *sintering* pada suhu 800 °C, 900 °C dan 1.000 °C telah diukur menggunakan VSM yang ada di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir - BATAN, lihat Gambar 2 dan Gambar 3.

Kurva histerisis prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ sebelum proses *sintering* dapat dilihat pada Gambar 2. Terlihat prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ memiliki sifat kemagnetan masih sangat rendah. Ini menunjukkan bahwa serbuk



Gambar 3. Kurva histerisis serbuk magnet $BaO.6Fe_2O_3$ hasil sintesis dengan metode ko-presipitasi menggunakan larutan pengendap NaOH dan TMOH setelah *sintering* pada (a). 800 °C, (b). 900 °C dan (c). 1.000 °C masing-masing selama 5 jam.

sepenuhnya belum membentuk sistem kristal heksaferit $BaO.6Fe_2O_3$. Sifat kemagnetan dari prekursor ini berasal dari elemen logam Fe yang terkandung di dalamnya.

Dari kurva histerisis bahan magnet $BaO.6Fe_2O_3$ hasil pengukuran dengan *VSM*, terlihat bahwa koersivitas dan magnet remanen hasil pengendapan dengan larutan *TMOH* lebih tinggi bila dibandingkan dengan hasil pengendapan memakai larutan *NaOH*, baik setelah sintering 800 °C, 900 °C maupun 1.000 °C, lihat Gambar 3. Dengan menganggap kedua cuplikan pada saat pengukuran dalam keadaan random sempurna, maka perbedaan tinggi magnet remanen hasil sintering 800 °C sangat mungkin disebabkan oleh kandungan fasa magnetik yang berasal dari prekursor *TMOH* lebih besar dari bahan magnet hasil proses sintering dari prekursor *NaOH*.

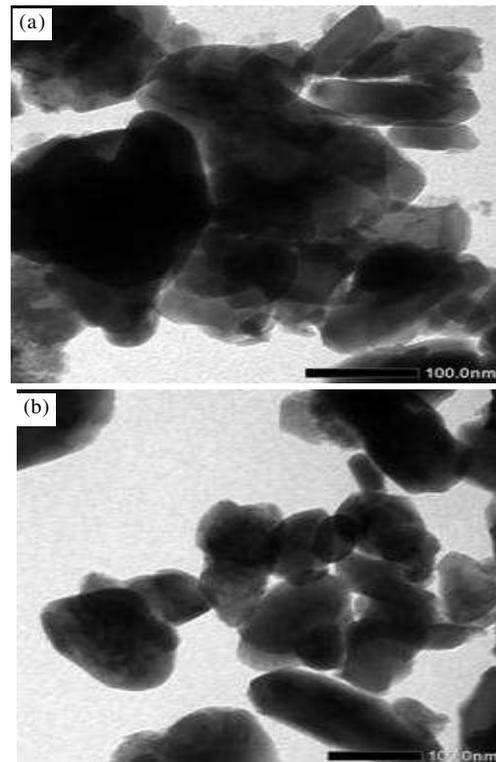
Mengingat koersivitas magnet berkaitan dengan mekanisme interaksi domain (domain interaction), maka dapat diperkirakan ukuran partikel hasil pengendapan dengan *TMOH* lebih halus dari pada ukuran partikel hasil pengendapan dengan larutan *NaOH*.

Nilai koersivitas dan magnet remanen yang tinggi pada bahan $BaO.6Fe_2O_3$, ini dapat dijelaskan berdasarkan persamaan reaksi kimia (1) dan (2). Larutan *NaOH* merupakan basa yang kuat dengan tingkat kebasaaan lebih kuat dari *TMOH*, sehingga selama proses reaksi berlangsung, *NaOH* akan bereaksi dengan logam hidroksida *Ba(II)* dan *Fe(III)* dan mengendapkannya dengan waktu relatif lebih cepat dari pada dengan *TMOH*.

Dampaknya, untuk proses reaksi dengan pH akhir antara 7 hingga 9, akan menghasilkan prekursor dengan ukuran partikel yang besar dan sifat kemagnetannya juga masih rendah. Ukuran partikel mengecil seiring dengan meningkatnya nilai pH larutan prekursor antara 12 hingga 13 dan sifat kemagnetan bahan juga semakin tinggi. Namun, *NaOH* higroskopis dan mudah menyerap uap air dari udara, sehingga selama proses reaksi berlangsung, kurang berfungsi dengan baik untuk menstabilkan prekursor dan pada akhirnya proses aglomerasi butiran mudah terjadi.

Sebaliknya, *TMOH* dengan rumus kimia $(CH_3)_4NO$ merupakan senyawa organik, dengan tingkat kebasaaan lebih lemah dari pada *NaOH*, sehingga selama proses reaksi berlangsung, senyawa $(CH_3)_4N$ akan mengikat dan mengendapkan hidroksida logam *Ba(II)* dan *Fe(III)* secara perlahan-lahan. Sebagai senyawa organik, *TMOH* juga berfungsi sebagai surfaktan [12] yang mampu menjaga kestabilan permukaan partikel, sehingga dapat memperkecil terbentuknya aglomerasi partikel. Hasil pengukuran sifat magnetik bahan pada kegiatan ini dicantumkan pada Tabel 2.

Sebagai dampak dari perbedaan fungsi larutan pengendap dalam penelitian ini, secara visual dapat dilihat pada Gambar 4. Pada Gambar 4 diperlihatkan bright field image *TEM* dari serbuk $BaO.6Fe_2O_3$ hasil sintesis dengan metoda ko-presipitasi menggunakan larutan pengendap *NaOH* dan *TMOH*.



Gambar 4. Bright field image *TEM* dari serbuk $BaO.6Fe_2O_3$ setelah sintering 800 °C menggunakan larutan pengendap (a). *NaOH* dan (b). *TMOH*.

Bright-field images *TEM* dari Gambar 4a memperlihatkan tingkat aglomerasi cukup tinggi dengan masih adanya partikel yang besar, berukuran diameter sekitar 300 nm hingga 400 nm belum homogen. Sebaliknya, bahan $BaO.6Fe_2O_3$ yang diendapkan dengan larutan *TMOH* (lihat Gambar 4b), tampak jelas menghasilkan tingkat aglomerasi yang lebih rendah dan menghasilkan partikel dengan ukuran yang relatif lebih kecil. Partikel yang terbentuk memiliki distribusi ukuran antara 50 nm hingga 150 nm.

Berdasarkan pada hasil pengamatan ini dapat disimpulkan bahwa *TMOH* dengan rumus kimia $(CH_3)_4NO$ yang digunakan sebagai larutan pengendap adalah senyawa organik yang dapat menstabilkan larutan prekursor dan mengontrol morfologi bahan heksaferit $BaO.6Fe_2O_3$, sehingga proses aglomerasi partikel dapat diminimalkan.

Tabel 2. Sifat magnet $BaO.6Fe_2O_3$ hasil sintesis dengan metode ko-presipitasi menggunakan larutan pengendap *NaOH* dan *TMOH*

| No. | Nama Sampel | Sintering (°C) | H_{ci} (kOe) | M_r (emu/gr) | Precipitator |
|-----|-------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 1. | Na-0 | - | 0,2 | 0,01 | NaOH |
| 2. | Na-800 | 800 | 4,56 | 27,2 | NaOH |
| 3. | Na-900 | 900 | 4,67 | 30,3 | NaOH |
| 4. | Na-1000 | 1000 | 4,67 | 29,3 | NaOH |
| 5. | T-0 | - | 1,2 | 0,2 | TMOH |
| 6. | T-800 | 800 | 5,12 | 32,9 | TMOH |
| 7. | T-900 | 900 | 4,89 | 31,3 | TMOH |
| 8. | T-1000 | 1000 | 4,51 | 34,5 | TMOH |

KESIMPULAN

Bahan magnet serbuk $BaO.6Fe_2O_3$ heksaferit dari prekursor hasil pengendapan dengan larutan *TMOH* dan NaOH telah berhasil disintesis. Hasil pengukuran sifat magnetik dengan VSM menunjukkan bahwa bahan magnet serbuk $BaO.6Fe_2O_3$ hasil sintesis dengan metode ko-presipitasi menggunakan larutan *TMOH* memiliki koersivitas intrinsik (H_{ci}) tinggi sekitar 5,12 kOe setelah sintering 800 °C selama 5 jam. Tingginya koersivitas magnet ini disebabkan oleh ukuran partikel yang halus antara 50 - 150 nm dengan tingkat aglomerasi partikel cukup rendah. Partikel prekursor yang halus dapat mendorong pembentukan fasa $BaO.6 Fe_2O_3$ pada suhu rendah, sehingga sangat memungkinkan untuk diperoleh bahan magnet dengan koersivitas magnet tinggi.

DAFTAR ACUAN

- [1]. JOTANIA, R. B. KHOMANE, A. S. DESHPANDE, C. C. CHAUHAN and B. D. KULKARNI, *J. Sci. Res.*, **1** (2009) 1-13.
- [2]. HSING-I HSIANG and REN-QIAN YAO, *Materials Chemistry and Physics*, **104** (2007) 1-4.
- [3]. POOJA CHAUHAN, Preparation and Characterization of Barium Hexaferrite by Barium Monoferrite, *Dessertation of Master of Technology*, Thapar University, Patiala (2010).
- [4]. DRMOTAA., ŽNIDARŠIČ A., KOŠAKA., *Journal of Physics: Conference Series*, **200** (2010) 082005.
- [5]. LIU X., WANG J., GAN L. M. and NG S. C., *J. Magn. Magn. Mater.*, **195** (1999) 452-459.
- [6]. ALI-SHARBATI, SAEED-CHOOPANI, ALI-GHASEMI, ISSA AL-AMRI, C.F. CERQUEIRA MACHADO, A. PAESANO, Jr., *Digest Journal of Nano-materials and Bio-structures*, **6** (1) (2011) 187-198.
- [7]. CHEN D. H., CHEN Y. Y., *J. of Colloid and Interface Science*, **236** (2001) 41-46
- [8]. PING XU, XIJIANG HAN and MAOJU WANG, *J. Phys. Chem. C.*, **111** (2007) 5866-5870.
- [9]. DING, J., MAURICE D., MIAO W.F., M.C. CORNICK P. and STREET R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **150** (1995) 417-420
- [10]. JCPDS-International Center for Diffraction Data, PCPDF# 43-0002
- [11]. JANASI S. R, EMURA M, LANDGRAFF J. G and RODRIGUES D, *Journal of Magnetic and Magnetic Materials*, **238** (2002) 168-172
- [12]. SIVAKUMAR M., GEDANKEN A., ZHONG W., DU Y. W., BHATTACHARYA D., YESHURUN Y. and FELNER I., *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **268** (2004) 95-104