

PEMBENTUKAN STRUKTUR NANOPARTIKEL CORE-SHELL Fe/OKSIDA Fe DENGAN PROSES KIMIA DAN FISIKA

(FORMATION of Fe/Fe OXIDE CORE/SHELL STRUCTURE PREPARED BY CHEMICAL AND PHYSICAL PROCESS)

Ari Handayani

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN), Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN),
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Banten

E-mail : arimulyono2@gmail.com

Received: 17 Mei 2013; revised: 16 September 2013; accepted: 17 September 2013

ABSTRAK

Saat ini nanopartikel magnetik dalam bentuk sistem *core-shell* banyak dikembangkan untuk mendapatkan nanopartikel dengan magnetisasi tinggi. *Core* berupa bahan logam transisi murni (Fe atau Co) dan *shell* berbentuk oksida maupun bahan anorganik/logam lain, diharapkan akan diperoleh nanopartikel yang tahan terhadap pengaruh oksidatif dengan permukaan yang siap untuk modifikasi lanjut. Pada penelitian ini, proses sintesis nanopartikel *core-shell* Fe/oksida Fe dilakukan dengan proses kimia presipitasi-reduksi maupun fisis dengan proses *milling* energi tinggi. Pada makalah ini dibahas struktur nanopartikel yang terbentuk dari kedua proses ini. Hasil pengamatan dengan *Transmission Electron Microscope (TEM)* menunjukkan struktur *core-shell* yang lebih jelas pada nanopartikel hasil proses kimia dibanding proses fisis.

Kata kunci : Nanopartikel magnetik, *core-shell*, Fe/oksida Fe

ABSTRACT

Recently, the *core-shell* system of magnetic nanoparticles had been developed to obtain nanoparticles with high magnetization. Usage core of pure transition metal (Fe or Co) and shell of the oxide and inorganic or other metal, expectedly is obtained oxidative resistance nanoparticle which ready for further modification. The synthesis of *core-shell* nanoparticle of Fe/Fe-oxide has been done either by chemical precipitation-reduction method and physically by high energy milling process. In this paper was discussed the microstructure of nanoparticles formed from both of these processes. The observation by *Transmission electron Microscope (TEM)* showed that the image of structure of *core-shell* Fe/Fe-oxide nanoparticles were more pronounced by chemical process than physical process.

Key words : magnetic nanoparticles, *core-shell*, Fe/Fe oxide

PENDAHULUAN

Nanopartikel magnetik dalam bentuk sistem *core-shell* akhir-akhir ini banyak dikembangkan untuk mendapatkan nanopartikel dengan magnetisasi tinggi. *Core* berupa bahan logam transisi murni (Fe atau Co) dan *shell* baik berbentuk oksidanya maupun bahan anorganik/logam lain, sehingga diharapkan diperoleh nanopartikel yang tahan terhadap pengaruh oksidatif serta dengan permukaan yang siap untuk modifikasi lebih lanjut. Nanopartikel berbasis besi (Fe) memiliki potensi aplikasi yang luas dalam bidang teknologi

seperti sebagai penyimpan magnetik, untuk remediasi air dan sebagai katalis (Khurshid, et al. 2010; Lee, et al. 2008; Popvici, et al. 2007; Singh, et al. 2013; Masoudi, et al 2012). Sistem ini juga mulai banyak dikembangkan untuk aplikasi dalam bidang kesehatan misalkan sebagai pendukung dalam proses pengiriman obat untuk terapi, proses hipertermia dalam terapi kanker serta penajam kontras untuk MRI (Lee, et al. 2008; Singh, et al. 2013; Masoudi, et al. 2012, Sulungbudi, et al. 2012).

Proses sintesis nanopartikel *core/shell* Fe/Fe oksida dapat dilakukan dengan metode kimia, antara lain dengan metode reduksi kimia (Lee, et al. 2008; Masoudi, et al. 2012; Sulungbudi, et al. 2012; Glavee, et al.1995;Singh, et al. 2011; Mujamilah, et al. 2012) atau dengan metode fisis, antara lain dengan proses *milling* (Lee, et al. 2001; Wang, et al. 2007; Mujamilah, et al. 2012). Dalam proses-proses ini banyak parameter yang dapat mempengaruhi karakteristik baik morfologi maupun sifat nanopartikel yang dihasilkan. Preparasi nanopartikel dengan metode kimia melibatkan reaksi atau proses penggabungan atom-atom penyusun menjadi suatu struktur kristal tertentu dan selanjutnya tumbuh menjadi partikel. Proses pembentukan struktur ini akan dipengaruhi oleh parameter suhu, komposisi dan sifat bahan awal/prekursor serta katalis yang diberikan.

Untuk preparasi secara fisis dengan teknik *milling*, proses kadang hanya melibatkan pengecilan butir tanpa menimbulkan perubahan struktur dan sifat bahan baik secara kimia maupun fisis yang berarti. Namun dengan kondisi *milling* yang lebih ekstrim misal pada proses *milling* dengan energi tinggi serta dalam lingkungan yang reaktif, memungkinkan terjadinya reaksi kimia pada permukaan bahan yang akhirnya dapat menimbulkan perubahan struktur dan sifat partikel yang dihasilkan. Pada proses ini selain dua faktor tersebut, parameter lama waktu *milling* juga akan sangat menentukan sifat partikel yang dihasilkan.

Pada penulisan sebelumnya telah dilaporkan hasil sintesis nanopartikel *core/shell* Fe/oksida Fe dengan proses reduksi kimia (Sulungbudi, et al. 2012; Glavee, et al.1995; Singh, et al. 2011; Mujamilah, et al. 2012). Dalam penulisan tersebut, disampaikan analisis pembentukan *core/shell* yang dilakukan dengan proses reduksi FeCl₃ oleh NaBH₄ untuk membentuk bagian *core* yang diikuti dengan pembentukan fasa oksida besi dengan pereaksi TMNO (*Trimethylamine N-oxide*). Morfologi, komposisi fasa dan sifat magnetik struktur *core/shell* yang terbentuk dioptimalisasi dengan memvariasikan perbandingan komposisi FeCl₃ dan NaBH₄. Data yang diperoleh menunjukkan adanya korelasi antara komposisi dengan pembentukan tiga karakteristik nanopartikel yang dihasilkan yang dibahas terutama dari sisi kesetimbangan dan kesempurnaan reaksi kimia yang terjadi

Tujuan dalam penelitian ini adalah untuk membandingkan morfologi struktur nanopartikel *core/shell* yang terbentuk dari proses kimia dengan struktur *core/shell* yang terbentuk dari

proses fisis *milling* energi tinggi serbuk Fe dalam media air destilasi. Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah variasi waktu *milling*. Analisis dilakukan pada data foto dan pola SAED hasil pengamatan TEM.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan meliputi FeCl₃.6H₂O, NaBH₄, *Trimethylamine N-oxide* (TMNO), (CH₃)₃NO, etanol dan metanol dengan *grade pro analysis* dari Merck. Gas N₂ dan Argon dengan *grade UHP*.

Metode

Pembuatan nanopartikel *Core/shell* Fe/oksida Fe dengan proses kimia.

Proses pembuatan diawali dengan penyiapan *core* Fe atau NZVI dan tahap selanjutnya pembentukan *shell* oksida Fe. Tahap pertama yaitu pembuatan *core* Fe. FeCl₃.6H₂O dilarutkan dalam larutan campuran etanol/air (4:1 v/v) dan diaduk hingga diperoleh larutan homogen. Larutan NaBH₄ diteteskan sambil diaduk secara konstan dengan adukan yang kuat. Seluruh proses dilakukan dalam suasana gas N₂ untuk mencegah terjadinya oksidasi pada NZVI. Selanjutnya endapan/presipitat hitam yang terbentuk disaring dan dicuci beberapa kali dengan etanol murni. Endapan hasil cucian kemudian dikeringkan semalam dalam oven pada suhu 75°C. Perbandingan mol antara FeCl₃.6H₂O dan NaBH₄ divariasikan dalam 6 rasio, yaitu 1:1,2; 1:1,4; 1:1,6; 1:1,8; 1:2,0; 1:3,0. Tahap kedua, pembuatan *shell* oksida Fe. Endapan kering dari tahap pertama sebanyak 130 mg ditambahkan ke dalam larutan 15 mg TMNO yang dilarutkan dalam *isopropyl alcohol*. Larutan disonikasi selama 40 menit. Endapan yang diperoleh dicuci 2 kali dengan metanol dan kemudian dikeringkan dengan tiupan gas Argon. Sampel kering baik sebelum maupun sesudah oksidasi, selanjutnya ditempatkan dalam botol dan disimpan dalam *vacuum desicator* untuk proses dan karakterisasi selanjutnya [Sulungbudi, et al. 2012; Mujamilah, et al.2012,].

Pembuatan nanopartikel *Core/shell* Fe/oksida Fe dengan proses fisis.

Bahan awal serbuk Fe 10 µm (Merck 99,5%) dicampur dengan bola SS (*stainless steel*) (diameter 5 mm) dengan perbandingan berat sampel dan bola 1:5 dimasukkan dalam *vial* SS (diameter 2,2 cm dan panjang 6,7 cm).

Larutan media air ditambahkan dalam *vial* sehingga serbuk dan bola terendam sempurna untuk mengendalikan proses oksidasi. Proses *milling* dilakukan pada fasilitas *milling* energi tinggi (*High Energy Milling*) *SPEX 8000M* dengan variasi waktu 30 jam, 40 jam dan 50 jam dengan siklus 90 menit proses (*ON*) dan 30 menit *OFF* untuk menghindari panas berlebih (*overheating*). Hasil akhir diperoleh serbuk nano dan disimpan dalam botol sampel untuk karakterisasi selanjutnya [Mujamilah et al.2012, Handayani, et al 2013].

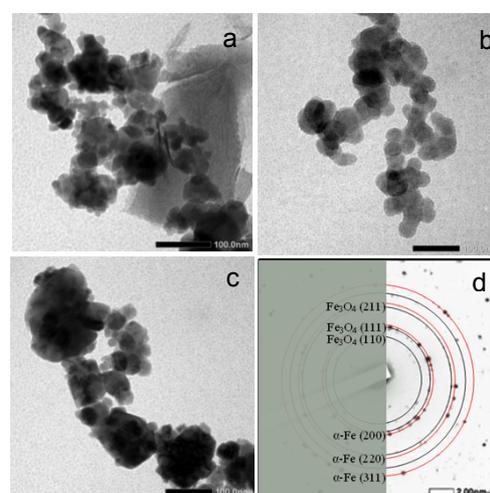
Karakterisasi strukturmikro nanopartikel yang terbentuk dilakukan menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)*, *JEM 1400*, *Jeol*. Sebelum sampel nanopartikel diamati dengan *TEM* dilakukan tahapan preparasi. Sampel nanopartikel diencerkan dalam etanol, kemudian didispersikan menggunakan ultrasonik hingga diperoleh sampel nanopartikel yang tidak menggumpal lagi. Selanjutnya dengan menggunakan pipet tetes, sampel nanopartikel diambil dan diteteskan pada *grit Formvar Coated 200 mesh Cu PK/50, SPI*, dilanjutkan dengan pelapisan tipis dengan karbon untuk menghindari *charging* ketika pengambilan citra. Pengamatan struktur nanopartikel menggunakan *TEM* dilakukan pada tegangan operasi (*Acceleration Voltage*) 120 kV dan pada perbesaran 100.000X dan 250.000X.

HASIL DAN PEMBAHASAN

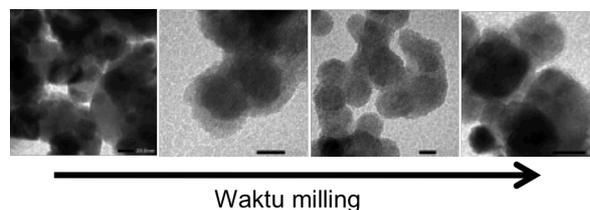
Dari data-data foto hasil pengamatan dengan *TEM* yang ditampilkan pada Gambar 1, terlihat bahwa setelah 30 jam proses *milling*, serbuk dengan warna masih dominan hitam berukuran ~ 20 nm telah terbentuk, namun dengan distribusi ukuran yang tidak homogen. Struktur *core/shell* juga tidak teramati dengan jelas. Peningkatan waktu *milling* menjadi 40 jam, selain menghomogenkan ukuran serbuk juga memberikan gambaran partikel sferis dengan struktur *core/shell* meski dengan kontras antara *core* (bagian gelap) dan *shell* (bagian terang) yang kurang jelas. Ukuran total nanopartikel juga meningkat pada kisaran ~ 40 nm. Bagian *shell* dengan fasa oksida Fe cukup tebal melingkupi bagian *core* dengan fasa Fe.

Pembentukan dua fasa ini juga teramati pada pola SAED untuk sampel ini (Gambar 1(b)). Pada proses *milling* 50 jam, memberikan gambaran perubahan morfologi dari bentuk sferis menjadi bentuk kubik dengan warna terang yang merepresentasikan fasa oksida Fe makin dominan. Struktur *core/shell* juga semakin sulit teramati. Pembentukan struktur kubik dalam

proses *milling* ini juga ditemukan peneliti lain yang mendapatkan nanopartikel hematit dengan morfologi kubik setelah proses *milling* Fe dalam medium.CTAB selama 40 jam (Handayani, et al. 2013). Pada perubahan pola foto *TEM* tersebut diperoleh gambaran pola pembentukan partikel hasil *milling* yang diawali dengan penghalusan serbuk Fe pada tahap awal proses yang dilanjutkan dengan proses oksidasi dari permukaan partikel yang tumbuh dengan peningkatan waktu *milling* baik dengan makin memperbesar ukuran partikel maupun dengan mengoksidasi lanjut bagian dalam serbuk (*core* Fe). Pola perubahan struktur yang terjadi ditampilkan pada Gambar 2



Gambar 1. Foto hasil pengamatan *TEM* untuk sampel hasil *milling* serbuk Fe dalam medium air selama 30 jam (a); 40 jam (b) ; 50 jam (c) dan pola SAED untuk serbuk *milling* 40 jam (d).



Gambar 2. Gambaran tahapan dan pola perubahan struktur serbuk Fe dengan makin meningkatnya waktu *milling*.

Pada proses preparasi *core/shell* dengan metode kimia, diawali dengan pembentukan bibit *core* Fe dari reaksi reduksi garam $FeCl_3$ oleh reduktor $NaBH_4$. Jumlah dan morfologi bibit yang terbentuk ditentukan oleh perbandingan komposisi $FeCl_3$ dan $NaBH_4$

Proses pemanasan dan oksidasi menumbuhkan bibit-bibit tersebut dan menjadi bentuk *core* yang lebih jelas yang dilindungi *shell* oksida Fe. Pembahasan sistematis efek komposisi dan berbagai parameter proses ini pada laporan sebelumnya (Glavee, et al. 2012; Mujamilah, et al. 2012) memberikan rasio 1 : 2 sebagai komposisi yang menghasilkan karakteristik bahan yang optimal. Gambaran TEM partikel hasil berbagai tahapan reaksi reduksi-oksidasi untuk rasio 1:2 ini ditampilkan kembali pada Gambar 3.

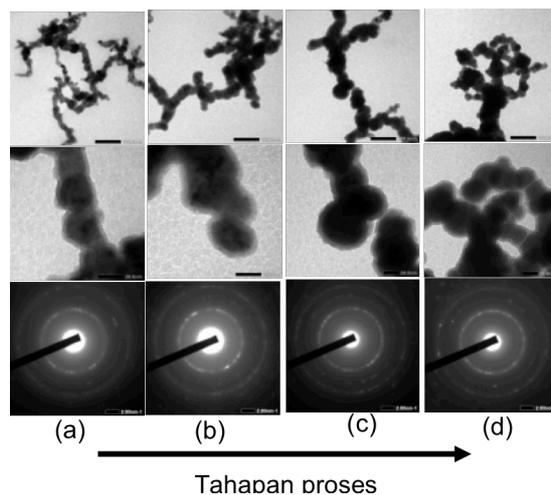
Secara umum data morfologi pada Gambar 3 menunjukkan pola pertumbuhan diawali dari pembentukan *core* Fe dengan fasa kristalin yang belum sempurna pada proses reaksi reduksi. Data pola SAED memberikan garis difraksi Fe yang lebih jelas dibanding garis difraksi oksida Fe namun masih belum menampilkan titik-titik terang yang merepresentasikan pembentukan bidang-bidang kristal. Fasa oksida Fe amorf juga mulai terbentuk. Proses pemanasan menumbuhkan ukuran dan kristalisasi *core* Fe yang terkonfirmasi pada pola SAED dengan data titik-titik yang lebih jelas pada lingkaran difraksi Fe dan memperjelas bagian *shell* dengan fasa oksida Fe yang masih berstruktur amorf. Tahapan oksidasi memaksimalkan pertumbuhan ukuran maupun kristalisasi kedua fasa dengan gambaran optimal yang tertampak baik pada foto TEM maupun pola SAED pada Gambar 3(d).

Dibanding pola pembentukan struktur *core/shell* dengan metode fisika, pada proses kimia *core* Fe berfasa amorf terbentuk terlebih dahulu yang dilanjutkan dengan proses penumbuhan fasa oksida Fe sebelum terbentuknya fasa oksida Fe amorf pada permukaan *core*.

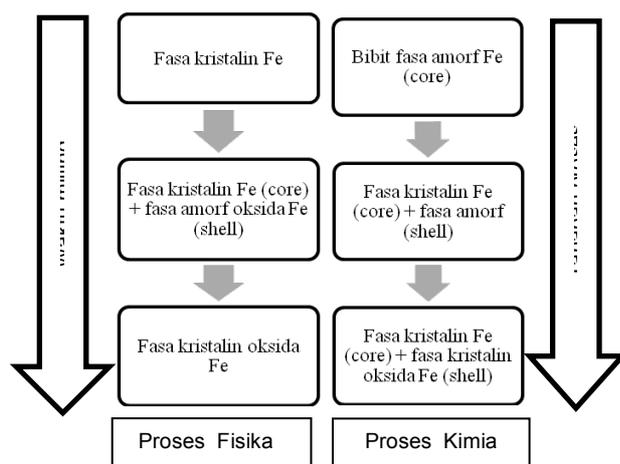
Pada tahapan selanjutnya terjadi penyempurnaan dan kristalisasi kedua fasa hingga mencapai optimal pada akhir proses. Pada metode fisika, mekanisme pembentukan *shell* diawali dengan proses oksidasi pada permukaan *core* yang berlanjut dengan difusi atom oksigen ke dalam bagian *core* dan pada akhir proses akan terjadi pelenyapan fasa *core* Fe menjadi keseluruhan fasa oksida Fe. Urutan pembentukan fasa untuk kedua metode ini digambarkan secara skematis pada Gambar 4.

Dari data dan analisis Gambar 4, struktur *core/shell* memungkinkan untuk terbentuk dengan kedua metoda preparasi tersebut. Dalam konsep faktor waktu proses atau tahapan reaksi, struktur *core/shell* optimal akan diperoleh pada parameter tertentu. Kondisi *over*-proses, misal waktu *milling* yang terlalu lama pada

metode fisika dan komposisi non-stoikiometris pada metode kimia, memberikan hasil partikel non *core/shell* dengan fasa dominan oksida Fe yang tentunya memiliki sifat magnetik lebih rendah. Namun demikian terlihat bahwa metoda kimia memberikan struktur *core/shell* yang lebih jelas dibanding metode fisika. Demikian pula fasa *core* Fe cenderung lebih stabil dibanding fasa *core* pada partikel hasil *milling*.



Gambar 3. Foto TEM (pada perbesaran 50.000 dan 250.000) dan pola SAED nanopartikel magnetik NZVI5 setelah proses reduksi (a), setelah pemanasan (b) dan setelah proses oksidasi (c) (Grace Tj S et al.2012). Gambar (d) menampilkan foto untuk nanopartikel dengan parameter optimal (Mujamilah et al.2012).



Gambar 4. Perbandingan pola pembentukan struktur *core/shell* Fe/oksida Fe dengan metode fisika (*milling*) dan metode kimia (reduksi-oksidasi)

Secara umum, proses preparasi nanopartikel dengan metode fisis bila dibandingkan dengan dengan metoda kimia, lebih memberikan prospek kemudahan proses terutama untuk preparasi dalam jumlah yang besar. Seperti telah dibahas pada literatur (Mujamilah, et al. 2012), pada preparasi nanopartikel *core/shell* dengan metode kimia, proses dilakukan secara bertahap yang meliputi proses pembentukan *core* Fe dengan reaksi borohidrid dan pemanasan yang dilanjutkan dengan pembentukan *shell* dengan pemberian TMNO. Reaksi lanjutan yang juga berpengaruh terhadap kesempurnaan pembentukan *core/shell* ini adalah tahap pencucian dan pengeringan hasil reaksi (Mujamilah, et al. 2012). Pada setiap tahapan proses ini melibatkan bahan-bahan kimia dengan volume yang makin meningkat dengan makin banyaknya jumlah nanopartikel yang akan dipreparasi. Proses-proses ini juga akan menghasilkan bahan sisa reaksi yang cenderung tidak ramah lingkungan. Di lain pihak, proses *milling* hanya melibatkan bahan awal berupa serbuk Fe dan air destilasi tanpa bahan tambahan/katalis lain. Peningkatan jumlah nanopartikel yang dipreparasi memungkinkan untuk dilakukan dengan meningkatkan volume wadah meski harus ada optimalisasi waktu dan kendali proses.

KESIMPULAN

Hasil analisis data morfologi pada nanopartikel Fe hasil *milling* dengan variasi waktu dan hasil reaksi kimia pada berbagai tahapan reaksi menunjukkan kemungkinan terbentuknya struktur *core/shell* Fe/oksida Fe. Kesempurnaan struktur *core/shell* yang terbentuk akan bergantung pada lama waktu *milling* dan tahapan proses reaksi. Proses kimia memberikan nanopartikel dengan struktur *core/shell* yang lebih jelas dan lebih stabil dibanding proses *milling*. Namun demikian, proses kimia cenderung kurang efisien untuk produksi skala besar karena membutuhkan banyak bahan kimia dan menghasilkan banyak limbah. Optimalisasi proses, misal dengan melakukan *milling* dalam medium surfaktan yang sesuai untuk proses fisis serta pengembangan katalis proses yang lebih ramah lingkungan pada proses kimia, diharapkan dapat memberi solusi untuk kelemahan untuk masing-masing metoda ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Glavee, G.N., K.J Klabunde, C M Sorensen and G.C Hadjipanayis. 1995. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron (II) and Iron (III) Ion in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB and Fe₂B Powder. *Inorganic Chemistry* 34 (1) : 28-35.
- Handayani, A., M Rifai, E.Y Pramono dan Mujamilah. 2013. Morfologi dan Sifat Magnetik Nanopartikel *Core/Shell* Fe/Oksida Fe Hasil Proses Milling Energi Tinggi Pada Berbagai Medium. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 14 (2) : 151-155.
- Khurshid, H., V. Tzitzios, L Colak, F Fang and G.C. Hadjipanayis 2010. Metallic Iron-Based Nanoparticles for Biomedical Application. *Journal of Physic : Conference Series*, 200 : 1-8.
- Lee, J., J Kim, Jae-hwan Kim, H Lee, and Y Chang. 2008. Synthesis of Fe-nano Particles by Borohydride Reduction with Solvent. *Proceeding of Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*.
- Lee, J.S., C.S Lee, Sung-Tag Oh, and Jung-Gi Kim. 2001. Phase Evolution of Fe₂O₃ Nanoparticle During High Energy Ball Milling. *Scripta Materialia* 44 : 2023-2026.
- Masoudi, A., H Reza, M Hosseini, S Morteza, S Reyhani, A Shokrgozar, A Oghabian, and A. Ahmadi 2012. Long-term investigation on phase stability, magnetic behavior, toxicity, and MRI characteristics of superparamagnetic Fe/Fe-oxide core/shell nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics* 439 : 28-40.
- Mujamilah, G.T Sulungbudi, E Sukirman, Y Sarwanto, dan E.Y Pramono. 2012. Struktur dan Sifat Magnetik Nanopartikel Magnetik (Fe-R) (R= Fe, Tb, Dy, Co) dari Hasil Proses Milling Energi Tinggi. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 13 (3) : 159-167.
- Mujamilah, G.T Sulungbudi, Z.L Wildan dan A Salim. 2012. Modifikasi Sintesis dan Peningkatan Karakteristik Magnetik Nanopartikel *Core/Shell* Reaksi Reduksi Borohidrada. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol. 14 (1) : 1-7.
- Popovici, E., F Dumitrache, I Morjan, Alexandrescu Rodica, V Ciupina, G.P.L Vekas, D Bica, O Marinica, and E. Vasile 2007. Iron/iron oxides core-shell nanoparticles by laser pyrolysis : Structural characterization and enhanced particle dispersion. *Applied Surface Science* 254 : 1048-1052.

- Singh M, P Ulbrich, V Prokopec, P Svoboda, E Santava, and F Stepanek. 2013. Vapour phase approach for iron oxide nanoparticle synthesis from solid precursors. *Journal of Solid State Chemistry* 200 : 150-15
- Singh, V., M.S. Seehra, S. Bali, E.M Eyring, N. Shah, F.E Huggins, and G.P Huffman. 2011. Magnetic Properties of (Fe, Fe-B/ γ -Fe₂O₃ core shell nanostructure. *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 72 (11) : 1373-1376.
- Sulungbudi, G.T., Mujamilah, dan A. Handayani 2012. Sintesis Nanopartikel Magnetik *Core/Shell* Fe/Oksida Fe Dengan Metode Reduksi Kimia. *Jurnal Sains Materi Indonesia* 13 (3) : 182-187.
- Wang, L., and J.S Jiang. 2007. Preparation of α -Fe₂O₃ nanoparticles by high-energy ball milling. *Physica B* 390 : 23-27.