

Kajian Sifat Kemagnetan pada Nanopartikel Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) yang dicoating dengan Polyethylene Glykol (PEG-4000) dan Silika

Sulanjari¹, Winda Noor Santi¹, Annisa Ayu Artanti¹, Edi Suharyadi^{1*}, Takeshi Kato², dan Satoshi Iwata²

¹Laboratorium Fisika Material dan Instrumentasi, Jurusan Fisika

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara PO BOX BLS.21, Yogyakarta

²Departement of Quantum Engineering, Nagoya University, Furo-cho chikusa-ku, Nagoya, Japan

*corresponding author: esuharyadi@ugm.ac.id

Abstrak - Telah dilakukan fungsionalisasi CoFe₂O₄ menggunakan Polyethylene Glykol (PEG-4000) dan Silika. Nanopartikel CoFe₂O₄ disintesis menggunakan metode kopresipitasi. Hasil sintesis yang berbentuk serbuk dicoating menggunakan PEG-4000. Kemudian dengan melakukan variasi konsentrasi PEG-4000, telah diperoleh koersivitas terendah pada konsentrasi 33%. Muncul fasa baru pada CoFe₂O₄ setelah dicoating PEG-4000, yaitu $\alpha - FeO(OH)$ yang bersifat antiferromagnetik dan $\gamma - FeO(OH)$ yang bersifat paramagnetik. Kedua fasa ini menurunkan respon sampel terhadap medan eksternal. Coating PEG juga menyebabkan berkurangnya aglomerasi dan bentuknya lebih bulat. Ukuran butir sampel setelah dicoating meningkat, karena sampel cenderung polidispersif. Selanjutnya, penelitian yang kedua melakukan variasi konsentrasi silika untuk pengcoatingan CoFe₂O₄. Nilai koersivitas terendah pada konsentrasi 50%. Muncul puncak difraksi baru setelah dicoating silika, yaitu: (331) pada konsentrasi 20% dan (222) pada konsentrasi 5%. Volume fasa $\alpha - Fe_2O_3$ menurun ketika konsentrasi silika dinaikkan. Ukuran sampel pada konsentrasi 5% lebih kecil dibandingkan pada konsentrasi 20%.

Kata kunci: nanopartikel, fungsionalisasi, CoFe₂O₄, PEG-4000, Silika

Abstract - CoFe₂O₄ functionalization has been carried out using Polyethylene Glycol (PEG - 4000) and Silica. CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized using a coprecipitation method. Synthesis results in the form of powder was coated using PEG - 4000. Then, by varying the concentration of PEG - 4000, has found the lowest coercivity at a concentration of 33%. The new phase appeared on CoFe₂O₄ account after CoFe₂O₄ was coated by PEG - 4000, ie $\alpha - FeO(OH)$ which is antiferromagnetic and $\gamma - FeO(OH)$ which is paramagnetic. The second phase sample is lowered response to the external field. PEG coating also caused reduction agglomeration and more rounded shape. Grain size of the sample after coating have increased, because the sample tended to polidispersif. Furthermore, the latter study varied the concentration of silica for coating of CoFe₂O₄. Lowest coercivity have been occurred when concentration value was 50%. New diffraction peaks appear after coated by silica, namely: (331) at a concentration of 20% and (222) at a concentration of 5%. $\alpha - Fe_2O_3$ phase volume decreased when the concentration of silica was increased. Size of the sample at a concentration 5% was less than at a concentration of 20%.

Keywords: nanoparticles, functionalization, CoFe₂O₄, PEG-4000, Silica

I. PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini banyak dikembangkan penelitian tentang nanopartikel *spinel ferrite*. Hal ini dikarenakan sifat listrik dan kemagnetannya yang sangat bagus dan bidang aplikasinya yang sangat luas yaitu dalam sistem penyimpanan data, teknologi *ferrofluid*, refrigerator magnetokalorik, dan diagnosa medis. Diantara material *spinel ferrite*, CoFe₂O₄ adalah material *spinel ferrite* yang paling menarik karena mempunyai *anisotropy magnetocrystalin* cubic tinggi, koersivitas tinggi, dan magnetisasi saturasi yang sedang [1].

Pada aplikasi nanopartikel perlu dilakukan modifikasi permukaan. Modifikasi permukaan ini dilakukan untuk menambah stabilitas kimia, dispersibilitas, biokompatibilitas, menyeragamkan bentuk dan ukuran sampel. Bahan non-magnetik dapat membungkus partikel magnetik yang dapat mereduksi gaya magnetik antar partikel dan meningkatkan dispersibilitas nanopartikel dalam larutan [2]. Selain itu, bahan non-magnetik bisa

meningkatkan sifat kemagnetan misalnya meningkatkan koersivitas. Diantara material non-magnetik (seperti Al₂O₃, SiO₂, dll), Silika adalah material non-magnetik yang memberikan keuntungan yang lebih diantara bahan non-magnetik yang lain. Keuntungan menggunakan silika sebagai bahan *pengcoating* adalah: sangat stabil pada dispersi cairan, interaksi antar partikel mudah dikontrol, modifikasi permukaan mudah [1].

Selain itu, dalam memodifikasi permukaan juga bisa menggunakan bahan polimer. Pemilihan bahan polimer yang tepat, selain dapat meningkatkan dispersibilitas nanopartikel juga berpotensi untuk diterapkan dalam mengimobilisasi biomolekul. PEG adalah polimer sintetik yang memiliki sifat stabil, higroskopik (mudah menguap), dan dapat mengikat material seperti pigmen dan lainnya. Oleh sebab itu, PEG dapat digunakan untuk membungkus melapisi material tertentu (*encapsulation*) [3,4].

Dalam penelitian ini akan dilakukan modifikasi permukaan CoFe₂O₄ dengan menggunakan PEG-4000 dan Silika dengan memvariasikan konsentrasinya. Diharapkan dengan memvariasi konsentrasi bahan pengcoating bisa mendapatkan variasi ketebalan yang akan bisa mengatur sifat kemagnetan CoFe₂O₄. Dengan melakukan karakterisasi sifat kemagnetan CoFe₂O₄ setelah dicoating akan diketahui pengaruh konsentrasi bahan pengcoating terhadap struktur dan sifat magnetik sampel.

II. METODE EKSPERIMEN

A. Sintesis CoFe₂O₄ dengan Metode Kopresipitasi

Sintesis nanopartikel CoFe₂O₄ dilakukan dengan metode kopresipitasi menggunakan bahan utama CoCl₂.6H₂O, sebagai penyedia ion Co²⁺ dan FeCl₃.6H₂O, sebagai penyedia ion Fe³⁺. Langkah yang dilakukan dengan metode ini adalah mencampurkan 3,37 mL HCL (37%) kedalam 1,188 gram CoCl₂.6H₂O dan 2,703 gram FeCl₃.6H₂O yang dilarutkan dalam 22,25mL aquades dan diaduk hingga homogen. Kemudian meneteskan tetes demi tetes secara perlahan larutan tersebut kedalam larutan NaOH 5M yang distirer selama 120 menit dengan kecepatan 1000rpm pada suhu 80°C.

Selanjutnya larutan tersebut diendapkan dengan bantuan medan eksternal (magnet permanen). Endapan kemudian dicuci sepuluh kali menggunakan. Sampel CoFe₂O₄ selanjutnya dikeringkan dengan furnace pada suhu 80 °C . Sampel kering diperoleh kemudian difungsionalisasi dengan menggunakan PEG-4000 dan Sodium Silicate.

B. Nanopartikel CoFe₂O₄ Coating PEG-4000

PEG-4000 yang berupa padatan dilarutkan dengan aquades 10 mL, yaitu distirer selama 30 menit pada temperature ruang sampai terlihat homogen. Kemudian nanopartikel CoFe₂O₄ dicampurkan kedalam larutan tersebut dan distirer sampai 60 menit. Pengendapan dilakukan dengan menggunakan bantuan medan magnet luar. Endapan yang terbentuk dibiarkan sampai kering. Sampel yang kering kemudian dianalisis struktur kristal, ukuran butir, sifat kemagnetannya menggunakan X-Ray Diffractometer (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Dalam penelitian ini fungsionalisasi CoFe₂O₄ dilakukan dengan variasi konsentrasi PEG-4000, seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Variasi konsentrasi PEG-4000.

Nama Sampel	Perbandingan CoFe ₂ O ₄ : PEG-4000	Konsentrasi PEG-4000
A	1 : 1 (0,7 g : 0,7 g)	50%
B	2 : 1 (0,7 g : 0,35 g)	33%
C	3 : 1 (0,7 g : 0,23 g)	25%
D	1 : 2 (0,7 g : 1,4 g)	67%
E	1 : 3 (0,7 g : 2,1 g)	75%
F	1 : 4 (0,7 g : 2,8 g)	80%

C. Nanopartikel CoFe₂O₄ coating Silika

Nanopartikel CoFe₂O₄ dicampurkan ke dalam 40 mL larutan silika yang mempunyai konsentrasi berbeda-beda sesuai dengan Tabel 4.2. Larutan silika dibentuk dari Sodium Silicate yang ditambah dengan aquades kemudian distirer selama 10 menit pada temperature ruang. Nanopartikel CoFe₂O₄ 0,8 gram ditambahkan dalam larutan silika dan ditirer selama 20 jam pada temperature ruang agar tercampur dan ada ikatan antara nanopartikel CoFe₂O₄ dengan silika (coating). Tahap pengendapan dilakukan dengan medan magnet luar. Endapan yang terbentuk dicuci 5 kali. Tahap pengeringannya didiamkan pada temperature ruang sampai kering. Sampel yang kering kemudian dianalisis struktur kristal, ukuran butir, sifat kemagnetannya menggunakan XRD, TEM, VSM. Variasi konsentrasi silika yang digunakan seperti pada Tabel 2.

Tabel 2. Variasi konsentrasi Silika.

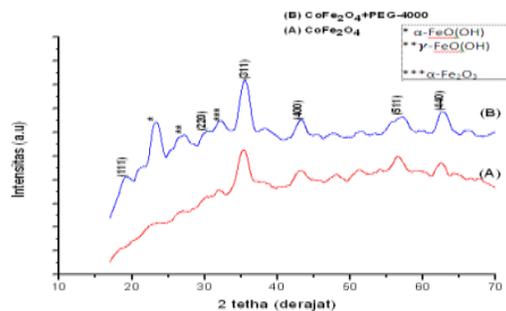
Nama Sampel	Perbandingan CoFe ₂ O ₄ : Larutan SS
P	0,8:50%SS (20 mL SS+20 mL aquades)
Q	0,8:30%SS (12 mL SS+28 mL aquades)
R	0,8:20%SS (8 mL SS+ 32 mL aquades)
S	0,8:15%SS (6 mL SS+34 mL aquades)
T	0,8:10%SS (4 mL SS+ 36 mL aquades)
U	0,8: 5%SS (2 mL SS+ 38 mL aquades)

III.HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Nanopartikel CoFe₂O₄ coating PEG-4000

Pada penelitian kali ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi PEG-4000 terhadap pengcoatingan CoFe₂O₄ dan diamati struktur kristal, morfologi, ukuran partikel, dan sifat kemagnetannya.

Berdasarkan hasil pengujian sampel dengan XRD diperoleh spektrum seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola spectrum XRD pada CoFe₂O₄ sebelum dan sesudah dicoating dengan PEG-4000(33%).[5]

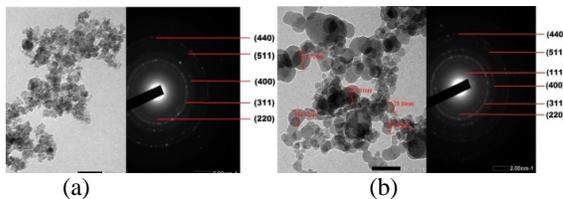
Tabel 3. Hasil analisa CoFe₂O₄+PEG-4000.

Nama sampel	Ukuran partikel (nm)	Parame-ter kisi (Å)	Ketinggi-an Inten-sitas puncak (311)(a.u)	Rasio Volume α-Fe ₂ O ₃ (%)
CoFe ₂ O ₄	8,81	8,406	97,95	19,14%

CoFe ₂ O ₄ +P EG(33%)	10,63	8,368	131,05	9,12%
--	-------	-------	--------	-------

Karakteristik struktur CoFe₂O₄ setelah dicoating dengan PEG-4000, selain karakteristik murni CoFe₂O₄ muncul, disertai dengan munculnya fasa baru yaitu $\alpha - FeO(OH)$ dan $\gamma - FeO(OH)$ yang biasa disebut dengan *goethite* dan *lepidocrocite*. Dengan munculnya fasa baru ini menandakan bahwa telah terjadi pelapisan CoFe₂O₄ oleh PEG. Kedua fasa itu muncul diprediksi karena atom-atom Fe³⁺ yang mengisi seluruh posisi tetrahedral dan setengah dari octahedral pada permukaan nanopartikel bereaksi dengan gugus hidroksil pada PEG-4000 yang menyebabkan pada interface antara nanopartikel CoFe₂O₄ dan PEG-4000 muncul fasa baru $\alpha - FeO(OH)$ dan $\gamma - FeO(OH)$. Karena fasa ini bersifat antiferromagnetik, maka kehadiran fasa ini melemahkan respon magnetik sampel.

Hasil TEM menyajikan morfologi CoFe₂O₄ yang difungsionalisasi dengan PEG-4000 seperti Gambar 2. Dengan melihat hasil TEM pada Gambar 2, nanopartikel CoFe₂O₄ telah terlapis oleh PEG-4000. Terlihat terpisah antara nanopartikelnya yang menyebabkan pengurangan aglomerasi sehingga tidak terjadi agregasi yang akan memperbesar ukuran partikel. Sehingga dengan pelapisan ini akan menjaga ukuran partikel agar konstan. Ukuran partikel setelah dicoating lebih besar. Pertambahan ukuran partikel ini disebabkan karena lapisan PEG yang melapisi sampel terlalu tebal. Selain itu juga pengaruh aglomerasi nanopartikel yang menyebabkan agregasi sebelum dicoating.



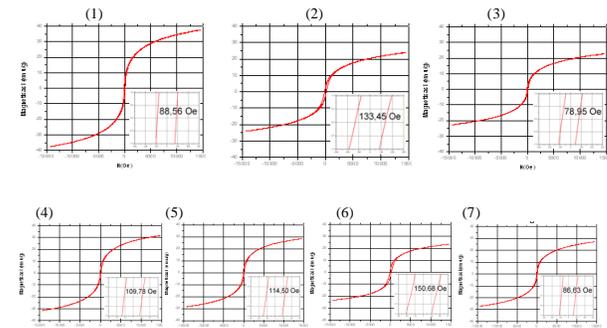
Gambar 2. Morfologi nanopartikel CoFe₂O₄ sebelum (a) dan setelah dicoating dengan PEG-4000 (b) [5].

Hasil pengujian VSM digunakan untuk melihat sifat kemagnetan CoFe₂O₄ yang difungsionalisasi dengan PEG-4000 pada konsentrasi yang bervariasi seperti pada Gambar 3 dan Tabel 4.

Setelah nanopartikel CoFe₂O₄ dicoating dengan PEG-4000, nilai M_s dan M_r menurun, karena PEG-4000 bersifat paramagnetik sehingga melemahkan sifat kemagnetan dari CoFe₂O₄. Selain itu munculnya fasa $\alpha - FeO(OH)$ yang bersifat antiferromagnetik dan $\gamma - FeO(OH)$ yang bersifat paramagnetik, juga menyebabkan turunnya M_s dan M_r pada sampel.

Setelah konsentrasi PEG-4000 dinaikkan, maka jumlah bahan paramagnetik semakin banyak yang akan menyebabkan nilai magnetisasi saturasi turun seiring dengan meningkatnya konsentrasi PEG-4000. Akan tetapi, tidak terjadi pada konsentrasi 50%, 67%, 75%, dan 80% nilai M_s naik ketika konsentrasi dinaikkan. Hal ini diprediksikan karena volume fasa pengotor (fasa $\alpha - Fe_2O_3$) yang hadir pada CoFe₂O₄ setelah dicoating

mengalami penurunan. Sifat fasa $\alpha - Fe_2O_3$ antiferromagnetik, sehingga ketika volume fasa $\alpha - Fe_2O_3$ berkurang akan menaikkan nilai M_s dan M_r.



Gambar 3. Kurva histeresis pengujian VSM dengan variasi konsentrasi PEG-4000 dengan (1) CoFe₂O₄; (2) A; (3) B; (4) C; (5) D; (6) E; (7) F.

Tabel 4. Sifat kemagnetan CoFe₂O₄+PEG-4000.

Nama sample	Konsentrasi PEG (%)	Koersivitas (Oe)	Magnetisasi saturasi (emu/g)	Magnetisasi Remanen (emu/g)
F	80	86,63	26,98	3,09
E	75	150,68	23,29	3,07
D	67	114,50	28,24	3,29
A	50	133,45	23,84	2,57
B	33	78,95	22,65	2,27
C	25	109,78	31,46	3,51
CoFe ₂ O ₄	0	88,56	37,57	5,18

Sifat magnetik material magnet bergantung pada besarnya distribusi ukuran partikel sebagai struktur domain dan proses magnetisasi bergantung pada ukuran partikel [1]. Jika ukuran nanopartikel dibawah ukuran kritis single domain maka ketika ukuran nanopartikel bertambah besar koersivitasnya naik. Jika ukuran nanopartikel lebih besar dari ukuran kritis single domain maka ketika ukurannya bertambah besar koersivitasnya turun. Pernyataan ini sesuai dengan sampel setelah dicoating dimana nilai H_c menjadi lebih besar karena ukuran sampel juga membesar. Tetapi ketika pada konsentrasi 33% dan 67% koersivitas turun. Hal ini diprediksi karena pada konsentrasi ini nanopartikel yang tercoating monodispersif.

B. Nanopartikel CoFe₂O₄ Coating Silika

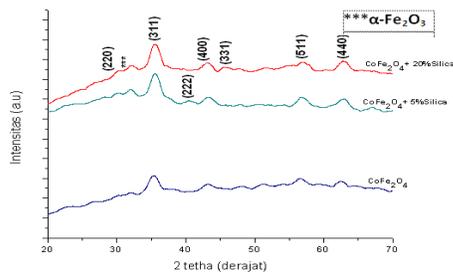
Berdasarkan hasil XRD pola spektrum fungsionalisasi CoFe₂O₄ dengan silika seperti pada Gambar 4.

Adanya puncak baru setelah dicoating, menandakan silika telah berhasil melapisi CoFe₂O₄. Pada konsentrasi silika 20% muncul puncak baru pada arah (331), sedangkan pada silika 5% muncul puncak baru pada arah (222). Volume fasa pengotor meningkat setelah dicoating dengan 5% silika, setelah konsentrasi silika ditingkatkan menjadi 20% volume fasa pengotor menurun.

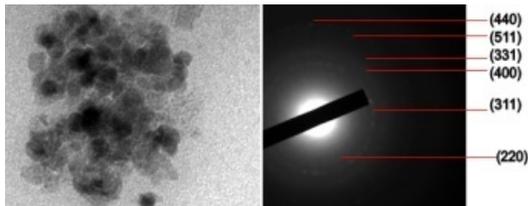
Dari hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan scherrer, ukuran sampel berkurang setelah dicoating silika 5%. Pengurangan ukuran sampel ini

terjadi karena sifat sampel yang tercoating monodispersif. Sedangkan ketika konsentrasi silika 20%, ukuran sampel bertambah besar. Ketika konsentrasi silika dinaikkan menjadi 20%, lapisan silika dalam mengcoating nanopartikel CoFe₂O₄ lebih tebal dibandingkan silika 5%. Sehingga memperbesar ukuran sampel. Selain itu juga ketika konsentrasi silika tinggi, dimungkinkan terjadi proses self-assembly yang menyebabkan dalam satu butir nanopartikel yang tercoating silika terdapat lebih dari satu butir CoFe₂O₄ sehingga ukuran sampel cenderung polidispersif. Hal lain yang menyebabkan pertambahan besar ukuran partikel dimungkinkan karena pengaruh aglomerasi nanopartikel yang menyebabkan agregasi sebelum dicoating silika 20%.

Morfologi sampel CoFe₂O₄ setelah dicoating dengan silika dapat dilihat dari hasil gambar TEM. Ukuran nanopartikel yang tercoating terlihat seragam dan terpisah antara nanopartikel satu dengan yang lain. Hal ini mengurangi aglomerasi antar nanopartikel, sehingga tidak terjadi agregasi.



Gambar 4. Pola spectrum XRD sampel CoFe₂O₄ dan CoFe₂O₄ yang dimodifikasi silika 5% dan 20%.



Gambar 5. Morfologi CoFe₂O₄ dicoating dengan silika 20%.

Tabel 5. Analisa CoFe₂O₄+Silika.

Nama sample	Ukuran Partikel (nm)	Parameter Kisi (Å)	Ketinggian Intensitas puncak (311)(a.u)	Rasio Volume α-Fe ₂ O ₃ (%)
CoFe ₂ O ₄	8,81	8,406	97,95	19,14%
CoFe ₂ O ₄ +5 % Silika	8,41	8,361	152,77	25,64%
CoFe ₂ O ₄ +20 % Silika	11,04	8,358	145,97	24,27%

Maka diharapkan nanopartikel akan memiliki ukuran yang konstan selama penyimpanan. Dari hasil pengukuran butir hasil gambar TEM ukuran nanopartikel CoFe₂O₄ setelah dicoating dengan silika menjadi lebih

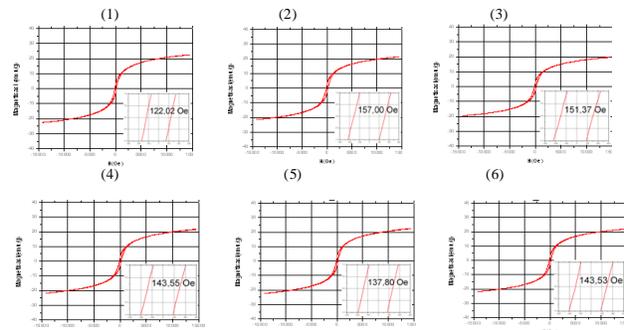
besar yaitu dari 9nm menjadi 11,5 nm. Hasil ini sesuai dengan perhitungan ukuran butir menggunakan persamaan scherrer sebelumnya.

Sifat magnetik nanopartikel CoFe₂O₄ setelah dicoating silika dapat diamati dari analisa hasil VSM seperti pada Gambar 6 dan Tabel 6.

Nilai M_s dan M_r turun setelah dicoating dengan silika karena silika bersifat non-magnetik yang menurunkan respon sampel terhadap medan eksternal. Nilai M_s dan M_r turun seiring meningkatnya konsentrasi silika. Akan tetapi, pada konsentrasi 10%, 30%, dan 50% nilai M_s dan M_r naik. Hal ini diprediksi karena volume fasa pengotor turun. Fasa pengotor bersifat non-magnetik, apabila volume fasa pengotor turun berarti sampel lebih mudah disearahkan medan eksternal, M_s naik.

Nilai koersivitas meningkat dengan meningkatnya ukuran nanopartikel selama ukuran nanopartikel dibawah ukuran kritis single domain. Hal ini sesuai pada sampel T, S, R, Q. Akan tetapi terjadi penyimpangan pada sampel U, ketika ukuran partikel turun nilai koersivitasnya naik. Hal ini bisa dijelaskan dengan persamaan yang menyatakan hubungan medan koersivitas terhadap magnetokristalin anisotropi yakni : $H_c = \frac{2K}{\mu_0 \mu_s}$

Berdasarkan persamaan diatas medan koersivitas berbanding terbalik dengan magnetisasi saturasi [6]. Pada sampel U Nilai M_s turun secara signifikan dibanding sebelum dicoating. Hal inilah yang menyebabkan naiknya H_c pada sampel U. Nilai koersivitas menurun pada sampel P, hal ini diprediksi karena pada konsentrasi 50% nanopartikel yang tercoating monodispersif.



Gambar 6. Kurva histerisis pengujian VSM dengan variasi konsentrasi Silika: (1) P; (2) Q; (3) R; (4) S; (5) T; (6) U.

Tabel 6. Sifat kemagnetan CoFe₂O₄.

Nama sample	Konsentrasi silika (%)	Koersivitas (Oe)	Magnetisasi Saturasi (emu/g)	Magnetisasi Remanen (emu/g)
P	50	122,02	22,49	2,52
Q	30	157,00	21,28	2,74
R	20	151,37	19,63	2,43
S	15	143,55	21,57	2,56
T	10	137,80	22,21	2,67

U	5	143,53	21,78	2,64
CoFe_2O_4	0	88,56	37,57	5,18

IV. KESIMPULAN

Rasio volume pengotor berkurang setelah CoFe_2O_4 dicoating dengan PEG-4000 dan bertambah setelah dicoating silika, sedangkan derajat kristalinitas dan ukuran nanopartikel CoFe_2O_4 meningkat setelah dicoating dengan PEG-4000 dan Silika. Sifat kemagnetan sampel mengalami kenaikan koersivitas, penurunan magnetisasi saturasi dan magnetisasi remanen setelah dicoating PEG-4000 dan Silika.

UCAPAN TERIMA KASIH

1. Nano-Fabrication Consortium of Nagoya University, Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) Nano-Project Platform, Japan, 2012 – 2017
2. Hibah Penelitian Strategis Nasional (Stranas) Dikti, Kementrian Pendidikan Nasional, 2013-2014

PUSTAKA

- [1] L. Zhao, H. Yang, et al., study of preparation and magnetic properties of silica-coated cobalt ferrite nanocomposites, *springer*, vol.42, 2007, pp:4110-4114.
- [2] Q. Dai, M. Lam, et al., Monodisperse Cobalt Ferrite Nanomagnets with Uniform Silica Coatings, *Langmuir*, vol. 26, pp: 17546-17551.
- [3] A. Datta, 2007, Charavterization of Polyethylene Glycol Hydrogels for Biomedical Application, *Thesis*, University of Pune
- [4] C.H. Kim, D.W. Kim, dan K.Y. Cho, 2009, The Influence of PEG Molecular Weight on The Sytstructural Changes of Corn Strach in A Starch/PEG Blend, *Polym. Bull*, 63, 91-99
- [5] E. A. Setiadi. Fabrikasi dan Karakterisasi Struktur Kristal dan Sifat Kemagnetan Nanopartikel Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4) Beserta Proses Fungsionalisasinya dengan PEG-4000, *Thesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2013
- [6] X. Liang, H. Shi, X. Jia, Y. Yang, dan X. Liu, 2011, Dispersibility, Shape and Magnetic Properties of Nano- Fe_3O_4 Particles, *Scientific Research*, 2, 1644-1653