

# PREPARASI, SINTESIS DAN KARAKTERISASI MATERIAL OKSIDA $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Sigit Dwi Yudanto\* dan Septian Adi Chandra

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI

Gedung 470, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan

E-mail : \*sigi008@lipi.go.id

Masuk tanggal : 16-12-2014, revisi tanggal : 10-03-2015, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-03-2015

## Intisari

**PREPARASI, SINTESIS DAN KARAKTERISASI MATERIAL OKSIDA  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .** Penelitian dilakukan untuk membuat material oksida  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  dengan menggunakan proses reaksi padat. Material oksida  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  merupakan material termoelektrik yang mempunyai kestabilan yang baik dan sudah banyak diaplikasikan. Bahan baku sintesis  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  adalah serbuk CaO dan  $\text{CoCO}_3$ . Proses pembuatan diawali dengan penimbangan bahan baku, dilanjutkan dengan penggerusan, kalsinasi, kompaksi dan *sintering*. Pelet disinter pada suhu 700, 750, 800, dan 850°C ditahan selama 24 jam dengan kondisi atmosfer udara. Pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa mayoritas puncak pantulan adalah fasa  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

*Kata kunci :  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , Reaksi padat, Penggerusan, Fasa, Difraksi*

## Abstract

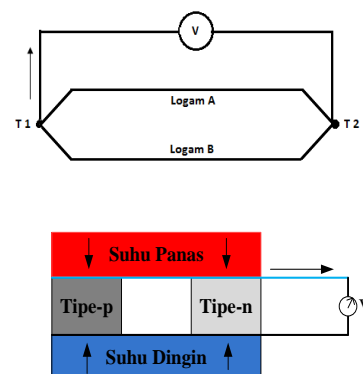
**PREPARATION, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  OXIDE MATERIAL.** The study was conducted to make  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  oxide material using solid state reaction process.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  oxide material is a thermoelectric material that has good stability and has been widely applied. The raw materials are CaO and  $\text{CoCO}_3$  powders. Synthesis process begins with the weighing of raw materials, followed by grinding, calcination, compaction and sintering. Samples sintered at temperatures 700, 750, 800, dan 850 °C for 24 hours in air atmospheric conditions. X-ray diffraction pattern shows that the majority of the reflection is  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  phase.

*Keywords :  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , Solid state reaction, Milling, Phase, Diffraction*

## PENDAHULUAN

Material termoelektrik adalah material yang dapat mengubah energi panas menjadi energi listrik secara langsung. Material termoelektrik bekerja berdasarkan gejala atau efek *Seebeck*. Efek *Seebeck* ditemukan oleh Thomas Johann Seebeck yang berkebangsaan Jerman pada tahun 1821<sup>[1]</sup>. Menurut Thomas Johann Seebeck<sup>[1]</sup>, timbulnya tegangan antara dua ujung batang logam terjadi karena adanya perbedaan suhu ( $\Delta T$ ) diantara kedua logam tersebut. Penerapan efek *Seebeck* ini secara umum pada termokopel. Gambar 1 memperlihatkan efek *Seebeck* dan contoh prinsip penerapannya pada sel termoelektrik. Pada penerapannya sebagai material termoelektrik, dua buah material disusun secara berpasangan. Pasangan material ini biasa disebut tipe-*p* dan tipe-*n*. Pasangan

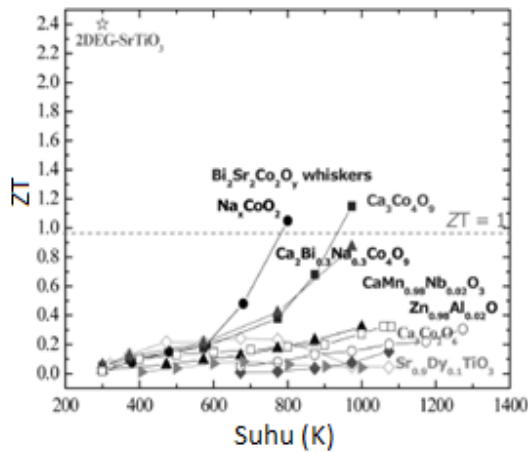
material ini diletakkan sedemikian rupa sehingga kedua permukaan pasangan mendapatkan suhu yang berbeda.



Gambar 1. Efek *Seebeck*<sup>[1]</sup>

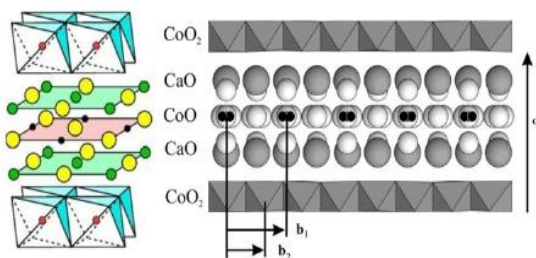
Material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  merupakan material oksida termoelektrik yang mempunyai kestabilan tinggi dan telah banyak

diaplikasikan<sup>[2-9]</sup>. Menurut Weidenkaff, *et al*<sup>[6]</sup>, nilai *figure of merit* (ZT) material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  lebih tinggi daripada material  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  yaitu  $\approx 1,2$  pada suhu  $727^\circ\text{C}$ , sedangkan material  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 \approx 0,2$  pada suhu yang sama. Nilai ZT beberapa material oksida ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Nilai ZT beberapa material termoelektrik<sup>[6]</sup>

Polikristal  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  mempunyai struktur yang berbentuk lapisan/layer<sup>[5,7-8]</sup>. Miyazaki, *et al*<sup>[7]</sup> mengemukakan bahwa struktur kristal senyawa  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$  adalah bentuk dasar dari kristal  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  atau  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ . Struktur polikristal  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$  tersusun dari dua buah subsistem struktur kristal, yaitu sistem  $\text{CoO}_2$  dan  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  seperti yang terlihat pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Model struktur kristal  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ <sup>[7-8]</sup>

Berdasarkan deskripsi mengenai material termoelektrik di atas, maka dilakukan percobaan untuk membuat material oksida  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  yang dapat dimanfaatkan sebagai material termoelektrik. Material termoelektrik diharapkan dapat meningkatkan efisiensi penggunaan energi. Salah satu metode sintesis material

termoelektrik adalah metode reaksi padatan (*solid state reaction*)<sup>[4-5]</sup>. Percobaan pembuatan material diawali dengan analisis termal bahan baku untuk mengetahui perilakunya terhadap perubahan suhu, terutama perubahan fasa. Dengan mengetahui perubahan fasa ini, maka pembentukan material dapat diprediksi berdasarkan diagram fasa sistem  $\text{Ca-Co-O}$ <sup>[9-10]</sup>.

## PROSEDUR PERCOBAAN

Tahapan percobaan pembuatan material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  meliputi penimbangan bahan baku, pencampuran, penggerusan, kalsinasi, kompaksi dan *sintering*. Penggerusan bahan baku yang sudah dicampur dilakukan selama 24 jam dengan menggunakan *planetary ball mill*. Setelah digerus, campuran dikalsinasi dengan suhu  $400^\circ\text{C}$ . Hasil kalsinasi digerus kembali dan dibentuk pelet dengan tekanan 30 MPa. Pelet disinter pada suhu 700, 750, 800, dan  $850^\circ\text{C}$  yang ditahan selama 24 jam. *Sintering* dilakukan pada lingkungan atmosfer udara bebas dan dibiarkan dingin di dalam tungku hingga mencapai suhu kamar.

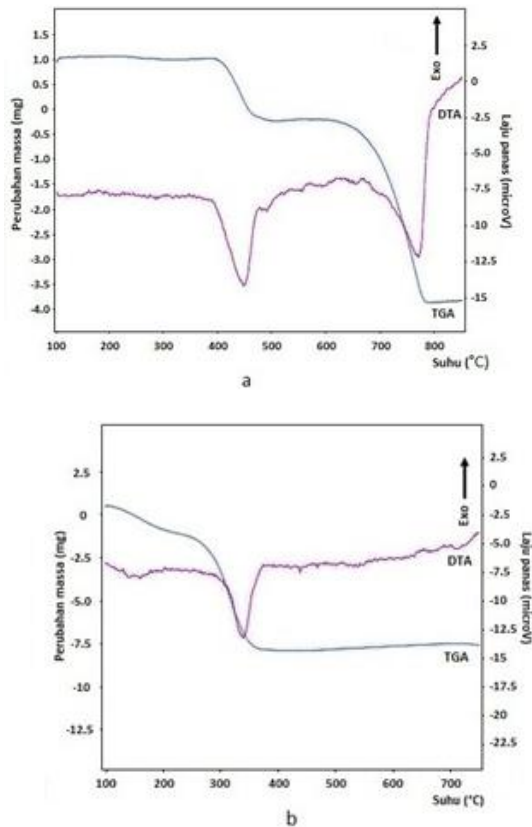
Analisis termal bahan baku serbuk  $\text{CaO}$  dan  $\text{CoCO}_3$  menggunakan DTA/TGA (*differential thermo analysis/thermo gravimetry analysis*). Karakterisasi sampel hasil sintesis menggunakan difraksi sinar-X dengan radiasi  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). Pengukuran dilakukan pada rentang sudut  $2\theta$   $5 - 60^\circ$ . Mikrostruktur diamati dengan menggunakan citra mikroskop elektron. Sedangkan kandungan unsur dalam sampel dianalisis menggunakan EDS (*energy dispersive spectroscopy*).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis Termal Bahan Baku

Pada percobaan pembuatan material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , bahan baku yang digunakan adalah serbuk  $\text{CaO}$  dan  $\text{CoCO}_3$ . Sebelum melakukan sintesis, perilaku bahan baku terhadap panas diamati dengan menggunakan DTA/TGA. Kurva hasil

DTA/TGA serbuk CaO dan CoCO<sub>3</sub> ditunjukkan pada Gambar 4(a) dan 4(b).

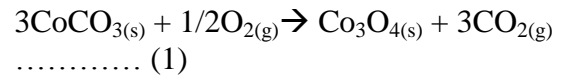


**Gambar 4.** Kurva DTA/TGA (a) CaO dan (b) CoCO<sub>3</sub>

Pada kurva TGA serbuk CaO (Gambar 4(a)) terjadi dua kali kehilangan massa yang signifikan, yaitu pada rentang suhu 390-480°C dan 600-780°C. Kehilangan massa diiringi dengan reaksi penyerapan panas atau endotermal (kurva DTA). Menurut I. Čakajdová<sup>[12]</sup>, anomali yang terjadi pada pemanasan CaO tidak disebabkan oleh transformasi fasa melainkan terjadi perubahan parameter kisi sistem kristal CaO. Perubahan parameter kisi kristal CaO terjadi karena adanya ekspansi termal<sup>[10]</sup>. Hal ini dibuktikan oleh I. Čakajdová<sup>[12]</sup> melalui difraksi sinar-X.

Pada kurva DTA serbuk *cobalt carbonate* (Gambar 4(b)), anomali terjadi pada rentang suhu 250-370°C. Pada rentang suhu ini terdapat puncak endotermal yang diikuti dengan kehilangan massa yang besar (kurva TGA). Menurut Chong-Hu Wu<sup>[13]</sup>, puncak endotermal ini adalah reaksi dekomposisi CoCO<sub>3</sub> menjadi Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yang disertai dengan

pelepasan gas CO<sub>2</sub>. Reaksi dekomposisi ditunjukkan pada persamaan 1<sup>[13]</sup>.



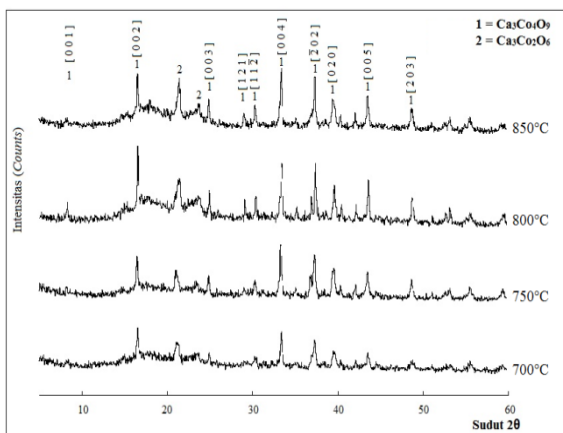
Dari hasil analisis termal bahan CaO dan CoCO<sub>3</sub> dijadikan pertimbangan dalam proses kalsinasi untuk sintesis material Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Proses kalsinasi dengan suhu 400°C bertujuan untuk menghilangkan karbon dalam campuran, terutama karbonat pada senyawa CoCO<sub>3</sub>.

### Analisis Difraksi Sinar-X

Hasil difraksi sinar-x Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> yang disinter 700, 750, 800, dan 850°C ditunjukkan pada Gambar 5. Pola pantulan difraksi sinar-x menunjukkan bahwa mayoritas puncak difraksi adalah fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> yang sesuai dengan *international centre for diffraction data* (ICDD) PDF-2 No. 23-0110<sup>[4]</sup>. Berdasarkan hasil difraksi tersebut, pembentukan fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> terjadi seiring dengan kenaikan suhu sintering. Hal ini terlihat dengan semakin tingginya intensitas puncak pantulan difraksi sinar-x pada fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Pada sudut 2θ = 8° terlihat adanya peningkatan intensitas puncak fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Pada suhu pemanasan 700°C, puncak pada sudut tersebut belum terlihat dengan jelas. Intensitas puncak terlihat jelas pada suhu pemanasan 800°C, dan sebaliknya pada suhu pemanasan 850°C, intensitas puncak pada sudut 2θ = 8° mengalami penurunan.

Y. C. Liou, *et al*<sup>[4]</sup> melakukan percobaan sintesis material Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> menggunakan metode reaksi padatan dengan suhu *sintering* pada rentang 850 – 900°C. Bahan baku yang digunakan Liou adalah CaCO<sub>3</sub> (99,9%), CoCO<sub>3</sub>-xH<sub>2</sub>O (99,9%). Hasil percobaan Liou, *et al* menghasilkan fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> dengan fasa pengotor Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Ca<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Percobaan yang dilakukan menggunakan metode yang sama dengan Liou tetapi dilakukan modifikasi pada proses dan bahan baku yang digunakan. Pada percobaan ditambahkan proses pemanasan (kalsinasi) sebelum disinter dan

menggunakan bahan baku CaO (99%) dan CoCO<sub>3</sub> (kemurnian 46-48% sebagai Co). Meskipun tidak menghasilkan fasa tunggal Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, tetapi fasa pengotornya hanya fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.



**Gambar 5.** Pola Difraksi Sinar-X Sampel Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> hasil *sintering* dengan variasi suhu

Pada sudut 2θ = 20-25° terdapat puncak yang menandakan adanya fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, sesuai dengan ICDD PDF-2 No. #089-0629<sup>[14-15]</sup>. Kemungkinan penyebab tidak terbentuknya fasa tunggal Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> adalah tidak tepatnya stoikiometri antarfasa penyusun CaO dan Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pada saat reaksi terjadi. Berdasarkan diagram fasa sistem Ca-Co-O<sup>[9-10]</sup>, jika perbandingan % berat fraksi mol fasa penyusun tidak tepat maka akan terbentuk dua fasa gabungan, yaitu fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> + Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dan Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[9]</sup> pada rentang suhu 800-926°C.

Dari pola difraksi sinar-X, dapat diperkirakan ukuran kristal fasa Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> yang terbentuk dengan menggunakan rumus *Scherrer*<sup>[16-17]</sup> yang ditunjukkan pada persamaan 2.

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \dots\dots\dots (2)$$

dimana B adalah *full width at half maximum* (FWHM) puncak difraksi (rad), K adalah konstanta *Scherrer* (K = 0,9), L adalah ukuran kristal (nm) dan θ adalah sudut difraksi sinar-X. Untuk menentukan nilai FWHM atau lebar puncak difraksi pada

setengah ketinggian antara latar belakang dan puncak maksimum<sup>[17]</sup> menggunakan perangkat lunak *Bella v2.21*. Perkiraan ukuran kristal ditunjukkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Ukuran kristal Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> berdasarkan puncak ICDD PDF-2 No. 23-0110<sup>[4]</sup>

No.	Sudut 2θ Puncak	Bidang kristal (h k l)	B (deg)	L (ukuran kristal) (nm)
1.	8,28	0 0 1	0,1016	78,4972
2.	16,56	0 0 2	0,1268	63,3614
3.	24,93	0 0 3	0,1324	61,4986
4.	33,45	0 0 4	0,1872	44,3465
5.	37,37	$\bar{2}$ 0 0	0,1394	60,2068
6.	43,55	0 0 5	0,1612	53,1101
7.	48,76	2 0 3	0,2138	40,8272

Dari perhitungan ukuran kristal dengan menggunakan rumus *Scherrer* diperoleh perkiraan ukuran kristal pada rentang 40-79 nm.

**Analisis Struktur Mikro dan EDS**

Mikrostruktur Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> yang *disinter* pada suhu 800 °C ditunjukkan pada Gambar 6(a). Mikrostruktur sampel terlihat masih berpori (*porous*). Kemungkinan penyebab masih porosnya mikrostruktur adalah masih terdapatnya reaksi pelepasan gas CO<sub>2</sub>. Butiran struktur mempunyai bentuk yang tidak homogen. Ukuran butir terlihat pada rentang 0,3 – 1,5 μm. Sedangkan mikrostruktur Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> berbentuk bulat memanjang<sup>[18]</sup>. Mikrostruktur Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> terlihat mempunyai ukuran yang kecil.

Sedangkan Gambar 6(b) memperlihatkan analisis unsur pada sampel Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> menggunakan EDS. Berdasarkan persentase massa tiap-tiap unsur, ternyata tidak menunjukkan perbandingan unsur dari material Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Hal ini disebabkan karena berdasarkan hasil difraksi sinar-X terdapat 2 fasa yang terbentuk.



- Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 71, No. 2, Hal. 491–497.
- [8] Paengson, S., Tosawat Seetawan, Pennapa Muthitamongkol and Chanchana Thanachayanont. 2013., Characterization P-Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and N-CaMnO<sub>3</sub>". *Advanced Materials Research* Vol. 802 Hal. 209-212.
- [9] Tran, Hoa., Tejas Mehta, Matthias Zeller, and Richard H. Jarman. 2013., Synthesis and characterization of mixed phases in the Ca–Co–O system using the Pechini method". *Materials Research Bulletin* 48 Hal. 2450 – 2456.
- [10] Sedmidubský, D., V. Jakeš, O. Jankovský, J. Leitner, Z. Sofer, and J. Hejtmaňek. 2012., Phase Equilibria in Ca–Co–O System". *Journal of Solid State Chemistry* 194 Hal. 199 – 205.
- [11] Kenfaui, Driss., Guillaume Bonnefont, Daniel Chateigner, Gilbert Fantozzi, Moussa Gomina, and Jacques Guillaume Noudem. 2010., Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics consolidated by SPS process: Optimisation of mechanical and thermoelectric properties". *Materials Research Bulletin* 45 Hal. 1240–1249.
- [12] Čakajdová, I. 1972., To the Problem of the Formation of Modifications of Calcium Oxide". *Chem. zvesti* 26, Hal. 41-43.
- [13] Wu, Chong-Hu. 2012., Low Energy-Consumption Industrial Production of Ultra-Fine Spherical Cobalt Powders". *InTech open source publications*.
- [14] Yudanto, Sigit Dwi. 2014., Pengaruh Suhu Sintering Terhadap Pembentukan Keramik Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Melalui Proses Reaksi Padatan". *Prosiding Seminar Material Metalurgi 2014*, Pusat Penelitian Metalurgi dan Material-LIPI, hal. 293-297.
- [15] Yudanto, Sigit Dwi dan Septian Adi Chandra. 2013., Sintesis dan Analisis Struktur Kristal Cu doping Calcium Cobalt Oxide (Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) dari hasil X-Ray Diffraction". *Prosiding Seminar Material Metalurgi*, Pusat Penelitian Metalurgi -LIPI, hal. 353 – 357.
- [16] Monshi, Ahmad., Mohammad Reza Foroughi, Mohammad Reza Monshi. 2012., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD". *World Journal of Nano Science and Engineering* Vol. 2 Hal. 154-160.
- [17] Speakman, Scott A. 2014., Estimating Crystallite Size Using XRD". MIT Center for Materials Science and Engineering.
- [18] Mukherjee, K. and E.V. Sampath kumaran. 2010. „Synthesis of fine particles of a geometrically frustrated spin-chain system Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> through a pyrophoric route and its magnetic behavior". (<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1001/1001.4953.pdf>, diakses 10 September 2014)