

STUDI KONDUKTIVITAS ARUS BOLAK-BALIK MATERIAL $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Sigit Dwi Yudanto* dan Agung Imaduddin

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI

Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan

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

Masuk tanggal : 18-05-2014, revisi tanggal : 04-07-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 18-07-2014

Intisari

STUDI KONDUKTIVITAS ARUS BOLAK-BALIK MATERIAL $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Penelitian yang dilakukan bertujuan untuk membuat material yang mempunyai karakteristik sebagai material termoelektrik dan mempelajari pengaruh suhu terhadap sifat konduktivitas arus bolak-balik material. Material $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ merupakan material yang mempunyai karakter sebagai material termoelektrik. Sintesis material $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dilakukan dengan menggunakan metode reaksi padat. Bahan baku CaCO_3 dan CoCO_3 digerus dengan menggunakan *planetary ball mill*, kemudian dijadikan pelet dan disinter pada suhu 1000°C yang ditahan selama 20 jam. Pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ telah terbentuk, tetapi masih terdapat fasa lain, yaitu fasa CoO dan Co_3O_4 . Penghalusan pola difraksi sinar-X dilakukan dengan menggunakan metode *Rietveld*. Penghalusan menghasilkan fraksi berat fasa, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 : \text{CoO} : \text{Co}_3\text{O}_4 = 71,28 : 22,12 : 6,6$. Parameter kisi $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ hasil penghalusan adalah $a = 9,0719 \text{ \AA}$, dan $c = 10,3755 \text{ \AA}$. Massa jenis $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ berdasarkan perhitungan adalah $4,501 \text{ gr/cm}^3$. Konduktivitas arus bolak-balik $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ tertinggi sebesar $1,3218 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pada suhu 400°C .

Kata kunci : $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, Sintesis, Reaksi padat, Penghalusan, Konduktivitas AC

Abstract

A STUDY OF AC CONDUCTIVITY OF $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ MATERIAL. This research has been carried out to make a material having thermoelectric characteristic and to study the effect of temperature on AC conductivity properties. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ material is a material that has the character of a thermoelectric material. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ was synthesized using solid reaction method. Milled CoCO_3 and CaCO_3 raw materials were then shaped into pellets and sintered at temperature of 1000°C for 20 hours. X-ray diffraction pattern shows that the phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ has been formed, but there are other phases, namely CoO and Co_3O_4 . Refinement of X-ray diffraction pattern was conducted using Rietveld method. The smoothing produces phase weight fraction of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 : \text{CoO} : \text{Co}_3\text{O}_4 = 71.28 : 22.12 : 6.6$. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ lattice parameter refinement results are $a = 9.0719 \text{ \AA}$, and $c = 10.3755 \text{ \AA}$. The density of the calculation is based on 4.501 gr/cm^3 . The highest AC conductivity of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ is $1.3218 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 400°C .

Keywords : $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, Synthesis, Solid state reaction, Refinement, AC conductivity

PENDAHULUAN

Industri manufaktur adalah salah satu sektor dengan konsumsi energi yang besar. Konsumsi energi tersebut terjadi pada peralatan yang digunakan misalnya: boiler, tungku, reaktor, motor, dan pompa. Selama proses manufaktur, sekitar 20 - 50% konsumsi energi hilang dalam bentuk panas buang. Selain industri manufaktur, sektor dengan konsumsi energi yang besar lainnya

adalah sektor transportasi. Menurut Departemen Energi Amerika Serikat hampir tiga perempat energi pada mobil hilang. Dari sekitar 70% energi yang hilang tersebut, hampir 85% berupa energi panas (misalnya pada radiator, panas knalpot, dan lain-lain)^[1].

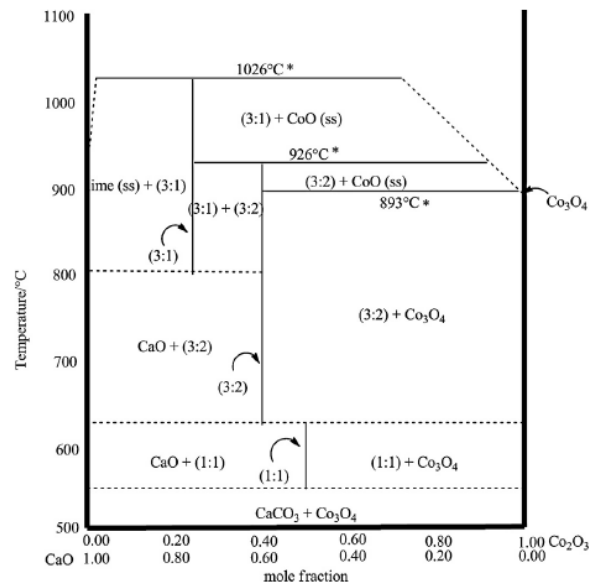
Energi hilang yang berupa panas, baik pada sektor industri dan transportasi, dapat dikonversikan menjadi energi lain. Salah satu contoh konversi energi pada sektor transportasi adalah mengubah

energi panas buang pada knalpot mobil menjadi energi listrik yang dapat digunakan untuk menjalankan *air conditioner* (AC). Untuk mengkonversikan energi panas buang knalpot menjadi listrik secara langsung dapat digunakan material termoelektrik. Material termoelektrik bekerja berdasarkan gejala atau efek *Seebeck*. Keuntungan dari material termoelektrik adalah tidak memerlukan pemeliharaan, digunakan untuk pemanfaatan panas buang (efisiensi energi), dan mempunyai umur yang panjang^[2].

Salah satu material yang memiliki karakteristik sebagai material termoelektrik adalah $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Kouta Iwasaki, dkk^[3] melakukan sintesis $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dengan metode *solid-state reaction*. Sintesis menggunakan bahan baku CaCO_3 (99,99%) dan Co_3O_4 (99,95%). Bahan baku berupa serbuk ditimbang sesuai dengan stoikiometrinya, kemudian ditambah etanol dan digerus dengan *agate mortar*. Campuran hasil penggerusan dikeringkan dan dibentuk menjadi pelet. Pelet diletakkan pada lembar platina dan dipanaskan pada suhu 970°C selama 12 jam. Sampel hasil pemanasan tersebut dihancurkan menjadi serbuk dan dipanaskan kembali dengan suhu yang sama selama 48 jam.

Tao Wei, dkk^[4] mengembangkan material termoelektrik berbasis kobalt $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ yang mempunyai sifat magnet dan listrik yang kuat serta mempunyai karakter material termoelektrik untuk diaplikasikan sebagai katoda untuk *Solid-Oxide Fuel Cell* (SOFC) suhu menengah. Metode sintesis $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ yang digunakan Tao Wei adalah metode *Sol-Gel*. Metode ini menggunakan asam sitrat sebagai pembentuk *gel*. Rasio molar asam sitrat dengan ion logam adalah 2:1. Langkah pertama yang dilakukan adalah melarutkan asam sitrat dalam akuades, kemudian dicampurkan ke dalam $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{C}_4\text{H}_8\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hingga mencapai solusi. Solusi diuapkan

secara perlahan sambil diaduk selama satu malam diatas *hot plate* untuk membentuk *gel*. *Gel* kemudian dipanaskan 250°C pada udara bebas selama 5 jam untuk menghilangkan komponen karbon. Padatan *gel* yang kering selanjutnya ditumbuk dengan mortar dan dikalsinasi $800 - 900^\circ\text{C}$ pada kondisi lingkungan oksigen murni dan udara bebas selama 10 jam.



Gambar 1. Diagram fasa sistem Ca-Co-O dengan kondisi atmosfer udara bebas^[5]

Berdasarkan diagram fasa sistem Ca-Co-O seperti yang ditunjukkan pada gambar 1, pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ terjadi pada rentang suhu $827 - 1027^\circ\text{C}$ dengan kondisi $\text{PO}_2 = 0,21$ atm (atmosfir udara bebas)^[5]. Fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ terbentuk dari fasa CaO dan Co_3O_4 dengan perbandingan fraksi berat optimal adalah 2:3.

PROSEDUR PERCOBAAN

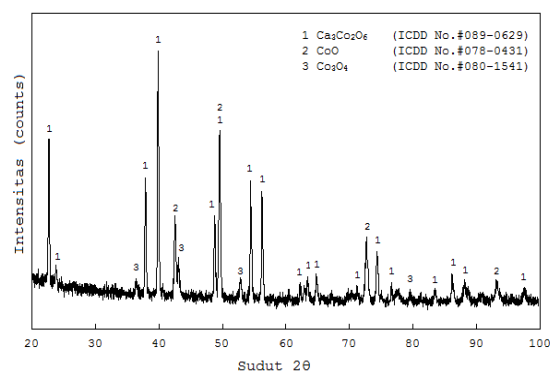
Sintesis material $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dilakukan dengan menggunakan metode reaksi padatan konvensional. Bahan baku yang digunakan adalah CaCO_3 dan CoCO_3 . Percobaan diawali dengan menimbang bahan baku sesuai dengan stoikiometrinya. Bahan baku dicampur dan digerus menggunakan *planetary ball*

mill selama 20 jam. Proses penggerusan menggunakan perbandingan antara bahan baku dengan bola adalah 1 : 100. Setelah digerus, campuran dikalsinasi dengan suhu 800°C selama 5 jam. Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan karbonat dalam campuran. Hilangnya karbonat dalam *calcium carbonate* adalah sekitar suhu 800°C^[6]. Sedangkan *cobalt carbonate* akan berubah fasa menjadi Co_3O_4 pada suhu diatas 350°C^[7]. Campuran hasil kalsinasi digerus lagi selama 12 jam dan selanjutnya dibentuk pelet berdiameter 2,5 cm dengan tekanan 7 ton. Pelet sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ disinter pada suhu 1000°C yang ditahan selama 20 jam^[5]. *Sintering* dilakukan pada lingkungan atmosfer udara bebas dan didinginkan di dalam tungku hingga mencapai suhu kamar.

Sampel hasil sintering dikarakterisasi dengan menggunakan difraksi sinar-X untuk mengetahui fasa yang terbentuk, dan (LCR meter) untuk mengetahui nilai konduktivitas arus bolak-balik material sebagai fungsi frekuensi dari 1 Hz – 10⁵ Hz dengan variasi suhu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Difraksi Sinar-X

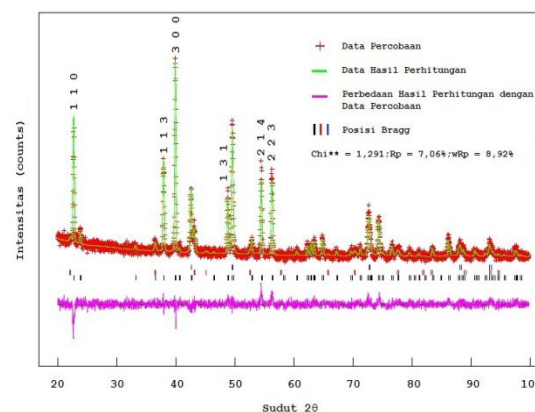


Gambar 2. Pola difraksi sinar-X sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ yang disinter pada 1000°C

Difraksi sinar-X digunakan untuk mengetahui apakah fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sudah terbentuk atau belum. Difraksi sinar-X menggunakan *cobalt* sebagai sumbernya.

Hasil analisis kualitatif pola difraksi sinar-X pada Gambar 2 memperlihatkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CoO dan Co_3O_4 . Analisis kualitatif pola difraksi sinar-X dilakukan dengan menggunakan *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*: PDF-2 No. 089-0629^[8] untuk fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, No. 078-0431^[9] untuk fasa CoO , dan No. 080-1541^[10] untuk fasa Co_3O_4 .

Berdasarkan diagram fasa sistem Ca-Co-O, munculnya fasa-fasa lain terutama fasa CoO ini mungkin disebabkan oleh perbandingan mol antarfasa penyusun yang tidak tepat pada saat reaksi pembentukan berlangsung^[5,11]. Sedangkan masih terdapatnya fasa Co_3O_4 mungkin disebabkan karena Co_3O_4 hasil dekomposisi CoCO_3 tidak bereaksi dengan CaO . Kemungkinan penyebab lain masih adanya fasa-fasa ini adalah waktu penahanan selama proses *sinter*.



Gambar 3. Hasil penghalusan pola difraksi sinar-X sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ pada suhu ruangan dengan menggunakan Metode *Rietveld*^[12-13]

Gambar 3 memperlihatkan hasil penghalusan kurva pola difraksi sinar-X sampel hasil sintesis dengan menggunakan metode *Rietveld*. Penghalusan pola difraksi tersebut menggunakan 3 fasa, yaitu fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CoO dan Co_3O_4 . Penghalusan yang dilakukan hampir mendekati data percobaan, hal ini terlihat dari nilai $\chi^2 = 1,291$, $R_p = 7,06\%$ dan $wR_p = 8,92\%$. Berdasarkan hasil penghalusan ini

diperoleh perbandingan berat masing-masing fasa adalah $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 : \text{CoO} : \text{Co}_3\text{O}_4 = 71,28 : 22,12 : 6,6$. Analisis pola difraksi sinar-X sampel hasil sintesis untuk fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ menggunakan sistem kristal *rhombohedral* ($R\text{-}\bar{3}c$)^[14-15]. Parameter kisi hasil penghalusan adalah $a = 9,0719 \text{ \AA}$ dan $c = 10,3755 \text{ \AA}$. Sedangkan massa jenis $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ berdasarkan hasil penghalusan adalah $4,501 \text{ gr/cm}^3$.

Dari pola difraksi sinar-X, dapat diperkirakan ukuran kristal fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ yang terbentuk dengan menggunakan rumus *Scherrer*^[13] yang ditunjukkan pada persamaan 1.

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (1)$$

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^[16-17] digunakan bantuan perangkat lunak *Bella v2.21*.

Tabel 1. Ukuran kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ berdasarkan puncak ICDD PDF-2 No. # 089-0629^[8]

| No. | Sudut 2θ Puncak | Bidang kristal (h k l) | B (deg) | L (ukuran kristal) (nm) |
|-----|------------------------|------------------------|---------|-------------------------|
| 1. | 39,94 | 3 0 0 | 0,2152 | 45,6105 |
| 2. | 22,74 | 1 1 0 | 0,1746 | 53,8939 |
| 3. | 37,96 | 1 1 3 | 0,2086 | 46,7669 |
| 4. | 56,30 | 2 2 3 | 0,2428 | 43,0922 |
| 5. | 54,52 | 2 1 4 | 0,2508 | 41,3787 |
| 6. | 49,60 | 1 3 1 | 0,2604 | 39,0261 |

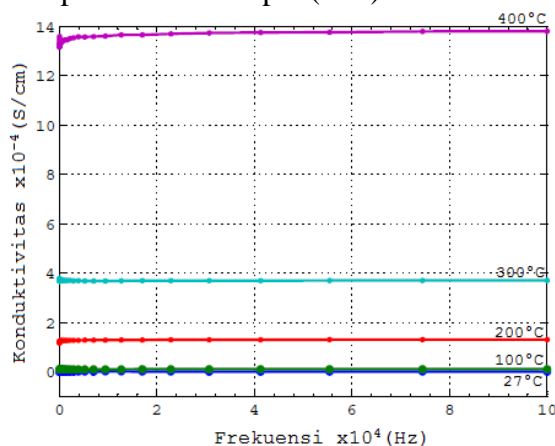
Dari perhitungan ukuran kristal dengan menggunakan rumus *Scherrer* diperoleh perkiraan ukuran kristal pada rentang 39 – 54 nm.

Analisis Konduktivitas Arus Bolak-Balik

Pengukuran nilai konduktivitas arus bolak-balik material dilakukan dengan menggunakan LCR meter. Untuk memperoleh nilai konduktivitas arus bolak-balik hasil pengukuran LCR meter suatu material digunakan rumus yang ditunjukkan pada persamaan 2.

$$\delta = G \frac{d}{A} \quad (2)$$

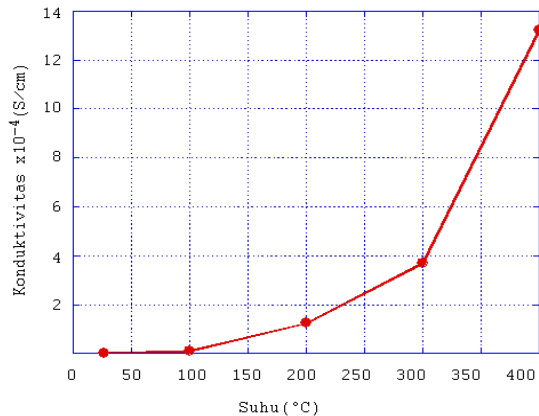
dimana δ adalah nilai konduktivitas (S/cm), G adalah konduktansi (*Siemen*), d adalah tebal sampel (cm) dan A adalah luas permukaan sampel (cm^2)^[18-19].



Gambar 4. Kurva konduktivitas arus bolak-balik $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ rentang frekuensi $1 - 10^5 \text{ Hz}$ pada variasi suhu

Gambar 4 menunjukkan hasil perhitungan nilai konduktivitas arus bolak-balik sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ pada berbagai suhu. Kurva memperlihatkan bahwa nilai konduktivitas sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ mengalami peningkatan sebanding dengan kenaikan suhu. Penambahan suhu pengukuran dari 27°C (suhu kamar) ke 100°C belum memperlihatkan adanya kenaikan nilai konduktivitas yang signifikan. Pada saat suhu pengukuran sampel dinaikkan dari suhu kamar menjadi 100°C , nilai konduktivitas naik dari $5,043 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ menjadi $1,039 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$. Nilai konduktivitas mengalami kenaikan dari

1,237 x 10⁻⁴ S/cm pada suhu 200°C menjadi 3,692 x 10⁻⁴ S/cm pada suhu 300°C dan kenaikan cukup tinggi pada saat suhu dinaikkan menjadi 400°C, yaitu sebesar 1,321 x 10⁻³ S/cm. Kurva kenaikan nilai konduktivitas pada frekuensi 62 Hz dengan suhu pemanasan 27, 100, 200, 300 dan 400°C ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva nilai konduktivitas arus bolak-balik sampel Ca₃Co₂O₆ pada frekuensi 62 Hz terhadap variasi suhu pemanasan sampel

KESIMPULAN

Sintesis keramik Ca₃Co₂O₆ yang dilakukan tidak menghasilkan satu fasa. Dari hasil analisis kuantitatif pola difraksi sinar-X menggunakan metode *Rietveld* diperoleh fasa: Ca₃Co₂O₆, CoO, Co₃O₄ dengan fraksi berat masing-masing fasa adalah Ca₃Co₂O₆ : CoO : Co₃O₄ = 71,28 : 22,12 : 6,6. Dari perhitungan ukuran kristal dengan menggunakan rumus *Scherrer* diperoleh ukuran kristal pada rentang 39 – 54 nm. Nilai konduktivitas listrik arus bolak-balik sampel Ca₃Co₂O₆ pada frekuensi 62 Hz tertinggi pada suhu pemanasan 400°C yaitu sebesar 1,3218 x 10⁻³ (S/cm).

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis berikan kepada Bapak Suparno yang telah membantu proses penggerusan (*milling*) dan Bapak M. Hikam atas izin menggunakan perangkat lunak *Bella*

v2.21, serta semua pihak yang secara langsung atau tidak langsung membantu penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Department of Energy. 2014. *Fuel Economy: Where the Energy Goes*. Department of Energy, United States of America. (<http://www.fueleconomy.gov/feg/tv.shtml>, diakses tanggal 17 April 2014)
- [2] Sorrell C.C., Nowotny J, Sugihara S. 2005. *Materials for Energy Conversion Devices*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, CRC Press.
- [3] Iwasaki K, Yamane H, Kubota S, Takahashi J, Shimada M. 2003. „Power Factors of Ca₃Co₂O₆ and Ca₃Co₂O₆-based Solid Solutions”. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 358, pp. 210 – 215.
- [4] Wei T, Huang Y.H, Zeng R, Yuan Li Xia, Hu Xian Luo, Zhang Wu-Xing, Jiang Long, Yang J.Y, Zhang Zhao-Liang. 2013. „Evaluation of Ca₃Co₂O₆ as Cathode Material for High-Performance Solid-Oxide Fuel Cell”. *Scientific Report*, DOI:10.1038/srep01125.
- [5] Tran Hoa, Mehta Tejaz, Zeller Matthias, Jarman R.H. 2013.„ Synthesis and Characterization of Mixed Phases in The Ca–Co–O System Using the Pechini Method”. *Materials Research Bulletin*, vol 48, pp. 2450 – 2456.
- [6] Halikia I., Zoumpoulakis L., Christodoulou E. Prattis D. 2001.„ Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate by Isothermal Methods of Analysis”. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, vol.1, No. 2, 1303 – 0868, pp. 89-102.

- [7] Wu Chong-Hu. 2012. „Low Energy-Consumption Industrial Production of Ultra-Fine Spherical Cobalt Powders”. *InTech Open Source Publications*, DOI: 10.5772/52113.
- [8] Kahatta Sagulthai, Chaiyo Nopsiri, Chesta R, Techttheera W, Pecharapa W, Vittayakorn N. 2012. „Preparation and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Ceramics by Microwave-Assited Solution Combustion Method”. *Proceedings of the 38th Congress on Science and Technology of Thailand*.
- [9] Makhlof M. Th, Abu-Zied B.M, Mansoure T.H. 2013. „Direct Fabrication of Cobalt Oxide Nanoparticles Employing Glycine as a Combustion Fuel”. *Journal of Nanoparticles*, DOI : 10.1155/2013/384350.
- [10] Xue Li, Zhang Changbin, He Hong, Teraoka Yasutake. 2007. „Promotion Effect of Residual K on The Decomposition of N_2O Over Cobalt–cerium Mixed Oxide Catalyst”. *Catalysis Today*, vol 126, pp. 449–455.
- [11] Sedmidubsky´ D, Jakes V, Jankovsky´ O, Leitner J, Sofer Z, Hetjmanek J. 2012. „Phase Equilibria in Ca–Co–O System”. *Journal of Solid State Chemistry* 194, pp. 199 – 205.
- [12] Larson, A. C., Von Dreele, R. B. 2004. *General Structure Analysis System (GSAS)*. University of California, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- [13] Yin L.H, Song W.H, Jiao X.L, Wu W.B, Li L.J, Tang W, Zhu X.B, Yang Z.R, Dai J.M, Zhang R.L, Sun Y.P. 2010. „A Study of The Magnetic and Dielectric Properties of $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ”. *Solid State Communication* 150, pp. 1074 – 1076.
- [14] Fleck, Catherine Louise. 2011. *Magnetism in The Complex Cobaltates $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq x \leq 0.95$) and $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$* . Dissertation Report in Department of Physics, University of Warwick.
- [15] Raveau, Bernard, & Seikh, Md. Motin. 2012. *Cobalt Oxides : From Crystal Chemistry to Physics*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [16] Monshi Ahmad, Foroughi M.R, Monshi M.R. 2012.,, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD”. *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 2, pp. 154-160.
- [17] Speakman, Scott A. 2014. *Estimating Crystallite Size Using XRD*. MIT Center for Materials Science and Engineering. (<http://prism.mit.edu/xray/tutorials.htm>), diakses 25 Maret 2014.
- [18] Mariappan C.R, Govindaraj J., . Rathan S.V, Prakash G.V. 2005. „Preparation, Characterization, AC Conductivity and Permittivity Studies on Vitreous $\text{M}_4\text{AlCdP}_3\text{O}_{12}$ (M = Li, Na, K) System”. *Material Science and Engineering B*, 121 pp. 2 – 8.
- [19] Harun M.H, Saion E, Kassim A, Hussain M.Y, Mustafa I.S. 2008. „Temperature Dependence of AC Electrical Conductivity of PVA-PPy- FeCl_3 Composite Polymer Films”. *Malaysian Polymer Journal (MPJ)*, vol 3, No. 2, pp. 24-31.