

Pembentukan Fasa Co_3O_4 Dengan Metoda Dekomposisi CoCO_3 Menggunakan Sinar Difraksi

¹Lusiana, ²Sigit Dwi Yudanto

^{1,2}Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI Kawasan Puspipstek Gedung 470,
Tangerang Selatan - Banten, Indonesia 15314

¹ lusianand@yahoo.com, ²s.d.yudanto@gmail.com

Abstract

Experiments have been carried out to obtain the decomposition of cobalt carbonate cobalt oxide to be used as raw material for the manufacture of calcium cobalt oxide thermoelectric materials. The experiments were performed by heating cobalt carbonate powder material (CoCO_3) from Kanto Chemical with a temperature of 1000°C . Heating aims to obtain Co_3O_4 phase. Co_3O_4 phase is what will be used in the manufacture of thermoelectric materials based on the phase diagram of the system Ca-Co-O. The results of X-ray diffraction CoCO_3 materials are heated to 1000°C showed that Co_3O_4 phase has been formed. Analysis quantitative diffraction pattern shows the diffraction peaks are the property throughout the Co_3O_4 phase. The crystal structure of Co_3O_4 is Face Centered Cubic (FCC) with space group $F d -3 m$. Lattice parameters of the diffraction pattern is the result of smoothing $a = 8.0838 \text{ \AA}$.

Keywords: decomposition, CoCO_3 , Co_3O_4 , diffraction, structure

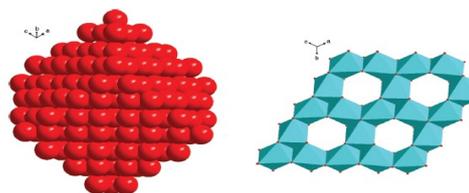
Abstrak

Telah dilakukan percobaan dekomposisi kobalt karbonat untuk memperoleh kobalt oksida yang akan digunakan sebagai bahan baku pembuatan material termoelektrik *calcium cobalt oxide*. Percobaan dilakukan dengan memanaskan bahan serbuk kobalt karbonat (CoCO_3) dengan suhu 1000°C . Pemanasan bertujuan untuk memperoleh fasa Co_3O_4 . Fasa Co_3O_4 inilah yang akan digunakan pada pembuatan material termoelektrik berdasarkan diagram fasa sistem Ca-Co-O. Hasil difraksi sinar-X menunjukkan bahwa fasa Co_3O_4 yang terbentuk dengan struktur kristal Co_3O_4 adalah *Face Centered Cubic (FCC)* dengan *space group F d -3 m*. Parameter kisi hasil penghalusan pola difraksi adalah $a=8,0838 \text{ \AA}$

Kata kunci : dekomposisi, CoCO_3 , Co_3O_4 , difraksi, struktur

1. Pendahuluan

Cobalt Oxide (Co_3O_4) adalah bahan yang menjanjikan untuk digunakan sebagai sensor gas, katalis dalam proses *hydrocracking* bahan bakar minyak, dan pigmen untuk gelas dan keramik. Untuk menghasilkan kinerja yang baik dalam pengaplikasiannya, struktur *spinel* Co_3O_4 harus mempunyai ukuran yang kecil (nanopartikel). Morfologi spesifik dan fasa kristalografi material dengan struktur nano sangat berpengaruh pada sifat optik, magnetik, dan listrik^[1]. Selain itu, Co_3O_4 banyak dipelajari untuk diaplikasikan sebagai elektroda baterai lithium ion, dan material magnetik^[2].



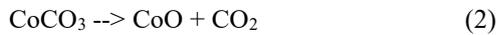
Gambar 1. Model struktur kristal Co_3O_4 ^[3]

Co_3O_4 merupakan prototipe *spinel*s kobalt yang menunjukkan struktur kubik sederhana (Gambar 1)^[3] dengan *space group Fd-3m* dan nilai $a = 8,08 \text{ \AA}$ pada suhu kamar. Parameter u dari 32 atom oksigen dari struktur kubik ini, $u = 0,39$, sangat dekat dengan nilai ideal ($u = 0,375$)^[7].

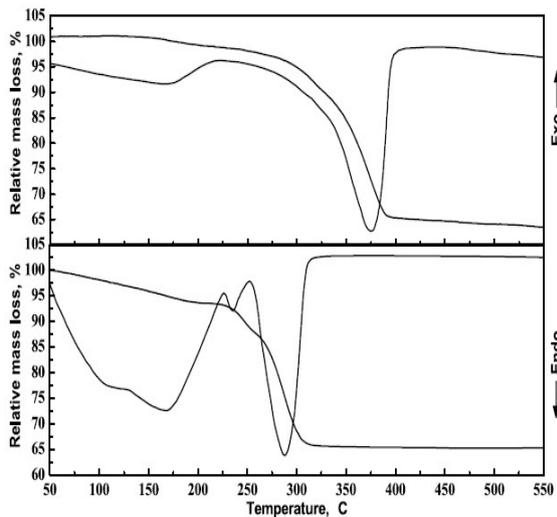
Pemanfaatan lain dari Co_3O_4 adalah sebagai bahan baku pembuatan material termoelektrik berbasis Co, antara lain $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [4][5] dan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [6][7]. Pemilihan bahan baku Co_3O_4 pada pembuatan material termoelektrik karena sesuai dengan diagram fasa sistem Ca-Co-O, pembentukan material $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dari fasa CaO dan Co_3O_4 [6]. Berdasarkan analisis termal $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pada Gambar 2, reaksi dekomposisi CoCO_3 diberikan pada Persamaan 1 menyatakan bahwa CoCO_3 akan terdekomposisi menjadi Co_3O_4 jika dipanaskan dengan suhu di atas 350°C [7].



Sedangkan urutan reaksi dekomposisi CoCO_3 dinyatakan pada persamaan reaksi 2 dan 3 sebagai berikut:



Dekomposisi CoCO_3 menjadi CoO terjadi pada suhu 220°C [8][9]. Meskipun CoCO_3 berubah menjadi CoO , tetapi terdapat fasa yang lain, yaitu fasa CoCO_3 dan Co_3O_4 .



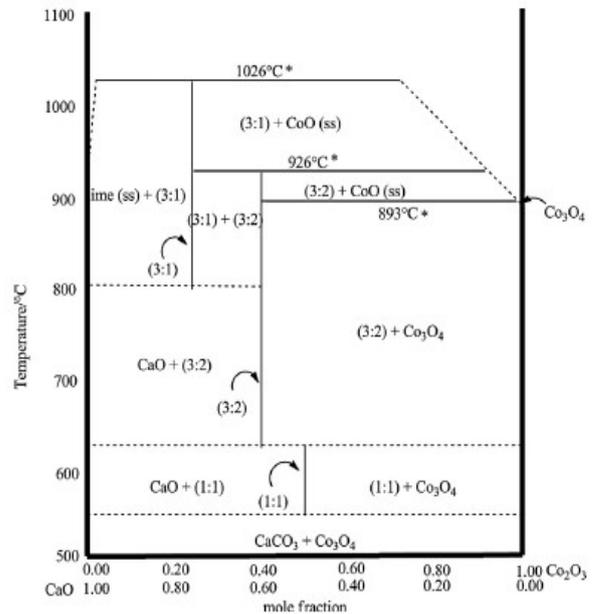
Gambar 2. Kurva DTA/TG $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pada gas inert (atas) dan udara (bawah) [8].

Gambar 2 merupakan hasil pengujian dari DTA/TG $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ menggunakan gas inert dan udara sampai temperature 500°C .

2. Metode Penelitian

Percobaan dilakukan dengan memanaskan serbuk kobalt karbonat (CoCO_3) pada temperatur 1000°C . Karakterisasi terhadap serbuk kobalt karbonat pada suhu kamar dan setelah dipanaskan menggunakan difraksi sinar-X. Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui pola difraksi sinar-X serbuk kobalt karbonat sehingga dapat digunakan untuk

perbandingan pola difraksi sinar-X serbuk kobalt karbonat pada suhu kamar dengan kobalt karbonat yang telah dipanaskan 1000°C .



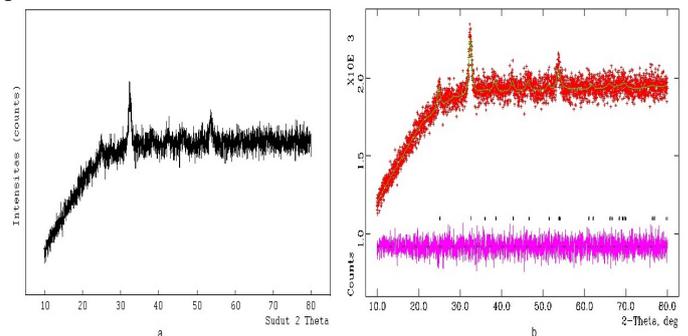
Gambar 3. Diagram fasa Ca-Co-O

Gambar 3 adalah diagram fasa Ca-Co-O sebagai dasar pemilihan temperatur pada penelitian ini.

Difraksi sinar-X menggunakan radiasi $\text{Cu K}\alpha$ dengan panjang gelombang $1,5418 \text{ \AA}$. Pengukuran dilakukan pada rentang sudut 2θ $10 - 80^\circ$. Analisis kualitatif hasil difraksi menggunakan database International Centre for Diffraction Data (ICDD), sedangkan analisis kuantitatif pola menggunakan perangkat lunak General Structure Analysis System (GSAS). Mikrostruktur diamati dengan menggunakan citra mikroskop elektron.

3. Hasil dan Pembahasan

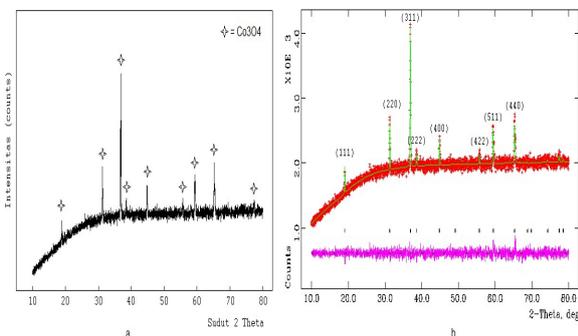
Karakterisasi terhadap serbuk CoCO_3 dilakukan dengan menggunakan difraksi sinar-X. Pola difraksi sinar-X serbuk CoCO_3 pada suhu kamar ditunjukkan pada Gambar 4a.



Gambar 4. a) Pola difraksi sinar-X CoCO_3 pada suhu kamar, b) Hasil penghalusan Pola difraksi sinar X CoCO_3 dengan menggunakan metode Rietveld [10]

Hasil analisis kualitatif terhadap pola difraksi menunjukkan bahwa pantulan difraksi sinar-X adalah fasa CoCO_3 yang sesuai dengan ICDD # 78-0209, a =

4,6618Å, $c = 14,9630\text{Å}$ ^[10]. CoCO_3 memiliki struktur *rhombohedral* dengan *space group* R-3c. Dengan adanya data struktur kristal ini maka dilakukan analisis kuantitatif dengan menggunakan perangkat lunak GSAS. Hasil penghalusan pola difraksi sinar-X dengan menggunakan GSAS ditunjukkan pada Gambar 3b. Hasil penghalusan pola difraksi mendekati dengan data percobaan, hal ini ditunjukkan dengan nilai $\chi^2 = 1,061$; $wRp = 2,38\%$ dan $Rp = 1,88\%$. Parameter kisi struktur kristal CoCO_3 hasil penghalusan adalah $a = 4,6653\text{Å}$, dan $c = 14,9425\text{Å}$. Pada penelitian sebelumnya dengan tema pembuatan material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan menggunakan metode sintering, bahan baku yang digunakan adalah serbuk CoCO_3 . Pada tulisan sebelumnya^[9] menyatakan bahwa serbuk CoCO_3 yang dipanaskan 1000°C masih berbentuk CoCO_3 . Karena akan dilakukan percobaan kembali untuk pembuatan modul termoelektrik, maka dilakukan lagi karakterisasi bahan baku untuk pembuatan material tersebut. Salah satu bahan baku pembuatan material termoelektrik adalah CoCO_3 . Untuk mengetahui perubahan yang terjadi pada pemanasan serbuk CoCO_3 maka dilakukan karakterisasi hasil pemanasan serbuk CoCO_3 pada suhu 1000°C dengan menggunakan difraksi sinar-X. Hasil analisis kualitatif terhadap pola difraksi sinar-X serbuk CoCO_3 yang dipanaskan 1000°C pada Gambar 5a menunjukkan bahwa pantulan difraksi sinar-X adalah milik fasa Co_3O_4 yang sesuai dengan ICDD # 76-1802, $a = 8,072\text{Å}$ ^[11].



Gambar 5. a) Pola difraksi sinar-X CoCO_3 yang telah dipanaskan 1000°C , b) Hasil penghalusan pola difraksi sinar-X CoCO_3 yang telah dipanaskan 1000°C dengan menggunakan metode *Rietveld*^[10]

Fasa Co_3O_4 memiliki struktur *cubic* dengan *space group* Fd-3m. Dengan adanya data struktur kristal ini maka dilakukan analisis kuantitatif dengan menggunakan perangkat lunak GSAS. Hasil penghalusan pola difraksi sinar-X dengan menggunakan GSAS ditunjukkan pada Gambar 5b. Hasil penghalusan pola difraksi mendekati dengan data percobaan, hal ini ditunjukkan dengan nilai $\chi^2 = 1,411$; $wRp = 2,46\%$ dan $Rp = 1,92\%$. Parameter kisi struktur kristal Co_3O_4 hasil penghalusan adalah $a = 8,0838\text{Å}$. Nilai parameter kisi ini tidak berbeda jauh dari nilai parameter kisi *spinels* Co_3O_4 referensi, yaitu $8,08$ ^[6]. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa

pemanasan serbuk CoCO_3 dengan suhu 1000°C akan mengubah fasanya menjadi Co_3O_4 seperti. Ukuran kristal Co_3O_4 dapat ditentukan berdasarkan pola difraksi sinar-X dengan menggunakan persamaan *Scherrer*^{[12][13]} yang ditunjukkan pada Persamaan 4.

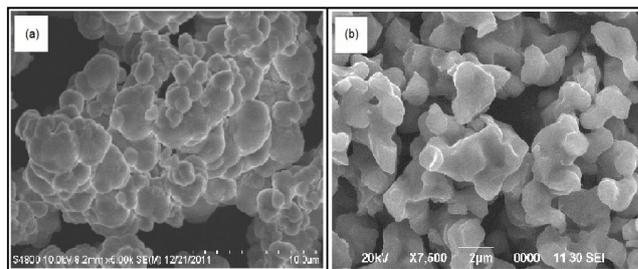
$$L = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (4)$$

dimana L adalah ukuran kristal (nanometer), K adalah konstanta *Scherrer*, λ adalah panjang gelombang radiasi difraktometer sinar-X (nm), β adalah lebar penuh pada setengah maksimum puncak (rad), dan θ adalah sudut difraksi. Hasil perhitungan dengan pendekatan *Scherrer* tersebut diperoleh perkiraan ukuran kristal Co_3O_4 yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Estimasi ukuran kristal Co_3O_4

No.	Sudut 2θ Puncak	Bidang kristal (h k l)	B (deg)	L (ukuran kristal) (nm)
1.	18,99	1 1 1	0,1614	49,9690
2.	31,28	2 2 0	0,1610	51,2805
3.	36,87	3 1 1	0,1695	49,4427
4.	38,57	2 2 2	0,1784	47,2148
5.	44,84	4 0 0	0,1696	50,7109
6.	55,70	4 2 2	0,1783	50,4318
7.	59,40	5 1 1	0,1836	49,8523
8.	65,28	4 4 0	0,1779	53,0721

Dari perhitungan ukuran kristal dengan persamaan *Scherrer* diperoleh estimasi ukuran kristal Co_3O_4 hasil dekomposisi CoCO_3 pada rentang 47 – 54 nm.



Gambar 6. Citra mikroskop elektron a). serbuk CoCO_3 komersial pada suhu kamar^[7], b). serbuk CoCO_3 hasil pemanasan 1000°C

Gambar 6 memperlihatkan citra mikroskop elektron serbuk CoCO_3 komersial dan serbuk CoCO_3 yang telah dipanaskan 1000°C . Berdasarkan hasil difraksi sinar-X, serbuk CoCO_3 yang dipanaskan 1000°C telah terdekomposisi menjadi Co_3O_4 , sehingga struktur yang terlihat dalam citra mikroskop elektron adalah struktur Co_3O_4 .

4. Kesimpulan

Setelah dilakukan penelitian pemanasan material CoCO_3 dapat disimpulkan sebagai berikut:

- Hasil pemanasan serbuk kobalt karbonat dengan suhu 1000°C menghasilkan fasa Co₃O₄.
- Terjadinya perubahan struktur kristal dari *rhombohedral* ke struktur *cubic*

Daftar Rujukan

- [1] Saeed Farhadi, dkk. 2013. *Synthesis, characterization, and investigation of optical and magnetic properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles*. Journal of Nanostructure in Chemistry
- [2] Mostafa Y. Nassar. 2013. *Size-controlled synthesis of CoCO₃ and Co₃O₄ nanoparticles by free-surfactant hydrothermal method*. Materials Letters 94 pp 112–115
- [3] Raveau, Bernard, & Seikh, Md. Motin. 2012. *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics*. Wiley-VCH, Weinheim
- [4] Kouta Iwasaki, dkk. 2003. *Power Factors of Ca₃Co₂O₆ and Ca₃Co₂O₆-based Solid Solutions*. Journal of Alloys and Compounds Vol. 358 pp 210 - 215
- [5] Tao Wei, dkk. 2013. *Evaluation of Ca₃Co₂O₆ as Cathode Material for High-Performance Solid-Oxide Fuel Cell*. Scientific Report
- [6] D. Sedmidubsky, dkk. 2012. *Phase equilibria in Ca–Co–O system*. Journal of Solid State Chemistry 194, pp 99–205
- [7] Chong-Hu Wu. 2012. *Low Energy-Consumption Industrial Production of Ultra-Fine Spherical Cobalt Powders*. InTech open source publications
- [8] Rahardjo Binudi, dkk. 2011. Sintesa Ca₃Co₄O₉ Sebagai Bahan Termoelektrik dengan Menggunakan Metode Sintering. Seminar Nasional Teknoin, UII Yogyakarta
- [9] A. C. Larson, R. B. Von Dreele. 2004. "General Structure Analysis System (GSAS)". University of California, Los Alamos National Laboratory Report LAUR.: 86-748
- [10] Hui Li, dkk. 2011. *Synthesis of urchin-like Co₃O₄ hierarchical micro/nanostructures and their photocatalytic activity*. Applied Surface Science 257: 6527–6530
- [11] Ahmad Monshi, dkk. 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
- [12] Speakman, Scott A. 2014. *Estimating Crystallite Size Using XRD*. MIT Center for Materials Science and Engineering.