

PENINGKATAN FASA $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ MELALUI PROSES PENGGERUSAN MEKANIK

Septian Adi Chandra dan Sigit Dwi Yudanto*

Pusat Riset Metalurgi, Badan Riset dan Inovasi Nasional, KST B.J. Habibie, Tangerang Selatan,
Banten, 15314, Indonesia

*Email: sigi012@brin.go.id

ARTICLE INFO

Article history:

Received date:

6 September 2022

Received in revised form date:

17 October 2022

Accepted date

31 October 2022

Available online date

10 November 2022

Abstract

In this study, we synthesized $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline through the solid reaction method. Variations in the atomic ratio of Ca/Co of 3/4.0 and 3/4.2 were taken in order to determine their effect on the formation of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase. The research process begins with weighing the raw materials of CaCO_3 and CoCO_3 powders, mechanically crushed and compacted with a pressure of 350 MPa. The compacted sample was sintered at 850 °C for 6 hours. Based on the XRD test results, it was found that the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase increased from 82.41 % to 96.22 %. The calculated parameters of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ crystal lattice are lattice $a = 0.4827$ nm, lattice $b = 0.4555$ nm, lattice $c = 1.0827$ nm, and $\beta = 98.13^\circ$.

Keywords: Polycrystalline, solid reaction, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ lattice parameters.

Kata kunci:

Polikristal

Reaksi padat

Fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Parameter kisi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Abstrak

Pada penelitian ini, kami melakukan sintesis polikristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ melalui metode reaksi padat. Variasi perbandingan atomik Ca/Co sebesar 3/4,0 dan 3/4,2 diambil dengan tujuan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Proses penelitian diawali dengan penimbangan bahan baku serbuk CaCO_3 dan CoCO_3 , digerus secara mekanik dan dikompaksi dengan tekanan 350 MPa. Sampel hasil kompaksi disinter pada suhu 850 °C selama 6 jam. Berdasarkan hasil pengujian XRD, diperoleh bahwa fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ meningkat dari 82,41 % menjadi 96,22 %. Parameter kisi kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ hasil perhitungan adalah kisi $a = 0,4827$ nm, kisi $b = 0,4555$ nm, kisi $c = 1,0827$ nm, dan sudut $\beta = 98,13^\circ$.

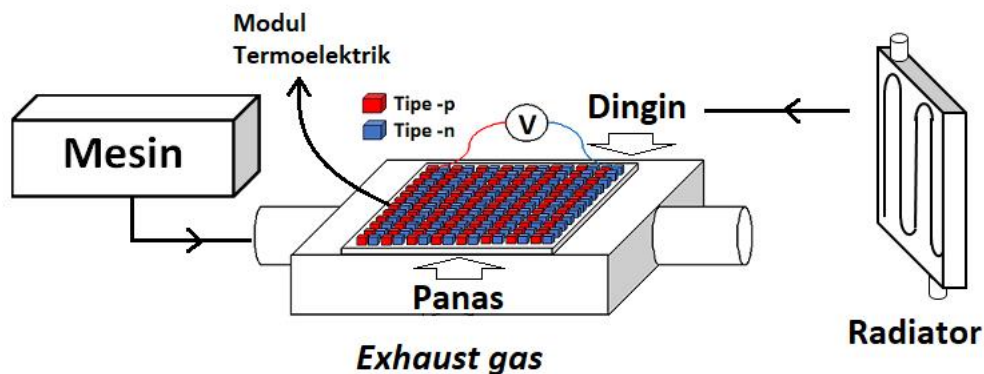
1. PENDAHULUAN

Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan struktur kristal monoklinik merupakan material yang mempunyai sifat termoelektrik. Sifat termoelektrik adalah sifat suatu material dimana ketika material tersebut diterapkan panas dan terdapat perbedaan suhu diantara kedua permukaan material tersebut, maka material tersebut dapat mengubah energi panas menjadi energi listrik secara langsung. Sifat material ini mengikuti efek *Seebeck*. Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ termasuk dalam material termoelektrik yang dioperasikan pada suhu tinggi. Salah satu sumber panas dengan suhu tinggi pada bidang otomotif adalah *exhaust* pada mobil [1]. Dalam aplikasinya, termoelektrik dibuat dalam bentuk pasangan material (modul). Pasangan material termoelektrik ini terdiri dari dua buah tipe material, yaitu: tipe -p dan tipe -n. Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yang dijadikan sebagai tipe -p biasanya dipasangkan dengan material CaMnO_3 sebagai tipe -n [1]. Ilustrasi pasangan material termoelektrik ditunjukkan dalam Gambar 1. Keunggulan material ini dibandingkan dengan material termoelektrik yang lain, seperti Bi_2Te_3 dan Mg_2Si adalah ketidakhadiran bahan beracun, berbahaya, dan mudah teroksidasi. Selain itu, material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ mudah untuk disintesis dengan alur proses pembuatan keramik konvensional.

Metode sintesis material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ terus dikembangkan. Selain proses reaksi padat, saat ini metode sintesis material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yang dikembangkan adalah metode *sol-gel* [2]–[6]. Metode reaksi padat menggunakan bahan baku berbasis karbonat dengan harga yang relatif murah, proses yang sederhana,

dan tidak menimbulkan polusi [7]. Pembentukan fasa material dengan metode reaksi padat memerlukan suhu yang tinggi dan masih ada kemungkinan reaksi yang tidak sempurna. Ukuran partikel yang dihasilkan dengan metode reaksi padat cenderung besar. Beberapa kekurangan dari metode reaksi padat tersebut dapat dipecahkan melalui metode *sol-gel*. Ukuran partikel nano, homogenitas, dan suhu sintering yang relatif lebih rendah merupakan keunggulan metode ini. Berbanding terbalik dengan dengan metode reaksi padat, metode *sol-gel* menggunakan bahan baku yang lebih mahal, menghasilkan polusi kimia, dan mungkin belum memadai untuk produksi secara massal [8]. Sehingga dengan pertimbangan tersebut, maka metode reaksi padat dipilih dalam penelitian ini.

Semibudsky, dkk melakukan percobaan pembuatan material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ menggunakan metode reaksi padat dengan bahan baku serbuk CaCO_3 dan Co_2O_3 dengan variasi perbandingan komposisi Ca/Co [9]. Mereka melaporkan bahwa fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ terbaik diperoleh pada komposisi Ca/Co=3/3,93 dengan pemanasan suhu 940°C selama 100 jam dengan atmosfer O_2 [9]. K. Agilandeswari dan A. Ruban Kumar melakukan sintesis $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ menggunakan metode *sol-gel* [3]. Mereka melaporkan bahwa fasa tunggal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan metode *sol-gel* diperoleh pada pemanasan suhu 800°C selama 12 jam [3].



Gambar 1. Termoelektrik sebagai pengubah energi panas menjadi listrik dalam bidang otomotif.

Pada penelitian sebelumnya, kami telah melakukan pembuatan material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ melalui metode penggerusan mekanik [6]. Metode penggerusan mekanik merupakan metode preparasi material yang sederhana, ekonomis, dan dapat digunakan untuk skala industri [10]. Dengan *planetary ball milling*, material campuran serbuk CaCO_3 dan CoCO_3 digerus selama 24 jam. Hasil penggerusan yang disinter pada suhu 850°C selama 24 jam memperlihatkan bahwa fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ terbentuk disertai dengan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [6]. Mengacu pada proses dan hasil sebelumnya ini, maka penelitian ini bertujuan untuk meringkas proses percobaan dan meningkatkan pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

2. METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini, metode sintesis polikristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dipersiapkan melalui proses reaksi padat. Penelitian dengan jenis penelitian laboratorium ini dilakukan di Pusat Riset Metalurgi – Badan Riset dan Teknologi Nasional pada tahun 2021. Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk CaCO_3 (Merck millipore, kemurnian 99%) dan CoCO_3 (Kanto chemical Co., Inc, kemurnian 40 % - 48 % sebagai Co). Untuk mengetahui pengaruh perbandingan atomik Ca/Co terhadap pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ maka penelitian ini menggunakan variasi perbandingan atomik Ca/Co sebesar 3/4,0 dan 3/4,2. Proses penelitian diawali dengan penimbangan bahan baku sesuai dengan variasi yang direncanakan. Serbuk bahan baku selanjutnya dimasukkan dalam *vial stainless steel* dan ditambahkan bola-bola baja dengan rasio bola terhadap serbuk atau *ball to powder ratio* (BPR) sebesar 6:1. Serbuk digerus menggunakan shaker mill selama 2 jam. Serbuk hasil gerusan dilakukan proses kalsinasi pada suhu 800°C selama 6 jam. Hasil kalsinasi digerus dengan mortar agate dan dikompaksi menjadi pelet berdiameter 10 mm dengan tekanan sebesar 350 MPa. Sampel pelet hasil kompaksi disinter dengan tungku *muffle* pada suhu 850°C selama 6 jam. Setelah proses pemanasan selesai, sampel dibiarkan dalam tungku hingga suhu kamar. Diagram alir penelitian ditunjukkan dalam Gambar 2.

Investigasi terhadap fasa yang terbentuk dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar-X atau *X-Ray Diffractometer* (XRD). XRD yang digunakan dalam karakterisasi hasil adalah *Rigaku* tipe *Smart-Lab* dengan sumber radiasi $\text{Cu } \alpha$ (panjang gelombang, $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). Analisis kualitatif terhadap pola difraksi adalah analisis penentuan fasa yang terbentuk berdasarkan puncak-puncak yang muncul.

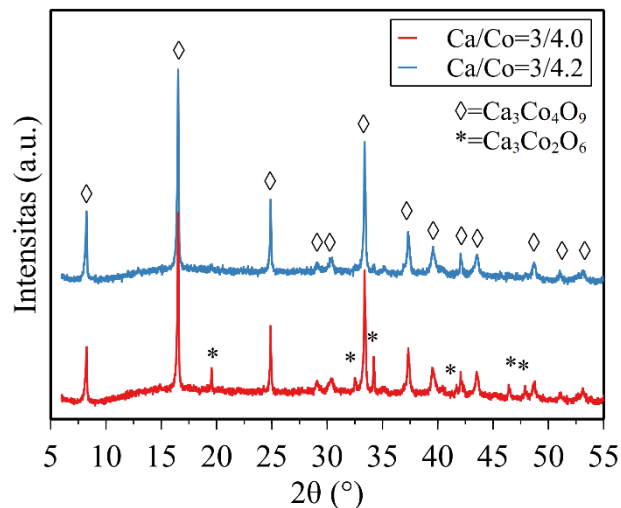
Analisis kuantitatif pola difraksi adalah perhitungan komposisi fasa yang terbentuk berdasarkan puncak-puncak yang terdeteksi. Parameter kisi kristal fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dihitung dengan bantuan perangkat lunak *JANA2006* [11]. Hasil perhitungan dari perangkat lunak *JANA2006* kemudian diolah dengan *Fullprof v2.05* [12].



Gambar 2. Diagram alir percobaan sintesis polikristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 3 memperlihatkan pola difraksi sinar-X serbuk sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan variasi Ca/Co hasil proses sintering 850 °C selama 6 jam. Dari kedua pola difraksi terlihat bahwa puncak-puncak pada sudut $2\theta = 8,24^\circ; 16,52^\circ; 24,89^\circ; 33,38^\circ; 37,34^\circ; 39,60^\circ; 42,10^\circ; 43,53^\circ; 48,67^\circ; \text{ dan } 53,12^\circ$ merupakan puncak milik fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [3 – 5], [10], [11]. Mayoritas puncak fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ca-349) ini menunjukkan bahwa proses sintesis material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ telah berhasil dilakukan dengan metode penggerusan mekanik. Selain fasa Ca-349, terdeteksi juga fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ca-326) pada puncak sudut $2\theta = 19,53^\circ; 32,51^\circ; 34,19^\circ; 41,67^\circ; 46,42^\circ; \text{ dan } 47,88^\circ$. Peningkatan perbandingan atomik Ca/Co dari 3/4,0 menjadi 3/4,2 terlihat menurunkan intensitas puncak fasa Ca-326 pada sudut $2\theta = 19,53^\circ; 32,51^\circ; 34,19^\circ; 46,42^\circ; \text{ dan } 47,88^\circ$. Berbeda dengan hasil yang dilaporkan Sedmidubsky, dkk, mereka melaporkan bahwa hasil terbaik diperoleh dengan perbandingan atomik Ca/Co=3/3,93 [7]. Hal ini disebabkan karena perbedaan perkursor yang digunakan. Jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya, maka proses yang dirancang dan hasil yang diperoleh menunjukkan perbaikan yang sangat signifikan [12]. Proses ini tidak memperlihatkan adanya fasa Co_3O_4 seperti hasil yang dilakukan dengan metode *sol-gel* [6].



Gambar 3. Pola difraksi serbuk sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ hasil sintering

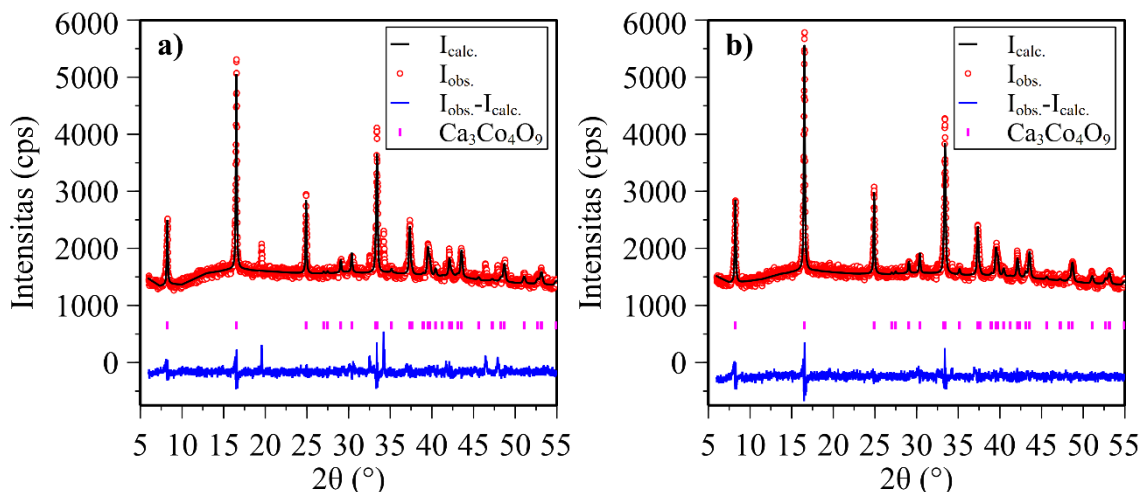
Untuk menghitung komposisi fasa Ca-349 dan Ca-326 menggunakan fraksi volume fasa yang terbentuk. Perhitungan fraksi volum dituliskan dalam persamaan 1.

$$\text{Fraksi volume fasa Ca-349} = \frac{I_{\text{Ca-349}}}{I_{\text{Ca-349}} + I_{\text{Ca-326}}} \quad (1)$$

Dimana $I_{\text{Ca-349}}$ adalah intensitas fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (*counts per second*) dan $I_{\text{Ca-326}}$ adalah intensitas fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (*counts per second*). Dari hasil perhitungan diperoleh fraksi volum fasa Ca-349 yang disiapkan dengan perbandingan Ca/Co=3/4,0 dan Ca/Co=3/4,2 masing-masing adalah 82,61% dan 96,22%. Dengan demikian perbandingan semakin besar kadar atomik Co dapat meningkatkan pembentukan fasa Ca-349. Jika dibandingkan dengan pekerjaan sebelumnya, terjadi peningkatan fasa Ca-349 yang sangat signifikan. Analisis kualitatif difraksi sinar-X selengkapnya ditabulasikan dalam Tabel 1.

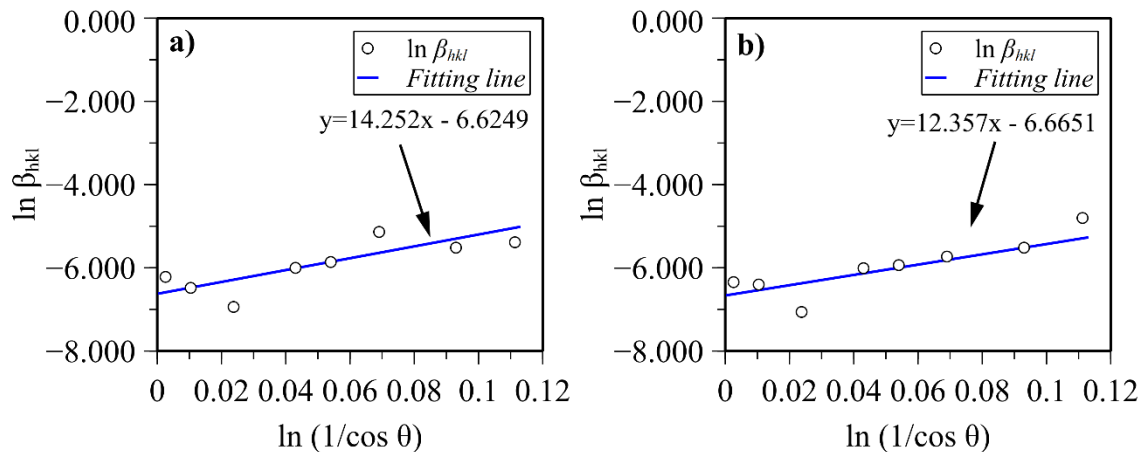
Tabel 1. Komposisi fasa dan parameter kisi hasil perhitungan pola difraksi sinar-X sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Sampel	Fraksi vol. Ca-349 (%)	Fraksi vol. Ca-326 (%)	Kisi a (nm)	Kisi b1 (nm)	Kisi c (nm)	β (°)	Volume (cm^3)	Ukuran kristal (nm)
Ca/Co=3/4,0	82,61	17,39	0,4827	0,4556	1,0827	98,13	235,7	104
Ca/Co=3/4,2	96,22	3,78	0,4827	0,4555	1,0827	98,13	235,7	108



Gambar 4. Pola difraksi serbuk sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ hasil perhitungan dibandingkan dengan hasil pengukuran. a). Sampel Ca/Co=3/4,0, dan b). Sampel Ca/Co=3/4,2. $I_{\text{calc.}}$ = intensitas hasil perhitungan, $I_{\text{obs.}}$ = intensitas hasil pengukuran. Pola hasil perhitungan dilengkapi dengan posisi Bragg fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Gambar 4a dan 4b memperlihatkan pola difraksi hasil perhitungan dengan hasil pengukuran sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan variasi perbandingan atomic Ca/Co. Perhitungan parameter kisi Ca-349 menggunakan struktur kristal monoklinik dengan space group C2/m [13]. Dari hasil perhitungan untuk sampel Ca/Co=3/4,2 didapatkan nilai parameter kisi $a=0,4827$ nm, $b_1=0,4555$ nm, $c=1,0827$ nm, dan $\beta=98,13^\circ$. Nilai parameter kisi fasa Ca-349 hasil perhitungan ini memiliki kemiripan dengan hasil yang dilaporkan oleh Mohammed, dkk [2]. Hasil perhitungan parameter kisi ditunjukkan dalam Tabel 1.



Gambar 5. Kurva regresi linier $\ln(1/\cos \theta)$ terhadap $\ln \beta_{hkl}$.

Dari pola difraksi sinar-X, dapat kita estimasikan ukuran kristalit dari sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ hasil sintering. Estimasi ukuran kristalit menggunakan metode *Monshi-Scherrer* [5], [14]. Gambar 5a dan 5b memperlihatkan kurva regresi linier dari $\ln(1/\cos \theta)$ terhadap $\ln \beta_{hkl}$. β_{hkl} adalah nilai lebar pada setengah puncak difraksi maksimum atau *full width at half maximum* (FWHM). Dari regresi linier diperoleh nilai **b** untuk sampel Ca/Co=3/4,0 dan Ca/Co=3/4,2 masing-masing -6,6249 dan -6,6651. Untuk memperoleh estimasi ukuran kristalit, nilai **b** selanjutnya dimasukkan sebagai *intercept* dalam persamaan 2.

$$\frac{k\lambda}{D} = e^{(intercept)} \quad (2)$$

Dimana k adalah konstanta faktor bentuk (nilai $k = 0,9$), λ adalah panjang gelombang sumber sinar-X ($\text{Cu } \alpha = 0,15406$ nm), dan D adalah ukuran kristalit (nm).

Hasil perhitungan estimasi ukuran kristalit dari sampel Ca/Co=3/4,0 dan Ca/Co=3/4,2 secara berurutan 104 nm dan 108 nm. Nilai ukuran kristalit yang dihasilkan lebih besar dibandingkan dengan pekerjaan sebelumnya [15]. Ukuran kristalit yang besar ini disebabkan karena durasi *milling* yang lebih pendek dibandingkan dengan penelitian sebelumnya [16].

4. PENUTUP

4.1. Kesimpulan

Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ telah berhasil dipersiapkan menggunakan metode reaksi padat melalui penggerusan mekanik. Berdasarkan pengujian XRD, Variasi perbandingan atomik Ca/Co telah terbukti meningkatkan pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Hasil sintering sampel Ca/Co=3/4,2 pada suhu 850°C selama 6 jam diperoleh fraksi volume fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sebesar 96,22%. Polikristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan struktur monoklinik yang dihasilkan memiliki parameter kisi- $a = 0,4827$ nm, kisi- $b = 0,4545$ nm, kisi- $c = 1,0828$ nm, dan sudut $\beta = 98,13^\circ$. Dengan hasil percobaan ini, maka proses yang dilakukan sangat menjanjikan untuk dijadikan acuan dalam manufaktur material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yang dapat diaplikasikan sebagai pengubah energi panas menjadi energi listrik secara langsung.

4.2. Saran

Berdasarkan kesimpulan dari hasil riset yang telah dilakukan, penelitian dapat dilanjutkan dengan penambahan variasi Ca/Co untuk memperoleh fasa tunggal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Fasa tunggal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ selanjutnya dilakukan pengujian termoelektrik untuk mengetahui nilai *figure of merit* (ZT) dan koefisien *Seebeck*.

4.3. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih penulis ucapkan kepada Kementerian Riset dan Teknologi atas pendanaan yang diberikan dalam skema INSINAS dengan nomor kontrak 12/INS-1/PPK/E4/2020. Penelitian ini didukung oleh fasilitas riset, dan dukungan ilmiah serta teknis dari Laboratorium Karakterisasi Lanjut Serpong di Badan Riset dan Inovasi Nasional – Republik Indonesia.

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. LeBlanc, “Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 1–2, pp. 26–35, 2014.
- [2] M. A. Mohammed, M. B. Uday, and S. Izman, “Effects of calcination temperature and time on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ purity when synthesized using starch-assisted sol-gel combustion method,” *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 9, no. 2, pp. 162–172, 2020.
- [3] K. Agilandeswari and A. Ruban Kumar, “Synthesis, Characterization, Temperature Dependent Electrical and Magnetic Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a Starch Assisted Sol-Gel Combustion Method,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 364, pp. 117–124, 2014.
- [4] J. Luo, W. Cen, W. Zhang, P. Zou, P. Tang, C. Cen, and K. Li, “The Sol-Gel Method Synthetics and the Thermoelectric Properties Analyze of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” in *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1794, pp. 1–5.
- [5] S. D. Yudanto, S. A. Chandra, R. Roberto, D. P. Utama, V. O. Herlina, and Lusiana, “Phase and electrical properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramic prepared by a citrate sol-gel route,” *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 23, no. 03, pp. 287–291, 2022.
- [6] S. D. Yudanto, S. A. Chandra, R. Roberto, D. P. Utama, Lusiana, W. Ahdilah, and V. O. Herlina, “Sintesis dan Karakterisasi Keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Melalui Metode Sol-Gel,” *Jurnal Keramik dan Gelas Indonesia*, vol. 30, no. 01, pp. 17–25, 2021.
- [7] R. Jamal, F. Xu, W. Shao, and T. Abdiryim, “The study on the application of solid-state method for synthesizing the polyaniline / noble metal (Au or Pt) hybrid materials,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, no. 117, pp. 2–8, 2013.
- [8] M. Elma, *Proses Sol-Gel: Analisis, Fundamental dan Aplikasi*, Lampung: Lambung Mangkurat University Press, 2018, pp. 17 - 19.
- [9] D. Sedmidubský, V. Jakeš, O. Jankovský, J. Leitner, Z. Sofer, and J. Hejtmánek, “Phase equilibria in Ca-Co-O system,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 194, pp. 199–205, 2012.
- [10] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.
- [11] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, “Crystallographic computing system JANA2006: General features,” *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 229, no. 05, pp. 345–352, 2014.
- [12] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr).” 2001.
- [13] F. Kahraman, M. A. Madre, S. Rasekh, C. Salvador, P. Bosque, M. A. Torres, J. C. Diez, and A. Sotelo, “Enhancement of Mechanical and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by Ag Addition,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 14, pp. 3835–3841, 2015.
- [14] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,” *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012.
- [15] S. D. Yudanto and S. A. Chandra, “Preparasi, Sintesis dan Karakterisasi Material Oksida $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Majalah Metalurgi*, vol. 30, no. 01, pp. 25–30, 2015.
- [16] N. Prasoetsopha, S. Pinitsoontorn, T. Kamwanna, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, “Effect of ball-milling time on particle size of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$,” *Chiang Mai University Journal of Natural Sciences*, vol. 13, no. 02, pp. 635–643, 2014.