**JPFS** 9 (2) 2026 329-339

**Jurnal Pendidikan Fisika dan Sains (JPFS)**

Journal homepage: http:// journal.unucirebon.ac.id/index.php/jpfs

# Optimasi Suhu Kalsinasi pada Sintesis Piroklor $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ dengan Variasi Konsentrasi Dopan Ca

**Utami Widyaiswari[1*], Hisyam Muttaqin[1], Zihan Ats Tsauriyyah[1], Zikria Maulida Fauzi[1], Dea Triyani[1], Dwi Amalia[2], Muhammad Redo Ramadhan[3], Dadi Rusdiana[1], Andhy Setiawan[1], Endi Suhendi[1], Chin Hua Chia[4]**

[1]Program Studi Fisika, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung, Indonesia

[2]Department of Condensed Matter Physics, Universitas Hokkaido, Sapporo, Jepang

[3]Departemen Teknik Kimia, UPN Veteran Yogyakarta, Daerah Istimewa Yogyakarta, Indonesia

[4]Program Materials Science, Departemen Fisika Terapan, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Kebangsaan Malaysia, Selangor, Malaysia

*E-mail: utami.widyaiswari@upi.edu

**DOI:** https://doi.org/10.52188/jpfs.v9i2.2567

Accepted: 23 Oktober 2026 Approved: 20 November 2026 Published: 23 November 2026

## ABSTRAK

Piroklor berbasis rutenium banyak dikaji sebagai kandidat elektrokatalis reaksi evolusi oksigen pengganti $IrO_2$, dan doping Ca pada *site* Pr dapat mengubah struktur elektroniknya. Kendala utama sintesisnya adalah sifat $RuO_2$ yang mudah menguap pada suhu tinggi, sehingga suhu kalsinasi yang cocok untuk $Pr_2Ru_2O_7$ belum tentu sesuai untuk sampel terdoping. Penelitian ini mengkaji hubungan antara konsentrasi Ca dan suhu kalsinasi pada $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ dengan x = 0–0,5. Sampel dibuat melalui reaksi padatan yang dibantu penggilingan basah (*wet milling*), kemudian dikalsinasi pada 850–1000 °C selama 12 jam. Kandungan fasa ditentukan dari pola difraksi sinar-X dengan analisis penghalusan Rietveld, lalu diperiksa silang menggunakan perbandingan luas puncak. Suhu optimal ditetapkan sebagai suhu dengan total fasa sekunder terendah. Fasa sekunder yang muncul adalah $Pr_3RuO_7$, $RuO_2$, dan $CaRuO_3$. Kandungan fasa sekunder terendah dicapai pada 1000 °C untuk x = 0 (fasa tunggal), 950 °C untuk x = 0,075 dan 0,15 (6,9 dan 8,8% massa), serta 900 °C untuk x = 0,25 dan 0,5 (8,4 dan 16,0% massa). Turunnya suhu optimal pada kadar Ca yang lebih tinggi diduga berkaitan dengan kebutuhan $Ru^{5+}$ sebagai kompensator muatan, padahal $Ru^{5+}$ tidak stabil pada suhu tinggi. Dengan demikian, suhu kalsinasi perlu ditentukan tersendiri untuk setiap konsentrasi dopan.

**Kata kunci:** piroklor rutenat; doping kalsium; suhu kalsinasi; analisis Rietveld; difraksi sinar-X

## ABSTRACT

Ruthenium-based pyrochlores are being studied as oxygen evolution electrocatalysts that could replace $IrO_2$, and Ca doping on the Pr site can modify their electronic structure. Their synthesis is hampered by the volatility of $RuO_2$ at high temperature, so a calcination temperature that suits $Pr_2Ru_2O_7$ may not suit the doped samples. We examined how Ca content and calcination temperature interact in $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ with x = 0–0.5. Samples were prepared by a solid-state reaction assisted by wet milling and calcined at 850–1000 °C for 12 hours. Phase content was obtained from X-ray diffraction patterns by Rietveld refinement and checked against peak-area ratios. The optimum was taken as the temperature with the lowest total secondary-phase content. The secondary phases were $Pr_3RuO_7$, $RuO_2$, and $CaRuO_3$. The lowest secondary-phase content was reached at 1000 °C for x = 0 (single phase), at 950 °C for x = 0.075 and 0.15 (6.9 and 8.8 wt%), and at 900 °C for x = 0.25 and 0.5 (8.4 and 16.0 wt%). The lower optimum at higher Ca content is likely linked to the need for $Ru^{5+}$ as a charge compensator, which

is unstable at high temperature. The calcination temperature should therefore be set separately for each dopant level.

**Keyword:** ruthenate pyrochlore; calcium doping; calcination temperature; Rietveld analysis; X-ray diffraction

@2026 Pendidikan Fisika FKIP Universitas Nahdlatul Ulama Cirebon

## PENDAHULUAN

Elektrolisis air merupakan salah satu jalur produksi hidrogen yang paling banyak dikembangkan, tetapi efisiensinya masih tertahan oleh reaksi evolusi oksigen (*oxygen evolution reaction*, OER) di anoda. Reaksi ini melibatkan empat tahap transfer elektron, sehingga lambat dan memerlukan *overpotential* yang cukup besar. Untuk elektrolisis dalam suasana asam, $IrO_2$ hingga kini masih dipakai sebagai katalis acuan. Masalahnya, iridium tergolong langka dan mahal. Oleh sebab itu, banyak peneliti beralih ke material berbasis rutenium yang aktivitasnya tinggi dan harganya lebih terjangkau (Reier et al., 2017; Widyaiswari, Putri, et al., 2025).

Oksida piroklor dengan rumus umum $A_2B_2O_7$ termasuk kelompok yang paling sering dilirik. Strukturnya berupa kubus Fd-3m yang tersusun atas jaringan oktahedron $BO_6$ yang saling berbagi sudut, sedangkan kation *A* menempati rongga di antara oktahedron tersebut dengan dikelilingi oleh delapan atom oksigen. Kation pada posisi *A* maupun posisi *B* dapat disubstitusi, dan struktur ini juga cukup toleran terhadap kekurangan oksigen, sehingga sifat elektroniknya relatif mudah diatur melalui komposisi (Subramanian et al., 1983; Xu et al., 2020). Untuk *B* = Ru, beberapa komposisi piroklor bahkan menunjukkan aktivitas OER dalam media asam yang lebih baik daripada $RuO_2$ (Hubert et al., 2020; Kim et al., 2017; Matsumoto et al., 2022). Berbagai cara telah dicoba untuk meningkatkan aktivitas tersebut, mulai dari penggantian kation *site-A* (Yan et al., 2022; J. Zhang et al., 2024; N. Zhang et al., 2021), substitusi pada *site-B* (Galyamin et al., 2023), hingga pengaturan vakansi oksigen dan valensi Ru (Feng et al., 2020; Ghosh et al., 2024; Ju et al., 2026). $Pr_2Ru_2O_7$ menjadi pilihan yang menarik karena ion $Pr^{3+}$ paling besar di antara kation *site-A* yang lazim dipakai. Ukuran ini membuat ikatan Ru–O lebih panjang dan menggeser pusat pita orbital-*d* Ru, yang dilaporkan berdampak pada naiknya aktivitas intrinsik OER (J. Zhang et al., 2023).

Salah satu cara yang banyak dipakai untuk memodifikasi struktur elektronik piroklor adalah mendoping *site A* dengan kation bervalensi dua, seperti $Ca^{2+}$ (Heath, Hansen, et al., 2025; Kerner et al., 2026). Jari-jari ion $Ca^{2+}$ (1,12 Å) hampir sama dengan $Pr^{3+}$ (1,126 Å) pada bilangan koordinasi yang sama (Shannon, 1976), sehingga Ca dapat menggantikan Pr tanpa banyak mengubah kisi. Kendalanya terletak pada perbedaan muatan. Kekurangan muatan positif akibat substitusi ini perlu dikompensasi, baik melalui oksidasi sebagian $Ru^{4+}$ menjadi $Ru^{5+}$ maupun melalui pembentukan vakansi oksigen. Kesulitan menstabilkan $Ru^{5+}$ terlihat pada $Ca_2Ru_2O_7$, yang seluruh Ru-nya bervalensi 5+, yang membuat senyawa ini hanya dapat disintesis secara hidrotermal dalam kondisi sangat oksidatif karena $Ru^{5+}$ tidak stabil pada suhu tinggi (Munenaka & Sato, 2006). Jika seluruh kekurangan muatan akubat substitusi $Ca^{2+}$ diimbangi oleh perubahan valensi Ru, valensi rata-rata Ru pada $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ menjadi 4 + x. Dengan demikian, rentang x = 0–0,5 yang dipilih dalam penelitian ini mencakup fraksi $Ru^{5+}$ dari 0 hingga 50%, atau titik tengah menuju $Ca_2Ru_2O_7$ (x = 1). Rentang ini dipilih untuk melihat sejauh mana Ca dapat masuk ke sisi piroklor melalui rekasi padatan konvensional.

Kesulitan lain muncul pada tahap kalsinasi. Rentang suhu yang menghasilkan piroklor rutenat murni melalui reaksi padatan umumnya sempit. Jika suhunya kurang, reaksi belum selesai dan $RuO_2$ maupun oksida lantanida masih tersisa. Sebagai contoh, $RuO_2$ masih ditemukan pada $Y_2Ru_2O_7$ setelah kalsinasi 9 jam pada 950 °C (Heath, Closs, et al., 2025). Jika suhunya berlebih, $RuO_2$ justru teroksidasi menjadi $RuO_3$ dan $RuO_4$ yang berwujud gas (Bell & Tagami, 1963; Shehrbano et al., 2025). Hilangnya Ru ini memicu terbentuknya fasa yang kaya lantanida, seperti $Ln_3RuO_7$. Dalam penelitian kami sebelumnya, penggilingan basah (*wet ball milling*) terbukti menghasilkan $Pr_2Ru_2O_7$ fasa tunggal pada 1000 °C selama 12 jam (Widyaiswari, Puspitasari, et al., 2025). Belum diketahui apakah suhu tersebut masih tepat setelah sebagian Pr diganti dengan Ca.

Pada banyak penelitian doping, seluruh seri komposisi biasanya dikalsinasi pada suhu yang sama. Cara ini berisiko bila rentang suhu pembentukan fasa ikut bergeser bersama kadar dopan, karena perbedaan sifat antarsampel bisa saja berasal dari jumlah fasa sekunder yang berbeda, bukan dari dopan itu sendiri. Risiko ini nyata pada piroklor rutenat, sebab $RuO_2$ yang sering muncul sebagai fasa sekunder juga aktif terhadap OER. Sejauh penelusuran kami, belum ada kajian yang secara sistematis memetakan perubahan suhu kalsinasi optimal terhadap konsentrasi dopan pada piroklor rutenat, terlebih yang disertai kuantifikasi fasa sekundernya. Kebaruan penelitian ini terletak pada penentuan suhu kalsinasi optimal yang berbeda untuk setiap konsentrasi Ca pada $Pr_2Ru_2O_7$, dengan kandungan fasa sekunder yang dihitung melalui dua cara yang saling bebas, yaitu penghalusan Rietveld dan indeks luas puncak tanpa model struktur. Berangkat dari persoalan tersebut, penelitian ini bertujuan menentukan suhu kalsinasi yang memberikan kandungan fasa sekunder paling rendah untuk setiap komposisi $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ (x = 0–0,5) dan menghitung jumlah fasa sekunder tersebut dengan penghalusan Rietveld. Dugaan awal kami adalah suhu optimal akan turun ketika kadar Ca bertambah, karena substitusi Ca membutuhkan $Ru^{5+}$ yang kurang stabil pada suhu tinggi.

## METODE

Sampel $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ dibuat dengan lima komposisi, yaitu x = 0; 0,075; 0,15; 0,25; dan 0,5. Prosedur sintesis pada dasarnya sama dengan yang kami laporkan sebelumnya (Widyaiswari et al., 2026; Widyaiswari, Puspitasari, et al., 2025), dengan tambahan CaO sebagai sumber Ca. Bahan awal berupa $Pr_6O_{11}$ (Sigma-Aldrich, 99,9%), $RuO_2$ (Furuuchi Chemical, 99,9%), dan CaO (Sigma-Aldrich, 99,9%) ditimbang sesuai perbandingan stoikiometri. Campuran digerus dengan mortar selama 1 jam, lalu digiling menggunakan alat milling selama 20 jam dengan media etanol dan bola zirkonia berdiameter 2, 5, dan 7 mm. Etanol ditambahkan hingga serbuk dan bola zikonia terendam seluruhnya. Kecepatan putaran tidak dicatat karena alat tersebut tidak dilengkapi dengan indikator kecepatan putaran, sehingga pengaturan alat yang sama digunakan untuk semua sampel. Setelah itu, campuran dikeringkan di atas *hot plate* pada 150 °C tanpa diaduk dan digerus kembali selama 1 jam. Serbuk yang diperoleh dikalsinasi di udara dalam krusibel alumina menggunakan furnace suhu tinggi merek Thermo Scientific Thermolyne dengan laju pemanasan 5 °C/min, ditahan pada suhu kalsinasi selama 12 jam, lalu didinginkan secara alami di dalam tungku, kemudian digerus lagi selama 1 jam sebelum dikarakterisasi.

Suhu kalsinasi tidak ditetapkan sekaligus, melainkan dicari secara bertahap. Suhu awal mengacu pada suhu optimal Pr2Ru2O7 (1000 °C), kemudian diubah dengan selang 50 °C berdasarkan pola XRD. Jika puncak $RuO_2$ masih tajam, yang menandakan reaksi belum selesai, suhu dinaikkan; jika $Pr_2Ru_2O_7$ atau $CaRuO_3$ bertambah, yang mengindikasikan kehilangan Ru, suhu diturunkan. Sampel x = 0 dikalsinasi pada 1000 °C, mengikuti hasil penelitian sebelumnya (Widyaiswari, Puspitasari, et al., 2025). Sampel x = 0,15 dikalsinasi pada 900 dan 950 °C, sampel x = 0,25 pada 900, 950, dan 1000 °C, sedangkan sampel x = 0,5 pada 850 dan 900 °C. Sampel x = 0,075 dibuat paling akhir, setelah seri x = 0,15 selesai dianalisis. Karena seri x = 0,15 menunjukkan bahwa sampel terdoping membutuhkan suhu yang lebih rendah daripada x = 0, sampel x = 0,075 selanjutnya dikalsinasi pada 950 °C.

Pengukuran XRD dilakukan menggunakan Rigaku MiniFlex dengan radiasi Cu Kα ($\lambda_{K\alpha1}$ = 1,540593 Å) pada 40 kV dan 15 mA, dilengkapi filter Kβ dan detektor D/teX Ultra. Data diambil dalam geometri Bragg–Brentano pada 2θ = 10–70° dengan langkah 0,02° dan kecepatan *scan* 4°/menit. Kondisi instrumen dijaga sama untuk semua sampel. Pola XRD yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan analisis penghalusan Rietveld (Rietveld, 1969) dengan perangkat lunak GSAS-II (Toby & Von Dreele, 2013). Fraksi massa setiap fasa dihitung dari faktor skala hasil penghalusan (Hill & Howard, 1987). Kandungan fasa sekunder dinyatakan sebagai jumlah fraksi massa seluruh fasa selain piroklor (% massa), dan suhu optimal ditetapkan sebagai suhu yang memberikan kandungan fasa sekunder terendah pada setiap komposisi.

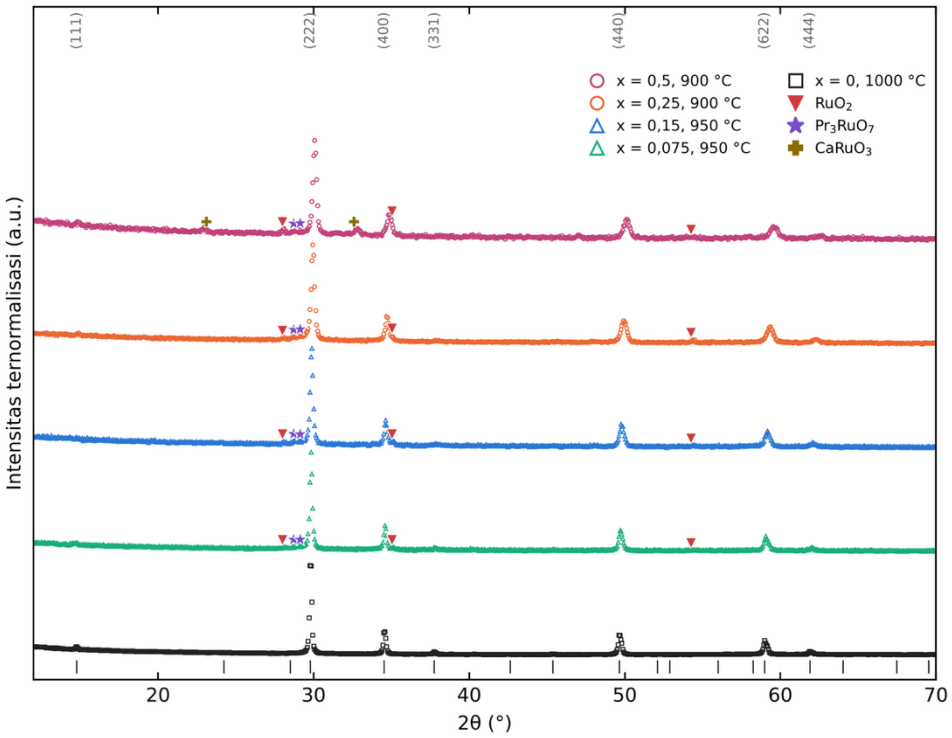
Selain Rietveld, dihitung pula indeks fasa sekunder yang tidak memerlukan model struktur, yaitu $R_{imp}$ = [A(27,75–28,30°) + A(28,30–29,40°)]/A(29,40–30,60°) × 100%, dengan A menyatakan luas puncak setelah latar belakang dikurangkan. Rentang 2θ pertama berisi puncak $RuO_2$ (110), rentang 2θ kedua berisi puncak terkuat $Pr_3RuO_7$, dan rentang 2θ ketiga berisi puncak utama piroklor (222). Refleksi piroklor (311) yang lemah juga ikut masuk ke jendela kedua, sehingga sampel x = 0 yang

berfasa tunggal pun memberikan $R_{imp}$ sebesar 4,5%. Nilai ini dikurangkan dari semua sampel, dan yang dilaporkan adalah $\Delta R_{imp} = R_{imp} - R_{imp}(x = 0)$. Dengan cara ini, $\Delta R_{imp}$ sampel x = 0 bernilai nol dan angka pada sampel lain hanya mencerminkan kontribusi fasa sekunder. Indeks ini tidak dikoreksi dengan *reference intensity ratio* (RIR), sehingga sifatnya semi-kuantitatif. Indeks ini hanya dipakai untuk membandingkan suhu kalsinasi dalam satu komposisi dan tidak dibaca sebagai persen massa.

## HASIL

### Identifikasi Fasa

Pola XRD semua komposisi pada suhu kalsinasi terpilih ditunjukkan pada Gambar 1. Puncak-puncak utamanya cocok dengan piroklor kubus Fd-3m, yaitu (111) di $2\theta \approx 14{,}8°$, (222) di 29,8°, (400) di 34,6°, (331) di 37,8°, (440) di 49,7°, (622) di 59,0°, dan (444) di 61,9°. Sampel x = 0 tidak memperlihatkan puncak lain, sehingga dianggap berfasa tunggal dan dimodelkan dengan satu fasa. Pada sampel terdoping terlihat tiga jenis puncak tambahan. Puncak tajam di 28,0°; 35,05°; dan 54,2° berasal dari refleksi (110), (101), dan (211) dari fasa $RuO_2$. Puncak difraksi dengan dua maksimum di sekitar 28,7° dan 29,1° sesuai dengan refleksi terkuat $Pr_3RuO_7$ (Harada & Hinatsu, 2002). Puncak di sekitar 23,1° dan 32,6° milik $CaRuO_3$ dan hanya muncul pada x = 0,5. Di samping itu, semua sampel termasuk x = 0 memiliki puncak kecil di $2\theta \approx 28{,}5°$.

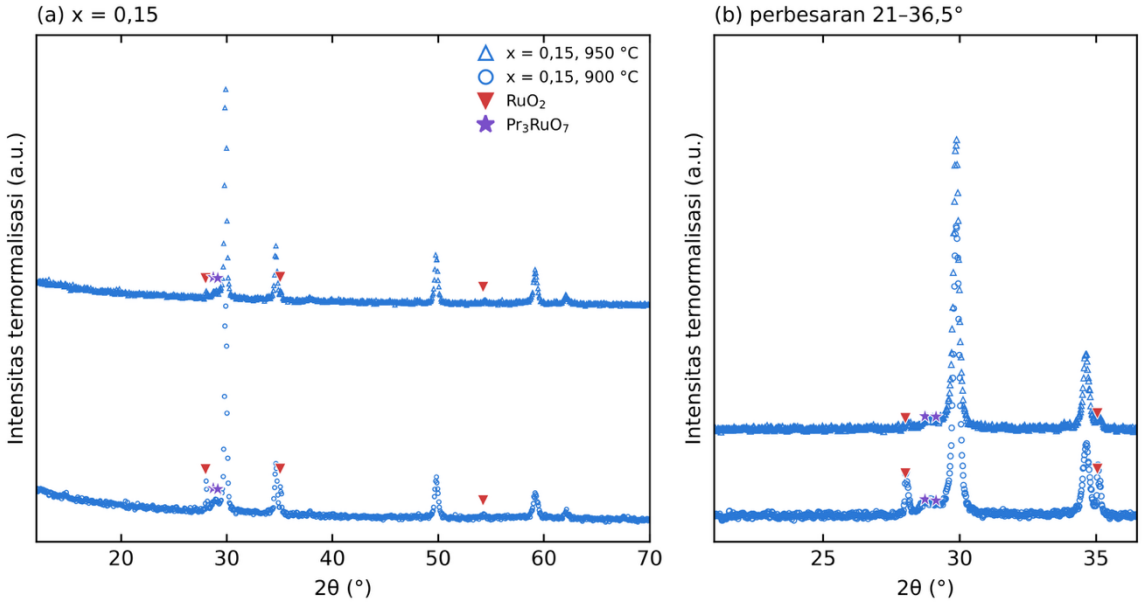



Gambar 1. Pola XRD $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ pada suhu kalsinasi terpilih. Warna membedakan konsentrasi doping, sedangkan bentuk simbol membedakan suhu kalsinasi. Penanda ▼, ★, dan ✚ masing-masing menunjukkan puncak $RuO_2$, $Pr_3RuO_7$, dan $CaRuO_3$. Pola difraksi dinormalisasi lalu ditumpuk (digeser secara vertikal) agar mudah dibandingkan; garis vertikal di bawah menandai posisi refleksi piroklor Fd-3m dari database.

### Pengaruh Suhu Kalsinasi pada Setiap Komposisi

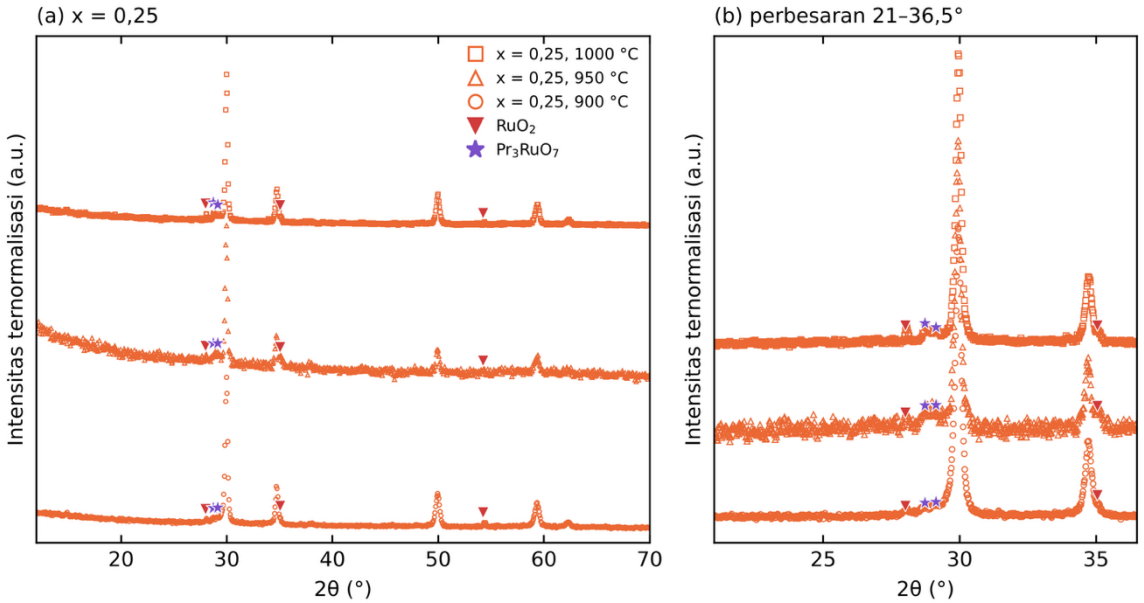
Pada penelitian sebelumnya, $Pr_2Ru_2O_7$ tanpa doping (x = 0) yang dibuat dengan cara yang sama sudah diperoleh dalam bentuk fasa tunggal setelah kalsinasi 1000 °C selama 12 jam (Widyaiswari et al., 2026; Widyaiswari, Puspitasari, et al., 2025). Dari titik itu, sintesis kemudian dilanjutkan ke sampel dengan berbagai konsentrasi Ca. Setelah beberapa kali pengukuran XRD pada sampel yang dikalsinasi pada suhu berbeda, terlihat bahwa kemurnian fasa sangat dipengaruhi oleh konsentrasi doping. Artinya, suhu 1000 °C yang cocok untuk x = 0 tidak bisa begitu saja dipakai untuk sampel terdoping.

Pada Gambar 2 ditunjukkan pola XRD untuk sampel dengan konsentrasi x = 0,15. Sampel yang dikalsinasi pada 900 °C masih memiliki puncak $RuO_2$ yang jelas di 28,0° dan 35,05°, ditambah punuk $Pr_3RuO_7$. Ketika suhu dinaikkan ke 950 °C, puncak $RuO_2$ hampir tidak tampak lagi dan punuk $Pr_3RuO_7$ mengecil. Nilai $\Delta R_{imp}$ pun turun dari 18,0% menjadi 8,3%. Komposisi x = 0,075 hanya dikalsinasi pada 950 °C (lihat Metode) dan mengandung 6,9% massa fasa sekunder (Tabel 1).



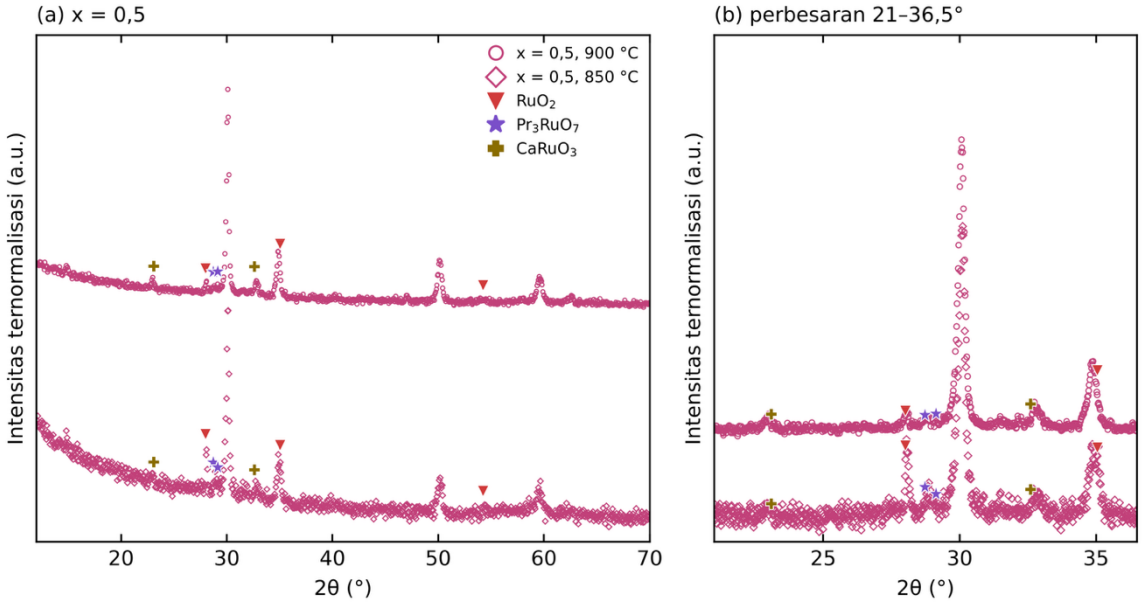

Gambar 2. Pola XRD $(Pr_{0,85}Ca_{0,15})_2Ru_2O_7$ yang dikalsinasi pada 900 °C (○) dan 950 °C (△): (a) rentang penuh dan (b) perbesaran 21–36,5°. Penanda ▼dan ★ masing-masing menunjukkan $RuO_2$ dan $Pr_3RuO_7$.

Gambar 3 menunjukkan pola difraksi untuk sampel dengan konsentrasi x = 0,25. Pola yang paling bersih justru didapat pada suhu terendah, yaitu 900 °C ($\Delta R_{imp}$ = 9,2%). Kalsinasi pada 950 °C dan 1000 °C membuat punuk $Pr_3RuO_7$ dan puncak $RuO_2$ kembali menguat, dengan $\Delta R_{imp}$ masing-masing 18,2% dan 10,8%.




Gambar 3. Pola XRD $(Pr_{0,75}Ca_{0,25})_2Ru_2O_7$ yang dikalsinasi pada 900 °C (○), 950 °C (△), dan 1000 °C (□): (a) rentang penuh dan (b) perbesaran 21–36,5°. Penanda ▼ dan ★ masing-masing menunjukkan $RuO_2$ dan $Pr_3RuO_7$.

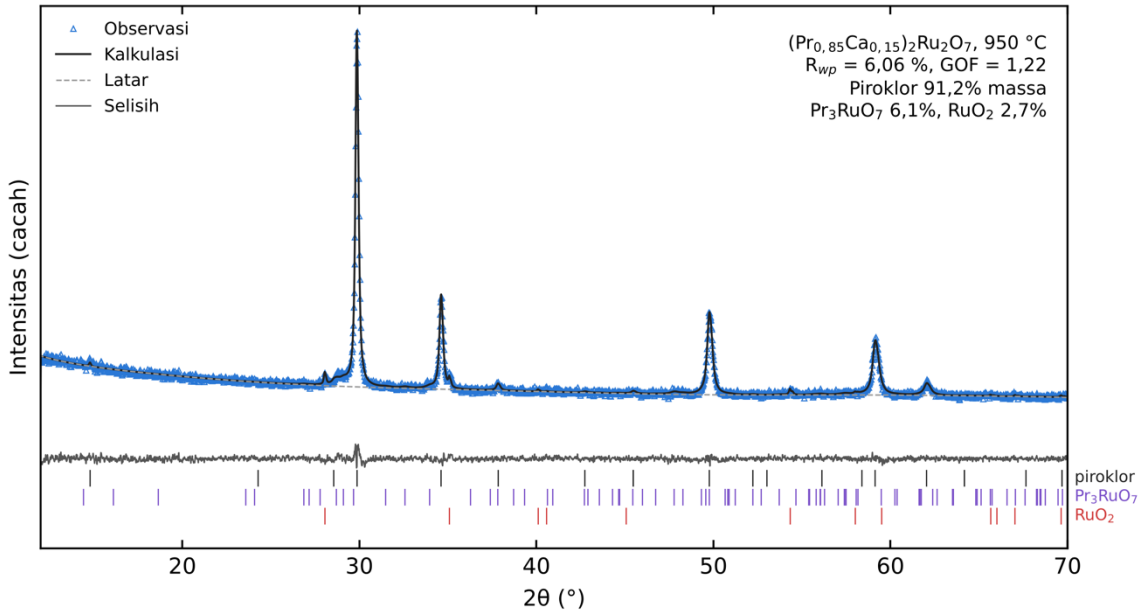
Pola XRD untuk sampel dengan konsentrasi dopan x = 0,5 ditunjukkan pada Gambar 4. Sampel 850 °C menunjukkan puncak $RuO_2$ yang kuat dan punuk $Pr_3RuO_7$. Pada 900 °C, puncak $RuO_2$ dan $Pr_3RuO_7$ melemah ($\Delta R_{imp}$ turun dari 20,0% menjadi 8,2%), tetapi puncak $CaRuO_3$ di 23,1° dan 32,6° bertambah kuat. Adapun sampel x = 0,075 yang dikalsinasi pada 950 °C mengandung 6,9% massa pengotor.




Gambar 4. Pola XRD $(Pr_{0,5}Ca_{0,5})_2Ru_2O_7$ yang dikalsinasi pada 850 °C (◇) dan 900 °C (○): (a) rentang penuh dan (b) perbesaran 21–36,5°. Penanda ▼, ★, dan ✚ masing-masing menunjukkan $RuO_2$, $Pr_3RuO_7$, dan $CaRuO_3$.

## Analisis Fasa Kuantitatif

Gambar 5 memperlihatkan hasil penghalusan Rietveld untuk sampel x = 0,15 yang dikalsinasi pada 950 °C. Kurva selisihnya hampir datar, yang berarti model dengan tiga fasa (piroklor, $Pr_3RuO_7$, dan $RuO_2$) sudah dapat menjelaskan semua puncak. Kurva selisih juga tidak menyisakan puncak di daerah 23–33°, sehingga tidak ada fasa sekunder lain yang terlewat dalam model. Untuk seluruh sampel, $R_{wp}$ berkisar 4,9–7,5% dan *Goodness of Fit* (GoF) 1,18–1,69 seperti terangkum dalam Tabel 1. Nilai-nilai ini tergolong baik untuk data XRD laboratorium (Toby, 2006).



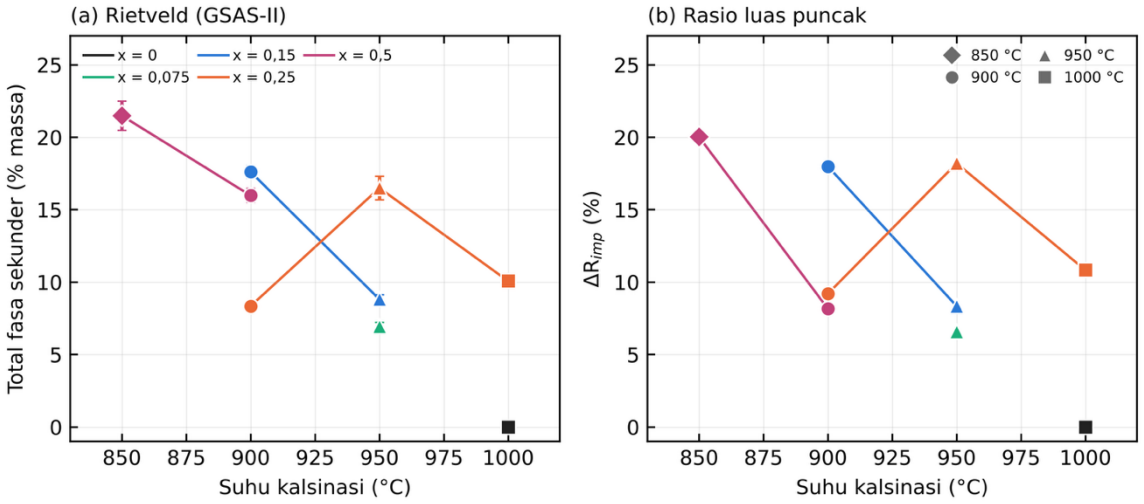

Gambar 5. Plot penghalusan Rietveld $(Pr_{0,85}Ca_{0,15})_2Ru_2O_7$ yang dikalsinasi pada 950 °C. Garis vertikal di bawah menandai posisi refleksi piroklor, $Pr_3RuO_7$, dan $RuO_2$ berdasarkan database.

Ringkasan hasil analisis fasa kuantitatif disajikan pada Tabel 1 dan Gambar 6. Pada $x \leq 0,25$, fasa sekunder utama adalah $Pr_3RuO_7$ (5–13% massa), disusul $RuO_2$ (2–7% massa). Pada x = 0,5, fasa sekunder terbanyak adalah $CaRuO_3$, yang naik dari 8,1% massa pada 850 °C menjadi 10,8% massa pada 900 °C, sementara $RuO_2$ dan $Pr_3RuO_7$ berkurang. Setiap komposisi memiliki satu suhu dengan total fasa sekunder terendah, yaitu 950 °C untuk x = 0,15 (8,8% massa), 900 °C untuk x = 0,25 (8,4% massa), dan 900 °C untuk x = 0,5 (16,0% massa). Dibandingkan dengan kondisi terburuknya, kandungan fasa sekunder turun dari 17,6 menjadi 8,8% massa untuk x = 0,15, dari 16,5 menjadi 8,4% massa untuk x = 0,25, dan dari 21,5 menjadi 16,0% massa untuk x = 0,5. Gambar 6(a) memperlihatkan bahwa setiap komposisi memiliki minimum yang jelas, dan posisi minimum tersebut bergeser ke suhu yang lebih rendah seiring bertambahnya Ca. Urutan suhu yang sama juga diperoleh dari indeks $\Delta R_{imp}$ pada Gambar 6(b). Untuk $x \leq 0,25$, nilai $\Delta R_{imp}$ bahkan mendekati total fraksi massa fasa sekunder hasil Rietveld, dengan selisih tidak lebih dari 1,7 poin (misalnya 8,3% dan 8,8% massa untuk x = 0,15 pada 950 °C). Selisih yang besar hanya terjadi pada x = 0,5 di 900 °C (8,2% berbanding 16,0% massa) karena puncak $CaRuO_3$ di 23,1° dan 32,6° berada di luar jendela integrasi, sehingga $\Delta R_{imp}$ hanya mewakili $RuO_2$ dan $Pr_3RuO_7$. Jika $CaRuO_3$ dikecualikan, kandungan $RuO_2$ + $Pr_3RuO_7$ pada x = 0,5 turun dari 13,4% menjadi 5,2% massa dengan menurunnya suhu kalsinasi, searah dengan turunnya $\Delta R_{imp}$.

Tabel 1. Komposisi Fasa Hasil Penghalusan Rietveld dan Indeks $\Delta R_{imp}$ $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$

| x | T (°C) | Piroklor (% massa) | $Pr_3RuO_7$ (% massa) | $RuO_2$ (% massa) | $CaRuO_3$ (% massa) | Total fasa sekunder (% massa) | $\Delta R_{imp}$ (%) | $R_{wp}$ (%) | GOF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **0** | **1000** | **100** | – | – | – | **0** | **0** | **4,90** | **1,26** |
| **0,075** | **950** | **93,1(3)** | **4,9(3)** | **2,0(1)** | – | **6,9** | **6,6** | **6,08** | **1,23** |
| 0,15 | 900 | 82,4(4) | 10,4(4) | 7,2(2) | – | 17,6 | 18,0 | 7,13 | 1,50 |
| **0,15** | **950** | **91,2(3)** | **6,1(3)** | **2,7(1)** | – | **8,8** | **8,3** | **6,06** | **1,22** |
| **0,25** | **900** | **91,6(3)** | **6,4(2)** | **2,0(1)** | – | **8,4** | **9,2** | **6,10** | **1,51** |
| 0,25 | 950 | 83,5(8) | 13,1(7) | 3,4(4) | – | 16,5 | 18,2 | 6,73 | 1,40 |
| 0,25 | 1000 | 89,9(4) | 7,9(3) | 2,2(2) | – | 10,1 | 10,8 | 7,46 | 1,69 |
| 0,5 | 850 | 78,5(9) | 6,0(6) | 7,4(3) | 8,1(7) | 21,5 | 20,0 | 6,39 | 1,18 |
| **0,5** | **900** | **84,0(5)** | **2,7(3)** | **2,5(1)** | **10,8(3)** | **16,0** | **8,2** | **6,33** | **1,20** |

Keterangan: fraksi massa dihitung oleh GSAS-II; angka dalam kurung adalah simpangan baku statistik pada digit terakhir; baris tebal menandai suhu terpilih; $\Delta R_{imp}$ adalah indeks rasio luas puncak setelah dikurangi nilai sampel x = 0 (sinyal refleksi piroklor (311)); tanda "–" berarti fasa tidak teramati sehingga tidak dimasukkan ke dalam model.




Gambar 6. (a) Total fraksi massa fasa sekunder hasil analisis penghalusan Rietveld (% massa) dan (b) indeks rasio luas puncak $\Delta R_{imp}$ (%) sebagai fungsi suhu kalsinasi. Warna menunjukkan konsentrasi doping dan bentuk simbol menunjukkan suhu kalsinasi.

## PEMBAHASAN

### Identifikasi Fasa Sekunder

Puncak kecil di $2\theta \approx 28{,}5°$ yang terlihat pada semua sampel, termasuk x = 0 yang berfasa tunggal, sebenarnya adalah refleksi bidang (311) dari piroklor itu sendiri. Puncak ini perlu dibedakan dari fasa sekunder, karena letaknya berdekatan dengan puncak-puncak fasa sekunder di daerah 28–29°. Penanda fasa sekunder yang sebenarnya adalah puncak $RuO_2$, punuk ganda $Pr_3RuO_7$, dan puncak $CaRuO_3$. Kemurnian sampel x = 0 ini sejalan dengan laporan kami sebelumnya yang menggunakan rute sintesis serupa (Widyaiswari, Puspitasari, et al., 2025).

### Jendela Suhu Kalsinasi dan Pergeserannya terhadap Kadar Ca

Data XRD dalam penelitian ini secara langsung menunjukkan tiga hal, yaitu jenis dan jumlah fasa sekunder pada setiap kondisi, adanya suhu dengan kandungan fasa sekunder terendah untuk setiap komposisi, serta bergesernya suhu tersebut ke nilai yang lebih rendah ketika kadar Ca bertambah. Penjelasan mekanisme berikut merupakan interpretasi yang konsisten dengan data tersebut, tetapi belum diuji secara langsung. Kecenderungan yang terlihat pada setiap komposisi dapat diinterpretasikan melalui adanya rentang suhu kalsinasi yang dibatasi oleh dua proses. Batas bawahnya ditentukan oleh kecepatan reaksi padatan. Di bawah batas ini, $RuO_2$ dan fasa antara yang kaya Pr belum habis bereaksi, seperti yang tampak pada x = 0,15 di 900 °C dan x = 0,5 di 850 °C, ditandai dengan puncak $RuO_2$ masih tajam. Batas atasnya ditentukan oleh penguapan $RuO_2$ menjadi $RuO_3/RuO_4$ (Bell & Tagami, 1963; Shehrbano et al., 2025). Jika suhu terlalu tinggi, sebagian Ru diduga hilang melalui penguapan sehingga sampel kekurangan Ru. Dugaan ini sejalan dengan bertambahnya $Pr_3RuO_7$ pada x = 0,25 di 950–1000 °C, karena fasa ini hanya mengandung satu Ru untuk setiap tiga Pr.

Kehadiran Ca tampaknya menurunkan batas atas rentang suhu tersebut. Penggantian $Pr^{3+}$ oleh $Ca^{2+}$ memerlukan kompensasi muatan, yang pada piroklor rutenat biasanya dipenuhi oleh bertambahnya $Ru^{5+}$, vakansi oksigen, atau keduanya (Feng et al., 2020; Heath, Hansen, et al., 2025). Pada $Pr_2Ru_2O_7$ tanpa doping pun, campuran $Ru^{4+}$ dan $Ru^{5+}$ sudah teramati (Widyaiswari et al., 2026). Di sisi lain, $Ru^{5+}$ sulit bertahan pada suhu tinggi di udara (Munenaka & Sato, 2006). Jika kompensasi muatan memang terutama dipenuhi oleh $Ru^{5+}$, makin banyak Ca yang ditambahkan diperkirakan makin rendah pula suhu ketika piroklor terdoping mulai terurai menjadi $Pr_3RuO_7$ dan $RuO_2$, serta $CaRuO_3$ bila kadar Ca tinggi. Terbentuknya $CaRuO_3$ pada x = 0,5, yang strukturnya stabil hingga 1300 °C (Ranjan et al., 2007), mengindikasikan bahwa sebagian Ca mulai keluar dari kisi piroklor. Kecenderungan ini juga mengisyaratkan bahwa menaikkan suhu di atas 900 °C untuk x = 0,5 diperkirakan hanya akan menambah $CaRuO_3$. Pergeseran batas atas ini merupakan penjelasan yang paling sesuai dengan data saat ini untuk turunnya suhu optimal dari 1000 °C (x = 0) menjadi 950 °C (x = 0,075–0,15) dan 900 °C

(x = 0,25–0,5). Untuk x = 0,075, suhu 950 °C dipilih berdasarkan hasil x = 0,15, dan kandungan fasa sekundernya bahkan sedikit lebih rendah daripada sampel terbaik pada komposisi lain. Karena valensi Ru dan perubahan massa selama kalsinasi tidak diukur dalam penelitian ini, karakterisasi lebih lanjut menggunakan XPS atau XANES serta analisis termogravimetri perlu dilakukan untuk memastikan peran $Ru^{5+}$ dan penguapan $RuO_2$ dalam pergeseran rentang suhu tersebut.

Pilihan suhu di atas didukung oleh dua cara analisis yang saling bebas. Hasil Rietveld bergantung pada model struktur fasa sekunder, sedangkan $\Delta R_{imp}$ hanya memakai luas puncak terukur. Meski demikian, keduanya memberikan urutan suhu kalsinasi optimal yang sama untuk setiap komposisi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Pada x = 0,5, kandungan fasa sekunder di suhu terbaiknya masih cukup tinggi (16,0% massa) dan sebagian besar berupa $CaRuO_3$. Hal ini mengindikasikan bahwa pada kondisi sintesis yang digunakan, kadar Ca sebesar x = 0,5 sudah mendekati batas kelarutannya dalam kisi piroklor, sehingga pengaturan suhu saja belum cukup untuk memperoleh fasa tunggal.

Hasil ini penting bagi penelitian elektrokatalis berbasis piroklor terdoping. Bila semua komposisi dikalsinasi pada satu suhu, misalnya 1000 °C yang optimal untuk $Pr_2Ru_2O_7$, sampel dengan kadar Ca tinggi akan membawa lebih banyak fasa sekunder. Perbedaan aktivitas OER antarsampel lalu sulit dikaitkan hanya dengan pengaruh doping, apalagi $RuO_2$ sendiri merupakan katalis OER yang aktif (Reier et al., 2017). Pada suhu optimal pun, sampel terdoping masih mengandung 2,0–2,7% massa $RuO_2$ seperti yang ditunjukkan Tabel 1. Jumlah ini cukup untuk ikut menyumbang arus OER, sehingga aktivitas yang terukur pada sampel tersebut perlu dibaca bersama komposisi fasanya, misalnya dengan menormalisasi atau mengoreksi arus terhadap kandungan fasa sekunder. Persoalan ini relevan dengan makin banyaknya kajian doping Ca pada piroklor rutenat maupun iridat (Heath, Hansen, et al., 2025; Kerner et al., 2026).

## KESIMPULAN

Suhu kalsinasi yang memberikan kandungan fasa sekunder terendah pada sintesis $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ dengan reaksi padatan berbantuan *wet milling* ternyata bergantung pada konsentrasi Ca. Suhu tersebut adalah 1000 °C untuk x = 0 (fasa tunggal), 950 °C untuk x = 0,075 dan 0,15 (6,9 dan 8,8% massa fasa sekunder), serta 900 °C untuk x = 0,25 dan 0,5 (8,4 dan 16,0% massa). Kesimpulan ini diperoleh dari analisis fasa kuantitatif Rietveld dan diperkuat oleh indeks perbandingan luas puncak. Bila suhu terlalu rendah, $RuO_2$ yang tersisa menunjukkan reaksi belum selesai. Bila suhu terlalu tinggi, terbentuk $Pr_3RuO_7$, dan pada x = 0,5 juga $CaRuO_3$, yang diduga berkaitan dengan penguapan Ru dan ketidakstabilan $Ru^{5+}$. Kebutuhan $Ru^{5+}$ sebagai kompensator muatan diduga menjadi penyebab turunnya batas atas rentang suhu seiring bertambahnya Ca. Dengan demikian, suhu kalsinasi piroklor rutenat terdoping perlu ditentukan untuk setiap konsentrasi dopan, dan jumlah fasa sekunder perlu dihitung sebelum sifat elektrokatalitik antarkomposisi dibandingkan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Universitas Pendidikan Indonesia melalui program penelitian Pengembangan Grup Riset dengan Nomor Kontrak 591/UN40.F7/PT.01.01/2026.

## REFERENSI

Bell, W. E., & Tagami, M. (1963). High-temperature chemistry of the ruthenium–oxygen system. *The Journal of Physical Chemistry, 67*(11), 2432–2436. https://doi.org/10.1021/j100805a042

Feng, Q., Zou, J., Wang, Y., Zhao, Z., Williams, M. C., Li, H., & Wang, H. (2020). Influence of surface oxygen vacancies and ruthenium valence state on the catalysis of pyrochlore oxides. *ACS Applied Materials & Interfaces, 12*(4), 4520–4530. https://doi.org/10.1021/acsami.9b19352

Galyamin, D., Torrero, J., Rodríguez, I., Kolb, M. J., Ferrer, P., Pascual, L., . . . Rojas, S. (2023). Active and durable $R_2MnRuO_7$ pyrochlores with low Ru content for acidic oxygen evolution. *Nature Communications, 14*(1), 2010. https://doi.org/10.1038/s41467-023-37665-9

Ghosh, B., Zhang, C., Frick, S., Cho, E. J., Woods, T., Yang, Y., . . . Yang, H. (2024). Defect engineering in composition and valence band center of $Y_2(Y_xRu_{1-x})_2O_{7-\delta}$ pyrochlore electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society,*

*146*(27), 18524–18534. https://doi.org/10.1021/jacs.4c04292

Harada, D., & Hinatsu, Y. (2002). Magnetic and calorimetric studies on one-dimensional $Ln_3RuO_7$ (Ln = Pr, Gd). *Journal of Solid State Chemistry, 164*(1), 163–168. https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9467

Heath, M., Closs, E. F., Sunde, S., & Seland, F. (2025). Exploring the combustion synthesis for yttrium ruthenate pyrochlores as OER electrocatalysts. *Materials Advances, 6*(11), 3622–3633. https://doi.org/10.1039/d5ma00362h

Heath, M., Hansen, H. E., Mathisen, K., Sunde, S., & Seland, F. (2025). Probing the effect of Ca and Sr dopants on the structure and oxygen-evolution activity of Ru-deficient yttrium ruthenate pyrochlores. *Electrochimica Acta, 535*, 146476. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146476

Hill, R. J., & Howard, C. J. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography, 20*(6), 467–474. https://doi.org/10.1107/S0021889887086199

Hubert, M. A., Patel, A. M., Gallo, A., Liu, Y., Valle, E., Ben-Naim, M., . . . Jaramillo, T. F. (2020). Acidic oxygen evolution reaction activity–stability relationships in Ru-based pyrochlores. *ACS Catalysis, 10*(20), 12182–12196. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02252

Ju, C., Wang, Y., Liu, X., Xie, Z., He, S., Hu, L., . . . Wang, J. (2026). Pyrochlore-type $Bi_2Ru_2O_7$ with regulated local electronic structure for efficient oxygen evolution reaction. *Small, 22*(18), e11136. https://doi.org/10.1002/smll.202511136

Kerner, F., Miyazaki, K., & Schröder, D. (2026). Developing a series of calcium-doped pyrochlore iridates for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A, 14*(30), 19784–19793. https://doi.org/10.1039/D5TA08986G

Kim, J., Shih, P.-C., Tsao, K.-C., Pan, Y.-T., Yin, X., Sun, C.-J., & Yang, H. (2017). High-performance pyrochlore-type yttrium ruthenate electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic media. *Journal of the American Chemical Society, 139*(34), 12076–12083. https://doi.org/10.1021/jacs.7b06808

Matsumoto, A., Cai, Z.-X., & Fujita, T. (2022). Synthesis of pyrochlore oxides containing Ir and Ru for efficient oxygen evolution reaction. *Materials, 15*(17), 6107. https://doi.org/10.3390/ma15176107

Munenaka, T., & Sato, H. (2006). A novel pyrochlore ruthenate: $Ca_2Ru_2O_7$. *Journal of the Physical Society of Japan, 75*(10), 103801. https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.103801

Ranjan, R., Senyshyn, A., Vashook, V., Niewa, R., Boysen, H., & Frey, F. (2007). Structural stability of conducting oxide $CaRuO_3$ at high temperatures. *Applied Physics Letters, 90*(25), 251913. https://doi.org/10.1063/1.2751102

Reier, T., Nong, H. N., Teschner, D., Schlögl, R., & Strasser, P. (2017). Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments – Reaction mechanisms and catalysts. *Advanced Energy Materials, 7*(1), 1601275. https://doi.org/10.1002/aenm.201601275

Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography, 2*(2), 65–71. https://doi.org/10.1107/S0021889869006558

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A, 32*(5), 751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

Shehrbano, B., Boxall, C., Turner, J., & Wilbraham, R. (2025). Towards an understanding of the behaviour of ruthenium during vitrification of highly active waste: A study of the volatilisation of $RuO_2$. *MRS Advances, 10*(15), 1793–1800. https://doi.org/10.1557/s43580-025-01388-4

Subramanian, M. A., Aravamudan, G., & Subba Rao, G. V. (1983). Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry, 15*(2), 55–143. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8

Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction, 21*(1), 67–70. https://doi.org/10.1154/1.2179804

Toby, B. H., & Von Dreele, R. B. (2013). GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography, 46*(2), 544–549. https://doi.org/10.1107/S0021889813003531

Widyaiswari, U., Puspitasari, I., Putri, G. N., Asmawan, M. D., Muttaqin, H., Amalia, D., . . . Suhendi, E. (2026). Wet milling-assisted synthesis of $Pr_2Ru_2O_7$ pyrochlore: Achieving phase purity and probing its magnetic features for an OER electrocatalyst in hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds, 1081*, 191137. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.191137

Widyaiswari, U., Puspitasari, I., Putri, G. N., Asmawan, M. D., Ramadhan, M. R., Santoso, I., . . . Risdiana. (2025). Critical role of wet milling for the synthesis of single-phase $Pr_2Ru_2O_7$ and evaluation of its crystallite size. *Wahana Fisika: Jurnal Fisika dan Terapannya, 10*(1), 27–37. https://doi.org/10.17509/wafi.v10i1.84846

Widyaiswari, U., Putri, G. N., & Risdiana. (2025). Ru-based pyrochlore oxide as a candidate for electrocatalyst in hydrogen production: A systematic literature review. *International Journal of Hydrogen Energy, 106*, 444–453. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.395

Xu, J., Xi, R., Xu, X., Zhang, Y., Feng, X., Fang, X., & Wang, X. (2020). $A_2B_2O_7$ pyrochlore compounds: A category of potential materials for clean energy and environment protection catalysis. *Journal of Rare Earths, 38*(8), 840–849. https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.002

Yan, J., Zhu, J., Chen, D., Liu, S., Zhang, X., Yu, S., . . . Du, F. (2022). Mitigation of $RuO_6$ octahedron distortion by enhanced A-site electronegativity in pyrochlore for acidic water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A, 10*(17), 9419–9426. https://doi.org/10.1039/D2TA00966H

Zhang, J., Shi, L., Miao, X., Yang, L., & Zhou, S. (2024). A new-type high-entropy electrocatalyst with a pyrochlore structure for acid-water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A, 12*(21), 12785–12794. https://doi.org/10.1039/D4TA01382D

Zhang, J., Shi, L., Tong, R., & Yang, L. (2023). Highly active pyrochlore-type praseodymium ruthenate electrocatalyst for efficient acid–water oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces, 15*(45), 52358–52367. https://doi.org/10.1021/acsami.3c08908

Zhang, N., Wang, C., Chen, J., Hu, C., Ma, J., Deng, X., . . . Chai, Y. (2021). Metal substitution steering electron correlations in pyrochlore ruthenates for efficient acidic water oxidation. *ACS Nano, 15*(5), 8537–8548. https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00266