

PEMBUATAN PADUAN INTERMETALIK Mg_2Si DENGAN DOPING BISMUTH SEBAGAI MATERIAL TERMOELEKTRIK

Synthesis of Bismuth Doped Mg_2Si Intermetallic Alloy as a Thermoelectric Material

Septian Adi Chandra^{1*}, Mila Sapriha Suherman², Arif Tjahjono², Rahadian Roberto¹, Dedi Pria Utama², Adi Noer Syahid¹, Muhammad Yunan Hasbi¹, Sigit Dwi Yudanto¹

¹ Pusat Riset Metalurgi, Badan Riset dan Inovasi Nasional, KST BJ Habibie, Setu, Tangerang Selatan, Banten, 15314, Indonesia.

² Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta, Banten, 15412, Indonesia.

* Email Korespondensi : sept004@brin.go.id

Artikel Info - : Diterima : 30-04-2024; Direvisi : 28-05-2024; Disetujui : 03-06-2024

ABSTRAK

Peningkatan efisiensi dalam konsumsi bahan bakar minyak pada kendaraan bermotor saat ini terus dilakukan. Pemanfaatan energi yang terbuang ketika proses pembakaran mesin motor bakar adalah salah satu bentuk upaya tersebut. Hampir 50% lebih energi yang dihasilkan dalam proses pembakaran akan terbuang menjadi energi panas dan gas buang. Panas buang ini dapat dimanfaatkan dengan mengonversikan energi tersebut menjadi energi lain. Material termoelektrik merupakan material yang dapat mengonversi energi panas menjadi listrik secara langsung. Sehingga pada riset ini, kami melakukan pembuatan material termoelektrik berbasis Mg_2Si dengan doping *bismuth* melalui metode reaksi padat dengan teknik serbuk dalam tabung yang disegel. Pembuatan diawali dengan penimbangan bahan baku magnesium, silikon, dan *bismuth* dengan formula $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($x=0,00; 0,025; 0,045$). Serbuk bahan baku digerus dengan mesin *shaker mill* dan dikemas dalam tabung *stainless steel*. Serbuk yang telah dikemas dalam tabung dipanaskan pada suhu 800 °C selama 6 jam. Berdasarkan hasil uji XRD, fasa Mg_2Si telah terbentuk disertai dengan fasa Si dan MgO. Kisi konstan fasa kubik Mg_2Si diperoleh sebesar ~0,636 nm. Berdasarkan pengamatan morfologi permukaan melalui SEM, diketahui bahwa pendopongan Bi pada situs Si dapat menghaluskan ukuran butir. Dengan demikian dapat disimpulkan pembentukan paduan intermetalik Mg_2Si telah berhasil dilakukan dan berpotensi untuk diaplikasikan sebagai material termoelektrik.

Kata Kunci: Energi Panas, Efisiensi, Material Termoelektrik, Mg_2Si , Kisi Konstan

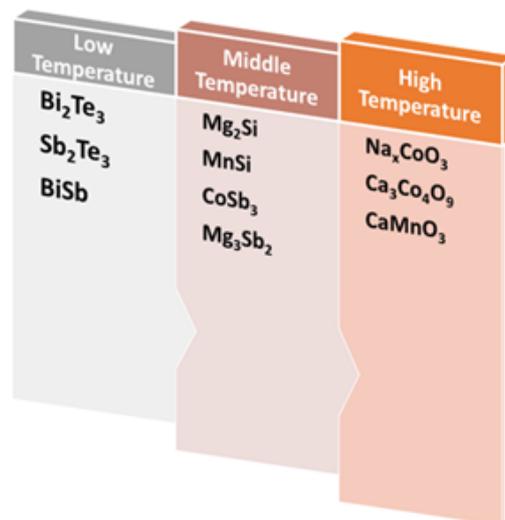
ABSTRACT

Increasing efficiency in gasoline fuel consumption in motorized vehicles is currently continuing. One way this is done is by making use of the energy that is lost during the combustion of a motorcycle engine. About half of the energy produced during burning will be lost due to heat energy and exhaust gases. This waste heat can be utilized by converting it into another form of energy. Thermoelectric materials are those that can convert heat energy into electricity directly. Thus, in this work, we synthesized the bismuth-doped Mg_2Si thermoelectric material using a solid-state reaction method using a powder in a sealed tube technique. The initial step in the production process involves measuring the raw materials bismuth, silicon, and magnesium using the $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ formula ($x = 0.00, 0.025, and 0.045$). The raw material powder is grinded in a shaker mill before being sealed in a stainless steel tube. The powder is sealed in a tube and heated to 800 °C for 6 hours. According to XRD test results, the Mg_2Si phase and Si and MgO phases have formed. The lattice constant of the cubic Mg_2Si phase was found at ~0.636 nm. A SEM investigations of surface morphology suggest that bi-doping on Si sites influences grain size refinement. Therefore, it can be concluded that the Mg_2Si intermetallic alloy production process was successfully completed.

Keywords: Waste Heat, Efficiency, Thermoelectric Material, Mg_2Si , Lattice Constant

1. Pendahuluan

Perkembangan dunia industri yang diawali dengan revolusi industri pertama terus mengalami peningkatan hingga saat ini. Mesin uap yang merupakan tonggak dari tumbuhnya industri dan transportasi. Saat ini dunia transportasi telah mengalami peralihan dari bahan bakar minyak menjadi bahan bakar listrik. Hal ini merupakan alternatif karena semakin menipisnya cadangan minyak dunia dan isu pemanasan global yang telah mempengaruhi iklim dunia. Meskipun peralihan dari kendaraan berbahan bakar minyak menjadi kendaraan listrik secara masif terus dilakukan, tetapi masih banyak upaya-upaya untuk meningkatkan efisiensi kendaraan berbahan bakar minyak. Proses pembakaran bahan bakar minyak pada alat transportasi darat, seperti mobil, pada realitasnya yang berubah menjadi energi gerak hanya sekitar 50%. Sisa proses pembakaran berubah menjadi energi panas dan gas buang. Sehingga sangat perlu untuk memanfaatkan energi yang terbuang sia-sia tersebut. Material termoelektrik merupakan material yang dapat mengubah energi panas yang terbuang sia-sia tersebut menjadi energi listrik secara langsung. Jenis-jenis material termoelektrik berdasarkan pada suhu aplikasinya ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Jenis Material Termoelektrik [1]

Paduan Mg_2Si termasuk dalam jenis material termoelektrik suhu menengah. Keuntungan dari material termoelektrik berbasis Mg_2Si adalah bahan baku yang melimpah dan tidak termasuk dalam bahan yang beracun. Berbagai metode telah banyak dilakukan untuk sintesis material berbasis Mg_2Si , tetapi metode reaksi padat merupakan metode yang paling umum digunakan. Nakhawong, dkk. melakukan sintesis Mg_2Si melalui metode reaksi padatan dalam kondisi lingkungan argon [2]. Mereka menggerus campuran serbuk Mg dan Si dengan perbandingan $\text{Mg}/\text{Si}=2$ dengan *planetary ball milling* selama 24 jam. Hasil penggerusan dibuat pelet dengan tekanan 170 MPa dan dipanaskan pada suhu 800 °C selama 6 jam dalam lingkungan gas argon. Berdasarkan hasil uji *X-Ray diffraction* (XRD), fasa kubik Mg_2Si terbentuk hampir fasa tunggal dengan fasa magnesium oksida sebagai fasa minor. Pada penelitian sebelumnya, kami melaporkan bahwa paduan Mg_2Si telah terbentuk pada suhu di bawah titik leleh magnesium (kondisi padat-padat) [3]. Berdasarkan hasil uji XRD, kenaikan suhu pemanasan terbukti meningkatkan pembentukan fasa Mg_2Si . mereka juga melaporkan bahwa pada suhu 600 °C masih terdapat fasa silikon yang tidak bereaksi.

Kinerja material termoelektrik agar dapat diaplikasikan sebagai material pengubah energi panas menjadi listrik dapat dilihat dari nilai *figure of merit* (zT). Secara umum, nilai zT ini merupakan perbandingan antara konduktivitas listrik dengan konduktivitas termal yang nilainya mendekati 1.

Paduan Mg₂Si mempunyai nilai zT di bawah 0,1. Beberapa peneliti melaporkan bahwa substitusi *bismuth* pada situs silikon pada paduan Mg₂Si terjadi peningkatan nilai zT hingga mencapai ~0,9 [4]–[7].

Mengacu pada penelitian-penelitian sebelumnya, maka pada penelitian ini dilakukan studi pembentukan paduan Mg₂Si dengan pendopongan Bi yang dilakukan pada suhu di atas titik leleh magnesium atau kondisi cair-padat. Proses pemanasan yang dilakukan menggunakan metode serbuk dalam tabung yang disegel. Hasil pembuatan paduan dilakukan karakterisasi struktur kristal menggunakan XRD dan pengamatan morfologi permukaan dengan *Scanning electron microscope* (SEM).

2. Metodologi Penelitian

2.1 Sintesis Material

Penelitian pembuatan material termoelektrik berbasis Mg₂Si yang di doping dengan bismuth sebesar 2,5 at.% dan 4,5 at.% dilakukan dengan metode metalurgi serbuk. Pembuatan material termoelektrik berbasis Mg₂Si menggunakan bahan baku serbuk magnesium, serbuk silikon, dan padatan *bismuth*. Pembuatan material diawali dengan penimbangan bahan baku yang mengacu pada formula senyawa Mg₂Si_{1-x}Bi_x (x=0; 0,025 dan 0,045). Serbuk-serbuk bahan baku selanjutnya dimasukkan ke dalam tabung *vial stainless steel* dan ditambahkan bola-bola baja dengan diameter 5 mm dengan rasio massa bola terhadap serbuk-serbuk bahan baku sebesar 2:1. *Vial* yang berisi serbuk bahan baku dan bola baja dipasang ke alat *shaker mill* untuk dilakukan proses pencampuran secara mekanik. Pencampuran mekanik dilakukan selama 2 jam dengan kondisi udara bebas. Serbuk magnesium merupakan bahan yang sangat mudah teroksidasi dan terbakar ketika dipanaskan hingga titik lelehnya (titik leleh magnesium ≈ 650 °C). Salah satu upaya untuk menjaga agar magnesium tidak teroksidasi dan terbakar ketika proses *sintering* adalah mengemasnya ke dalam wadah yang tertutup sehingga tidak terpapar dengan udara bebas. Teknik serbuk dalam tabung yang disegel merupakan teknik sederhana, praktis, murah dan telah terbukti dapat meminimalisasi terjadinya oksidasi [8], [9]. Secara teknis langkah-langkah teknik ini dapat dijelaskan sebagai berikut: a). Langkah pertama adalah memasukkan serbuk hasil pencampuran mekanik ke dalam tabung logam yang salah satu bagian ujungnya sudah ditutup, b). Langkah kedua adalah menutup bagian ujung yang lain ketika serbuk sudah dimasukkan ke tabung, dan c). Langkah terakhir adalah melakukan kompaksi bagian tengah tabung yang berisi campuran serbuk. Kompaksi ini bertujuan untuk memadatkan serbuk campuran sehingga mendekatkan bidang kontak proses difusi. Setelah proses pengemasan serbuk dalam tabung (pada penelitian ini menggunakan tabung *stainless steel* SS316), proses dilanjutkan dengan pemanasan pada suhu 800 °C selama 6 jam. Proses pemanasan menggunakan tungku *muffle* dengan atmosfer udara bebas dan dibiarkan dingin sampai suhu kamar. Sampel material termoelektrik berbasis Mg₂Si yang di doping dengan *bismuth* diberikan kode yang ditabulasikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kode Sampel Material Termoelektrik Berbasis Mg₂Si yang di Doping dengan *Bismuth*

No	Kode Sampel	Persentase <i>Bismuth</i> (at.%)	Formula	Suhu Pemanasan (°C)	Waktu Tahan (jam)
1	MS00	0	Mg ₂ Si	800	6
2	MS25	2,5	Mg ₂ Si _{0,975} Bi _{0,025}	800	6
3	MS45	4,5	Mg ₂ Si _{0,955} Bi _{0,045}	800	6

2.2 Karakterisasi Material

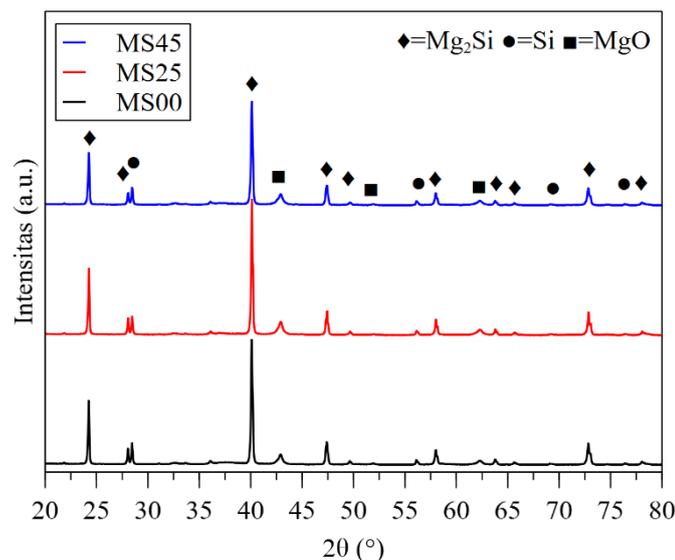
Penelitian pembuatan material termoelektrik berbasis Mg₂Si ini menggunakan dua jenis pengujian, yaitu karakterisasi difraksi sinar-X atau XRD dan observasi mikroskop elektron atau SEM. Spesimen pengujian dipersiapkan dengan cara mengeluarkan padatan di dalam tabung *stainless steel* setelah proses pemanasan secara mekanik. Untuk karakterisasi XRD, sampel padatan digerus dengan *mortar*

agate hingga menjadi serbuk. Perangkat alat XRD dengan merek *Rigaku SmartLab* digunakan untuk mengetahui fasa yang terbentuk hasil dari proses pemanasan. Dengan sumber radiasi logam tembaga (panjang gelombang Cu α sebesar 0,1540 nm), pengujian dilakukan pada rentang sudut $2\theta = 20 - 80^\circ$. Analisis pola difraksi hasil refleksi sinar-X dilakukan secara kualitatif dan kuantitatif. Perhitungan nilai kisi konstan sampel paduan berbasis Mg_2Si dari pola difraksi menggunakan metode *Rietveld* [10]. Morfologi permukaan sampel hasil pemanasan diamati dengan SEM JEOL JEOL JSM-6390A.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

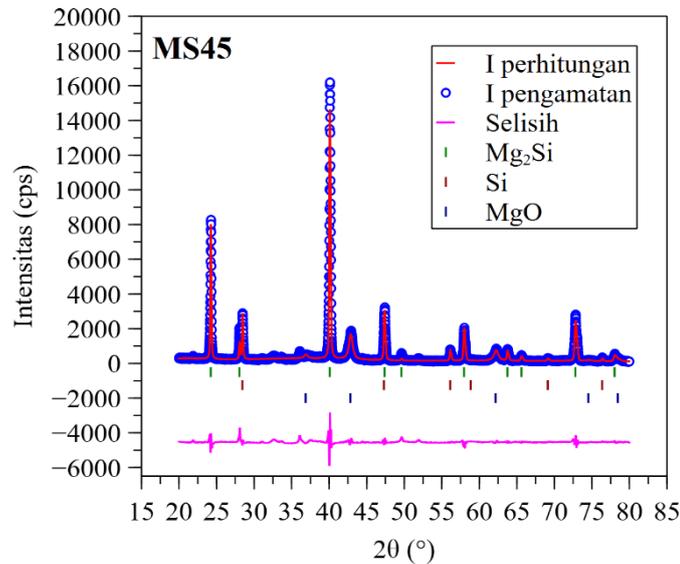
3.1 Analisis Fasa dan Struktur Kristal

Gambar 2 memperlihatkan pola difraksi serbuk sampel MS00, MS25, dan MS45. Dari ketiga sampel terlihat bahwa fasa Mg_2Si terbentuk sebagai fasa dominan. Terdapat fasa minor Si yang tidak bereaksi dan magnesium oksida (MgO). Terdapatnya silikon sisa yang tidak bereaksi dengan magnesium ini disebabkan karena adanya kekurangan magnesium dampak terjadinya oksidasi. Seperti pada laporan sebelumnya paduan intermetalik Mg_2Si telah terbentuk pada suhu di bawah titik leleh magnesium [3]. Pemanasan dengan keadaan padat-padat terlihat bahwa pembentukan paduan Mg_2Si semakin baik ketika suhu pemanasan dinaikkan. Hal ini diindikasikan dengan penurunan puncak-puncak dari fasa silikon. Sedangkan pada penelitian ini, pembuatan paduan Mg_2Si dengan kondisi cair-padat ternyata masih menyisakan fasa silikon yang tidak bereaksi. Dari hasil ini terbukti bahwa teknik serbuk dalam tabung yang disegel dapat menjaga agar magnesium dapat bereaksi dengan silikon dan meminimalisasi terjadinya oksidasi.



Gambar 2. Pola Difraksi Serbuk dari Sampel berbasis Mg_2Si yang diuji pada Suhu Ruang

Paduan intermetalik Mg_2Si akan terbentuk dengan komposisi atomik Mg:Si=2:1. Hal ini mengacu diagram fasa sistem Mg-Si [11]. Jika terdapat kekurangan atau kelebihan dari salah satu bahan, maka akan terbentuk fasa penyusunnya. Tantangan dalam paduan berbahan magnesium adalah terjadinya oksidasi yang menyebabkan terbentuknya MgO. Dimitrios Stathokostopoulos, dkk. melakukan penambahan kandungan magnesium ketika melakukan pembuatan material Mg_2Si [12]. Mereka melaporkan bahwa fasa tunggal paduan Mg_2Si terbentuk ketika rasio Mg:Si=x:y. Dengan memberikan kelebihan pada komposisi magnesium, terbukti tidak ditemukan adanya fasa silikon sisa.



Gambar 3. Hasil Penghalusan Pola Difraksi Sampel MS45

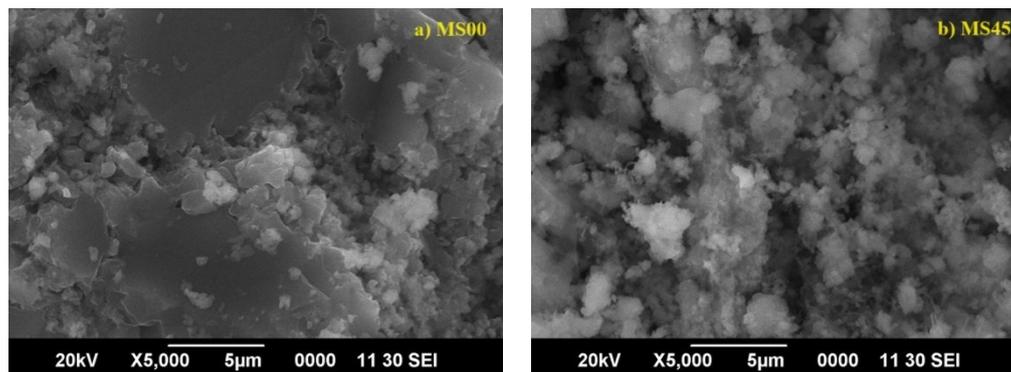
Penghalusan pola difraksi melalui metode *Rietveld* telah dilakukan dengan bantuan perangkat lunak *General Structure Analysis System (GSAS)*. Gambar 3 merupakan hasil penghalusan pola difraksi MS45 atau Mg₂Si_{0,955}Bi_{0,045}. Penghalusan pola difraksi menggunakan fasa Mg₂Si, Si, dan MgO sebagai fasa *input-an*. Data kristalografi yang digunakan sebagai *input-an* awal perhitungan diambil dari data *Crystallography Open Database (COD)*. Hasil perhitungan ditabulasikan dalam Tabel 2. Secara kuantitatif, fasa Mg₂Si yang terbentuk dari ketiga sampel adalah ~65 wt.%. Sedangkan kisi konstan fasa kubik Mg₂Si dari sampel MS00, MS25, dan MS45 adalah ~0,636 nm. Nilai kisi konstan ini memiliki kemiripan dengan beberapa laporan sebelumnya [3], [6], [13]. Pendopingan *bismuth* pada situs silikon tidak menyebabkan adanya perubahan nilai kisi konstan. Hal ini mungkin disebabkan karena persentase atomik *bismuth* yang terlalu kecil. Dari hasil ini dapat menjadi gambaran bahwa paduan intermetalik Mg₂Si dengan doping *bismuth* mempunyai potensi untuk diaplikasikan sebagai material termoelektrik.

Tabel 2. Data Analisis Kuantitatif XRD Sampel Material Termoelektrik Berbasis Mg₂Si yang di Doping dengan *Bismuth*

No	Kode Sampel	Persentase Fasa Mg ₂ Si (wt.%)	Persentase Fasa Pengotor (wt.%)	Kisi konstan -a Fasa Mg ₂ Si (nm)
1	MS00	64,55	35,45	0,6357
2	MS25	65,71	34,29	0,6356
3	MS45	66,27	33,73	0,6358

3.2 Pengamatan Morfologi Permukaan

Gambar 4 memperlihatkan hasil pengamatan morfologi permukaan sampel Mg₂Si dan Mg₂Si_{0,955}Bi_{0,045}. Morfologi permukaan sampel yang diamati merupakan hasil pemanasan dengan kondisi cair-padat yang dilanjutkan dengan pendinginan alami di dalam tungku. Dari Gambar 4 terlihat bahwa adanya substitusi *bismuth* ke dalam situs silikon menyebabkan adanya penghalusan butir. Fenomena ini sejalan dengan hasil yang dilaporkan oleh M. Ioannou, dkk. [6].



Gambar 4. Hasil Pengamatan Morfologi Permukaan Sampel Mg_2Si dan $Mg_2Si_{0,955}Bi_{0,045}$

4. Kesimpulan

Pembuatan paduan intermetalik Mg_2Si telah berhasil dilakukan dengan metode metalurgi serbuk melalui teknik serbuk dalam tabung yang disegel. Paduan Mg_2Si hasil pemanasan pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ mempunyai struktur kristal dengan sistem kubik dengan nilai kisi konstan sebesar $\sim 0,636\text{ nm}$. Pendopongan *bismuth* pada situs silikon sebesar $2,5\text{ at.}\%$ dan $4,5\text{ at.}\%$ tidak mempengaruhi struktur dan kisi konstan dari fasa kubik Mg_2Si . Penghalusan butiran ditemukan karena adanya pendopongan *bismuth*. Berdasarkan struktur kristal hasil perhitungan, paduan yang dihasilkan mempunyai potensi sebagai material termoelektrik.

5. Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Organisasi Riset Nanoteknologi dan Material – Badan Riset dan Inovasi Nasional yang telah memberikan dukungan pendanaan dengan skema Rumah Program Material Maju Organisasi Riset Nanoteknologi dan Material Tahun 2024: Nomor 20/III.10/HK/2024. Penelitian ini didukung oleh fasilitas riset, dan dukungan ilmiah serta teknis dari Laboratorium Karakterisasi Lanjut Fisika dan Laboratorium Karakterisasi Lanjut Metalurgi Serpong di Badan Riset dan Inovasi Nasional.

6. Daftar Pustaka

- [1] D. Shiojiri, T. Iida, N. Hirayama, Y. Imai, H. Sugawara, and J. Kusaka, "Recent Studies on the Environmentally Benign Alkaline-Earth," *Energies*, vol. 15, p. 4859, 2022.
- [2] C. Nakhong, T. Sumpao, and T. Seetawan, "Synthesis and Characterization of Mg_2Si Thermoelectric Material," *Adv. Mater. Res.*, vol. 802, pp. 213–217, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.802.213.
- [3] S. A. Chandra, R. Roberto, D. P. Utama, D. Zulkarnain, D. S. P. Bratawan, M. S. Suherman, A. Gayatri, A. Tjahjono, M. Y. Hasbi, and S. D. Yudanto, " Mg_2Si Intermetallic Alloys: Phase Growth and Microstructure," *Acta Metall. Slovaca*, vol. 29, no. 2, pp. 108–112, 2023, doi: 10.36547/ams.29.2.1840.
- [4] J. I. Tani and H. Kido, "Thermoelectric Properties of Bi-doped Mg_2Si Semiconductors," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 364, pp. 218–224, 2005, doi: 10.1016/j.physb.2005.04.017.
- [5] S. Choi, K. Kim, I. Kim, S. Kim, and W. Seo, "Thermoelectric Properties of the Bi-doped Mg_2Si System," *Curr. Appl. Phys. J.*, vol. 11, pp. 388–391, 2011, doi: 10.1016/j.cap.2011.01.031.
- [6] M. Ioannou, G. S. Polymeris, E. Hatzikraniotis, K. M. Paraskevopoulos, and T. Kyratsi, "Effect of Bi-doping and Mg-excess on The Thermoelectric Properties of Mg_2Si Materials," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, pp. 984–991, 2014, doi: 10.1016/j.jpcs.2014.04.008.
- [7] J. Li, X. Li, C. Chen, W. Hu, F. Yu, Z. Zhao, L. Zhang, D. Yu, Y. Tian, and B. Xu, "Enhanced Thermoelectric Performance of Bismuth-Doped Magnesium Silicide Synthesized under High

- Pressure," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, pp. 9091–9098, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2185-8.
- [8] S. D. Yudanto, L. A. R. Hakim, M. E. H. Rasyadi, A. Imaduddin, and A. W. Pramono, "Sintesis dan Karakterisasi MgB₂ dengan Penambahan Nano-SiC melalui Metode Reaksi Padat," *Indones. J. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 1, pp. 108–115, 2022, doi: 10.13057/ijap.v12i1.49136.
- [9] S. D. Yudanto, Y. P. Dewi, P. Sebayang, S. A. Chandra, A. Imaduddin, B. K., and A. Manaf, "Influence of CNTs Addition on Structural and Superconducting Properties of Mechanically Alloyed MgB₂," *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 30, no. 3, pp. 9–14, 2020, doi: 10.14456/jmmm.2020.32.
- [10] A. C. Larson and R. B. V. Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)," vol. 748. 2004.
- [11] H. Okamoto, "Mg-Si (Magnesium-Silicon)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 28, pp. 229–230, 2007, doi: 10.1007/s11669-007-9038-5.
- [12] D. Stathokostopoulos *et al.*, "Synthesis and Characterization of Nanostructured Mg₂Si by Pack Cementation Process," *Results Mater.*, vol. 13, p. 100252, 2022, doi: 10.1016/j.rinma.2021.100252.
- [13] S. Fiameni, S. Boldrini, S. Battiston, F. Agresti, A. Famengo, and S. Barison, "Synthesis and Characterization of Bi-doped Mg₂Si Thermoelectric Materials," in *AIP Conference Proceedings*, 2012, pp. 191–194. doi: 10.1063/1.4731529.