



PEMBUATAN MATERIAL TERMOLEKTRIK $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ DENGAN METODA PADATAN

Lusiana¹

¹Program Studi Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Pamulang

E-mail : lusianand@yahoo.com

Masuk : 24 Februari 2021

Direvisi : 18 Maret 2021

Disetujui : 27 Maret 2021

Abstrak: Pembuatan material termoelektrik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan metoda padatan. Penerapan material termoelektrik pada umumnya membutuhkan dua tipe material, yaitu tipe-p dan tipe-n. Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan material termoelektrik berbasis keramik, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Material ini dipilih karena menggunakan bahan baku yang mudah diperoleh, tidak berbahaya dan stabil pada suhu tinggi. Sintesis material tersebut dapat menggunakan metode padatan. Metode ini sederhana dan dapat digunakan untuk membuat material secara massal. Bahan baku sintesa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ adalah gabungan serbuk Kalsium Karbonat (CaCO_3) dan Kobalt Karbonat (CoCO_3) dengan perbandingan stoikiometri. Proses pembuatan material termoelektrik tipe – p ini dimulai dengan penimbangan bahan baku, dilanjutkan dengan penggerusan (milling), dikalsinasi, kemudian dikompaksi dan terakhir disintering. Sampel disintering pada suhu, 800°C ditahan selama 24 jam dengan didalam tungku. Dari hasil difraksi sinar-x menunjukkan bahwa puncak fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yang terbentuk lebih banyak dibandingkan dengan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Kata kunci: termoelektrik, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, metoda padatan, serbuk, sintering, tungku

Abstract: Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric material using the solid method. The application of thermoelectric materials generally requires two types of materials, namely p-type and n-type. In this research, a ceramic-based thermoelectric material, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, will be made. This material was chosen because it uses raw materials that are easily obtained, harmless and stable at high temperatures. Synthesis of these materials can use the solid method. This method is simple and can be used to mass-produce materials. The raw material for the synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ is a combination of Calcium Carbonate (CaCO_3) and Cobalt Carbonate (CoCO_3) powders with a stoichiometric ratio. The p-type thermoelectric material manufacturing process begins with weighing the raw materials, followed by milling, calcined, then compacted and finally sintered. The samples were sintered at 800°C and held for 24 hours in the furnace. The results of the x-ray diffraction showed that the peak of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase was more than the $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ phase.

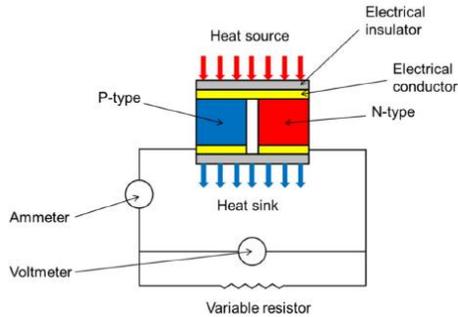
Keywords: thermoelectric, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, methode solids, powders, sintering, furnaces

PENDAHULUAN

Perkembangan jumlah masyarakat yang sangat pesat di Indonesia secara tidak langsung mempengaruhi peningkatan jumlah kendaraan bermotor. Dengan meningkatnya jumlah kendaraan bermotor ini akan berpengaruh pada konsumsi bahan bakar minyak (BBM) dan polusi udara. Menurut hasil penelitian, energi yang dihasilkan pada pembakaran BBM hampir 50% merupakan gas yang terbuang dalam bentuk panas. Sehingga untuk memanfaatkan panas yang terbuang tersebut perlu dilakukan perubahan energi panas menjadi energi listrik. Perubahan energi panas akan menambah *supply* energi listrik yang dibutuhkan dalam kendaraan bermotor. Keuntungan dari substitusi energi

listrik tersebut adalah kita dapat menghemat penggunaan BBM dan mengurangi polusi udara. Pertumbuhan ini berdampak pada konsumsi bahan bakar fosil yang sangat besar.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan pemerintah Jepang, 42% energi panas pada muffler kendaraan bermotor (mobil) dengan volume langkah 2000 cc yang suhunya mencapai 600°C ternyata dapat dikonversikan menjadi energi listrik sekitar 200 W. Untuk merubah suatu bentuk energi panas menjadi energi listrik secara langsung tersebut mereka menggunakan termoelektrik. Gambar skematik proses konversi panas menjadi energi listrik yang melibatkan efek termoelektrik atau efek *Seebeck* ditunjukkan pada Gambar 1

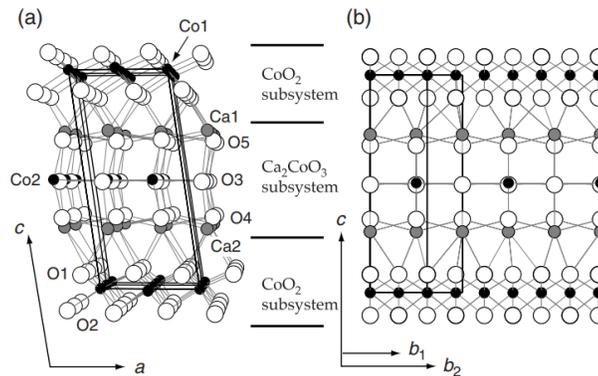


Gambar 1. Gambar skematik efek *Seebeck* pada material termoelektrik[1]

Dengan memasang termoelektrik di dekat knalpot dalam bentuk modul, maka energi panas yang keluar dari knalpot akan diubah menjadi energi listrik merupakan metode paling sederhana dengan menggunakan konsep *Seebeck*[2].

Secara umum, efek *Seebeck* ditimbulkan karena adanya perbedaan suhu antara dua buah material[1]. Perbedaan suhu yang diterima oleh material selanjutnya akan menghasilkan beda potensial. Syarat material agar dapat digunakan manfaatnya sebagai material termoelektrik adalah mempunyai nilai *figure of merit* (*ZT*) yang tinggi. Para peneliti sebelumnya telah banyak melakukan penelitian material termoelektrik, antara lain Bi_2Te_3 , PbTe , dan SiGe . Tetapi material-material tersebut menggunakan unsur yang dapat berbahaya bagi tubuh manusia dan sumber daya alamnya terbatas. Selain itu, material-material tersebut mengalami ketidakstabilan pada saat penerapannya.

Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ merupakan material oksida keramik yang mempunyai sifat stabil pada suhu tinggi dan nilai *ZT* yang tinggi serta telah banyak digunakan dalam dunia industri [3]. Bentuk struktur oksida $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$ adalah polikristal yang terdiri dari susunan dari 2 buah lapisan subsistem struktur kristal, yaitu sistem CoO_2 dan Ca_2CoO_3 seperti pada Gambar 2.



Gambar 2. Gambar skematik struktur $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [4]

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan material termoelektrik berbasis oksida keramik, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Material ini dipilih karena menggunakan bahan baku yang mudah diperoleh, tidak berbahaya (beracun) dan stabil pada suhu tinggi serta mempunyai nilai *ZT* yang tinggi. Sintesis material oksida keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dapat menggunakan metode *solid state* konvensional (reaksi padatan). Dipilih metode ini, karena prosesnya sederhana dan

bisa diproduksi secara massal. Material hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi untuk mengetahui sifat-sifat material dan kelayakan sebagai material termoelektrik. Pemilihan temperatur pada proses pembuatan material ini mengikuti diagram fasa Ca-Co-O[5].

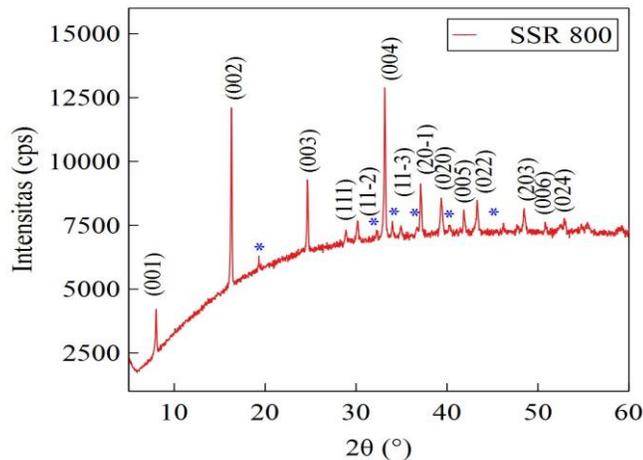
METODOLOGI

Menurut penelitian lusiana sebelumnya[6] bahwa CoCO₃ dekomposisi menjadi Co₃O₄, sehingga untuk penelitian ini bisa digunakan CoCO₃ sebagai gabungan dengan CaCO₃. Hasil reaksi dari stoikiometri dari CaCO₃ dengan CoCO₃ mengikuti persamaan sebagai berikut :[7]



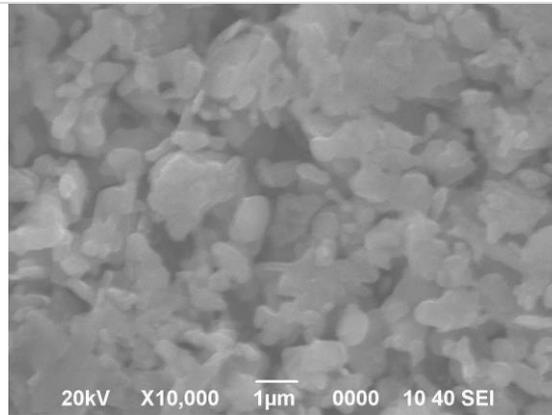
Sintesis material keramik oksida Ca₃Co₄O₉ menggunakan serbuk CoCO₃ (merk KANTO 97%) dan CaCO₃ (merck 99%). Sintesis sampel diawali dengan penimbangan bahan baku sesuai dengan perhitungan stoikiometri, kemudian dilanjutkan dengan proses *milling* selama 4 jam menggunakan mesin *shaker mill*. Hasil *milling* dikalsinasi 800°C dengan waktu lamanya 8 jam. Sampel hasil kalsinasi selanjutnya dibentuk *pellet* dengan diameter 20 mm dan dikompaksi dengan tekanan sebesar 10 ton. Hasil *pellet* disintering pada suhu 800°C dengan waktu lamanya 24 jam. Identifikasi fasa sampel dari hasil sintesis menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD) Rigaku Smart Lab* dengan sumber radiasi Cu K α . Pengamatan struktur mikro permukaan sampel menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* dengan tipe JEOL JSM-6390LA.

HASIL DAN PEMBAHASAN



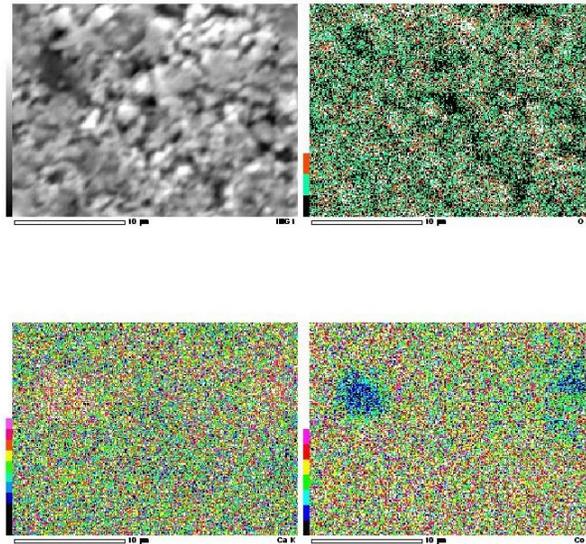
Gambar 3. Pola difraksi sinar difraksi pada temperatur sintering 800°C

Pada gambar 3 merupakan hasil uji difraksi sinar X pada sampel hasil sintering 800°C, terlihat fasa Ca₃Co₄O₉ dimana *peak* puncaknya yang terbentuk pada sudut 8,026°, 16,29°, 33,98°. Ketiga puncak *peak* ini adalah merupakan fasa Ca₃Co₄O₉ dengan cara mencocokkan pola difraksi yang terbentuk dengan *Software Match*. Disini terlihat masih banyak terdapat senyawa pengotor lainnya (dengan ditandai bintang), walaupun intensitas *peak* puncaknya kecil bila dibandingkan dengan *peak* senyawa Ca₃Co₄O₉. Senyawa pengotor yang ikut didalam proses ini adalah Ca₃Co₂O₆. Menurut Pawel[7] senyawa Ca₃Co₂O₆ terjadi karena adanya dekomposisi dari senyawa CaCO₃ pada temperatur 750°- 800°C yang disinter selama 20 jam. Sedangkan menurut M.Sopicka[8] bahwa senyawa Ca₃Co₂O₆ terbentuk dengan temperatur sinter antara 850-1050°C. Jadi dengan temperatur sintering 800°C selama 24 jam senyawa yang terbentuk ada Ca₃Co₄O₉ dan Ca₃Co₂O₆.



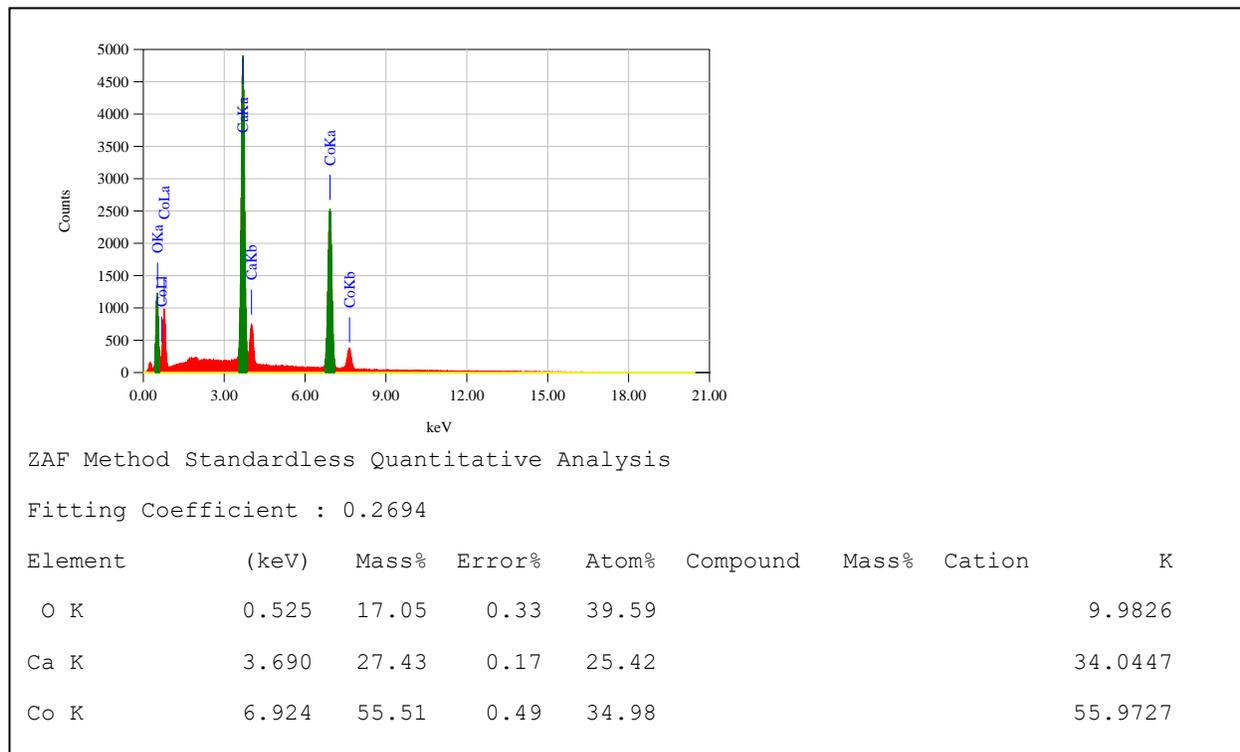
Gambar 4. Struktur mikro sampel hasil sintering pada temperatur 800°C

Pada gambar 4 terlihat butiran sudah mulai berikatan dengan butiran lainnya walau belum homogen dan masih terdapat poros (lobang) diantara butir. Hal ini terjadi temperatur sintering belum mencapai titik optimal. Butiran yang terbentuk kombinasi antara pipih dan bulat.



Gambar 5. Hasil mapping sampel dari strukturmikro

Gambar 5 merupakan hasil mapping struktur mikro sampel hasil sintering pada temperatur 800°C, terlihat unsur O, Ca, Co yang merupakan unsur yang ada pada sampel. Disini terlihat masing-masing unsur tersebar merata dipermukaan sampel dengan melihat warna yang ditimbulkan dimana masing-masing unsur mengeluarkan warna yang berbeda.



Gambar 5. Hasil *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)* sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Gambar 5 merupakan hasil analisis kuantitatif masing-masing unsur dari senyawa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ berdasarkan *EDS*, tapi hasil ini tidak bisa menunjukkan perbandingan unsur dari material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, dikarenakan hasil dari uji difraksi sinar x terdapat 2 fasa yang terbentuk yaitu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dan $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Jadi hasil *EDS* ini hanya bisa memperlihatkan kuantitatif unsur pembentuk senyawa dari pencampuran CaCO_3 dan CoCO_3 .

KESIMPULAN

Proses pembuatan material dengan mencampurkan CaCO_3 dan CoCO_3 sesuai stoikiometri menggunakan reaksi padatan pada temperatur sintering 800°C selama 24 jam didalam tungku dapat menghasilkan senyawa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Senyawa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ adalah merupakan material termoelektrik type - p. Berdasarkan pengujian difraksi sinar-x terhadap sampel selain fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ masih ada fasa lain yaitu $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Pengamatan strukturmikro butiran yang terjadi berbentuk bulat dan sebagian berbentuk pipih.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, dan R. Singh, "A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 101, 2016, hal. 490–495.
- [2] W. A. Nugroho, "Exhaust System Generator: Knalpot Penghasil Listrik Dengan Prinsip Termoelektrik," *Saintekno*, vol. 13, no. 2, 2015, hal. 161–168.
- [3] J. W. Fergus, "Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 3, 2012, hal. 525–540.
- [4] Y. M. Iyazaki, M. O. Noda, T. O. Ku, M. K. Ikuchi, dan Y. I. Shii, "Modulated Structure of the Thermoelectric Compound $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_0 : 62 \text{CoO}_2$," vol. 71, no. 2, 2002, hal. 491–497.
- [5] D. Sedmidubský, V. Jakeš, O. Jankovský, J. Leitner, Z. Sofer, dan J. Hejtmánek, "Phase equilibria in Ca-Co-

- O system,” *J. Solid State Chem.*, vol. 194, 2012, hal. 199–205.
- [6] A. Kinematika, M. Mechanical, dan T. Menggunakan, “JURNAL Teknik Mesin,” vol. 12, no. 2, 2019, hal. 38–45.
- [7] P. Smaczyński, M. Sopicka-Lizer, K. Kozłowska, dan J. Plewa, “Low temperature synthesis of calcium cobaltites in a solid state reaction,” *J. Electroceramics*, vol. 18, no. 3–4, 2007, hal. 255–260.
- [8] M. Sopicka-Lizer, P. Smaczyński, K. Kozłowska, E. Bobrowska-Grzesik, J. Plewa, dan H. Altenburg, “Preparation and characterization of calcium cobaltite for thermoelectric application,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS., 2005, hal. 1997–2001.