

Pengaruh Variasi Lama Waktu Hidrogenasi terhadap Pembentukan Metal Hidrida pada Paduan MgAl

Nasrul Arif Pradana dan Hariyati Purwaningsih

Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: hariyati@mat-eng.its.ac.id

Abstrak— Paduan berbasis magnesium (Mg) merupakan salah satu paduan yang dapat digunakan sebagai Hydrogen Storage Material. Pemaduan Magnesium dengan aluminium bertujuan untuk menurunkan energi aktivasi proses reaksi hidrogen dengan paduan Mg-Al. Paduan Mg-Al dengan komposisi Mg-42 at.% Al disintesa melalui proses milling dengan waktu 40 jam yang menghasilkan solid solution MgAl. Serbuk hasil milling disintering dengan temperatur 600°C dengan holding time selama 2 jam dalam lingkungan argon sehingga terbentuk fase Mg₁₇Al₁₂. Serbuk Mg₁₇Al₁₂ kemudian dihidrogenasi pada tekanan 1MPa, temperatur 400°C dengan variasi lama waktu hidrogenasi 1, 2, dan 3 jam. Analisis difraksi sinar-X mengidentifikasi adanya fase MgH₂ dengan perkiraan % wt sebesar 1.242%, 3.082% dan 4.2% setelah dilakukan proses hidrogenasi selama 1, 2 dan 3 jam.

Kata Kunci— Paduan MgAl, Hidrogenasi, Lama Waktu Hidrogenasi, Fasa MgH₂

I. PENDAHULUAN

PADA satu dekade terakhir ini hidrogen dikenal sebagai salah satu energi alternatif. Ketertarikan pada hidrogen sebagai energi masa depan dikarenakan hidrogen adalah energi yang bersih, hidrogen adalah salah satu energi teringan di dunia serta besarnya energi per unit massa [1]. Teknologi penyimpanan hidrogen adalah salah satu tantangan yang sangat jelas terlihat dalam pengembangan hidrogen secara ekonomis [2]. Material penyimpan hidrogen telah menarik banyak perhatian beberapa tahun ini untuk dua bidang aplikasi umum, sebagai sumber energi baterai yang dapat diisi kembali atau alat penyimpan bahan bakar pada *fuel cell* yang diaplikasikan pada kendaraan [3].

Magnesium murni dapat menyimpan hidrogen 7.7%wt dalam bentuk MgH₂ [4]. Bagaimanapun Magnesium murni mempunyai karakteristik hidrogenasi dan dehidrogenasi yang buruk. Karakteristik secara termodinamika dan kinetis dari proses hidrogenasi dan dehidrogenasi magnesium dapat diperbaiki dengan cara memadukan dengan Aluminium. Karakteristik secara kinetis dari Magnesium juga dapat diperbaiki dengan reduksi ukuran partikel dengan menggunakan *ball milling* dengan *mechanical alloying* [5]. Penambahan Aluminium pada paduan Magnesium sudah sering dilakukan agar dapat diaplikasikan sebagai *Hydrogen Storage Material* (HSM) yang lebih baik [6]. Jika dilihat dari diagram fase biner Mg-Al, paduan Mg-Al yang dapat terbentuk secara metastabil adalah paduan fasa β MgAl dan

paduan fasa γ Mg-Al. Beberapa penelitian terakhir menyebutkan bahwa paduan fasa γ Mg-Al dapat lebih banyak mengikat hidrogen [4].

Zhang Q.A dan Wu H (2005), pada penelitiannya mengenai pengamatan karakteristik hidrogenasi pada Mg₁₇Al₁₂ dengan cara *induction melting* dari logam murni yang jumlahnya disesuaikan. Sampel kembali dilebur tiga kali untuk mendapatkan homogenitas. Ingot yang didapatkan kemudian dibungkus dalam lembaran tantalum dan ditempatkan pada autoclave berbahan *stainless steel* dan dianil pada temperatur 673 K selama 7 hari. Kemudian serbuk paduan ini diambil sampel sejumlah 1-2 gram dan dimasukkan kembali ke autoclave *stainless steel*. Reaksi hidrogenasi terjadi pada tekanan hidrogen 5 MPa pada temperatur yang berbeda-beda. Dari analisa XRD ditemukan bahwa sampel mulai bisa bereaksi dengan hidrogen pada temperatur 573K. Dan penambahan temperatur menjadi 623 K puncak dari Mg₁₇Al₁₂ mulai tidak terlihat dan ini menandakan fase Mg₁₇Al₁₂ tidak dapat bereaksi lebih jauh dengan hidrogen mulai pada temperatur 623 K.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui mekanisme hidrogenasi paduan MgAl dan juga untuk mengetahui pengaruh variasi lama waktu hidrogenasi terhadap pembentukan metal hidrida pada paduan MgAl yang disintesis dengan metode *mechanical milling* dengan alat *modified horizontal ball milling*.

II. METODE PENELITIAN

Paduan Mg-Al disintesa dengan menggunakan metode *mechanical alloying* sebanyak 10 gram campuran Magnesium (Mg produk merk *Merck* dengan tingkat kemurnian lebih dari 99,8%) dan Aluminium (Al produk merk *Merck* dengan tingkat kemurnian lebih dari 99,8%) dengan perbandingan persentase berat Mg : Al adalah 5.5 : 4.5. Alat yang digunakan pada *Mechanical Alloying* adalah *modification horizontall ball milling* yang menggunakan *vial* berbahan *stainless steel*. Bola *milling* yang digunakan terdapat dua jenis dengan perbandingan ukuran bola *milling* besar dan bola *milling* kecil adalah 2:1. Proses *mechanical alloying* dilakukan dengan BPR (*Ball to Powder Ratio*) yaitu 10 : 1 dan dengan menggunakan PCA (*Process Control Agent*) metanol (kemurnian 90%). Proses *mechanical alloying* ini dilakukan pada lingkungan Argon dengan kecepatan 300 rpm dengan lama waktu *milling* adalah 40 jam. Karakteristik material hasil

proses *mechanical alloying* dianalisa dengan menggunakan pengujian XRD dan SEM.

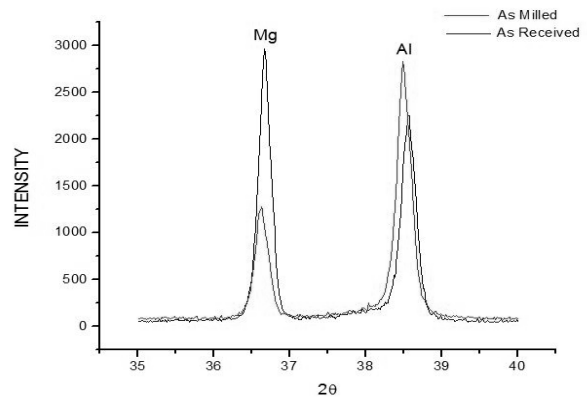
Serbuk hasil proses *mechanical alloying* kemudian dilakukan sintering hingga temperatur 600°C dalam lingkungan Argon yang men galir dengan holding time 2 jam untuk mendapatkan fase $Mg_{17}Al_{12}$. Serbuk hasil proses sintering dianalisa dengan menggunakan pengujian XRD, SEM dan DSC-TGA. Pengujian DSC-TGA dilakukan terhadap serbuk hasil proses sintering untuk mengetahui perilaku thermal dari sampel pada lingkungan gas Nitrogen dengan temperatur mencapai 600°C.

Proses hidrogenasi dilakukan dengan cara memasukkan serbuk hasil proses sintering dan hidrogen ke dalam *vial* hidrogenasi dengan tekanan 1 Mpa. *Vial* yang berisi gas hidrogen dan serbuk hasil proses sintering kemudian dipanaskan hingga mencapai temperatur 400°C dengan variasi lama waktu hidrogenasi 1, 2 dan 3 jam. Karakterisasi sampel hasil proses hidrogenasi dianalisis dengan menggunakan pengujian XRD dan SEM.

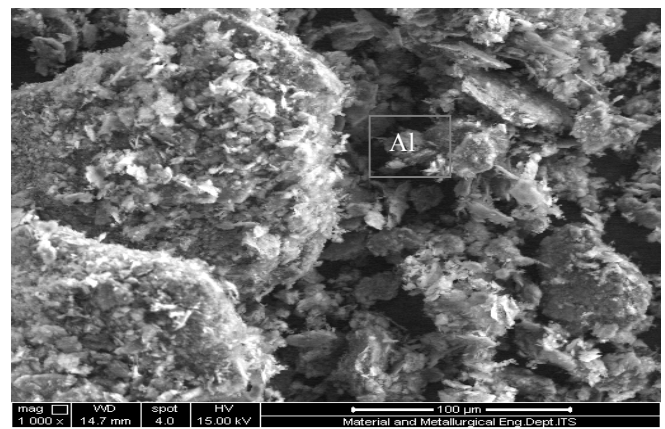
III. DATA DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 menunjukkan puncak difraksi Al serbuk *as milled* 40 jam berbeda dengan puncak difraksi Al yang dimiliki oleh serbuk *as-received*. Terdapat pergeseran kurva dan pelebaran kurva yang dimiliki Al. Pelebaran puncak difraksi ini mengindikasikan adanya Mg yang terlarut ke dalam Al yang merupakan solid solution Mg(Al). Dapat dilihat pula pada gambar 1 puncak difraksi yang dimiliki oleh Mg semakin menyempit dan intensitasnya juga semakin berkurang seiring dilakukannya proses *mechanical milling*. Terdapat penyempitan kurva yang dimiliki Mg. Hal ini mengindikasikan telah terbentuk *solid solution* Mg(Al) dimana kali ini Al larut di dalam Mg. Hasil ini sesuai dengan apa yang dikatakan pada penelitian Scudino, dkk (2009), yang mengatakan bahwa hasil *mechanical milling* yang dilakukan pada Al-Mg dengan komposisi $Al_{90}Mg_{10}$, $Al_{80}Mg_{20}$, $Al_{70}Mg_{30}$, dan $Al_{60}Mg_{40}$ dan di *milling* dengan menggunakan Retsch PM400 dengan kecepatan 150 rpm menghasilkan sebuah fasa *solid solution* Al(Mg). Hasil XRD menggunakan panjang gelombang $CuK\alpha$ menunjukkan terjadi pelebaran puncak difraksi Al seiring dengan penambahan komposisi paduan Mg. Melebarnya puncak difraksi Al ini menandakan bahwa terbentuk fasa *solid solution* $Al(Mg)_{ss}$ dimana unsur Mg larut dalam Al.

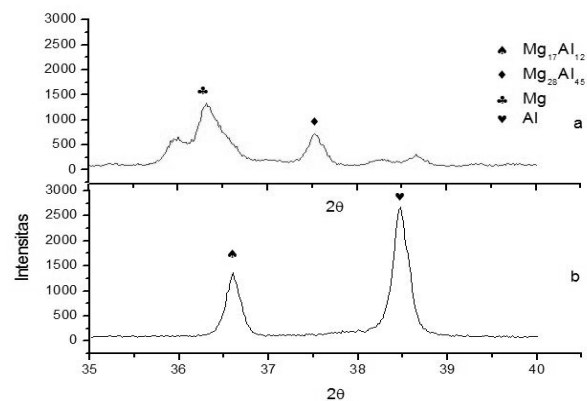
Gambar 2 menunjukkan hasil uji SEM serbuk hasil proses *mechanical alloying* selama 40 jam. dilihat unsur Mg yang berbentuk *spherical* atau bulat mulai diselimuti unsur Al yang memiliki bentuk *flake* atau pipih. Dapat juga dilihat dengan jelas terdapat unsur Al yang menempel pada unsur Mg. Hal ini menandakan *mechanical milling* menggunakan *Modification Horizontal Ball Mill* dapat mengiteraksikan kedua unsur dan dapat membentuk fasa *solid solution* Mg - Al. Untuk distribusi dari *solid solution* Mg - Al itu sendiri terlihat beberapa unsur Mg dan Al yang membentuk *solid solution*. Terlihat pada gambar masih terdapat unsur Mg dan Al yang masih terpisah dan tidak membentuk paduan *solid solution*.



Gambar. 1. Perubahan puncak difraksi Magnesium dan Aluminium hasil proses *mechanical alloying*.

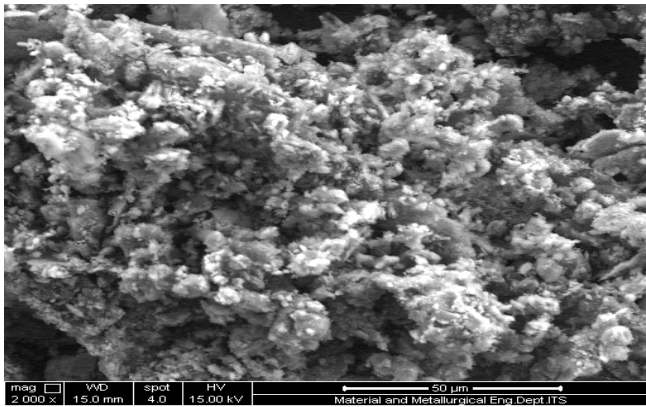


Gambar. 2. Hasil uji SEM serbuk hasil proses *mechanical alloying* selama 40 jam dengan perbesaran 1000x.

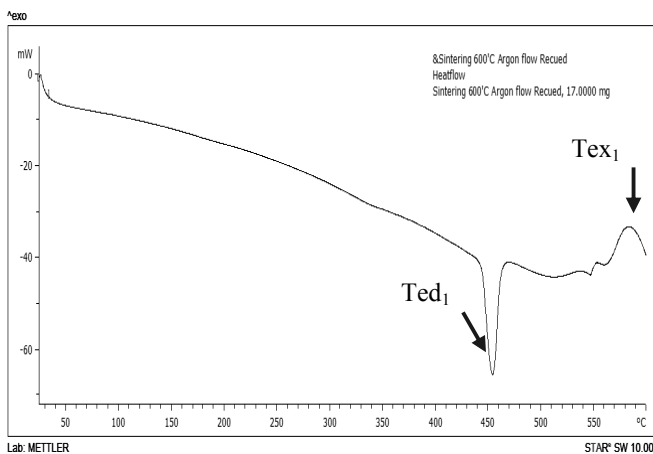


Gambar. 3. Hasil Uji XRD untuk serbuk hasil proses a. sintering 600°C b. *milling* 40 jam.

Gambar 3 menunjukkan hasil uji XRD untuk serbuk hasil proses sintering 600°C dan serbuk hasil proses *milling* selama 40 jam. Pada kurva difraksi dari serbuk sintering 600°C yang ditunjukkan pada gambar 2.a sudah tidak lagi terdapat fasa Mg maupun Al karena dengan dilakukannya proses *sintering* mengakibatkan adanya reaksi antara Mg dan Al membentuk fasa $Mg_{17}Al_{12}$ dan fasa $Mg_{28}Al_{45}$.



Gambar. 4. Hasil uji SEM untuk serbuk hasil proses sintering 600°C dengan perbesaran 2000x.

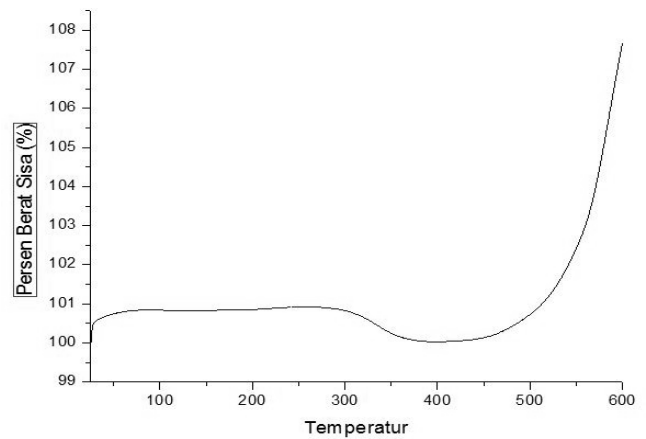


Gambar. 5. Hasil Pengujian DSC Pada Serbuk Hasil Sintering 600°C dengan holding time 2 jam. (Ted) dan (Tex) Menunjukkan Temperatur Endothermik dan Eksothermik.

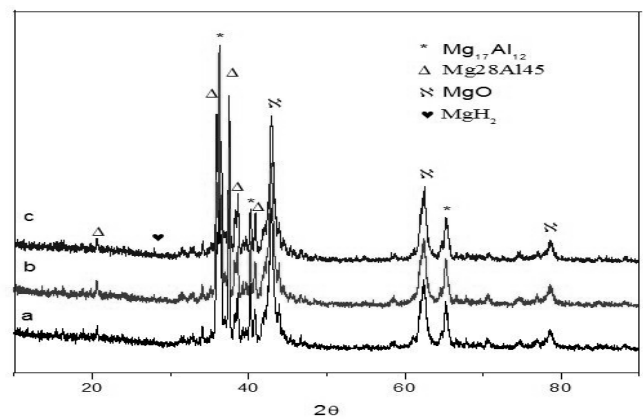
Gambar 4 merupakan hasil uji SEM untuk serbuk hasil proses sintering 600°C dengan perbesaran 2000x. Dapat dilihat pada gambar 4 bahwa unsur Mg dan Al telah membentuk paduan baru yaitu $Mg_{17}Al_{12}$ seperti yang diperlihatkan pada gambar tersebut. Dari gambar diatas dapat dilihat bentuk butiran dari $Mg_{17}Al_{12}$ terlihat seperti butiran-butiran kecil yang menggumpal yang mempunyai warna putih dengan intensitas terang.

Gambar 5 merupakan hasil pengujian DSC untuk serbuk hasil proses sintering 600°C dengan holding time 2 jam. Dari gambar 5, dapat dilihat terdapat penurunan kalor yang cukup curam yang mengindikasikan terjadinya pembentukan fasa baru antara Mg dengan Al yaitu fasa $Mg_{17}Al_{12}$ dimana fasa ini merupakan fasa stabil γ - $Mg_{17}Al_{12}$ yang terjadi pada temperatur 300°C. Pada temperatur 455°C, terdapat puncak eksothermik yang ditandai dengan Tex1 yang merupakan temperatur ketika fasa $Mg_{17}Al_{12}$ melting. Proses hidrogenasi dapat dilakukan pada rentang temperatur 300°C – 455°C dimana fasa stabil γ - $Mg_{17}Al_{12}$ masih ada.

Temperatur endothermik yang ditunjukkan oleh Ted1 merupakan temperatur ketika sisa fasa magnesium mulai mengalami melting. Puncak di temperatur 550°C menandakan sampel mulai reaktif terhadap lingkungan, dalam hal ini dapat



Gambar. 6. Hasil Pengujian TGA Pada Serbuk Hasil Sintering 600°C dengan holding time 2 jam. (Ted) dan (Tex) Menunjukkan Temperatur Endothermik dan Eksothermik.



Gambar. 7. Hasil uji XRD untuk serbuk hasil proses hidrogenasi 400°C dengan tekanan 1 MPa dengan lama waktu hidrogenasi a. 1 jam b. 2 jam c. 3 jam.

diindikasikan terjadi nitridisasi. Puncak endhotermik di temperatur 600°C merupakan temperatur melting dari magnesium.

Gambar 6 merupakan hasil pengujian TGA pada serbuk hasil Sintering 600°C dengan holding time 2 jam. Pada temperatur 300°C terdapat penurunan persentase berat yang mana pada temperatur ini merupakan temperatur reaksi antara Mg dengan Al membentuk fasa stabil $Mg_{17}Al_{12}$. Pada temperatur 450°C mulai terdapat kenaikan berat yang mengindikasikan pada temperatur ini mulai terjadi melting pada fasa $Mg_{17}Al_{12}$. Mulai pada temperatur 550°C terus terjadi kenaikan berat. Mulai pada temperatur ini sampel mulai reaktif terhadap lingkungannya. Hal ini mengindikasikan terjadinya nitridisasi. Nitridisasi adalah masuknya nitrogen dan bereaksi dengan sampel sehingga akan terjadi kenaikan berat.

Gambar 7 merupakan hasil uji XRD untuk serbuk hasil proses hidrogenasi 400°C dengan tekanan 1 MPa dengan lama waktu hidrogenasi 1, 2 dan 3 jam. Pengujian dilakukan dengan sinar X menggunakan range sudut 15° – 90° dan menggunakan panjang gelombang $CuK\alpha$ sebesar 1.54056 Å. Identifikasi fasa hasil pengujian XRD pada penelitian ini

dilakukan dengan pencocokan manual dengan kartu PDF dari software PCPDFWIN untuk puncak – puncak yang akan diidentifikasi yang disertai dengan analisis dengan menggunakan software High Score Plus untuk mengoptimalkan hasil analisa yang didapatkan. Dari pengujian ini menunjukkan terbentuknya fasa MgH_2 , $Mg_{17}Al_{12}$, $Mg_{28}Al_{45}$ dan MgO . Agar pembentukan fasa MgH_2 terlihat lebih jelas maka pada gambar 4.17 grafik hasil uji XRD serbuk hasil hidrogenasi 3 jam di bandingkan dengan grafik XRD serbuk sintering $600^\circ C$ pada rentang 2θ 27.6 – 28.1.

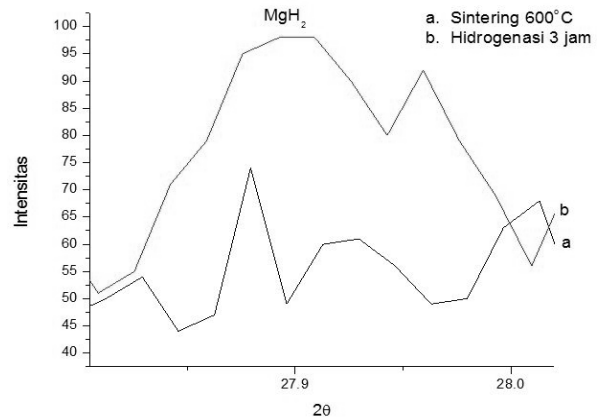
Gambar 6 merupakan hasil perbandingan kurva difraksi dari serbuk hasil proses sintering $600^\circ C$ dengan serbuk hasil proses hidrogenasi dengan lama waktu hidrogenasi 3 jam pada rentang 2θ 27.6 – 28.1. Dari gambar 6 dapat dilihat kemunculan *peak* dari fasa MgH_2 pada kurva difraksi serbuk hasil proses hidrogenasi dengan lama waktu hidrogenasi 3 jam.

Jika kita bandingkan kurva difraksi serbuk hasil dari proses hidrogenasi pada temperatur $400^\circ C$ dan pada tekanan 1 MPa yang divariasikan lama waktu hidrogenasinya yaitu 3 jam, 2 jam dan 1 jam, dapat kita lihat intensitas dari ketiga sampel yang mengalami perbedaan. Intesitas yang dimiliki oleh serbuk hidrogenasi 3 jam adalah paling tinggi jika dibandingkan dengan intensitas yang dimiliki oleh serbuk hidrogenasi 2 jam dan 1 jam. Intensitas yang dimiliki serbuk hidrogenasi 2 jam adalah lebih tinggi dari intensitas yang dimiliki oleh serbuk hidrogenasi 1 jam. Untuk lebih jelasnya tentang fenomena terbentuknya fasa yang terjadi dapat dilihat pada Tabel 1 yang merupakan analisa detail *single peak* MgH_2 dengan proses *profil fitting* dengan menggunakan software HighScore Plus.

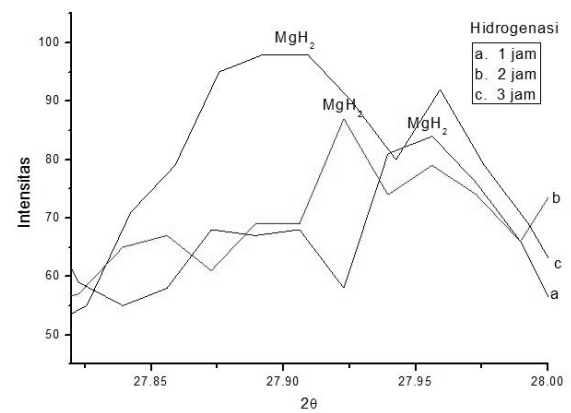
Intensitas yang dimiliki oleh serbuk hasil hidrogenasi selama 3 jam adalah 39.52. Sedangkan intensitas yang dimiliki oleh serbuk hasil hidrogenasi selama 2 jam adalah 22.98 dan nilai intensitas yang dimiliki oleh serbuk hasil hidrogenasi selama 1 jam adalah 18.19. Dengan begitu nilai intensitas tertinggi adalah nilai intensitas yang dimiliki oleh serbuk hasil hidrogenasi selama 3 jam dan kemudian nilai intensitas yang dimiliki serbuk hasil hidrogenasi selama 2 jam dan nilai intensitas yang dimiliki oleh serbuk hasil hidrogenasi selama 1 jam adalah yang terendah.

Semakin tinggi intensitas suatu fasa maka fasa tersebut juga semakin banyak keberadaannya pada suatu material karena nilai intensitas berkorelasi dengan keberadaan suatu fasa. Sehingga dapat kita simpulkan bahwa semakin lama waktu hidrogenasi dalam suatu proses hidrogenasi maka semakin tinggi pula intensitasnya yang berarti semakin banyak pula keberadaan fasa tersebut dalam material tersebut.

Dari tabel 1 juga terdapat aspek analisa detail dari *single peak* lainnya yaitu *integrated intensity*. Dalam tabel 1 terdapat perbandingan *integrated intensity* dari ketiga sampel hidrogenasi. *Integrated intensity* yang merupakan luasan bawah kurva puncak dari fasa MgH_2 milik serbuk hasil hidrogenasi 3 jam adalah yang tertinggi dengan nilai 3,5 jika dibandingkan dengan *Integrated intensity* yang dimiliki serbuk hasil hidrogenasi 2 jam dan serbuk hasil hidrogenasi 2 jam.



Gambar 6. Perbandingan Kurva Difraksi dari Serbuk Sintering $600^\circ C$ dan Serbuk Hidrogenasi 3 jam pada rentang 2θ 27.6 – 28.1.

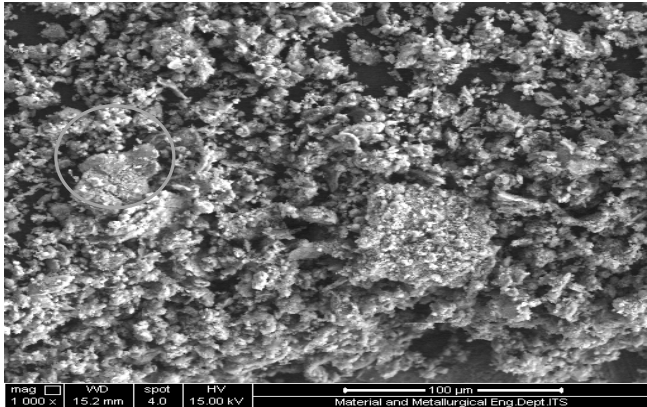


Gambar 7. Perbandingan kurva difraksi dari ketiga sampel hidrogenasi dengan variasi lama waktu hidrogenasi 3 jam, 2 jam dan 1 jam dengan rentang 2θ antara 27.8 sampai 28.00.

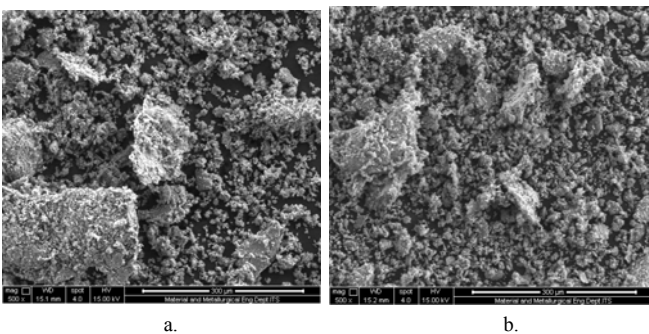
Tabel 1
Tabel Analisa Hasil XRD Hasil Proses Hidrogenasi

Sampel	Identifikasi Fasa	Peak			
		2θ ($^\circ$)	Interg	Intensity	% wt MgH_2
Hidrogenasi 3 jam	MgH_2	27.89	3.5	39.52	4.2
Hidrogenasi 2 jam	MgH_2	27.939	2.54	22.98	3.082
Hidrogenasi 1 jam	MgH_2	27.938	1	18.19	1.24

Serbuk hasil hidrogenasi 2 jam mempunyai nilai *Integrated intensity* 2.54. Sedangkan serbuk hasil hidrogenasi selama 1 jam mempunyai nilai *integrated intensity* yang paling rendah dengan nilai 1. Semakin tinggi nilai *integrated intensity* maka keberadaan suatu fasa dalam suatu material akan semakin banyak pula karena nilai *integrated intensity* berkorelasi dengan keberadaan suatu fasa. Sehingga dapat kita simpulkan bahwa semakin lama waktu hidrogenasi yang digunakan dalam proses hidrogenasi maka akan semakin banyak pula keberadaan fasa MgH_2 .



Gambar 8. Hasil Uji SEM serbuk hasil proses hidrogenasi 3 jam pada temperatur 400°C dengan tekanan 1 Mpa dengan perbesaran 1000x.



Gambar 9. Hasil Uji SEM Serbuk Hidrogenasi dengan lama waktu hidrogenasi a. 2 jam b. 1 jam dengan perbesaran 1000x.

Serbuk yang telah melalui proses *hidrogenasi* dengan variasi lama waktu hidrogenasi 3, 2 dan 1 jam dilakukan pengamatan terhadap morfologinya dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Gambar 8 merupakan Uji SEM serbuk hasil proses hidrogenasi 3 jam pada temperatur 400°C dengan tekanan 1 Mpa dengan perbesaran 1000x. Pada gambar 8 dapat dilihat keberadaan fasa $Mg_{17}Al_{12}$ yang berbentuk granular, mempunyai warna keputih - putihan serta berintensitas terang. Bagian yang berbentuk hampir sama dengan $Mg_{17}Al_{12}$ yang lebih berbentuk lempeng dan berwarna keabu - abuan lebih gelap adalah fasa $Mg_{28}Al_{45}$. Keberadaan fasa MgH_2 dalam gambar hasil uji SEM pada gambar 8 dapat diasumsikan pada daerah yang dilingkari dimana tampak seperti lapisan yang menempel pada permukaan yang lapisan tersebut berwarna lebih gelap dari daerah lainnya.

Hasil SEM serbuk hasil hidrogenasi 2 jam dan 1 jam dengan perbesaran 500x dapat dilihat pada gambar 9. Dari gambar 9 dapat dilihat bahwa keberadaan fase tetap didominasi oleh fasa $Mg_{17}Al_{12}$ yang berwarna keputih - putihan dan $Mg_{28}Al_{45}$ yang berwarna gelap sedangkan untuk fase MgH_2 sulit untuk ditemui karena keberadaannya cukup sedikit. Dari hasil uji XRD mengatakan bahwa dari proses hidrogenasi 2 jam dan 1 jam telah terbentuk fasa MgH_2 dengan intensitas dan integrated intensity yang cukup kecil.

IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian pengaruh lama waktu hidrogenasi terhadap sifat penyerapan hydrogen pada paduan MgAl beserta karakteristiknya, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa hasil *mechanical alloying* yang dilakukan pada paduan Mg-45wt.% Al dengan menggunakan *Modification Horizontal Ball Mill* menghasilkan *solid solution* Mg(Al) dan Al(Mg). Fasa γ - $Mg_{17}Al_{12}$ terbentuk setelah serbuk hasil *mechanical alloying* selama 40 jam disintering pada temperatur 600°C dengan *holding time* selama 2 jam. Proses Hidrogenasi yang dilakukan pada temperatur 400°C dan pada tekanan 1MPa dengan lama waktu hidrogenasi 1, 2 dan 3 jam dapat menyerap hydrogen dalam bentuk fasa MgH_2 . Fasa MgH_2 terbentuk masing - masing sebanyak 1.242%, 3.082% dan 4.2% wt setelah dilakukan hidrogenasi dengan lama waktu hidrogenasi 1, 2 dan 3 jam.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Andreasen, Anders. *Hydrogenation of Mg-Al alloys*. international journal of hydrogen energy 33 (2008) 7489–7497.
- [2] Bououdina M., Z.X. Guo. “*Comparative Study of Mechanical Alloying of (Mg+Al) and (Mg+Al+Ni) Mixtures for Hydrogen Storage*”. Journal of alloys and Compounds 336 (2001) : 222-231.
- [3] El-Amoush, Amjad Saleh. “*Effect of Aluminium Content on Mechanical Properties of Hydrogenated Mg-Al Magnesium Alloys*”. Journal of Alloys and Compounds 463 (2007) : 475-479.
- [4] H. Suwarno, W.A. Adi, A. Insani. “*The Mechanism of Mg_2Al_3 Formation by Mechanical Alloying*”. 2001.Center for Nuclear Fuel Technology, BATAN
- [5] Jain, I.P., Lal, C., and Jain, A. “*Hydrogen Storage in Mg: A most promising material*”. International Journal Hydrogen Energy. 2010. 35 : 5133-5144.
- [6] Sakintuna, Billur dkk. *Pengaruh Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1121 – 1140.