

Pengaruh Penambahan Ni, Cu dan Al dan Waktu Milling pada *Mechanical Alloying* Terhadap Sifat Absorpsi dan Desorpsi Mg sebagai Material Penyimpan Hidrogen

Febrian Budi Pratama dan Widyastuti

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

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: wiwid@mat-eng.its.ac.id

Abstrak—Mg merupakan salah satu material yang digunakan sebagai material penyimpanan hidrogen dengan membentuk MgH_2 . Sifat absorpsi dan desorpsi hidrogen dari suatu metal hidrida salah satunya tergantung pada bahan, unsur penambah, dan metode pembuatannya. Pada penelitian kali ini Mg sebagai material penyimpan hidrogen dihasilkan melalui metode *mechanical alloying* dengan unsur penambah Ni, Cu, dan Al dan variasi waktu milling 10, 20, 30 jam. Selanjutnya sampel dilakukan pengujian SEM, XRD, DSC, dan Uji hidrogenisasi. Dari data uji diperoleh bahwa meningkatnya waktu *milling* menurunkan ukuran partikel sehingga meningkatkan wt% hidrogen terabsorb dan menurunkan temperatur onset desorpsi. Namun efek aglomerasi dan *coldwelding* yang berlebih pada proses *mechanical alloying* mengakibatkan ukuran partikel menjadi lebih besar. Unsur pepadu Al dan Cu berfungsi sebagai katalis, sedangkan Ni berfungsi sebagai pepadu yang ikut bereaksi dengan hidrogen. $Mg_{10wt\%Al}$ dengan waktu *milling* 20 jam mempunyai nilai weight percent terbaik H_2 yaitu 0.38% dalam temperatur hidrogenisasi $250^\circ C$, tekanan 3 atm, dan waktu tahan 1 jam. Sedangkan $Mg_{10wt\%Al}$ dengan waktu *milling* 30 jam memiliki temperatur onset paling rendah yaitu $341.49^\circ C$

Kata Kunci— Absorpsi, Desorpsi, Material Penyimpan Hidrogen, Mechanical Alloying, Mg

I. PENDAHULUAN

Hidrogen memiliki potensi besar sebagai energi alternatif. Penggunaan hidrogen sebagai energi alternatif untuk transportasi memiliki beberapa keuntungan, seperti kelimpahan tinggi, ringan, menghasilkan pembakaran panas tinggi, reproduisibel, dan emisi nol-polutan atau ramah lingkungan selama pembakaran. Banyak media yang digunakan untuk menyimpan hidrogen, seperti gas, cair, dan padatan [1]. Hidrogen membentuk hidrida logam dengan beberapa logam atau paduan yang menyebabkan terbentuknya penyimpanan *solid-state* yang memberikan keamanan lebih baik dari penyimpanan dalam bentuk gas maupun cair. Hidrida logam memiliki tingkat kepadatan penyimpanan hidrogen yang tinggi ($6,5 \text{ atoms/cm}^3$ untuk MgH_2) dari pada dalam bentuk gas hidrogen ($0,99 \text{ atoms/cm}^3$) atau hidrogen cair ($4,2 \text{ atoms/cm}^3$). Oleh karena itu, logam hidrida adalah penyimpanan hidrogen yang aman dan efisien untuk aplikasi kendaraan on-board [2].

Salah satu logam yang banyak diteliti sebagai material penyimpan hidrogen adalah Magnesium karena kapasitas penyimpanan hidrogen yang tinggi ($\sim 7,6 \text{ wt\%}$) dan biaya rendah ($\$3,5/\text{kg Mg}$). Namun, dari termodinamika properties Magnesium hidrida (MgH_2) didapatkan temperatur yang relatif tinggi diperlukan selama reaksi absorpsi / desorpsi hidrogen (sekitar $300^\circ C$ pada 1 bar). Temperatur desorpsi yang tinggi dikarenakan stabilitas termodinamika MgH_2 yang tinggi sehingga menghasilkan enthalpy desorpsi yang tinggi pula (sekitar $-74 \text{ kJ/mol } H_2$). Selain itu dibutuhkan waktu yang lama (secara umum 50 jam) untuk benar-benar mengubah magnesium menjadi magnesium hidrida [2]. Untuk meningkatkan karakterisasi magnesium hidrida terdapat dua metode yang telah banyak diteliti yaitu Yang pertama adalah penambahan katalis, seperti unsur-unsur logam seperti Ni, Mn, Fe, Cu, ataupun Al atau logam oksida. Zat aditif ini mengubah sifat permukaan, struktur mikro dan ukuran butir dengan cara *mechanical alloying*, dengan cara ini akan kehilangan sedikit kapasitas penyimpanan. Dengan kata lain bahwa logam ini bertindak sebagai gerbang untuk hidrogen pada permukaan hidrida. Metode yang kedua dengan cara memodifikasi termodinamika properties dengan menggunakan paduan berbasis Mg [3].

Selain metode diatas, peningkatan sifat absorpsi/desorpsi hidrogen pada magnesium atau paduan berbasis magnesium dapat dilakukan dengan metode sintesis *mechanical alloying*. Keuntungan dari penggunaan *mechanical alloying* adalah pertama mempermudah pembentukan beberapa paduan dan hidrida, yang kedua didapatkannya Mg berbasis mikro bahkan nanokristalin dengan dislokasi dan special *defects* dengan energi yang tinggi untuk mengikat hidrogen [4]. Sehingga pada penelitian akan disintesis material penyimpanan hidrogen dengan Mg sebagai material awal dengan ditambahkan unsur Ni, Cu, dan Al dengan metode *mechanical alloying*.

II. METODE PENELITIAN

Serbuk Mg (kemurnian 98,5% produksi Merck) dan masing-masing Al (kemurnian 90% produksi Merck), Cu (kemurnian 99,7% produksi Merck), dan Ni (kemurnian 99,5% produksi Merck). Dilakukan proses *mechanical alloying* dengan mesin

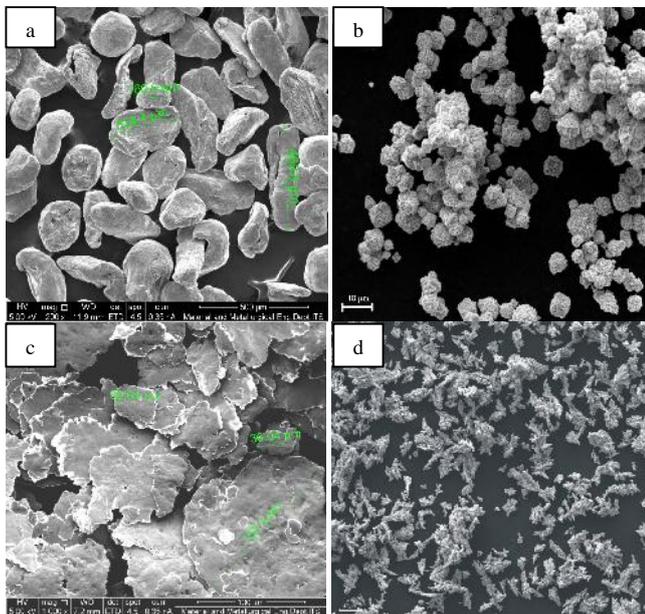
ball mill (Retsch PM400). Dengan rasio berat bola dan serbuk (BPR) 10:1. Proses mechanical alloying berlangsung dalam atmosfer argon dengan variasi waktu milling 10, 20, dan 30jam dan kecepatan 400 rpm.

untuk mengidentifikasi transformasi fasa dari senyawa yang terbentuk dan mengamati morfologi pada serbuk yang telah dilakukan proses mechanical alloying, dilakukan pengujian X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM). Untuk mengetahui sifat absorpsi dan desorpsi dilakukan pengujian hidrogenisasi dan uji Differential Scanning Calorimeter (DSC). Pengujian hidrogenisasi dilakukan dengan berat sampel 1 gram yang dihidrogenisasi di dalam vial dengan volume 47 ml dan tekanan hidrogen 3 atm pada temperatur 250°C dan waktu tahan 1 jam. Pengujian DSC dilakukan sampai temperatur 500°C dengan laju pemanasan 10°C/menit. Dari hasil uji DSC didapatkan nilai wt% H₂ yang terabsorb dan temperatur onset desorpsi.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Serbuk

Pada penelitian ini diamati struktur mikro dari bahan serbuk Mg, Ni, Al, dan Cu dengan foto mikro menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM). Dengan data awal ini, dapat diketahui perbedaannya dengan produk paduan yang terbentuk dari pengaruh penambahan unsur maupun waktu milling.



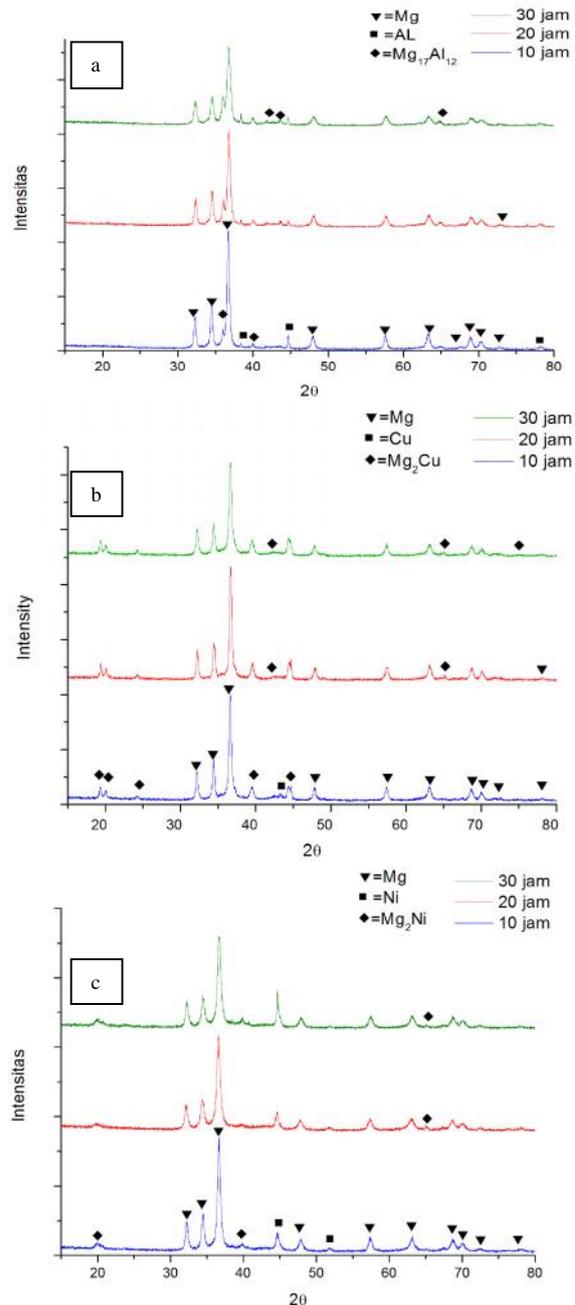
Gambar 1. Hasil uji SEM serbuk (a) Mg, (b) Ni, (c) Al, (d) Cu

Dari Gambar 1 didapatkan bahwa serbuk Mg berbentuk angular dengan ukuran partikel 100-300 μm. Serbuk Ni berbentuk sponge dengan ukuran partikel 2-10 μm. Serbuk Al berbentuk flat atau pipih dengan ukuran 30-160 μm. Sedangkan Cu berbentuk dendritik dengan ukuran partikel 20-60 μm. Bentuk serbuk Al yang pipih dan ukuran dari serbuk Ni dan Cu yang kecil akan menguntungkan pada saat proses mechanical alloying karena dengan bentuk pipih ataupun ukuran partikel yang kecil akan memperluas permukaan

kontak Mg dengan unsur pepadu.

B. Analisa Uji X-Ray Diffraction (XRD)

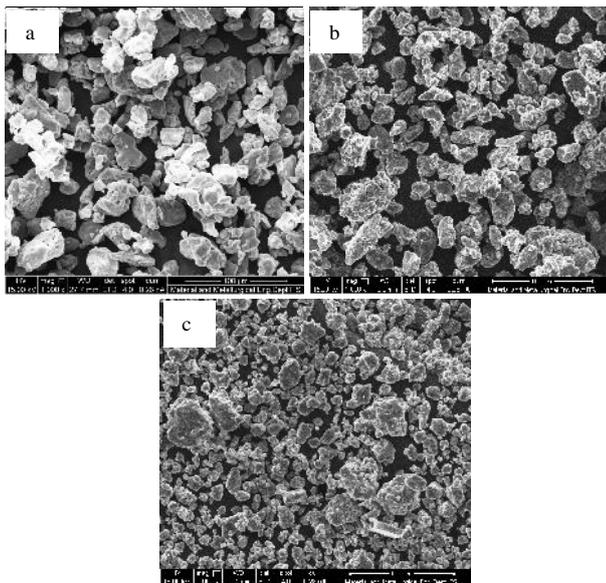
Setelah seluruh sampel telah di sintesa dengan metode mechanical alloying, dilakukan pengujian XRD yang bertujuan untuk mengetahui fasa yang terbentuk dari mechanical alloying paduan, Mg10wt%Cu, Mg10wt%Al, dan Mg10wt%Ni dengan variasi waktu milling 10, 20, dan 30 jam.



Gambar 2. Hasil uji XRD (a) Mg10wt%Al (b) Mg10wt%Cu (c) Mg10wt%Ni

Dari hasil uji XRD didapatkan fasa setelah proses mechanical alloying untuk Mg10wt%Al adalah fasa Mg, Al, dan Mg₁₇Al₁₂. Untuk Mg10wt%Cu adalah fasa Mg, Cu, dan Mg₂Cu. Sedangkan untuk Mg10wt%Ni adalah fasa Mg, Ni,

dan Mg_2Ni sesuai dengan penelitian sebelumnya [4], [5]. Dari analisa uji XRD terlihat bahwa paduan antara Mg dan Al, Cu, maupun Ni telah terbentuk sejak waktu milling 10 jam. Meningkatnya waktu milling menurunkan intensitas puncak Mg dan meningkatkan intensitas $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Cu , maupun Mg_2Ni . Hal ini menunjukkan selama proses mechanical alloying terjadi difusi atom unsur pepaduan ke dalam partikel Mg. Dan meningkatnya waktu milling meningkatkan difusi atom unsur pepaduan sehingga intensitas Mg menurun.

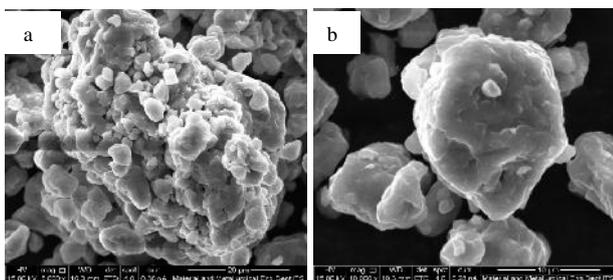


Gambar 3. Hasil uji SEM Mg10wt%Al waktu milling (a) 10 jam (b) 20 jam (c) 30 jam

C. Analisa Uji Scanning Electron Microscope (SEM)

Gambar 3. menunjukkan hasil uji SEM untuk Mg10wt%Al. Dari hasil uji SEM didapatkan bahwa bentuk serbuk seluruh sampel hasil mechanical alloying sama yaitu polygonal hal ini menunjukkan bahwa selama proses mechanical alloying serbuk mengalami tumbukan dan terdeformasi dari bentuk awal.

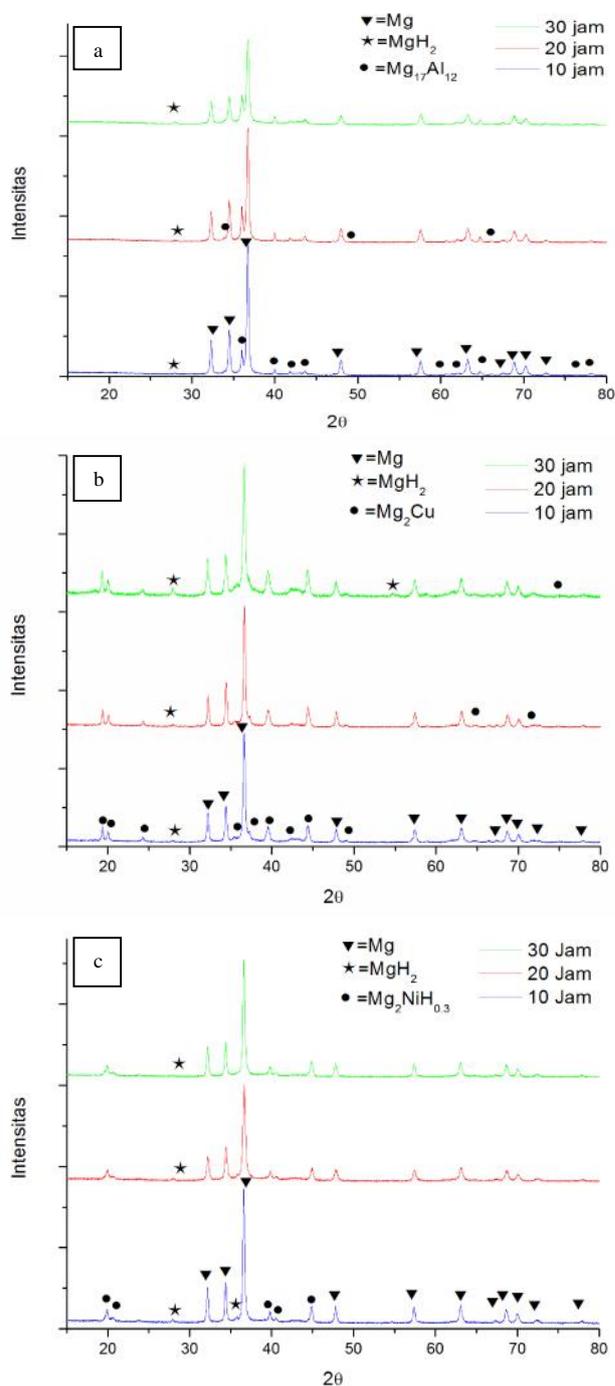
Ukuran partikel Mg10wt%Al waktu milling 10 jam antara 15-35 μm , waktu milling 20 jam 10-30 μm , dan waktu milling 30 jam antara 5-30 μm . Untuk seluruh sampel dapat disimpulkan bahwa dengan meningkatnya waktu milling secara umum menurunkan ukuran partikel. Dengan menurunnya ukuran partikel diharapkan luas permukaan kontak antara Mg dengan hidrogen semakin besar sehingga meningkatkan laju absorpsi. Namun tidak ada sampel yang ukuran partikelnya homogen hal ini dikarenakan adanya efek aglomerasi dan coldwelding yang menyebabkan ukuran partikel menjadi besar.



Gambar 4. Hasil uji SEM Mg10wt%Cu 30 jam (a) Aglomerasi (b) Coldwelding

Gambar 4 menunjukkan aglomerasi dan coldwelding pada sampel Mg10wt%Cu waktu milling 30 jam. Aglomerasi dan coldwelding merupakan bagian dari proses mechanical alloying. Namun aglomerasi dan coldwelding yang berlebihan akan menurunkan sifat absorpsi dan desorpsi karena menurunkan luas permukaan kontak Mg dengan hidrogen. Pengujian Hidrogenisasi

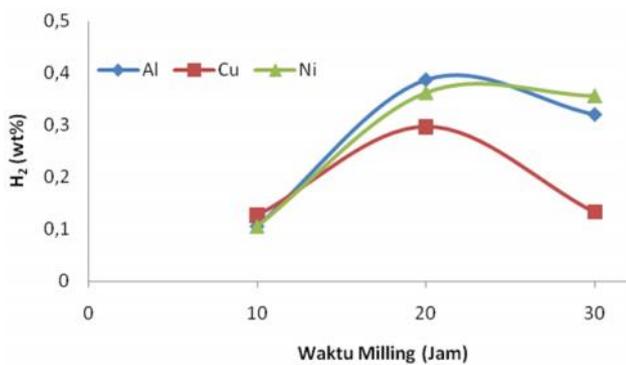
Hidrogenisasi dilakukan dalam vial dengan volume 47 ml, tekanan hidrogen 3atm, temperatur 250°C dan waktu tahan 1 jam. Setelah hidrogenisasi sampel diuji XRD untuk mengetahui terbentuk atau tidaknya metal hidrida



Gambar58. Hasil uji XRD (a) Mg10wt%Al (b) Mg10wt%Cu (c) Mg10wt%Ni setelah hidrogenisasi

Gambar 5 merupakan hasil uji XRD sampel setelah hidrogenisasi. Dari hasil uji XRD untuk setiap sampel telah terbentuk metal hidrida MgH_2 . Hasil ini menunjukkan penambahan unsur pepadu Al, Cu dan Ni dengan proses mechanical alloying, memperbaiki sifat absorpsi dari Mg meskipun fasa magnesium masih mendominasi. Hal ini terjadi karena tekanan hidrogen selama proses hidrogenisasi cukup rendah. Untuk sampel $Mg_{10}wt\%Ni$ juga teridentifikasi fasa hidrida lain yaitu $Mg_2NiH_{0.3}$ yang merupakan bentuk awal dari Mg_2NiH_4 . $Mg_2NiH_{0.3}$ masih memiliki struktur kristal hexagonal yang juga merupakan struktur kristal dari Mg_2Ni . Hal ini juga disebabkan oleh tekanan hidrogen yang rendah sehingga hidrogen hanya menyisip pada sistem kristal Mg_2Ni .

D. Uji Differential Scanning Calorimeter (DSC)

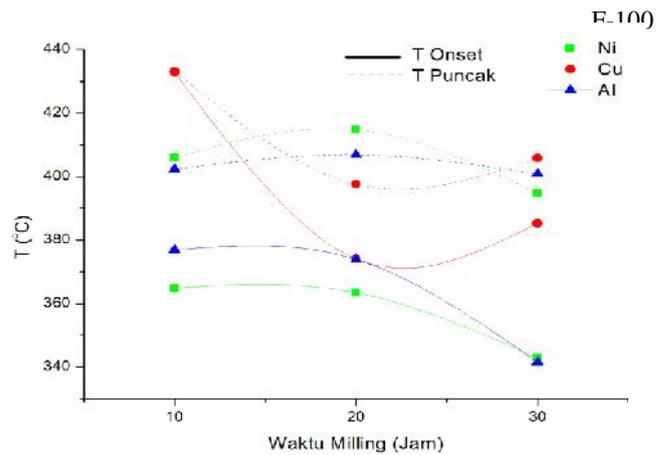


Gambar 6. Grafik perubahan wt% H₂ yang terabsorb terhadap variasi waktu milling

Pengujian DSC dilakukan untuk mengetahui jumlah wt% H₂ yang terabsorb selama hidrogenisasi dan temperatur onset desorpsi. Dengan menggunakan metode analisa DSC [6] didapatkan jumlah wt% H₂ yang terabsorb yang diplot kedalam kurva pada Gambar 6.

Nilai *weight percent* H₂ yang terabsorb berada pada range 0.1-0.38 wt% dengan nilai maksimal diperoleh sampel $Mg_{10}wt\%Al$ waktu milling 20 jam yaitu sebesar 0.387 wt%. Sedikitnya H₂ yang terabsorb ke dalam sampel disebabkan oleh kecilnya tekanan hidrogen saat hidrogenisasi yang hanya 3 atm. Karena pada awal penyerapan atom hidrogen oleh metal, dibutuhkan tekanan yang cukup tinggi untuk mendifusikan atom hidrogen ke dalam sub permukaan sampel [7].

Kenaikan waktu milling dari 10 juam ke 20 jam menaikkan jumlah wt% H₂ terabsorb. Hal ini disebabkan oleh perbedaan ukuran partikel, dimana dari hasil pengujian SEM didapatkan bahwa partikel sampel waktu milling 20 jam memiliki ukuran partikel yang lebih kecil daripada waktu milling 10 jam. Karena ukuran partikel yang kecil akan menghasilkan luas permukaan kontak yang besar antara sampel dengan hidrogen sehingga kesempatan hidrogen masuk ke dalam partikel sampel semakin besar dan akibatnya laju absorpsi hidrogen meningkat [2], [8].



Gambar 7. Grafik pengaruh waktu milling terhadap T onset dan T puncak desorpsi.

Pada waktu milling 30 jam untuk semua sampel nilai wt% H₂ terabsorb menurun. Hal ini karena proses aglomerasi dan coldwelding saat mechanical alloying sehingga partikel saling menggumpal satu sama lain. Proses aglomerasi dan coldwelding yang berlebihan selama mechanical alloying merugikan dalam proses absorpsi H₂ karena aglomerasi dan coldwelding yang berlebihan menurunkan luas permukaan kontak sampel

Dari analisa kurva hasil DSC juga didapatkan temperatur onset dan temperatur puncak desorpsi H₂ yang ditunjukkan pada Gambar 7. Temperatur onset dan puncak lebih rendah dibandingkan dengan temperatur onset dan puncak serbuk MgH_2 murni pada penelitian sebelumnya [9], Temperatur onset yang paling rendah dimiliki sampel $Mg_{10}wt\%Al$ waktu milling 30 jam yaitu sebesar 341.49°C. Perubahan temperatur onset dan temperatur puncak pada uji DSC menunjukkan perubahan laju dan energi aktivasi desorpsi. Semakin rendah temperatur onset dan puncaknya maka energi aktifasinya semakin kecil dan temperatur yang dibutuhkan untuk mendapatkan laju adsorpsi yang optimal juga semakin kecil.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Paduan $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Cu , dan Mg_2Ni berhasil disintesis dari sampel dengan metode mechanical alloying.
2. Meningkatnya waktu milling menurunkan ukuran partikel.
3. Proses aglomerasi dan coldwelding selama proses mechanical alloying yang berlebihan membuat ukuran partikel menjadi lebih besar.
4. Semakin kecil ukuran partikel sampel meningkatkan weight percent H₂ yang terabsorb dan menurunkan temperatur onset desorpsi.
5. Unsur pepadu Al dan Cu berfungsi sebagai katalis yang mempercepat laju absorpsi dan desorpsi hidrogen.
6. Unsur pepadu Ni berfungsi sebagai pepadu yang ikut bereaksi dengan hidrogen dan memodifikasi termodinamika dari sampel.
7. Sampel yang memiliki nilai weight percent terbesar adalah $Mg_{10}wt\%Al$ dengan waktu milling 20 jam yaitu 0.38wt% H₂ dalam temperatur 250°C dan waktu tahan 1 jam. Sedangkan sampel yang memiliki nilai temperatur

onset desorpsi terendah adalah Mg10wt%Al dengan waktu milling 30 jam yaitu 341.49°C

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ogden, Joan M.. 1999. *Developing an infrastructure for hydrogen vehicles: a Southern California case study*. International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 709-730.
- [2] Sakintuna, Billur. Lamari-Darkim, Farida. Hirscher, Michael, *Pengaruh Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*. International, (2007).
- [3] Crivello, J.C. Nobuki, T. Kuji, T. 2009. *Improvement of Mg-Al alloys for hydrogen storage applications*. international journal of hydrogen energy 34 (2009) 1937-1943.
- [4] Bouaricha, S. Dodelet, J.P. Guay, D. Huot, J. Boily, S. Schulz, R. 1999. *Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling*. Journal of Alloys and Compounds 297 (2000) 282-293.
- [5] Liang, G. Boily, S. Huot, J. Van Neste, A. Schulz, R. 1997. *Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg-Ni system*. Journal of Alloys and Compounds 267 (1998) 302-306.
- [6] Varin, Robert A., *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. New York: Springer, (2009).
- [7] Schlapbach, Louis. Zuttel, Andreas. *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Macmilian Magazines vol 414, 15 November, (2002).
- [8] Insani, Andon. Suwamo, Hadi. Wahyudi, Johny. S. Siradj, Eddy. 2007. *Pengukuran penyerapan hydrogen pada paduan Mg-Co-Ni*. Jurnal Sains Material Indonesia (2008) 158-162.
- [9] Huot, J. Liang, G. Boily, S. Van Naste, A. Schulz, R. 1999. *Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride*. Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) 495-500.