

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 HIDROGEN SEBAGAI ENERGI

Hidrogen (H) adalah unsur alam yang memiliki berat atom 1 (1 proton, 1 elektron). Keberadaannya di alam memiliki 2 isotop, yaitu deuterium (D) dengan berat atom 2 (1 proton, 1 elektron dan 1 neutron) dan tritium (T) dengan berat atom 3 (1 proton, 1 elektron dan 2 neutron). Gas hidrogen ( $H_2$ ) adalah senyawa yang tidak berwarna dan tidak berbau dengan titik lebur  $-259,1^\circ C$ , titik didih  $-252,9^\circ C$  jarak antar atom H sebesar  $0,74 \text{ \AA}$  dan berat jenis  $0,0899 \text{ g/cm}^3$  ( $0^\circ C$ , 1 atm). Hidrogen bersifat mudah terbakar, mudah meledak, mudah menguap dan tidak beracun. Berat jenis hidrogen cair  $0,0708 \text{ g/cm}^3$  ( $-253^\circ C$ ). Dalam bentuk padat hidrogen membentuk struktur *hexagonal closet packing* [18]. Hidrogen memiliki sifat ambivalen terhadap unsur lain, yakni dapat menjadi anion ( $H^-$ ) atau kation ( $H^+$ ) dalam senyawa ionik.

Hidrogen merupakan unsur terbanyak di bumi yaitu 75%, tetapi sebagai gas hidrogen ( $H_2$ ) kurang dari 1 %. Hidrogen dapat diperoleh melalui penguraian gas, cairan dan padatan dari senyawa hidrokarbon, proses termokimia, biofotolisis dan elektrolisa air ( $H_2O$ ).

Oksidasi hidrogen membentuk air merupakan reaksi kimia eksotermik yang atraktif dengan keunggulan :

1. merupakan pembakaran non toksik karena tidak menghasilkan gas beracun seperti  $CO_x$  atau  $NO_x$
2. energi yang dihasilkan sangat besar yaitu  $142 \text{ MJkg}^{-1}$  ( tiga kali lebih besar dari hidrokarbon cair  $47 \text{ MJkg}^{-1}$ )

Keunggulan hidrogen dibandingkan dengan metana dan minyak bumi diperlihatkan pada Tabel 2.1. Dengan keunggulan hidrogen seperti tersebut di atas, dunia mulai menggunakannya sebagai bahan bakar pengganti minyak bumi. Beberapa Negara seperti Amerika, Jepang, Jerman, Australia, Singapura, Cina dan

Taiwan telah memulai pembangunan infrastruktur pengisian bahan bakar hidrogen terutama untuk transportasi. Perusahaan otomotif terkenal dunia seperti BMW, Ford, dan Toyota juga telah mulai menguji coba mobil berbahan bakar hidrogen[19].

Tabel 2.1 Perbandingan sifat-sifat bahan bakar hydrogen, metan dan bensin[20]

Properties		Hydrogen	Methane	Gasoline
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	(-CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
Lower heating	[kWh.kg <sup>-1</sup> ]	33.33	13.9	12.4
Self ignition temperature	[°C]	585	540	228-501
Flame temperature	[°C]	2045	1875	2200
Ignition limits in air	[Vol%]	4-75	5.3-15	1.0-7.6
Min. Ignition energy	[mWs]	0.02	0.29	0.24
Flame propagation in air	[m.s <sup>-1</sup> ]	2.65	0.4	0.4
Detonation limits	[Vol%]	13-65	6.3-13.5	1.1-3.3
Detonation velocity	[km.s <sup>-1</sup> ]	1.48-2.15	1.39-1.64	1.4-1.7
Explosion energy	[kg.TNT.m <sup>-3</sup> ]	2.02	7.03	44.22
Diffusion coeff. in air	[cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	0.61	0.16	0.05

Berbagai cara untuk memproduksi hidrogen dapat dilakukan[21]. Jenis-jenis produksi hidrogen diantaranya adalah:

a. Elektrolisa Air

Elektrolisa air adalah proses pemutusan ikatan antara H dan O dengan menggunakan larutan elektrolit yang diletakkan diantara katoda dan anoda. Reaksi yang terjadi pada anoda adalah:



Dan reaksi yang terjadi pada katoda adalah



Sehingga secara keseluruhan reaksi elektrolisa air adalah sebagai berikut:



## b. Produksi hidrogen dari bahan bakar fosil

Produksi hidrogen dari gas alam

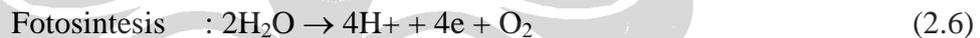


Produksi hidrogen dari batu bara

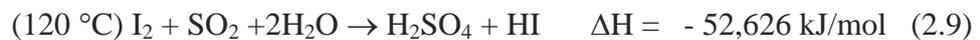


## c. Biofotolisis

Biofotolisis adalah produksi hidrogen dengan menggunakan bantuan tumbuhan. Jenis tumbuhan yang dapat digunakan pada reaksi ini adalah alga dan cyanobakteria. Proses biofotolisis terdiri dua step, yaitu fotosintesis dan hidrogenasi. Secara reaksi kimia dapat dituliskan sebagai berikut:

d. *Split* air secara termokimia

*Split* air secara termokimia adalah konversi air menjadi gas hidrogen dan oksigen melalui reaksi kimia dan penambahan panas. Reaksi yang terjadi selama prosen reaksi ini adalah sebagai berikut:



## 2.2 METODE PENYIMPANAN HIDROGEN DALAM HIDRIDA LOGAM: MEKANISME PEMBENTUKAN HIDRIDA LOGAM

Seperti telah dibahas dalam Bab Latar belakang di atas, bahwa penyimpanan hidrogen dalam bentuk hidrida logam merupakan cara yang paling aman dan memiliki gravitasi massa yang kecil sehingga dapat dimanfaatkan secara *portable*. Oleh karena itu dalam sub bab ini hanya akan dibahas mekanisme penyimpanan hidrogen dalam bentuk hidrida logam.

Hidrogen dapat bereaksi dengan berbagai unsur membentuk hidrida. Secara umum hidrida biner dapat dikategorikan menjadi 3, yaitu ionik seperti LiH, kovalen seperti CH<sub>4</sub> dan AlH<sub>3</sub> dan hidrida logam seperti MgH<sub>2</sub>. Secara prinsip seluruh logam transisi dapat diharapkan membentuk hidrida logam. Tetapi belum semua diobservasi karena ada yang stabil pada tekanan yang sangat tinggi.

Logam, paduan logam dan senyawa intermetalik secara umum bereaksi dengan hidrogen membentuk senyawa padat hidrida logam. Senyawa hidrida terbentuk sebagai ikatan ion, kovalen dan logam. Batas antara ikatan-ikatan tersebut tergantung elektronegativitas dari unsur-unsur pembentuknya. Ada 2 cara hidriding logam, yaitu disosiasi penyerapan kimiawi dan penguraian air secara elektrokimia. Reaksi dari kedua cara tersebut adalah sebagai berikut [20]:



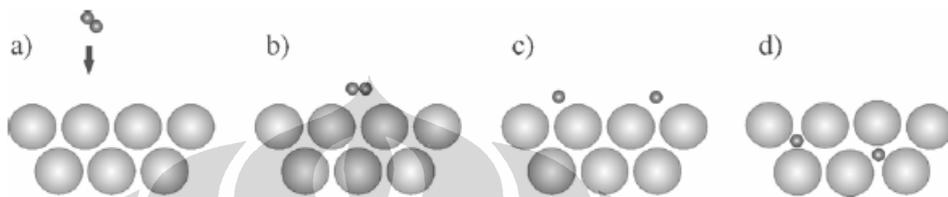
dan



dimana M adalah logam. Secara umum hidrida logam dapat dikelompokkan menjadi binari hidrida logam, intermetalik hidrida dan hidrida logam kompleks [22]. Binari hidrida logam terdiri dari hidrida ionik yaitu hidrida yang terbentuk dari unsur blok-s dengan hidrogen, hidrida logam yaitu hidrida yang terbentuk dari reaksi unsur-unsur transisi dengan hidrogen dan hidrida kovalen yaitu hidrida yang terbentuk dari unsur-unsur blok-p dengan hidrogen. Intermetalik hidrida didasarkan pada paduan intermetalik AxBy, dimana A adalah unsur-unsur alkali tanah dan alkali tanah jarang yang merupakan pembentuk hidrida yang kuat dan B

biasanya logam transisi yang membentuk hidrida tidak stabil. Hidrida kompleks terbentuk dari logam atau logam transisi yang berikatan dengan hidrida logam secara kovalen.  $\text{Na}[\text{AlH}_4]$  adalah salah satu contoh hidrida kompleks.

Kebanyakan logam memiliki kemampuan menyerap hidrogen walaupun kelarutannya berbeda-beda [23]. Skema penyerapan hidrogen pada logam diperlihatkan pada Gambar 2.1.



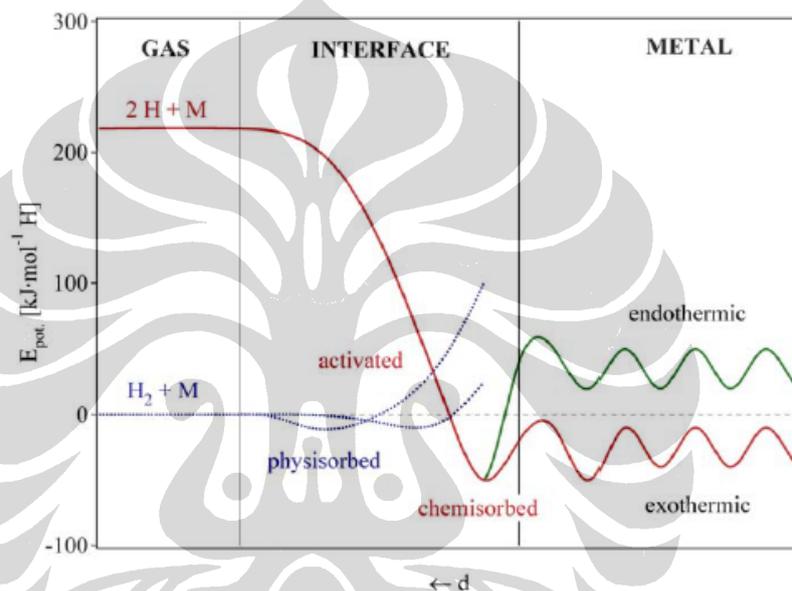
Gambar 2.1. Skema reaksi antara gas  $\text{H}_2$  dengan bahan penyerap (*materialstorage*) [24].

- a) molekul  $\text{H}_2$  mendekati permukaan bahan
- b) interaksi secara Van der Waals (penyerapan secara fisik)
- c) penyerapan secara kimia setelah molekul  $\text{H}_2$  terdisosiasi
- d) atom H menempati sub permukaan dan berdifusi ke dalam bahan

Secara umum penyerapan hidrogen pada paduan magnesium merupakan reaksi permukaan yang terdiri dari penyerapan secara fisika, disosiasi dan penyerapan secara kimia, difusi ke dalam sub permukaan dan bulk serta pembentukan hidrida dengan pengintian dan pertumbuhan. Sedangkan pada pelepasan hidrogen atau desorpsi, magnesium yang sudah mengalami pengintian dan atom-atom hidrogen yang telah terdifusi di permukaan berikatan kembali dengan molekul-molekul hidrogen yang telah diserap secara fisika. Secara umum kinetika penyerapan dan pelepasan hidrogen pada paduan magnesium ditentukan pada rentetan reaksi ini. Faktor-faktor penting yang dapat meningkatkan kinetika penyerapan dan pelepasan hidrogen adalah:

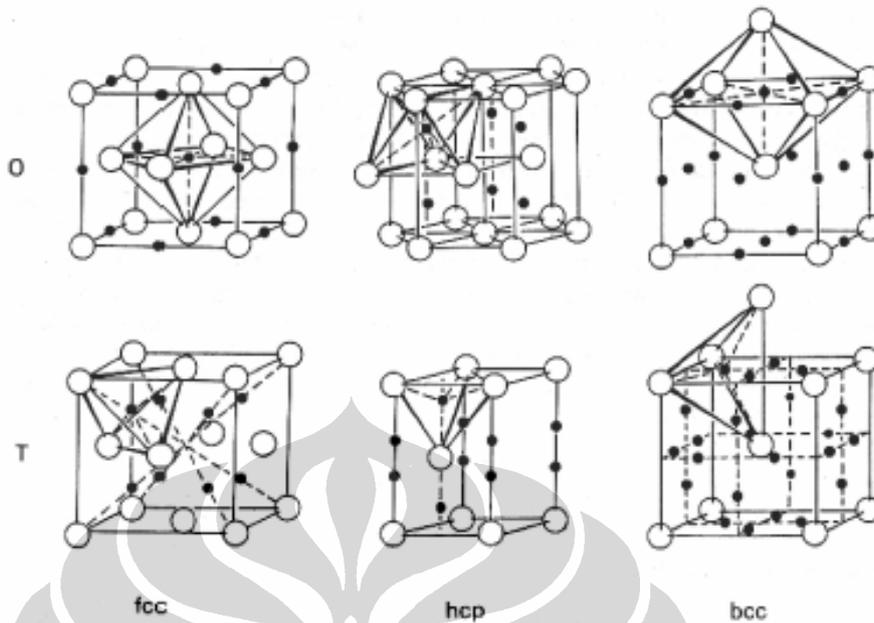
1. struktur mikro dari material seperti ukuran kristal dan ukuran butir
2. dimensi luar dari material seperti ukuran partikel
3. penambahan bahan yang cocok atau penambahan katalisator

Di dalam kontak dengan permukaan logam, hidrogen dapat diserap secara fisik oleh logam dengan gaya Van der Waals. Energi penyerapan secara fisik adalah sebesar  $E_{\text{Phys}} \approx 10 \text{ kJ/mol}$ . Pada proses ini molekul gas hidrogen berinteraksi dengan beberapa atom permukaan bahan. Tahap berikutnya adalah interaksi antara hidrogen dan logam, dimana hidrogen harus dapat melampaui rintangan aktivasi untuk disosiasi (pemisahan molekul hidrogen menjadi ion hidrogen) dan untuk membentuk ikatan dengan logam seperti diperlihatkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Energi potensial dari hidrogen yang sedang mendekati permukaan Logam.  $d$ : jarak dari permukaan logam [25]

Proses ini disebut penyerapan secara kimia. Energi penyerapan secara kimia adalah sebesar  $E_{\text{Chem}} \approx 50 \text{ kJ/mol-H}$ . Setelah terdisosiasi, molekul  $\text{H}_2$  menjadi atom H pada permukaan logam, atom H berdifusi secara cepat ke dalam logam pada temperatur kamar membentuk larutan padat M-H yang merupakan fasa- $\alpha$ . Hidrogen menempati intersisi oktahedral atau tetrahedral dari struktur logam induk. Dalam posisi oktahedral atom H dikelilingi 6 atom logam dan posisi tetrahedral dikelilingi 4 atom seperti diperlihatkan pada Gambar 2.3.

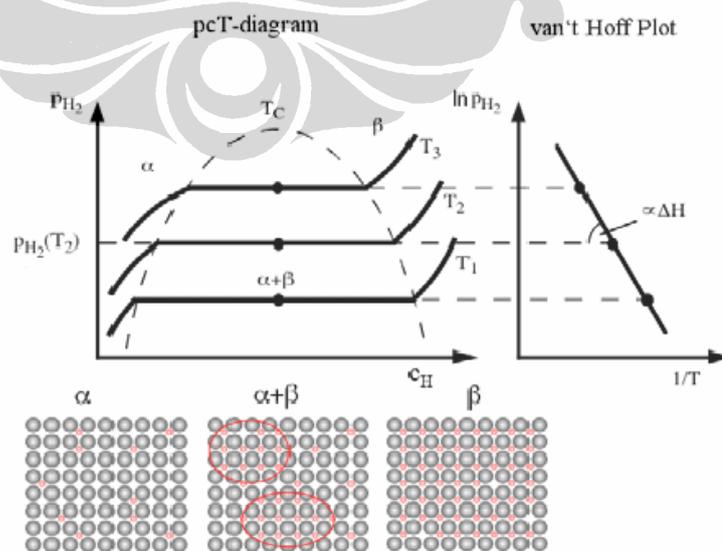


Gambar 2.3. Posisi atom H secara oktahedral dan tetrahedral pada logam tipe fcc, hcp dan bcc [24]

Konsentrasi hidrogen  $c_H$  di dalam fasa- $\alpha$  bergantung pada tekanan gas seperti dinyatakan dalam rumus Sievert berikut:

$$c_H = kp^{1/2}$$

dimana k bergantung pada temperatur dan p adalah tekanan hidrogen.



Gambar 2. 4. Skema diagram PCT dan plot van't Hoff[ 26]

### 2.3. TERMODINAMIKA PENYERAPAN HIDROGEN PADA LOGAM

Secara prinsip hidrogen dapat terlarut di dalam logam membentuk larutan homogen dan dalam kesetimbangan termodinamika membentuk fasa logam hidrida  $MH_x$ , yang secara matematis dapat dituliskan sebagai:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}(p, T) = \mu_H(p, T, x) \quad (2.3)$$

dimana  $\mu_{H_2}$  adalah potensial kimia dari molekul hidrogen dan  $\mu_H$  adalah potensial kimia atom hidrogen yang terlarut di dalam logam. Dengan penurunan persamaan (2.3) di atas pada  $x = [H]/[M]$  dan  $1/T$  tetap didapatkan :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial(\mu_{H_2}/T)}{\partial(1/T)} \Big|_p + \frac{1}{2} \frac{\partial(\mu_{H_2}/T)}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial(1/T)} \Big|_x \\ = \frac{\partial(\mu_H/T)}{\partial(1/T)} \Big|_{p,x} + \frac{\partial(\mu_H/T)}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial(1/T)} \Big|_x \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dengan menggunakan rumus umum

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} \Big|_{n,T} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n} \Big|_T = \frac{\partial V}{\partial n} \Big|_{p,T} \equiv \nabla \quad (2.5)$$

dan

$$\frac{\partial(\mu/T)}{\partial(1/T)} \Big|_{p,n} = \frac{\partial H}{\partial n} \Big|_{p,T} \equiv H \quad (2.6)$$

maka persamaan (2.4) dapat disederhanakan menjadi:

$$H_H - \frac{1}{2} H_{H_2} = \left( V_H - \frac{1}{2} V_{H_2} \right) \frac{\partial p}{\partial \ln T} \Big|_x \quad (2.7)$$

dimana  $G$  adalah energi bebas Gibbs dari total sistem,  $n$  adalah jumlah mol,  $H$  adalah entalpi dan  $V$  adalah volume molar parsial.  $\Delta H \equiv H_H - \frac{1}{2} H_{H_2}$  adalah panas larutan hidrogen di dalam logam per gram atom hidrogen.

Pada tekanan rendah ( $p < 100$  bar) volume molar parsial gas hidrogen sangat besar dibandingkan  $V_H$  dan  $H_2$  memiliki sifat gas ideal,  $pV_{H_2} \cong RT$ , sehingga persamaan (3.5) dapat disederhanakan menjadi:

$$H_H - \frac{1}{2} H_{H_2}^0 \cong \frac{R}{2} \frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)} \Big|_x \quad (2.8)$$

## 2.4 METODE PEMBUATAN PADUAN

Seperti telah disebutkan di atas bahwa magnesium memiliki kapasitas penyerapan sebesar 7,6 % berat, tetapi kinetika penyerapan dan pelepasannya sangat lambat dan memerlukan temperatur yang tinggi karena kuatnya ikatan Mg-H. Oleh karena itu untuk meningkatkan kualitas penyerapan hidrogen dari bahan magnesium telah dilakukan berbagai penelitian dari cara pembuatan sampel. Pembuatan paduan yang biasa dilakukan adalah dengan cara melebur. Cara ini memiliki kelemahan jika magnesium dipadukan dengan unsur lain yang memiliki titik lebur tinggi seperti Ni yang titik leburnya 1450°C sedangkan magnesium menguap pada temperature 1090°C<sup>1</sup>[18]. Cara lain yang telah dilakukan adalah:

- a. peleburan secara induksi (*induction melting*) [27]
- b. pembekuan cepat (*melt spinning*) [28]
- c. sintesa pembakaran (*combustion synthesis*) [29]
- d. pemaduan mekanik (*mechanical alloying*) [30]
- e. metode difusi [31]
- f. *equal channel angular pressing* [32] adalah metode pembuatan paduan untuk mendapatkan butir berukuran submikron, yakni antara 200-500 nm (*ultra fine grain*).
- g. pembuatan paduan dari partikel *ultra fine* [33]
- h. *Isothermal evaporation Casting Process* [34], adalah salah satu metode untuk mendapatkan paduan Mg<sub>2</sub>Ni dengan kemurnian tinggi
- i. Reaktif grinding [35] yaitu grinding dalam lingkungan hidrogen.

Pembuatan dengan cara *arc-melting* menghasilkan paduan polikristal, MA menghasilkan senyawa amorf, sedangkan apabila hasil MA kemudian dianil maka akan menghasilkan kristal berukuran nano [36]. Diantara cara pembuatan paduan tersebut di atas, pemaduan mekanik paling banyak dilakukan karena dapat menghasilkan paduan nanomaterial sehingga memiliki mekanika penyerapan yang lebih baik. Alat yang digunakan pada pemaduan mekanik juga memberikan pengaruh yang berbeda; menggunakan *Fritz ball milling* diperoleh kualitas sampel yang mampu menyerap hidrogen lebih banyak dari pada dengan *Spex ball mill* [37].