

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 LATAR BELAKANG

Kemajuan teknologi yang pesat pada abad 20 dan ditambah dengan pertambahan penduduk yang tinggi seiring dengan konsumsi energi dunia yang semakin besar. Konsumsi energi dunia bertambah dari tahun 1860 sebesar  $5 \times 10^{12}$  kWh/tahun menjadi  $1,4 \times 10^{14}$  kWh/tahun pada tahun 2003. Energi tersebut sebagian besar yaitu 80 %-nya berasal dari bahan bakar berbasis fosil seperti minyak bumi, gas bumi dan batu bara. Sementara itu pertambahan populasi penduduk pada abad 20 ini  $10^6$  kali tetapi pertambahan konsumsi energi sebanyak  $10^{80}$  kali, sedangkan sumber energi tersebut dalam waktu dekat akan mengalami krisis. Selain sumber energi terbatas, konsumsi energi berbasis fosil memberikan efek negatif yaitu bertambahnya karbondioksida di atmosfer, diperkirakan sebesar  $3 \times 10^{12}$ /tahun. Karbondioksida merupakan salah satu penyebab naiknya temperatur bumi[1]. Oleh karena itu dunia harus mencari alternatif sumber energi baru yang lebih aman. Indonesia yang tidak lepas dari kondisi global di atas juga memiliki permasalahan yang sama. Cadangan minyak bumi Indonesia akan habis dalam kurun waktu 10-15 tahun mendatang[2].

Penemuan teknologi *fuel cell* ( sel tunam) merupakan salah satu pemecahan masalah energi dewasa ini. *Fuel cell* adalah perangkat elektrokimia yang mengkonversi bahan bakar langsung menjadi energi listrik secara berkesinambungan selama masih ada pasokan bahan bakar. Jenis-jenis *fuel cell* yang telah dikembangkan diantaranya PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), AFC (*Alkaline Fuel Cell*), MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), PEFC (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*) dan DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*). Bahan bakar yang dapat digunakan pada teknologi *fuel cell* adalah hidrogen, metanol, gas alam dan bahan bakar cair. Kecuali gas hidrogen, bahan bakar lain harus melalui serangkaian proses perubahan (*reforming*) terlebih dahulu untuk bisa digunakan [3].

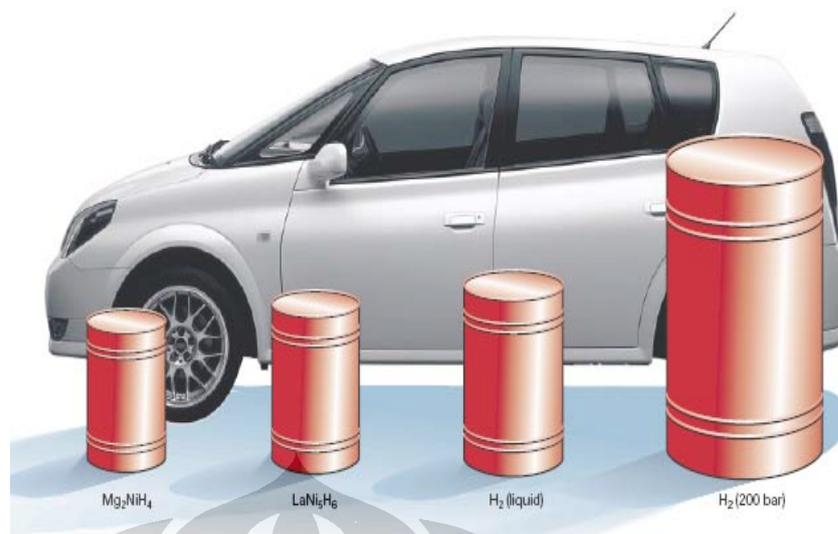
Hidrogen sebagai energi memiliki banyak kelebihan, diantaranya adalah ringan, tersedia melimpah di alam, ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Tetapi karena sifat hidrogen yang reaktif, mudah terbakar dan meledak maka masalah penyimpanannya menjadi persoalan tersendiri. Beberapa alternatif penyimpanan yang sudah dilakukan diantaranya adalah dengan mengompres di dalam tabung, (*compressed hydrogen gas / CHG*), hidrida logam (*metal hydride*), hidrogen cair dalam tangki, karbon penyerap hidrogen, dan di dalam ammonia[1]. Perbandingan kapasitas penyimpanan dari berbagai metode ditunjukkan Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Kapasitas hidrogen pada berbagai metode penyimpanan [4]

Storage methode	Hydrogen capacity	Energy capacity	Possible application areas
Gaseous 2	11.3 wt%	5.0 kW/kg	TR, CHP
Liquid H2	25.9 wt%	13.8 kW/kg	TR
Metal hydride	~2 - 5.5 wt%	0.8 – 2.3 kW/kg	PO, TR
Activated carbon	5.2 wt%	2.2 kW/kg	-
Zeolites	0.8 wt%	0.3 kW/kg	-
Glass spheres	6 wt%	2.5 kW/kg	-
Nanotubes	4.2 - 7 wt%	1.7 – 3.0 kW/kg	PO, TR
Fullerenes	~6 wt%	2.5 kW/kg	PO, TR
Chemical	8.9 – 15.1 wt%	3.8 – 7.0 kW/kg	all

TR: Transportasi, PO : portable

Cara penyimpanan berupa hidrida logam sesuai untuk transportasi karena memiliki banyak kelebihan, yaitu ringkas, padat, aman, kemurnian tinggi, kandungan oksigen rendah dan mudah dipindahkan. Walaupun begitu cara penyimpanan berupa hidrida logam ini masih menyisakan persoalan yaitu harga, berat, volume, efisiensi, ketahanan, dan waktu reaksi hidrogenasi-dehidrogenasi (*hydriding-dehydriding*). Perbandingan volume dari berbagai metode penyimpanan hidrogen ditunjukkan Gambar 1.1.



Gambar 1.1. Volume 4 kg hidrogen dalam berbagai cara penyimpanan [5]

Logam magnesium merupakan kandidat yang potensial sebagai material penyerap hidrogen karena ringan, murah dan memiliki kapasitas penyerapan gas hidrogen yang cukup besar, yakni 7,6 wt%. Namun demikian logam ini memiliki kelemahan yaitu waktu penyerapan dan pelepasan hidrogen yang lambat akibat kuatnya ikatan antara magnesium dan hydrogen. Untuk melepaskan ikatan ini diperlukan temperatur yang cukup tinggi yaitu 350 °C [6]. Berbagai penelitian untuk meningkatkan kualitas penyerapan hidrogen dari bahan magnesium telah dilakukan baik dari cara pembuatan, komposisi paduan, perlakuan permukaan dan penambahan unsur lain seperti katalisator.

#### State of The Art Research

*Mechanical grinding atau alloying (MA)* adalah salah satu cara untuk menyintesa paduan Mg-Ni skala nano. Dengan ditamhkannya Ni ke dalam Mg walaupun kapasitas serapan hidrogen turun menjadi 1.6 wt % tetapi temperatur dehidriding juga turun menjadi 373 K [7]. Penambahan Co dan Cu hanya memberikan sedikit efek terhadap entalpi pembentukan paduan amorf tetapi memberikan efek cukup besar pada pembentukan paduan kristalin. Penambahan Co menaikkan temperatur kristalisasi sedangkan penambahan Cu menurunkan

temperatur kristalisasi. Selain efek di atas, penambahan Cu dan Co juga menyebabkan keberadaan hidrogen menjadi tidak stabil [8].

Penelitian tentang paduan magnesium pernah dilakukan oleh beberapa peneliti dengan berbagai metode pembuatan dan berbagai unsur paduan. Tinjauan penelitian yang sudah pernah dilakukan dapat dilihat pada Tabel 1.1.

Metode pembuatan paduan dengan MA kemudian dilanjutkan dengan anil pada temperatur kristalisasi menghasilkan paduan multi fasa yaitu fasa amorf dan fasa kristalin. Paduan multi fasa ini memberikan efek pada penumbuhan butiran dan mengurangi stres internal pada saat proses presipitasi.[9]

Beberapa unsur dicoba dipadukan dengan magnesium untuk meningkatkan performance magnesium, diantaranya unsur Fe, Co dan Ni [10]. Paduan dibuat dengan metode pemaduan mekanik reaktif (*reactive mechanical alloying*), yaitu metode pemaduan mekanik dalam atmosfer hidrogen. Hasilnya menunjukkan bahwa pada milling selama 10 jam pada paduan Mg-Co dapat terbentuk MgH<sub>2</sub> sebesar 5wt % pada temperatur 350°C dan tekanan 1.1Mpa. Pembuatan dengan atmosfer hidrogen ini mampu melindungi bahan dari terbentuknya oksida magnesium.

Penambahan kalsium pada paduan Mg-Ni dapat menurunkan temperatur penyerapan hidrogen, yakni pada temperatur 313K mampu menyerap hidrogen sebesar 1,4 wt % [11]

Selain metode pembuatan paduan dengan menggunakan MA, metode *hydriding combustion* dan *ball milling diffusion* juga dilakukan untuk tujuan meningkatkan *performance* paduan magnesium [12].

Penambahan Co pada paduan Mg-Ni diikuti dengan perlakuan permukaan menggunakan cairan NH<sub>4</sub>F dapat menggantikan lapisan magnesium oksida menjadi lapisan MgF<sub>2</sub>, dan di bawah lapisan ini terkumpul Ni sehingga dapat meningkatkan kecepatan penyerapan hidrogen ke dalam bulk [13]. Penambahan logam mulia seperti Ti pada paduan Mg-Ni juga dilakukan [14]. Hasilnya mampu menyerap hidrogen sebesar 3.0 wt % pada 250°C dan tekanan 0.015 MPa. Akan tetapi Ti merupakan logam yang mahal.

Hai-Liang Chu [15] meneliti paduan Mg<sub>2</sub>Co dan Mg<sub>45</sub>Ni<sub>5</sub>Co<sub>50</sub> yang dibuat dengan metode MA. Kapasitas hidrogen yang dapat diserap pada temperatur 80°C

dan tekanan 3 MPa adalah 2,1 wt % dan 1,7 wt %. Pencapaian ini cukup baik, akan tetapi waktu yang diperlukan untuk penyerapan hidrogen menjadi sangat lama yaitu 75 jam.

Tabel 1.1 Hasil penelitian paduan magnesium sebagai penyerap hidrogen

No	Nama Peneliti	Bahan	Metode Pembuatan	Hasil	Keterangan
1	Shin-ichi Orimo[7]	Mg-Ni	MA	1,6 wt %, 448K	1998
2	K. Ikeda [8]	Co , Cu substitution on MgNi	-MA dari Mg <sub>2</sub> Ni + Co dan Cu	RT, 1.25 wt % utk Co RT, 1.2 wt % utk Cu	1998
3	K.Yamamoto [9]	MgNi	-MA	0.005-3 Mpa, 473K, 1.45 wt %	1999
4	JLBobet [10]	Mg-M (Co, Ni, Fe)	-RMA	Mg-Co, 350°C, 1.1MPa, 5wt %	2001
5	N. Terrasita, [11]	(Mg <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )Ni <sub>2</sub>	-melt	313K, 3.5MPa, 1.4 wt% (H/M~0.7)	2001
6	Liquan Li, [12]	Mg <sub>2</sub> Ni	-Hydriding combustion	579-623K, 1.1MPa, 3.4-3.6 wt %	2001
7	Huabin Yang, [13]	Mg <sub>2</sub> Ni <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub>	- BM diffusion - 0.06 M NH <sub>4</sub> F	250°C, H/M = 1.18	2000
8	T. Spassov [14]	Mg <sub>1.9</sub> M <sub>0.1</sub> Ni (M=Ti, Zr, V)	MA	250°C, 0.015 MPa, 3,0 wt %	2003
9	Hai-Liang Chu [15]	Mg <sub>2</sub> Co	MA	80°C, 3 MPa, 2,1 wt %	2006
10	Hai-Liang Chu [15]	Mg <sub>45</sub> Ni <sub>5</sub> Co <sub>50</sub>	MA	80°C, 3 MPa, 1,7 wt %	2006
11	L.Xie [16]	Mg <sub>2</sub> Ni	HPMR	300°C, 4MPa, 2,6 wt%	2007
12	L.Xie [16]	Mg <sub>2</sub> Ni <sub>0.90</sub> Co <sub>0.1</sub>	HPMR	300°C, 4MPa, 2,6 wt%	2007
13	I. Gonzalez Ferdinanz [17]	Mg <sub>2</sub> Co	MA	425°C, 5,9MPa, 4,0 wt%	2008

Penambahan Co pada paduan  $Mg_2Ni$  dengan metode pembuatan paduan *hydrogen plasma-metal reaction* (HPMR) dapat menaikkan kecepatan penyerapan yang sangat besar [16].

I.Gonzalez membuat paduan  $Mg_2Co$  yang mampu menyerap hidrogen hingga kapasitas mencapai 4,0 wt % pada  $425^\circ C$ , 5,9 MPa. Akan tetapi proses pembuatannya dengan metode MA memerlukan waktu yang sangat lama, yaitu 200 jam [17].

Dari serangkaian penelitian di atas, penambahan Co pada Mg mampu menyerap hidrogen yang lebih besar dibanding dengan penambahan Ni pada Mg tetapi pembuatan paduan Mg-Co memerlukan energi yang lebih besar dari pada paduan Mg-Ni. Maka pada kesempatan ini akan dilakukan penelitian tentang *performance* penyerapan hidrogen paduan  $Mg_3CoNi_2$  yang dibuat dengan metode pemaduan mekanik.

## 1.2 PERUMUSAN MASALAH

Ada beberapa variabel masalah yang diperkirakan muncul dari pembuatan paduan sebagai bahan penyerap hidrogen.

1. Penelitian ini menggunakan serbuk magnesium, kobalt dan nikel. Magnesium merupakan bahan yang bersifat mudah teroksidasi, padahal lapisan oksida ini akan mempersulit proses masuknya hidrogen ke dalam paduan. Maka diperlukan metode atau penambahan media tertentu untuk menghindari oksidasi magnesium.
2. Kemampuan penyerapan hidrogen suatu bahan ditentukan oleh struktur kristal dan ukuran butir dari bahan tersebut. Oleh karena itu perlu diketahui struktur kristal yang terbentuk selama proses pembuatan paduan  $Mg_3CoNi_2$ . Sedangkan kecepatan penyerapan hidrogen dipengaruhi oleh ukuran butir maka perlu diketahui pengaruh waktu *milling* terhadap kecepatan penyerapan hidrogen paduan.
3. Paduan  $Mg_3CoNi_2$  adalah larutan padat logam magnesium, kobalt dan nikel dengan perbandingan jumlah atom Mg:Co:Ni = 3:1:2. Fasa-fasa yang terbentuk dari paduan ini akan mempengaruhi penyerapan hidrogen.

### 1.3 TUJUAN PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu *milling* pada proses pembuatan paduan  $Mg_3CoNi_2$  dengan metode pemaduan mekanik terhadap kecepatan penyerapan hidrogen dan kemampuan penyerapan hidrogen.

### 1.4 MANFAAT PENELITIAN

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pada penelitian tentang bahan penyimpan hidrogen pada khususnya dalam rangka pemanfaatan hidrogen sebagai sumber energi.

### 1.5 BATASAN MASALAH

Masalah di dalam penelitian ini adalah:

1. Pembuatan paduan  $Mg_3CoNi_2$  menggunakan metode MA kering dan basah dari serbuk logam Mg, Co dan Ni kemurnian tinggi.
2. Pengamatan struktur kristal dilakukan dengan alat XRD untuk mengetahui fasa-fasa yang terbentuk dan ukuran kristal setelah proses *milling*.
3. Pengamatan morfologi dan ukuran partikel dilakukan dengan menggunakan alat SEM untuk mengetahui bentuk serta ukuran partikel setelah proses *milling*.
4. Pengamatan SANS dilakukan untuk mengetahui perubahan luas permukaan setelah *milling* dan setelah hidriding untuk memastikan adanya hidrogen yang terserap.
5. Pengujian hidriding dilakukan untuk menguji kemampuan penyerapan hidrogen dan kecepatan penyerapannya.

### 1.6 HIPOTESA

Hipotesis mendasar dalam pengembangan paduan Mg-CoNi ini adalah bahwa Co dan Ni lebih banyak berfungsi sebagai katalisator daripada sebagai penyerap hidrogen itu sendiri. Sehingga keberadaan katalisator ini dapat memperbaiki performance penyerapan hidrogen.