



UNIVERSITAS INDONESIA

**MATERIAL PENYIMPAN HIDROGEN SISTEM
MgH₂-SiC YANG DIPREPARASI MELALUI RUTE
*REACTIVE MECHANICAL ALLOYING***

DISERTASI

Zulkarnain
0706220884

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI ILMU MATERIAL
UNIVERSITAS INDONESIA
2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**MATERIAL PENYIMPAN HIDROGEN SISTEM
MgH₂-SiC YANG DIPREPARASI MELALUI RUTE
*REACTIVE MECHANICAL ALLOYING***

DISERTASI

Sebagai syarat untuk memperoleh gelar Doktor dalam bidang
Ilmu Material

Zulkarnain
0706220884

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI ILMU MATERIAL
UNIVERSITAS INDONESIA
2011**

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh :
Nama : Zulkarnain
NIM : 0706220884
Program : Ilmu Material
Judul : Material Penyimpan Hidrogen Sistem MgH₂-SiC
yang Dipreparasi Melalui Rute *Reactive
Mechanical Alloying*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Doktor pada program Studi Ilmu Material, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Promotor : Dr. Azwar Manaf, M.Met

()

Kopromotor : Dr. Bambang Soegijono

()

Ketua Sidang : Dr. Adi Basukriadi, M.Sc

()

Tim Penguji : Dr. Muhammad Hikam

()

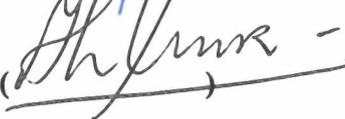
Dr. Ir. Muhammad Anis, M.Met

()

Dr. Emil Budianto

()

Dr. Ir. Hadi Suwarno, M.Eng

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 20 Juli 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh :
Nama : Zulkarnain
NIM : 0706220884
Program : Ilmu Material
Judul : Material Penyimpan Hidrogen Sistem MgH_2 -SiC
yang Dipreparasi Melalui Rute *Reactive
Mechanical Alloying*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Doktor pada program Studi Ilmu Material, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Promotor : Dr. Azwar Manaf, M.Met ()

Kopromotor : Dr. Bambang Soegijono ()

Ketua Sidang : Dr. Adi Basukriadi, M.Sc ()

Tim Penguji : Dr. Muhammad Hikam ()

Dr. Ir. Muhammad Anis, M.Met ()

Dr. Emil Budianto ()

Dr. Ir. Hadi Suwarno, M.Eng ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 20 Juli 2011

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis diperkenankan untuk dapat mempertahankan disertasi berjudul "Material Penyimpan Hidrogen Sistem MgH₂-SiC yang Dipreparasi Melalui Rute *Reactive Mechanical Alloying*" dalam Sidang Terbuka Ujian Doktor bidang Ilmu Material Universitas Indonesia pada 20 Juli 2011.

Dalam menyelesaikan disertasi ini penulis banyak mendapat bimbingan, pengarahan, bantuan dan dukungan dari berbagai pihak. Untuk itu penulis menyampaikan penghargaan dan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Dr. Azwar Manaf, M.Met., selaku Promotor yang dengan keikhlasannya telah meluangkan waktu dan tak henti memberikan inspirasi, motivasi dan dorongan sehingga penulis berhasil menyelesaikan program doktor ini.
2. Dr. Bambang Soegijono, selaku Ko-Promotor dan juga sebagai Ketua Program Studi Ilmu Material, yang telah banyak memberikan arahan, bimbingan serta nasihat berupa ide-ide segar dalam melakukan penelitian.
3. Dr. Adi Basukriadi, M.Sc., selaku Dekan FMIPA UI dan Ketua pelaksana Sidang Terbuka.
4. Dr. Muhammad Hikam, Dr. Ir. Muhammad Anis, M.Met, Dr. Emil Budianto dan Dr. Ir. Hadi Suwarno, M.Eng selaku dosen-dosen penguji yang telah banyak memberikan masukan, kritik, dan saran dalam perbaikan disertasi program doktor ini.

5. Dirjen Dikti yang telah memberikan Beasiswa Program Pascasarjana (BPPS) selama menempuh program doktor ini.
6. Seluruh Staf dan Karyawan di Program Pascasarjana Ilmu Material, Departemen Fisika FMIPA Universitas Indonesia, yang telah banyak membantu untuk kelancaran perkuliahan.
7. Seluruh Staf dan Karyawan Jurusan Fisika FMIPA Universitas Syiah Kuala dengan segala doa dan dukungan kepada penulis
8. Teman-teman di Program Pascasarjana Ilmu Material yang tidak dapat disebutkan satu persatu, yang telah membantu dan memberikan dukungan moral selama mengikuti program doktor.

Rasa terima kasih dan kecintaan juga tersampai kepada Ayahanda (alm) Abdul Jalil dan Ibunda Ramlah Bugeh yang melimpahi penulis dengan perhatian dan kasih sayang serta dorongan dalam meraih cita-cita. Secara special, cucuran terima kasih yang tak berhingga juga penulis sampaikan kepada istri terkasih, Eva Salviani yang dengan penuh kesabaran dan kasih sayangnya nan tak bertepi telah mendidik dan membesarkan ketiga buah hati tercinta, Rifqah, Tazkia, dan Fathan, selama penulis menyelesaikan program doktor ini. Tak lupa ucapan terima kasih penulis sampaikan juga kepada seluruh anggota keluarga besar Ayahanda H. Ahmad Amin atas perhatian, dukungan motivasi, demikian juga aneka rupa bantuan baik materiil maupun moriil.

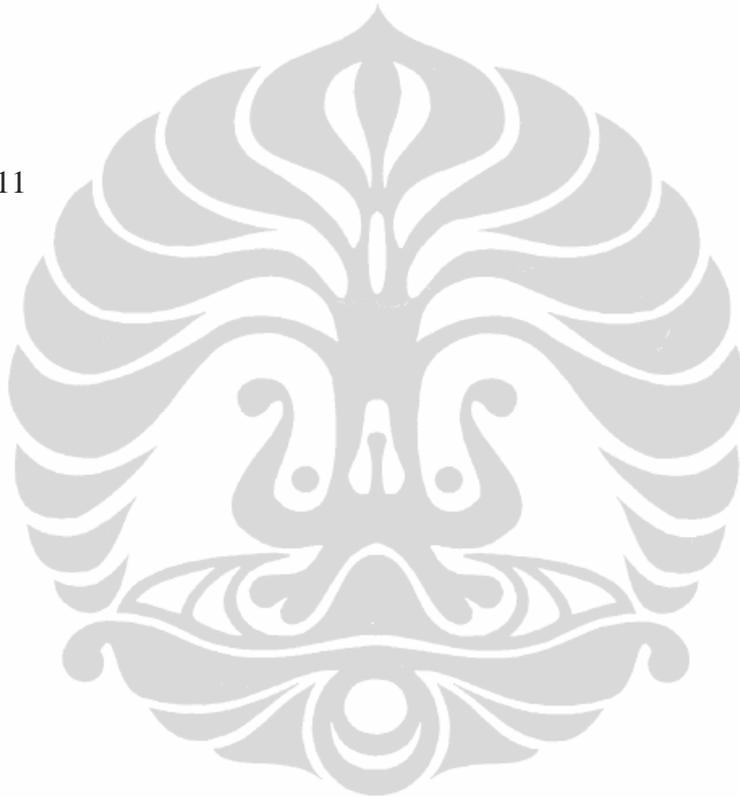
Penulis menyampaikan terima kasih tak terhingga serta permohonan maaf kepada semua pihak yang telah memberikan bantuan, dukungan moril maupun materiil bagi penulis dalam menyelesaikan program Doktor ini, yang namanya tidak

dapat penulis sebutkan satu persatu hanya Allah SWT yang mampu memberikan imbalan yang sesuai dan semoga rahmat-Nya terlimpah bagi kita semua.

Akhir kata, penulis menyadari sepenuhnya bahwa disertasi ini masih jauh dari sempurna, untuk itu saran dan kritik dari semua pihak penulis harapkan untuk penyempurnanya. Harapan penulis hasil penelitian ini juga akan dapat memberikan sumbangan dan manfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan khususnya di bidang Ilmu Material.

Depok, 20 Juli 2011

Zulkarnain



ABSTRAK

Nama : Zulkarnain
Program : Ilmu Material
Judul : MATERIAL PENYIMPAN HIDROGEN SISTEM MgH_2 -SiC
YANG DIPREPARASI MELALUI RUTE REACTIVE
MECHANICAL ALLOYING

Kendala utama yang menghambat aplikasi bahan bakar *fuel cell* pada kendaraan bermotor saat ini adalah tabung penyimpanan hidrogen (*on board storage*). Tabung penyimpanan hidrogen berfungsi untuk menampung gas hidrogen, sama halnya seperti tangki bensin pada motor konvensional. Salah satu upaya mutakhir dalam riset penyimpanan hidrogen adalah dengan menyisipkan hidrogen dalam logam tertentu atau disebut *solid state hydrogen storage*. Magnesium (Mg) dianggap sebagai salah satu kandidat potensial material penyerap hidrogen karena, secara teoritis, memiliki kemampuan menyerap hidrogen dalam jumlah besar (7,6 wt%). Jumlah ini melebihi batas minimum yang ditargetkan Badan Energi Dunia (IEA) yakni sebesar 5 wt%. Selain itu sifat Mg yang ringan, mudah diperoleh dan harganya yang ekonomis juga menjadi pertimbangan peneliti dunia saat ini. Akan tetapi Mg memiliki kekurangan, yakni reaksi kinetiknya sangat lambat. Untuk menyerap hidrogen dibutuhkan waktu minimal 60 menit. Temperatur operasinya juga sangat tinggi ($300^{\circ}C$). Dalam perkembangannya, penggunaan material berskala nano diikuti dengan penambahan elemen lain sebagai katalis melalui proses preparasi material (mis. *mechanical alloying*) kini sedang aktif dilakukan. Karena itu, dalam penelitian ini dipelajari sistem penyimpanan hidrogen berbasis MgH_2 -SiC. Material utama yakni MgH_2 dipadukan dengan menyisipkan katalis karbida SiC dan direaksikan dengan gas hidrogen bertekanan rendah (0-10 bar) selama proses milling. Tujuan dari studi ini adalah untuk memperbaiki sifat-sifat serapan (absorp dan desorp) material penyimpanan hidrogen berbasis MgH_2 . Adapun preparasi material dikerjakan melalui rute *reactive mechanical alloying*. Pada metode ini, penghalusan (*milling*) material dilakukan dalam atmosfer reaktif H_2 (10 bar). Selain itu pengaruh penggunaan katalis ganda (SiC dan Ni) skala nanopartikel juga turut dipelajari. Hasilnya, material dengan komposisi MgH_2 -5wt%SiC-5wt%Ni memiliki sifat-sifat lebih unggul. Dalam sistem

ini hidrogen yang diserap mencapai 5,7 wt%. Hasil observasi dengan DTA diketahui temperatur desorpsinya dapat direduksi hingga 250°C. Hasil ini berhasil memperbaiki T_{onset} MgH_2 murni yang mencapai 380°C.

Kata Kunci: Magnesium, hydrogen storage, reactive mechanical alloying, katalis nanopartikel, silikon karbida.



ABSTRACT

Name : Zulkarnain
Program : Materials Science
Title : MgH₂-SiC BASED HYDROGEN STORAGE MATERIAL
PREPARED BY REACTIVE MECHANICAL ALLOYING

Hydrogen can be stored in the form of gas, as a liquid, in solid materials (metals hydrides) with different advantages and drawbacks in terms of cost, weight, stability, convenience of usage and energy density. Hydrogen storage in metal hydrides, compared to conventional methods, is regarded as one of the best solutions due to the higher volumetric storage capacity and safety. Magnesium and magnesium-based alloys are promising candidates for hydrogen storage because of their high discharge capacity and low specific gravity, they are naturally abundant and produce relatively low costs in fabrication and in the acquisition of raw materials. The hydrogen storage capacity of magnesium in the form of MgH₂ amounts to 7.6 wt.%. Unfortunately, MgH₂ has a high thermodynamic stability and therefore, relatively slow desorption kinetics, which are the major drawbacks for the application as a hydrogen storage material. Various techniques are developed to improve the sorption characteristics by accelerating the aforesaid processes. In this work we success to synthesis and investigate the catalytic effect of SiC and Ni (in nanostructure scale) on MgH₂ using reactive mechanical alloying method in 10 bar H₂. At first step, using SiC catalyst the sorption properties can be improved. The most promising step by using SiC and Ni (MgH₂-5wt%SiC-5wt%Ni) which could absorp 5.7 wt% hydrogen and at the same time decrease the desorption temperature to 250°C. Compared to T onset of pure MgH₂ -which desorp at 380° C- this results is very promising for MgH₂-SiC system.

Keyword: Magnesium, hydrogen storage, reactive mechanical alloying, catalyst, silicon carbide.

DAFTAR ISI

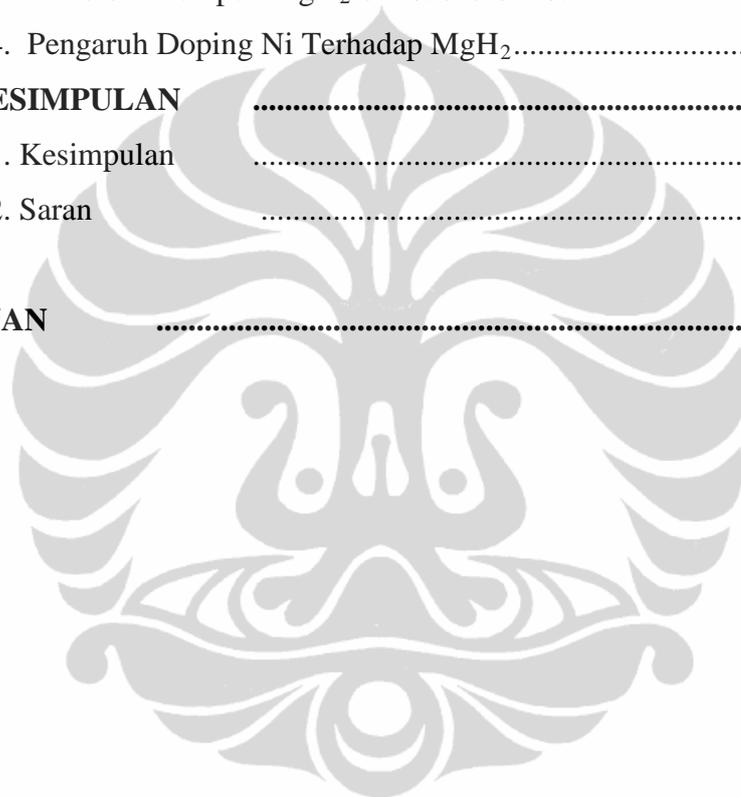
HALAMAN PENGESAHAN	i
KATA PENGANTAR	ii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Tujuan Penelitian	2
1.3. Pembatasan Masalah	3
1.4. Hipotesa	3
BAB II. STUDI LITERATUR	5
2.1. Energi Hidrogen	5
2.1.1. Roadmap Otomotif Berbasis Hidrogen	5
2.1.2. Hidrogen dan Fuel Cell	7
2.2. Teknologi <i>Hydrogen Storage</i>	8
2.2.1. Interaksi Hidrogen di Dalam Material	10
2.2.2. Material Untuk <i>Hydrogen Storage</i>	12
2.2.3. Tangki Hidrogen Berbasis Logam Hidrida	16
2.3. Logam Hidrida (<i>Metal Hydrides</i>)	17
2.3.1. Logam Hidrida Berbasis Magnesium	19
2.3.2. Struktur Mg/MgH ₂	20
2.3.3. Sistem MgH ₂ -SiC	21

2.4. Metode <i>Mechanical Alloying</i>	26
2.4.1. Jenis-jenis <i>Ball Milling</i>	26
2.4.2. Gerakan di Dalam Ball Mill	28
2.3.3. Pengaruh Ball Milling Terhadap MgH ₂	

29

BAB III	METODE PENELITIAN	33
3.1. Prosedur Eksperimen		33
3.1.1. Bahan		33
3.1.2. Preparasi Milling		33
3.1.2.1. <i>Intensive Mechanical Alloying</i> (IMA) ...		34
3.1.2. 2. <i>Reactive Mechanical Alloying</i> (RMA).....		35
3.1.3. Penggunaan <i>Glove Box</i>		36
3.2. Karakterisasi		37
3.2.1. Identifikasi Fasa Dengan XRD		37
3.2.2. Analisis Struktur Mikro dan Morfologi		37
3.3.3. Analisis Termal dan <i>Hydriding</i>		37
BAB IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	38
4.1. Observasi Dengan XRD		38
4.1.1 <i>Intensive Mechanical Alloying</i>		38
4.1.1.1. Evolusi Puncak Difraksi Material Mg-2wt% SiC.....		38
4.1.1.2. Ball Mill Silikon karbida (SiC)		41
4.1.2. <i>Reactive Mechanical Alloying</i> (RMA).....		43
4.1.2.1. Mg-2wt% SiC nano 25 bar H ₂		43
4.1.2.2. Komposisi Fasa Mg-2wt% SiC nano 25 bar H ₂		44
4.1.2.3. Profil XRD Material MgH ₂ -5wt%SiC -5wt%Ni nano 10 Jam RMA 10 bar		45
4.2. Analisa Morfologi Dengan SEM		48

	4.2.1. Morfologi Silikon Karbida (SiC)	48
	4.2.2. Morfologi Mg-2wt% SiC	50
	4.2.3. Morfologi MgH ₂ -5wt% SiC nano.....	53
	4.2.4. Morfologi MgH ₂ -2wt% SiC-5wt% Ni	54
	4.3. Analisa Termal dan Gravimetri	55
	4.3.1. Kurva uji Termal dengan DTA.....	55
	4.3.2. Absorpsi MgH ₂ -5wt%SiC-5wt%Ni nano.....	58
	4.3.3. Desorpsi MgH ₂ -5wt%SiC-5wt%Ni nano.....	60
	4.4. Pengaruh Doping Ni Terhadap MgH ₂	62
BAB V.	KESIMPULAN	67
	5.1. Kesimpulan	67
	5.2. Saran	68
PUSTAKA ACUAN		69
LAMPIRAN		



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Roadmap teknologi industri otomotif berbasis energi hidrogen	6
Gambar 2.2. Interaksi antara logam dengan hidrogen	11
Gambar 2.3. Beberapa tipe <i>hydrogen storage</i>	15
Gambar 2.4. Kurva pressure-composition isotherm (PCT).....	16
Gambar 2.5. Model interaksi atom-atom suatu logam dengan atom-atom H ₂	18
Gambar 2.6. Karakteristik beberapa jenis metal hidrida.....	19
Gambar 2.7. Struktur Kristal Mg (kiri) dan β-MgH ₂ (kanan).....	20
Gambar 2.8. Studi TEM MgH ₂ -SiC	22
Gambar 2.9. Kurva Absorpsi MgH ₂ -SiC.....	23
Gambar 2.10. Kurva Desorpsi MgH ₂ -SiC.....	24
Gambar 2.11. Kurva DSC untuk observasi temperatur desorpsi MgH ₂ -SiC.....	25
Gambar 2.13. SPEX 8000 <i>Vibratory Mil</i> (kiri) dan <i>Planetary Ball Mill</i>	27
Gambar 2.14. Skema gerakan bola di dalam ball mill.....	28
Gambar 2.15. Pengaruh <i>ball milling</i> terhadap kelakuan absorpsi/desorpsi MgH ₂	30
Gambar 2.16. Pengaruh nanokatalis terhadap temperatur desorpsi MgH ₂	31
Gambar 3.1. Mesin ball mill tipe vibrasi.....	34
Gambar 3.2. Mangkok milling untuk proses IMA (a) dan RMA (b).....	35
Gambar 3.3. Glove Box.....	36
Gambar 4.1. Profil XRD material Mg-2wt% SiC (mikropartikel) pasca milling.....	38
Gambar 4.2. Pola difraksi sinar-X SiC milling selama 80 jam.....	41
Gambar 4.3. Profil XRD Mg-2wt%SiC, RBM.....	43

Gambar 4.4. Komposisi Fasa Material Mg-2wt% SiC _{nano} , RBM 25 bar H ₂	44
Gambar 4.5. Profil XRD MgH ₂ -5wt% SiC-5wt% Ni _{nano} , RMA 10 bar H ₂	46
Gambar 4.6. Distribusi ukuran partikel material MgH ₂ -5wtSiC-5wtNi.....	47
Gambar 4.7. Morfologi dengan SEM material SiC milling selama 80 jam.....	49
Gambar 4.8. Morfologi permukaan Mg-2wt%SiC milling selama 180 jam.....	52
Gambar 4.9. Morfologi permukaan MgH ₂ -5wt% SiC nano RMA (10 bar)	53
Gambar 4.10. Morfologi permukaan MgH ₂ -5wt%SiC nano RMA (10 bar)	54
Gambar 4.11. Morfologi MgH ₂ -5wt%SiC-5wt%Ni sebelum milling.....	55
Gambar 4.11. Morfologi MgH ₂ -5wt%SiC-5wt%Ni 10 jam RMA.....	55
Gambar 4.12. Kurva DTA MgH ₂ -5wt%SiC-5wt%Ni nano RMA 10 jam.....	56
Gambar 4.13. Kurva Absorpsi MgH ₂ -5wt%SiC-5wt% Ni nano RMA 10 jam.....	59
Gambar 4.14. Kurva Desorpsi MgH ₂ -5wt%SiC-5wt% Ni nano RMA 10 jam.....	60
Gambar 4.15. Kurva kalkulasi energi potensial sistem MgH ₂ +M (M: Sc-Zn).....	64
Gambar 4.16. Kurva kalkulasi temperatur desorpsi H ₂	66

DAFTAR TABEL

Table 2.2. Kapasitas hidrogen beberapa media penyimpan.....	9
Tabel 2.2. Beberapa jenis material untuk <i>hydrogen storage</i>	13
Tabel 4.1. Ringkasan Hasil Uji DTA.....	56
Tabel 4.2. Ringkasan Hasil Uji absorpsi.....	59
Tabel 4.3. Ringkasan hasil uji desorpsi	61

BAB I. PENDAHULUAN

1.1. Latar belakang

Hidrogen merupakan salah satu energi alternatif yang memiliki prospek menjanjikan di masa depan. Hidrogen dapat dikonversi menjadi energi listrik dengan bantuan system sel bahan bakar atau dikenal dengan *fuel cell*. Salah satu penggunaan *fuel cell* saat ini adalah pada industri otomotif. Namun masih ada kendala yang menghambat aplikasi *fuel cell* pada kendaraan bermotor, yakni tabung penyimpan hidrogen. Tabung penyimpan hidrogen berfungsi menampung gas hidrogen, sama halnya seperti tangki bensin pada motor konvensional.

Magnesium (Mg) dan paduannya merupakan salah satu kandidat potensial sebagai material penyerap hidrogen untuk aplikasi pada kendaraan *fuel cell* karena, secara teoritis, memiliki kemampuan menyerap hidrogen dalam jumlah besar (7,6 wt%). Jumlah ini melebihi batas maksimum yang ditargetkan Badan Energi Dunia sebesar 5 wt% dan temperatur absorpsi/desorpsi ≤ 100 derajat celcius [1]. Selain itu sifat Mg yang ringan, mudah diperoleh dan harganya yang terjangkau juga menjadi pertimbangan peneliti dunia saat ini.

Akan tetapi Mg memiliki kekurangan, yakni reaksi kinetiknya sangat lambat. Untuk menyerap hidrogen sesuai kapasitas yang diharapkan dibutuhkan waktu minimal 60 menit (1 jam), lalu temperatur operasinya yang sangat tinggi (300° C). Sementara itu batasan yang ditetapkan Badan Energi Dunia (IEA) adalah dapat menyerap 5 wt% hidrogen pada temperatur $\leq 100^{\circ}$ C dan waktu reaksi sesingkat mungkin [1].

Beberapa upaya, baik kajian teoritis maupun eksperimental, telah dan sedang dilakukan secara intensif untuk memperbaiki sifat-sifat Mg tersebut. Misalnya penggunaan teknik teknik preparasi mutahir seperti *vapour deposition*, *melt spinning*, dan *mechanical alloying* [2,3], membentuk material komposit [4], demikian juga upaya menambahkan katalis tertentu, seperti logam dan oksida logam ke dalam MgH_2 [5, 6, 7].

Oleh karena itu, guna mempelajari lebih lanjut, dalam penelitian ini dilakukan kombinasi MgH_2 dengan material SiC dengan menggunakan teknik *mechanical alloying*. Kajian mengenai material penyimpan hidrogen sistem MgH_2 -SiC pertamakali diperkenalkan pada tahun oleh Ranjbar dkk. [2]. Pada tahap awal, serangkaian eksperimen terhadap sifat-sifat serapan MgH_2 dengan menambahkan katalis SiC dan diproduksi menggunakan teknik *reactive mechanical alloying* (RMA) berhasil dilakukan. Selanjutnya, dilakukan pula penambahan katalis Ni kedalam MgH_2 -SiC.

1.2. Tujuan Penelitian

Memperbaiki sifat-sifat serapan hidrogen material MgH_2 melalui penambahan SiC dan nikel berskala nano, yang dipreparasi dengan teknik *reactive mechanical alloying*. Dengan teknik ini ukuran kristal bisa direduksi hingga skala nanokristalin. Dengan demikian hidrogen akan mudah berinteraksi dan berabsorpsi di dalam material Mg. Diharapkan akan terjadi penurunan temperatur operasional selama proses absorpsi dan desorpsi.

1.3. Perumusan Masalah

Kendala yang menghambat aplikasi *fuel cell* pada kendaraan bermotor adalah pada tabung penyimpanan hidrogen. Magnesium (Mg) dan paduannya memiliki sifat-sifat unggul yang memenuhi syarat sebagai material penyimpan hidrogen (*hydrogen storage*) untuk aplikasi pada kendaraan *fuel cell*. Akan tetapi reaksi kinetik Mg yang lambat, demikian juga temperatur operasionalnya yang tinggi, telah menghambat aplikasi seperti termaksud di atas. Untuk dapat diaplikasikan, maka perlu dilakukan penelitian intensif guna memperbaiki kinerja material Mg. Salah satu alternatif adalah dengan menambahkan elemen silikon karbida (SiC) ke dalam MgH₂ dan diproduksi menggunakan teknik *reactive mechanical alloying* (RMA).

1.4. Pembatasan Masalah

Dalam penelitian ini dilakukan sintesa material penyimpan hidrogen MgH₂ dengan penambahan sejumlah kecil katalis silikon karbida (SiC) dan Ni berskala nanometer. Preparasi sampel dikerjakan dengan teknik *reactive mechanical alloying* (RMA). Pada teknik RMA ini dilakukan inovasi dengan menghadirkan hidrogen (10 bar) selama proses milling sehingga dikenal dengan sebutan paduan mekanis reaktif. Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi material dengan *X-rays diffraction* (XRD) dan *scanning electron microscopy* (SEM). Lalu, untuk mengetahui perubahan temperatur desorpsi dilakukan pengujian termal dengan *differential thermal analyzer* (DTA). Sedangkan kapasitas hidrogen yang terserap dikaji dengan *intelligent gravimetric analyzer* (IGA). Adapun distribusi ukuran partikel di dalam material dikaji dengan *Particle Size Analyzer* (PSA).

1.5. Hipotesa

Dari serangkaian kajian intensif terhadap material penyimpan hidrogen sistem MgH_2 -SiC yang dipreparasi dengan metode *reactive mechanical alloying* di hipotesakan sebagai berikut:

- a. Penghalusan atau reduksi ukuran butir secara mekanik reaktif dalam suasana hidrogen menggunakan *vibratory ball mill* (VBM) dapat menghasilkan serbuk yang memiliki ukuran kristal berskala nanometer. Hal ini dimungkinkan karena munculnya efek *embrittlement* (perapuhan) selama milling.
- b. Penambahan silikon karbida (SiC) -yang memiliki sifat keras- diharapkan ikut membantu proses penghalusan ukuran butir tersebut.
- c. Penambahan Ni berskala nano dalam sistim MgH_2 -SiC akan merubah sifat absorpsi dan desorpsinya
- d. Dengan adanya reduksi ukuran butir hingga berskala nanometer, diyakini akan memperluas permukaan material Mg terhadap rasio volume butir. Dengan demikian hidrogen akan mudah melakukan absorpsi dan desorpsi di dalam material Mg

BAB II. STUDI LITERATUR

2.1. Energi Hidrogen

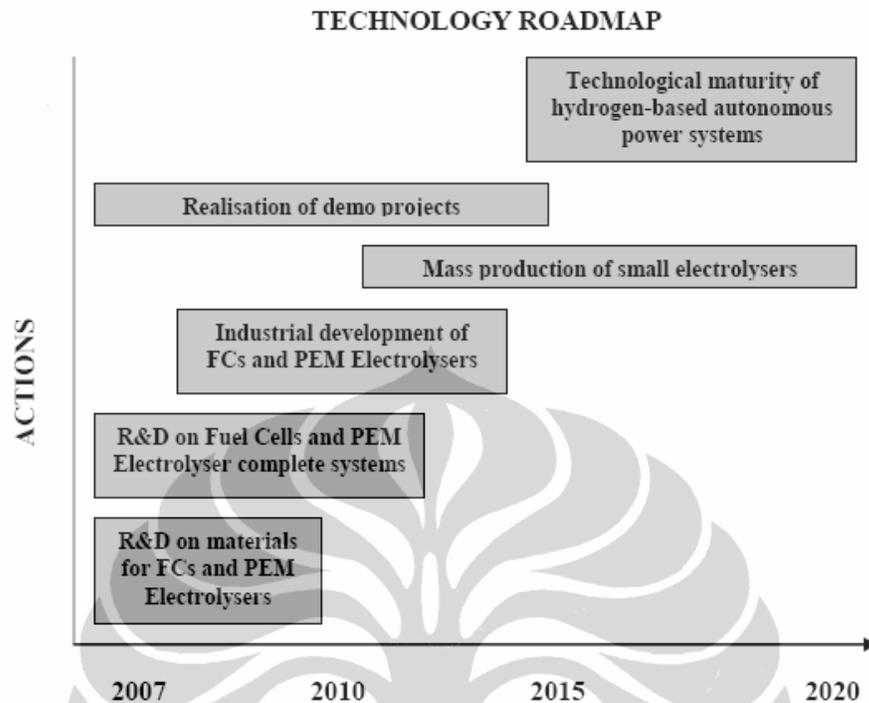
Energi fosil ketersediaannya makin terbatas di alam, sehingga banyak upaya dilakukan untuk mencari energi alternatif lain yang baru dan terbarukan. Hidrogen, salah satunya, dipercaya sebagai salah satu energi terbarukan yang sangat potensial, karena mudah didapat, tersedia dalam jumlah besar di alam, dan ramah lingkungan.

Hidrogen merupakan salah satu energi alternatif yang memiliki prospek menjanjikan untuk dikembangkan karena dapat dikonversi menjadi energi listrik dengan bantuan sistem sel bahan bakar atau dikenal dengan *fuel cell*.

2.1.1. Roadmap Otomotif Berbasis Hidrogen

Penelitian *fuel cell* kini menjadi harapan baru khususnya bidang transportasi. Telah diketahui bahwa konsumsi terbesar energi saat ini adalah untuk transportasi yang mengakibatkan tingkat polusi yang makin tinggi. Karena itu arah riset hidrogen untuk aplikasi pada industri otomotif makin intensif dilakukan.

Kendati mobil *fuel cell* saat ini sudah mulai diproduksi, namun masih ada kendala yang dihadapi saat ini yakni pada tabung penyimpanan hidrogennya. Tabung penyimpanan hidrogen (*hidrogen storage*) berfungsi menampung gas hidrogen, sama halnya seperti tangki bensin pada motor konvensional. Pada bagan seperti pada Gambar 2.1. diperlihatkan *roadmap* (peta jalan) untuk sains dan teknologi energi hidrogen [3].



Gambar 2.1. Roadmap teknologi industri otomotif berbasis energi hidrogen [3].

Dari peta jalan di atas ditunjukkan bahwa litbang material yang akan digunakan untuk pengembangan *Polymer Electrolyte Membrane* (PEM) Fuel Cell telah dapat diketahui pada 2010. Selanjutnya, dalam rentang waktu antara 2007-2012 berlangsung penelitian dan pengembangan sistem PEM FC terpadu dan lengkap. Adapun kajian mendasar untuk pengembangan skala industri yang dimulai sejak 2008 diharapkan rampung pada tahun 2015. Pada saat kajian untuk skala industri berjalan, upaya untuk produksi masal skala kecil mulai dirancang dan diharapkan akan didapat prototipenya pada tahun 2020. Rentang waktu 2015 hingga 2020 adalah masa-masa penting bagi litbang, produksi, dan penggunaan masal teknologi otomotif berbasis energi hidrogen. Penggunaan hidrogen untuk aplikasi otomotif saat ini difokuskan

pada pencarian material tertentu yang mampu menyerap H₂ dalam jumlah besar dan mampu dioperasikan pada suhu rendah ($\leq 100^{\circ}\text{C}$).

2.1.2. Hidrogen dan Fuel Cell

Saat ini dunia bergantung pada gas dan minyak berbahan hidrokarbon. Ketergantungan dunia pada minyak dan gas bumi sangat didominasi oleh bahan bakar fosil yang akhir-akhir ini telah menimbulkan ancaman pada ketahanan energi nasional. Untuk mengalihkan ketergantungan pada ekonomi berbasis hidrokarbon maka perlu langkah baru untuk menuju era ekonomi hidrogen. Kegiatan ekonomi berbasis hidrogen dicirikan oleh ketersediaan sumber energi ramah lingkungan dan tersedia secara merata, mulai dari perangkat pembangkit hidrogen dan sarana transportasi berbasis hidrogen. Sehingga perekonomian bergerak berbasis kepada penggunaan teknologi hidrogen.

Untuk merubah hidrogen menjadi energi listrik dapat dilakukan dengan sistem konvensional, yakni dengan teknologi *internal combustion engine* (ICT) ataupun dengan teknologi sel bakar atau dikenal dengan istilah *fuel cell*. Keuntungan pemakaian fuel cell berbasis hidrogen dapat mengurangi polusi, tidak seperti pada penggunaan energi fosil. Sebagai contoh aplikasi hidrogen pada sektor otomotif. Hidrogen bila dikombinasikan dengan oksigen di dalam *fuel cell* akan menghasilkan listrik. Hasil reaksinya hanya berupa uap air. Ini menunjukkan salah satu ciri utamanya yang sangat ramah lingkungan. Karena itu teknologi fuel cell sangat layak untuk dikembangkan. Kendala utama yang menghadang aplikasi *fuel cell* saat ini adalah pada teknologi penyimpan hidrogen.

2.2. Teknologi Penyimpanan Hidrogen (*Hydrogen Storage*)

Sebuah sistem penyimpanan hidrogen untuk aplikasi pada automotif setidaknya memenuhi beberapa persyaratan berikut ini, dengan memerhatikan sisi ekonomis dan lingkungan [4]:

- (i) kemampuan menyerap yang tinggi, baik secara gravimetric (>4.5 wt%) dan volumetric (> 36 g H₂/L),
- (ii) temperatur operasional yang moderat dalam rentang antara 60–120⁰ C,
- (iii) reversibilitas dari siklus termal absorption/desorption,
- (iv) harga rendah,
- (v) tidak mudah tercemar (*low-toxicity*) dan
- (vi) segi keamanan yang tinggi

Dikenal ada tiga metode penyimpanan hidrogen untuk kendaraan berbahan bakar fuel cell, yakni dalam bentuk gas, cair dan padat. Dalam bentuk gas, hidrogen musti disimpan dalam tangki bertekanan tinggi antara 300-700 bar. Dalam bentuk cair lebih rumit lagi dimana hidrogen harus dijaga agar tetap dalam keadaan cair atau pada suhu -253 derajat celcius. Kedua teknik di atas dari sisi keamanan belum menjanjikan.

Sistem penyimpanan yang menjanjikan untuk bisa memenuhi persyaratan seperti tersebut di atas adalah dengan menggunakan teknik penyimpanan padat (*solid-state storage*) [5], dimana atom-atom H disimpan di dalam kisi material utamanya. Dalam hal ini hidrogen "disisipkan" pada material tertentu. Karena itu, kini kajian mengenai penyimpanan hidrogen (*hydrogen storage*) sangat intensif dilakukan sebagai upaya

untuk mendapatkan material yang sesuai dan mampu menyimpan/menyerap hidrogen dalam jumlah besar, ringan dengan harga yang ekonomis.

Metoda *solid storage* ini dipicu oleh kenyataan bahwa jika menyimpan hidrogen dalam bentuk gas harus dalam bentuk tabung dengan tekanan tinggi (700 bar (4.4 MJ/L)) yang secara safety sangat tidak efisien. Sementara itu, jika disimpan dalam bentuk cair, suhu harus tetap stabil pada -253°C (8 MJ/L). Guna mencari solusi atas permasalahan di atas maka beberapa upaya yang saat ini telah dilakukan untuk mendapat material terutama yang berskala nanometer dan membentuk komposit dan memenuhi persyaratan bagi penyimpan hidrogen padat.

Table 2.2. Kapasitas hidrogen beberapa media penyimpan [38].

Medium	Hydrogen content (wt%)	Volumetric density* (H atoms l^{-1}) ($\times 10^{19}$)	Energy density†	
			(MJ kg^{-1})	(mJ l^{-1})
Gaseous H_2 (150 atm)	100.00	0.5	141.90	1.02
Liquid H_2 (-253°C)	100.00	4.2	141.90	9.92
MgH_2	7.65	6.7	9.92	14.32
VH_2	2.10	11.4	—	—
Mg_2NiH_4	3.60	5.9	4.48	11.49
$\text{TiFeH}_{1.95}$	1.95	5.5	2.47	13.56
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6.7}$	1.50	7.6	1.94	12.77
$\text{ZrMn}_2\text{H}_{3.6}$	1.75	6.0	—	—
$\text{ZrMn}_2\text{Fe}_{0.8}\text{H}_{3.4}$	1.38	4.8	—	—

Pada Tabel 2.2 ditunjukkan kapasitas penyimpanan hidrogen dan densitas energi dari beberapa jenis media. Jelas terlihat bahwa kapasitas hidrogen yang mampu disimpan dalam bentuk gas (150 atm) dan cair (-253°C) lebih banyak dan densitas energinya besar. Namun secara *volumetric*, terutama dalam bentuk gas, nilainya rendah. Selanjutnya juga ditunjukkan beberapa jenis logam hidrida dengan

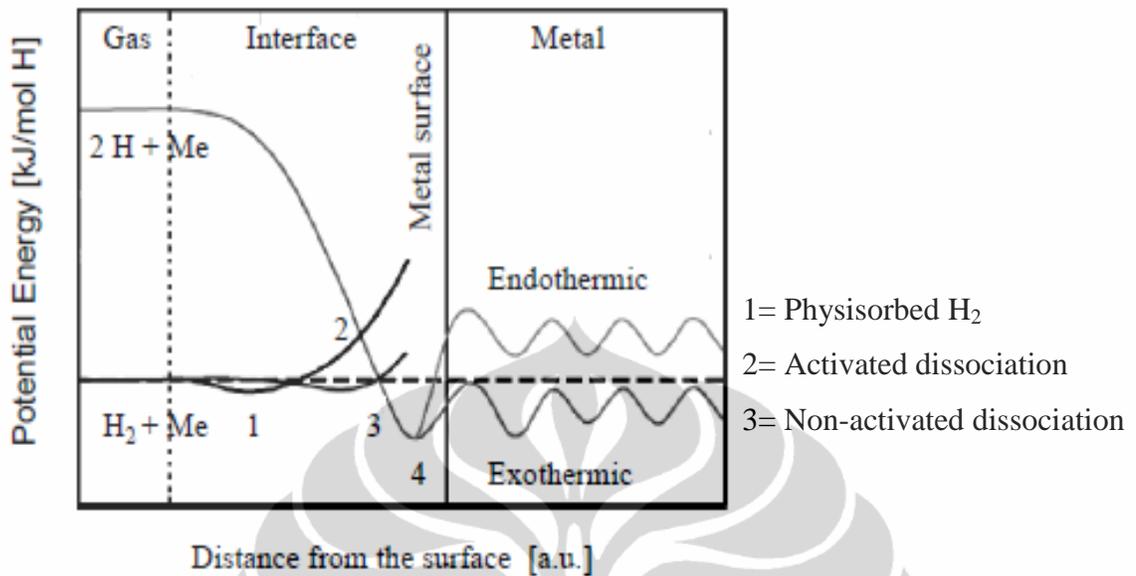
kapasitas serap hydrogen yang berbeda. Menarik dicatat, secara volumetric logam hidrida memiliki kapasitas *volumetric* yang bagus.

2.2.1. Interaksi Hidrogen di Dalam Material

Disini akan didiskusikan secara ringkas kemungkinan-kemungkinan yang terjadi pada saat gas hidrogen berinteraksi dengan material logam untuk membentuk hidrida logam (*metals hydrides*). Ada dua jenis kontak yang terjadi saat hidrogen berinteraksi dengan permukaan logam. Yakni interaksi yang disebut *Physisorption* dan *Chemisorption* [6].

Pada peristiwa interaksi *physisorption*, murni terjadi karena adanya interaksi elektrostatik Van der Waals. Perbedaan antara *Physisorption* dan *Chemisorption* utamanya adalah pada interaksi antara *adsorbent* dan *adsorbate*. Jika pada interaksi secara *physisorption* -seperti telah disebut sebelumnya- yakni murni terjadi karena gaya elektrostatik Van der Waals, maka interaksi *chemisorption* mencakup formasi ikatan kimia antara *adsorbate* dan *adsorbent*. Pada sistem *metal-hydrogen* (M-H *systems*) hampir semua jenis ikatan kimia dapat direalisasikan, baik ionik, kovalen dan metalik.

Kedua proses ini dijelaskan secara detail melalui diagram energi potensial Lennard-Jones, seperti tampak pada Gambar 2.2. Diagram Lennard-Jones seperti ditunjukkan pada gambar menerangkan reaksi antara fasa gas H₂ dengan logam. Awalnya, pada jarak yang cukup memadai dari permukaan logam, kurva energi potensial molekul hidrogen dan dua atom hidrogen dipisahkan oleh energi disosiasi hidrogen (≈ 435.99 kJ/mol) [54].



Gambar 2.2. Diagram energi potensial Lennard-Jones pada proses interaksi hidrogen dengan logam [54].

Jika molekul-molekul H₂ bertemu di permukaan logam, maka gaya lemah van der Waals (0-20 kJ/mol) muncul, pada saat molekul bergerak menuju permukaan logam. Semua proses ini dikenal dengan istilah *molecular physisorption*. Pergerakan selanjutnya saat menuju ke permukaan, energi potensial molekul hidrogen makin meningkat karena adanya dorongan untuk mencapai posisi energi potensial atom H (posisi 2). Setelah melewati ambang ini, terjadi disosiasi molekul-molekul H₂ ke dalam atom-atom H. Pergerakan selanjutnya saat melintasi permukaan akan meningkatkan energi potensial molekul hidrogen.

Jika energi potensial pada penerobosan ini (posisi no 2) lebih besar daripada nol, dibanding pada fasa gas, maka disosiasi mulai diaktifkan. Nilai energi potensial ini memiliki korelasi dengan penghalang aktivasi (*activation barrier*) dan tergantung pada elemen-elemen permukaan yang terlibat. Sebaliknya, jika energi potensial (pada

posisi no 2) adalah nol, maka disosiasi tak memerlukan aktivasi. Setelah disosiasi H_2 , atom-atom hidrogen akan mencapai energi potensial minimum dan mendekati permukaan logam. Mekanisme ini dikenal dengan proses chemisorption (posisi no 4). Jadi, atom-atom hidrogen mulai terikat dengan permukaan logam. Elektron atom-atom hidrogen akan berinteraksi dengan elektron atom-atom logam.

Dikaitkan dengan ikatan kimia, maka chemisorption dapat disebut sebagai proses eksotermik jika ikatan logam-hidrogen lebih kuat daripada ikatan hidrogen-hidrogen. Hal lainnya, jika ikatan hidrogen-hidrogen sangat kuat, maka chemisorption adalah proses endotermik. Pada situasi chemisorption ini, atom-atom hidrogen melakukan penetrasi hingga ke lapisan dalam logam, lalu menyebar dan akhirnya menduduki posisi tertentu pada kisi-kisi logam.

Hidrogen yang menyisip di dalam logam akan membentuk *solid solution*. Jika energi potensial atom-atom hidrogen berada pada posisi nol, maka saat panas diberikan, hidrogen yang berada pada keadaan *solid solution* akan melakukan proses eksotermik. Sebaliknya, jika energi potensial di atas nol, maka proses endotermik yang terjadi.

2.2.2. Material untuk *Hydrogen Storage*

Beberapa jenis logam diyakini memiliki kemampuan menyerap hidrogen dalam jumlah besar. Material-material ini memiliki potensi untuk diaplikasikan pada sistem penyimpanan energi hidrogen. Dalam banyak kasus masalah utama adalah sulitnya hidrogen pada saat memasuki material.

Tangki hidrogen bertekanan tinggi termasuk dalam kategori penyimpan konvensional dan sangat klasik. Tangki ini dibuat dari logam dan tekanannya mencapai 300 bar. Namun secara umum di banyak negara biasanya digunakan hingga 200 bar. Untuk menyimpan sekitar 4 kilogram hidrogen (kasus untuk mobil fuel cell), masih dibutuhkan lagi volume internal sebesar 225 liter (setara dengan 60 gallons) atau diperlukan 5 buah tangki yang masing-masingnya berisi 45 liter hidrogen [8].

Tangki bertekanan tinggi yang lebih maju lagi dibuat dari material komposit serat karbon (*carbon-fibre-reinforced composite*). Tangki modern ini diisi gas bertekanan hingga 600 bar dan biasanya diisi hanya sampai 450 bar untuk keperluan komersial. Begitupun tangki ini butuh pelapis bagian dalam yang sangat khusus (terbuat dari polimer) untuk menghindari bahaya tekanan gas yang sangat tinggi itu. Konsekuensinya, harus digunakan tanki tambahan dari aluminium di dalamnya untuk menjaga interaksi internal antara serat karbon dengan pelapisnya. Pada Tabel 2.2 ditunjukkan beberapa tipe senyawa logam untuk aplikasi pada hydrogen storage.

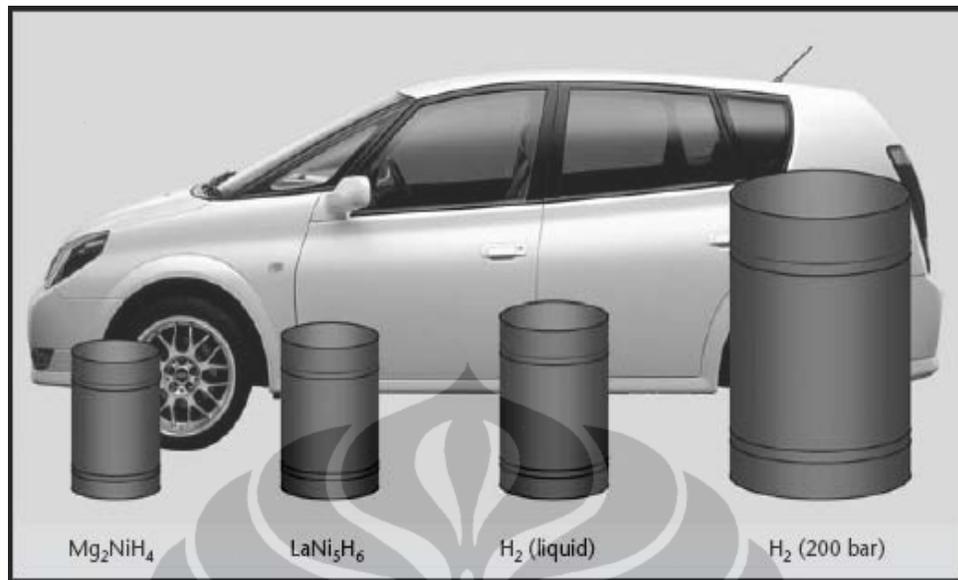
Tabel 2.2. Beberapa jenis material untuk hidrogen storage [9].

Hydrogen storage materials	Density of hydrogen/ ($10^{22}\text{H}/\text{cm}^3$)	Density of hydrogen/ wt pct	Decomposition pressure of hydrogen and Temp./ $^{\circ}\text{C}$
H ₂ (Criterion)	5.4×10^{-3}	100	—
Liquid hydrogen	4.2	100	—
MgH ₂	6.6	7.6	1, 290
TiH ₂	9.1	4.0	1, >600
VH ₂	10.5	3.8	4, 40
ZrH ₂	7.3	2.2	1, >600
LaH ₃	6.9	2.1	1, 1100
Mg ₂ NiH ₄	5.6	3.6	1, 250
TiFeH _{1.9}	5.7	1.8	3, 20
LaNi ₅ H ₆	6.2	1.4	2, 20
MmNi _{4.5} Mn _{0.4} H _{6.6}	6.1	1.5	3, 20
MmNi _{4.5} Co _{0.25} Al _{0.25} H _{3.4}	4.8	1.2	6, 20
Hydrogen cylinder	0.8	1.2	—

Kontainer bertekanan tinggi, bagaimanapun, memiliki resiko yang besar bagi keamanan. Sedangkan menyimpan dalam bentuk cair, tentu saja, sangat atraktif jika dilihat dalam hal peningkatan massa dalam setiap volume kontainer. Densitas hidrogen cair adalah $70,8 \text{ kg. m}^{-3}$. Namun temperatur kondensasi hidrogen pada tekanan 1 bar adalah -253° C dan entalpi vaporisasi pada titik lebur (*boiling point*) sebesar 452 kJ kg^{-1} , sedangkan temperatur kritis dari hidrogen adalah -241° C . Karena itu, perpindahan panas di dalam kontainer berkontribusi pada hilangnya gas hidrogen di dalam tabung terkondensasi. Inilah salah satu kekurangan kontainer hidrogen cair, yaitu sulitnya menjaga temperatur agar tetap berada pada temperatur -253 derajat celcius [10].

Perbandingan dari segi fisik berbagai tipe kontainer hidrogen dapat dilihat pada Gambar 2.3 yang menunjukkan perbandingan antara tangki penyimpanan berbasis gas bertekanan tinggi, lalu tangki gas cair, dan tangki hidrogen padat (*solid hydrogen storage*). Alternatif yang disebut terakhir saat ini sangat aktif diteliti, karena dipandang dari sisi keamanan lebih menguntungkan.

Dari gambar jelas ditunjukkan bahwa bila menggunakan penyimpan berbasis gas, dimensi tangki sangat besar sehingga secara tidak langsung kendaraan akan bertambah berat karena dimensi kendaraan akan bertambah. Dalam bentuk cair, sedikit lebih moderat, dimana ukuran tangki dapat direduksi. Begitupun, menilik temperatur rendah yang dibutuhkan untuk operasionalnya, sistim penyimpan tipe ini menjadi sulit untuk diaplikasikan secara masal. Akhirnya, sistem penyimpan padat dimana hidrogen disisipkan ke dalam material/logam tertentu menjadi pilihan paling realistis.



Gambar 2.3. Beberapa tipe *hydrogen storage* untuk menampung 4 kg hidrogen dikomparasi dengan ukuran kendaraan [11].

Table 2.1: Beberapa target untuk sistem *on-board hydrogen storage* [7].

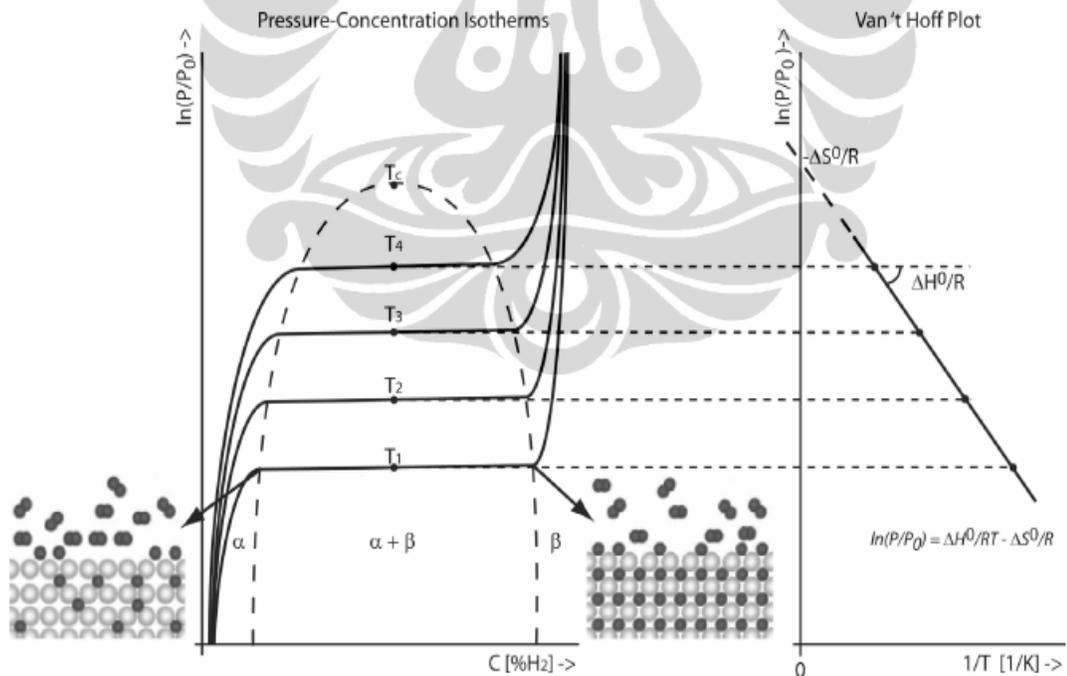
Storage Parameter	Units	2007*	2010	2015
Usable, specific-energy from H ₂ (net useful energy/max <i>system mass</i>) ^d (“Gravimetric Capacity”)	kWh/kg (wt.% hydrogen)	1.5 (4.5%)	2 (6%)	3 (9%)
Usable energy density from H ₂ (net useful energy/max <i>system volume</i>) (“Volumetric Capacity”)	kWh/L (kg H ₂ /L)	1.2 (0.036)	1.5 (0.045)	2.7 (0.081)
Storage system cost ^e	\$/kWh net (\$/kg H ₂)	6 (200)	4 (133)	2 (67)
Fuel cost ^f	\$ per gallon gasoline equivalent at pump	3	1.5*	1.5*
Operating ambient temperature ^g	°C	-20/50 (sun)	-30/50 (sun)	-40/60 (sun)
Cycle life (1/4 tank to full) ^h	Cycles	500	1000	1500
Cycle life variation ⁱ	% of mean (min) @ % confidence	N/A	90/90	99/90

Departemen Energi Amerika Serikat (US DOE) menyimpulkan ada beberapa target utama yang patut dicapai untuk sebuah sistem storage hidrogen (Tabel 2.1).

Pada tabel ditunjukkan bahwa tahun 2015 sebagai saat untuk membuat *prototype* sebuah sistem storage dengan yang mampu menyimoan sifat sebesar 9wt% H₂

2.2.3. Tangki Hidrogen Berbasis Logam Hidrida

Banyak jenis logam dan paduan memiliki kemampuan menyerap hidrogen dalam jumlah besar serta *reversibel*. Molekul hidrogen didisosiasikan pada permukaan sebelum terjadi proses absorpsi, dua atom H melakukan merekombinasi menjadi H₂ pada saat terjadi desorpsi. Aspek termodinamika dan mekanisme pembentukan formasi hidrida dari logam hidrida (*metal hydrides*) diperlihatkan pada Gambar 2.4 yang lebih dikenal dengan sebagai kurva PCI (*pressure-composition isotherm*).



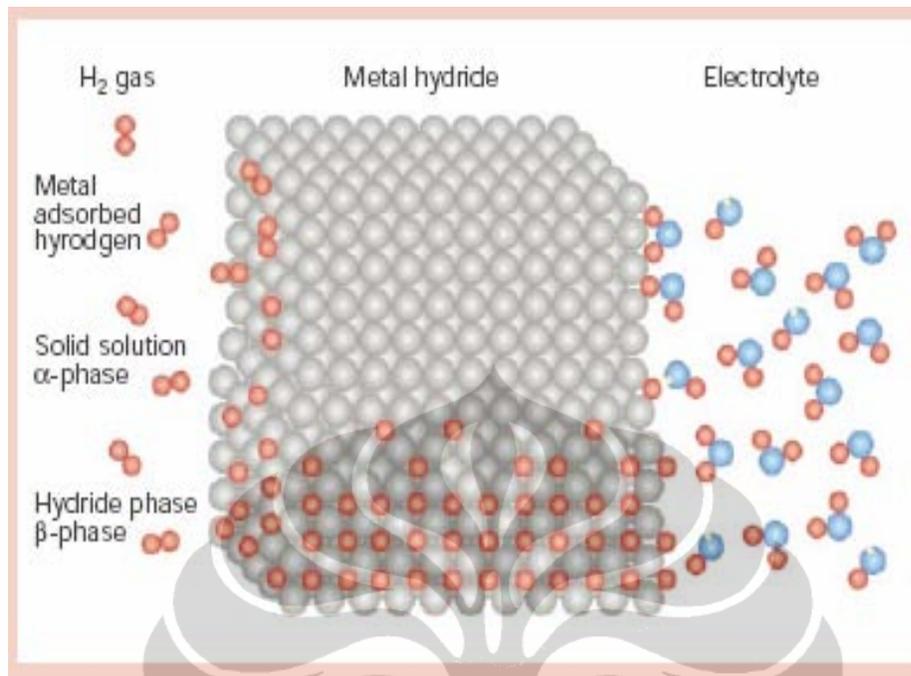
Gambar 2.4. Kurva pressure-composition isotherm (PCT) [10].

Logam tertentu mulai menyerap hidrogen pada keadaan *solid solution* (α -phase). Ketika tekanan berikut konsentrasi hidrogen ditingkatkan, interaksi antara atom-atom hidrogen makin terlokalisasi dan muncul nukleasi disertai pembentukan hidrida (β -phase). Di saat dua fasa tersebut terbentuk, pada keadaan isotermis muncul garis plateu, yang menunjukkan seberapa banyak H_2 dapat diserap secara reversibel pada tekanan berbeda. Pada fasa β murni, tekanan hidrogen meningkat secara perlahan dengan meningkatnya konsentrasi [10].

Pada saat tekanan hidrogen makin tinggi, garis *plateu* dan fasa hidrida berikutnya akan terbentuk. Kedua daerah fasa itu akan berakhir pada titik kritis T_c , saat mana transisi dari fasa α ke β berlanjut. Garis *plateau* atau tekanan kesetimbangan sangat bergantung pada temperatur, yang merupakan pangkal penyebab terjadinya perubahan pada ΔH (*enthalpy*) dan ΔS (*entropy*). Perubahan entropi umumnya berkaitan dengan terjadinya perubahan molekul gas hidrogen akibat hidrogen berdifusi. Sedangkan slop *Van't Hoff* diperoleh dari nilai entalpi absorpsi/desorpsi, yang berhubungan langsung dengan temperatur kesetimbangan dari absorpsi dan desorpsi.

2.3. Logam Hidrida (*Metal Hydride*).

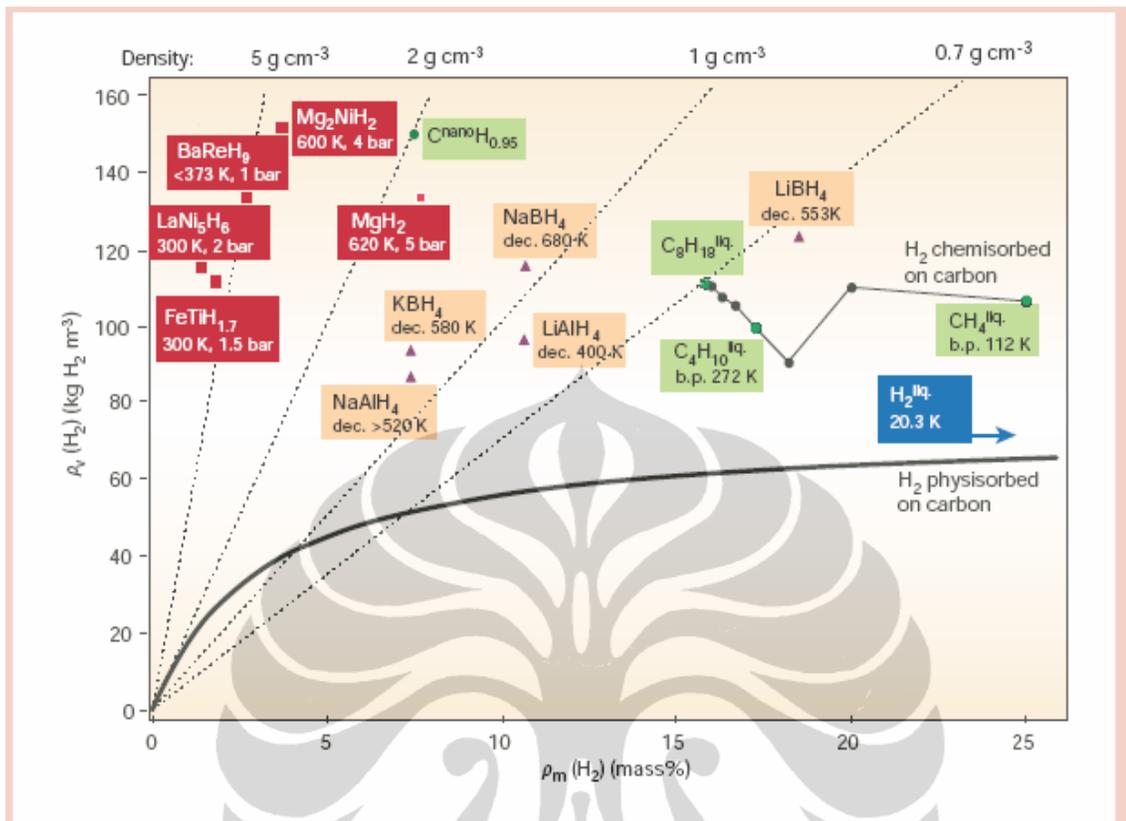
Da;am interaksinya dengan logam, hidrogen selalu berada dalam bentuk atom, tidak pernah dalam bentuk molekul dan terletak pada kisi logam utama sebagai atom interstisi. Gambar 2.5 menunjukkan model interaksi antar atom-atom sebuah logam tertentu dengan atom-atom H secara interstisi. Logam tersebut kemudian dinamakan *metal hydride* [11].



Gambar 2.5. Model interaksi atom-atom suatu logam dengan atom-atom H₂ [11].

Atom-atom hidrogen menuju permukaan material dan berada pada keadaan *physisorbed*. Selanjutnya hydrogen masuk ke dalam logam dan menempati kisi-kisi tertentu (*α-phase*). Atom-atom hidrogen makin terlokalisasi dan secara teratur menempati posisi dalam logam disertai pembentukan fasa hidrida (*β-phase*).

Penelitian awal tentang *hydrogen storage* pernah dilakukan pada material intermetalik LaNi₅ yang memiliki sifat-sifat unggul, terutama sisi keamanannya. Namun lanthanum dan nikel termasuk ke dalam jenis elemen besar (berat), sehingga proporsi serapannya rendah, di bawah 2 wt%. Dalam perkembangan selanjutnya, material berbasis LaNi₅ ini ternyata justru cocok untuk *metal hydride electrodes* pada baterai isi ulang (*rechargeable battery*) yang kita kenal saat ini. LaNi₅ diketahui mampu mencapai kapasitas 330 mA h g⁻¹ (syarat minimum baterai isi ulang) [11].



Gambar 2.6. Karakteristik beberapa jenis metal hidrida [11].

Untuk tangki bahan bakar kenderaan berbasis hidrogen tentu saja kemampuan LaNi_5 tidak cukup memadai. Sebab, dibutuhkan sedikitnya 4–5 wt% untuk sebuah sistem storage (catatan: target DOE AS 6.5 mass% dan $62 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-1}$). Beberapa jenis paduan logam hidrida secara detail seperti tertera pada Gambar 2.6.

2.3.1. Logam Hidrida Berbasis Magnesium.

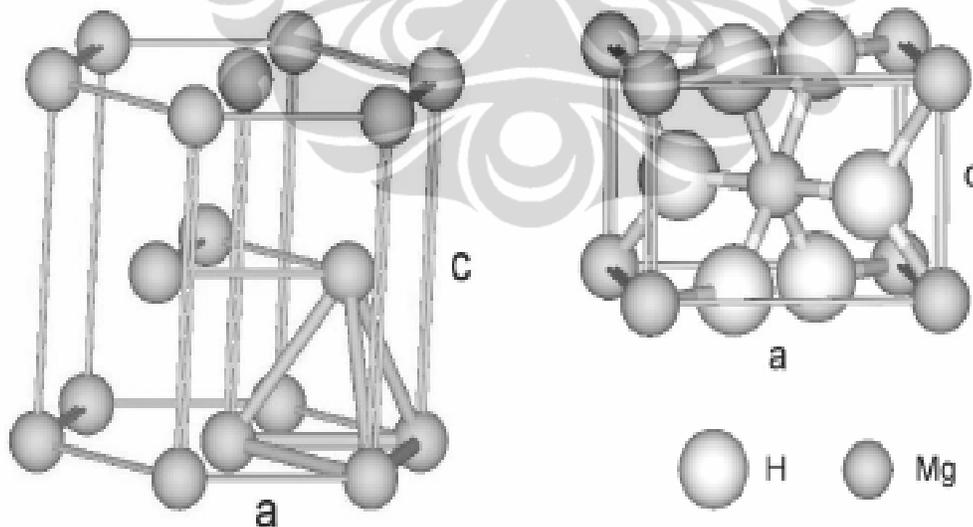
Magnesium (Mg) saat ini merupakan salah satu jenis logam ringan yang dianggap sebagai salah satu kandidat potensial material hydrogen storage karena, secara teoritis, memiliki kemampuan menyerap hidrogen dalam jumlah besar (7,6 wt%). Jumlah ini melebihi batas maksimum yang ditargetkan Badan Energi Dunia

yakni sebesar 5 wt%. Selain itu sifat Mg yang ringan, mudah diperoleh dan harganya yang terjangkau juga menjadi pertimbangan peneliti dunia saat ini.

Beberapa upaya telah dilakukan secara intensif untuk memperbaiki sifat-sifat Mg ini. Misalnya proses membentuk material hingga berskala nanokristal dengan teknik milling [12-13], membentuk material komposit [14-17], demikian juga upaya menambahkan katalis tertentu, seperti logam dan oksida logam [18-20]. Yang mutakhir adalah sintesa MgH_2 pada atmosfer hidrogen atau dikenal dengan sebutan teknik *reactive mechanical alloying* (RMA) [21-24].

2.3.2. Struktur Mg/ MgH_2

Pada Gambar 2.7 diperlihatkan perbandingan antara material MgH_2 murni (dalam bentuk bulk dan tanpa milling) dan setelah melalui proses ball milling (BM).



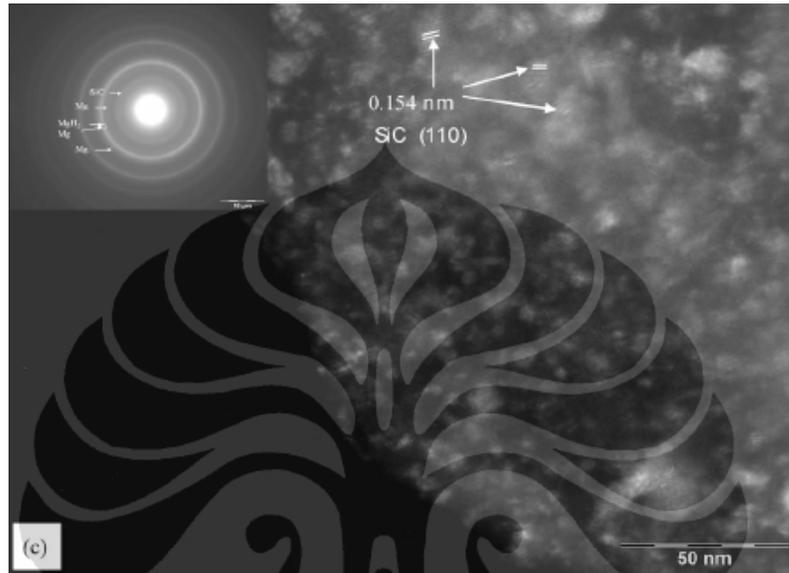
Gambar. 2.7. Struktur Kristal Mg (kiri) dan β - MgH_2 (kanan) [25].

Magnesium memiliki struktur kristal heksagonal dengan $a = 0,32$ nm dan $c = 0,521$ nm dengan *space group* P63/mmc dan densitas $1,74$ g/cm³. Proses *hydrogen uptake* pada magnesium dimulai dengan adsorpsi dan disosiasi molekul-molekul hidrogen di atas permukaan Mg dan berlanjut dengan proses difusi serta pembentukan formasi hidrida. Saat proses ini berlangsung, atom-atom hidrogen menduduki posisi interstesi tetrahedral guna membentuk formasi *solid solution* di dalam Mg yang disebut dengan α -phase. Selanjutnya, dengan makin banyaknya tambahan atom-atom H, maka muncul β -phase dengan parameter kisi $a = 0,452$ nm dan $c = 0,302$ nm, densitas $1,42$ g/cm³ dan *space group* P4₂/mnm [25]. β -MgH₂ bertransformasi menjadi fasa metastabil γ -MgH₂ dibawah tekanan 7-8 Gpa yang terjadi selama proses milling. Fasa γ -MgH₂ ini memiliki struktur orthorombik dengan parameter kisinya $a = 0,453$ nm, $b = 0,544$ nm dan $c = 0,493$ nm, serta *space group* Pbcn [26].

2.3.4. Sistem MgH₂-SiC.

Salah satu investigasi sistematis terkini terhadap komposit MgH₂ diproduksi menggunakan *ball mill* adalah yang dilakukan oleh Ranjbar dkk [2], yakni dengan memasukkan unsur katalis SiC berskala nanopartikel (~10nm). Proses milling berlangsung selama 24-48 jam dalam atmosfer hidrogen (tekanan 7 bar). Pada gambar 2.11 ditunjukkan hasil studi TEM material MgH₂-5wt% SiC oleh Ranjbar. Hasil studi dengan TEM menunjukkan bahwa partikel SiC terdispersi secara merata di dalam matriks MgH₂. Diketahui pula bahwa kinetika absorpsi/desorpsi hidrogen meningkat

secara signifikan pasca sisipan sejumlah kecil SiC (5 wt%), dimana mampu menyerap hidrogen sebanyak 6,3 wt% dalam waktu yang sangat singkat (~5 menit).

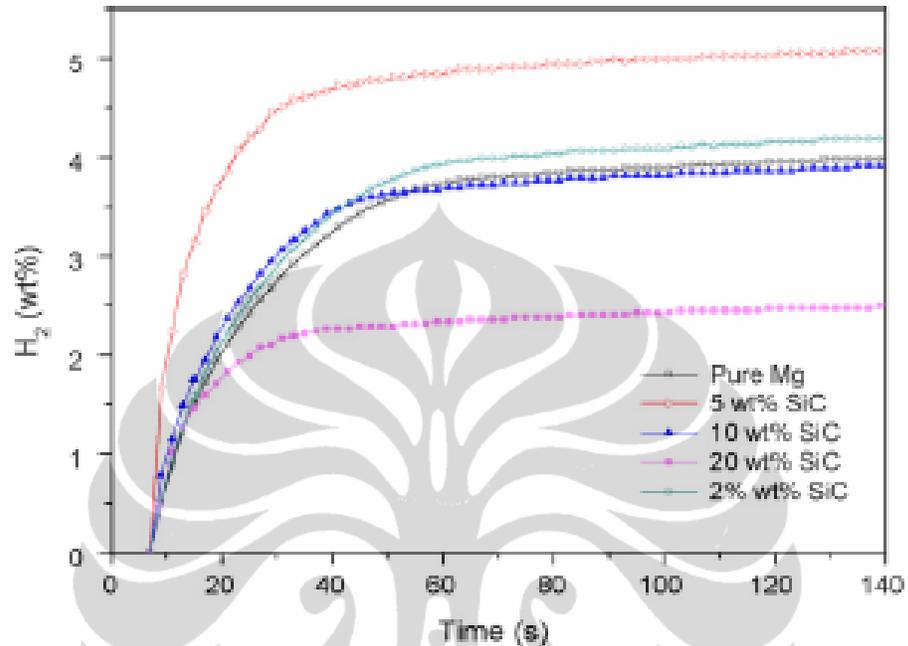


Gambar 2.8. Studi TEM MgH₂-SiC [2].

SiC, menurut Ranjbar, diyakini dapat membantu mereduksi partikel, ukuran butir, dan meningkatkan surface area MgH₂. Dengan menggunakan SiC sebagai aditif, maka akan menurunkan ukuran butir Mg, meningkatkan konsentrasi defek dan menghalangi aglomerasi kristal-kristal MgH₂, yang berperan penting dalam sifat serapan hidrogen.

Gambar 2.10 menunjukkan pengaruh variasi tambahan katalis SiC pada MgH₂ yang mampu menyerap hidrogen hingga ~ 5 wt% pada temperatur 350°C. Dari hasil kajian Ranjbar diketahui bahwa penambahan katalis 5wt% SiC adalah yang terbaik dibandingkan dengan 2wt%, 10wt% dan 20wt%. Hal tersebut sekaligus

menjelaskan bahwa penggunaan katalis dalam jumlah yang banyak dapat merusak kinerja material penyimpan hidrogen.

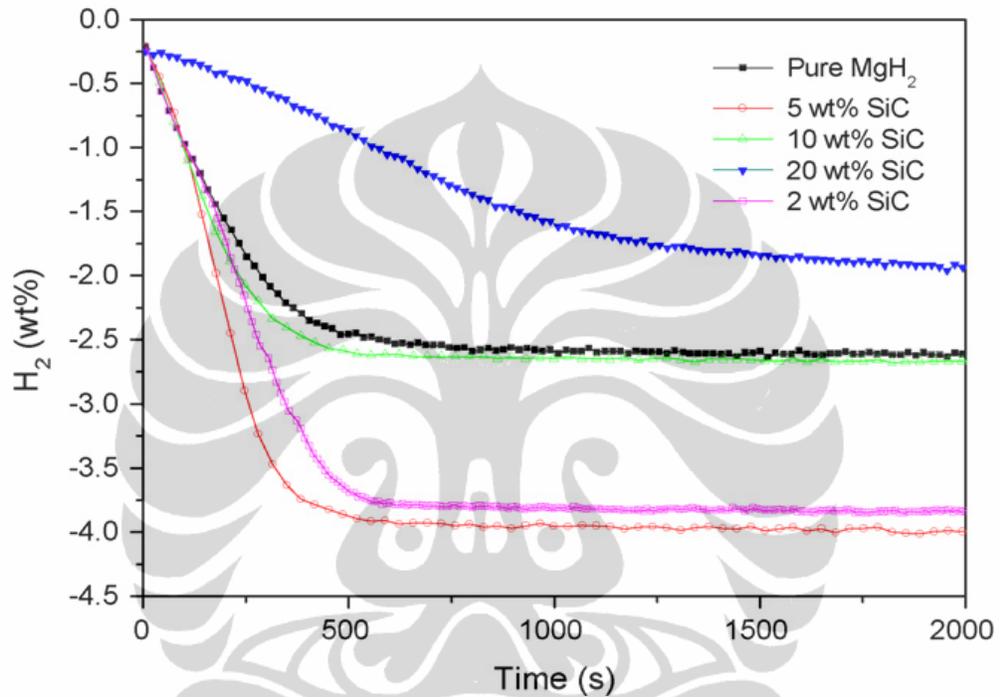


Gambar 2.10. Kurva Absorpsi MgH₂-SiC [2].

Ranjbar menyebut, disamping proses *reactive milling*, peranan logam karbida SiC mampu mempercepat penghalusan butir. Karena SiC memiliki sifat keras sepertimana umumnya logam-logam karbida. Dengan ukuran butir yang halus, maka hidrogen akan lebih mudah masuk ke kisi-kisi atom hidrogen dan kapasitas hidrogen yang terserap lebih banyak. Begitupun, temperatur operasionalnya masih sangat tinggi yakni 350°C.

Gambar 2.11. dan 2.12 masing-masing diperlihatkan kurva desorpsi dan uji termal MgH₂-5wt% SiC. Merujuk kurva desorpsi, tampak bahwa sisipan 5wt% SiC nanopartikel memiliki kelakuan yang sama dengan absorpsi, dimana men-desorpsi

hidrogen pada temperatur 350°C sebesar 4,5wt% selama 5 menit. Pada saat jumlah katalis ditambah menjadi 10wt% dan 20wt% kinetika desorpsi menjadi makin lambat dan kapasitas ter-desorp juga menurun.

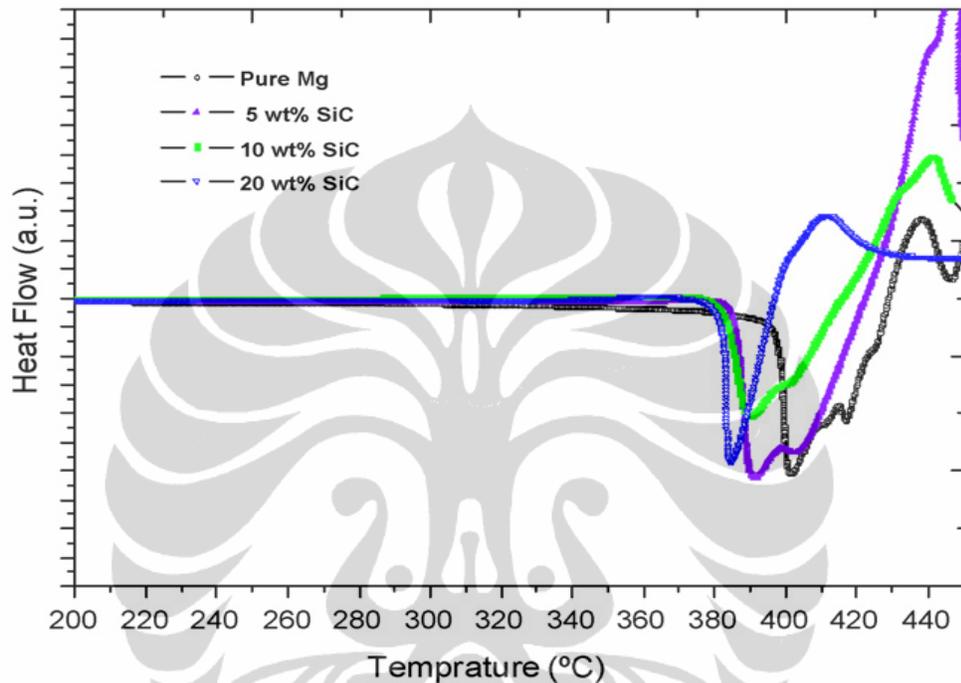


Gambar 2.11. Kurva Desorpsi MgH₂-SiC [2].

Sedangkan Gambar 2.12 adalah hasil test DSC (heating rate 10°C/min) guna melihat T onset dari masing-masing sampel. Terjadi reduksi temperatur sekitar 20°C antara sampel yang didoping 20wt% dan tanpa doping.

Pada kasus Ranjbar, untuk sampel yang didoping 20wt% SiC menghasilkan T onset yang lebih baik. Hal ini berkebalikan jika dibandingkan dengan hasil uji gravimetrik (Gambar 2.10 dan Gambar 2.11), dimana sampel yang disisip 5wt% SiC

sebagai yang terbaik. Dari kajian sistematis seperti tersebut di atas, apabila jumlah katalis diperbesar maka akan menyebabkan penurunan sifat-sifat absorpsi dan desorpsi material sistem $\text{MgH}_2\text{-SiC}$.



Gambar 2.12. Kurva DSC untuk observasi temperatur desorpsi $\text{MgH}_2\text{-SiC}$ [2].

Dalam perkembangan selanjutnya, Kurko *et al.* [35] membandingkan efektifitas penggunaan katalis $\alpha\text{-SiC}$ dengan $\beta\text{-SiC}$ untuk melihat pengaruhnya terhadap sifat serapan MgH_2 . Hipotesa Kurko, mechanical milling MgH_2 dengan $\beta\text{-SiC}$ lebih menguntungkan karena dianggap lebih mudah dalam menghaluskan ukuran butir Mg daripada dengan $\alpha\text{-SiC}$. Sifat amorphous lebih dominan dalam $\alpha\text{-SiC}$. Akan tetapi ketika observasi penurunan temperatur desorpsi dilakukan dengan

temperature programmed desorption (TPD) tidak menunjukkan efek atau perubahan yang signifikan T onset.

Patut dicatat, investigasi material komposit MgH₂-SiC sejauh ini terhitung baru pertama kali dilakukan secara sistematis. Karena itu peluang untuk mempelajari material komposit sistem MgH₂-SiC masih sangat terbuka.

2.4. Metode *Mechanical Alloying*

Salah satu pendekatan yang umum dipakai untuk memperbaiki kinerja serapan magnesium hidrida (MgH₂) adalah dengan metode *mechanical alloying* menggunakan perangkat ball milling. Teknik ini sangat sederhana dan paling banyak dipakai dalam preparasi material penyimpan hydrogen berbasis magnesium. Pada sebuah proses milling, campuran serbuk ditempatkan di dalam sebuah pot milling (milling bowl atau milling vial) dan di dalam pot milling juga ditempatkan sejumlah bola (milling balls) dengan ukuran dan diameter tertentu.

Tumbukan antara serbuk dengan bola ini akan menghasilkan serbuk dengan ukuran yang sangat halus bahkan bisa mencapai skala nanometer. Sejumlah parameter, seperti milling mode, waktu, kecepatan (rpm) dan rasio bola-serbuk (*ball to powders ratio* atau BPR) sangat berpengaruh dalam memperoleh serbuk berstruktur nanometer.

2.4.1. Jenis-jenis *Ball Milling*

Dikenal beberapa tipe ball milling, dari *vibratory mill*, *shaker mill* hingga jenis *planetary ball mill*. Menyangkut dengan tipe ball mill tertentu yang akan digunakan, maka akan sangat berpengaruh terhadap beberapa sifat serapan dan unjuk

kerja material penyimpan hidrogen MgH_2 . Misalnya penurunan ukuran partikel, aglomerasi partikel, perluasan *surface area*, kemunculan defek, peningkatan nukleasi dan pengurangan jarak difusi saat penetrasi dan *release* hidrogen.



Gambar 2.13. SPEX 8000 *Vibratory Mil* (kiri) dan *Planetary Ball Mill* (kanan) [39].

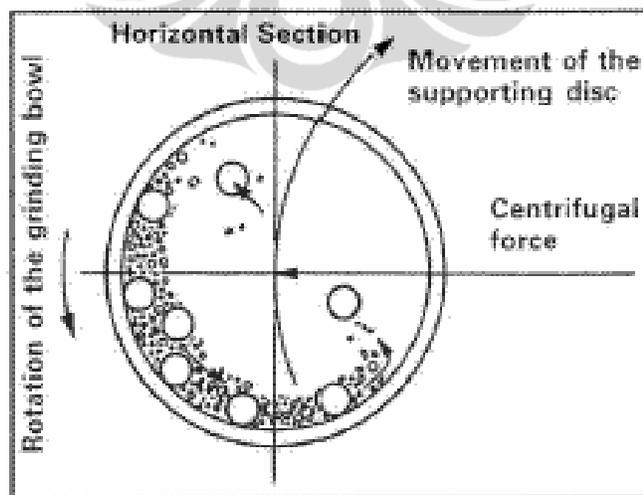
Begitupun, kendati ball milling memiliki keunggulan seperti telah disebutkan di atas, sejauh ini pengaruhnya terhadap perubahan pada mekanisme hydriding/dehydriding belum jelas lagi. Misalnya, Selvam dkk (38) meyakini bahwa laju desorpsi hidrogen dalam MgH_2 sebagai peristiwa difusi atom-atom H melalui butir-butir Mg yang terbentuk pada permukaan sampel. Sementara itu, Barkhordarian (27) menerangkan bahwa itu merupakan peristiwa rekombinasi molekul-molekul H di atas permukaan sampel. Namun, keduanya sepakat bahwa ball milling mampu

memperbaiki laju dehidrogenasi melalui reduksi jalur lintas difusi dan juga mampu meningkatkan surface area material.

2.4.2. Gerakan di Dalam *Ball Mill*

Penjelasan mendalam tentang gerakan yang terjadi selama milling diterangkan oleh Suryanarayana [39]. Suryanarayana menjelaskan pergerakan bola di dalam pot milling untuk kasus planetary ball mill. Pada Gambar 2.14 diperlihatkan skema pergerakan bola ketika di dalam sebuah *planetary ball mill*.

Gerakan ini tersusun oleh sebuah gerak rotasi dan dipengaruhi oleh gaya sentrifugal. Gaya sentrifugal ini terjadi karena milling pot bergerak berotasi sepanjang sumbu axisnya. Benturan antar bola dengan bola dan antara bola dengan dinding otomatis berpengaruh kepada isi milling pot.. Di saat milling pot berputar secara rotasi, gaya sentrifugal bekerja pada arah berlawanan. Hal ini menyebabkan bola akan bergerak “menuruni” dinding pot. Gerakan ini disebut efek gesekan (*friction effect*).



Gambar 2.14. Skema gerakan bola di dalam ball mill [39].

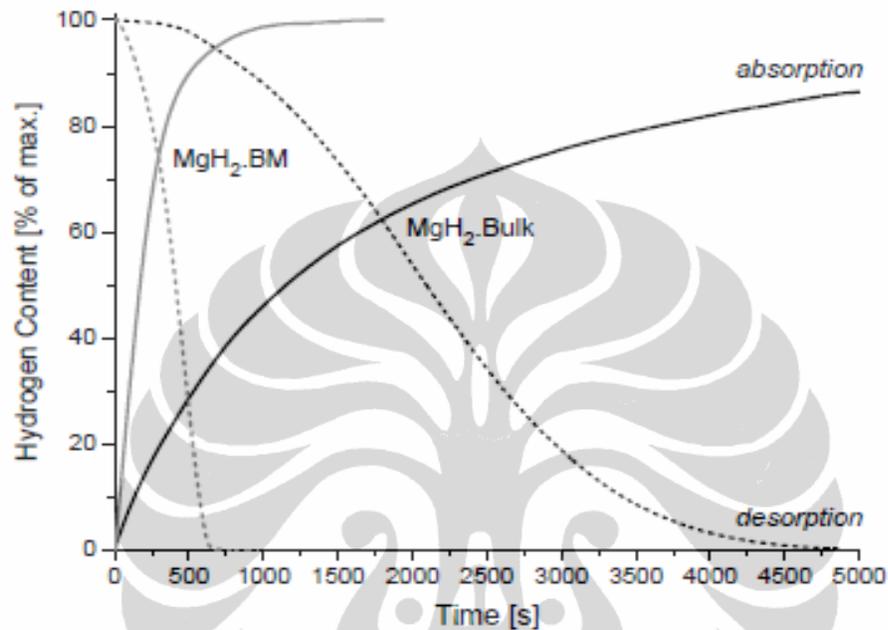
Yuan et al. [34] melaporkan bahwa terdapat korelasi antara ball milling dengan sifat-sifat serapan material penyimpan hidrogen. Kapasitas serapan hidrogen, menurut Yuan, meningkat hingga 20 persen dengan proses milling selama 20 jam. Disebutkan juga reaksi kinetiknya ikut meningkat. Hal menarik yang meraka catat, bahwa semakin lama milling maka situasinya akan makin buruk. Keadaan ini diduga adanya unsur "pengotor" yang menyatu dengan material, yang berasal dari efek gesekan (*friction effect*) yakni dari benturan bola dengan bola dan antara bola dengan dinding pot. Menyikapi hal itu, saat ini muncul tren untuk meminimalkan waktu milling sesingkat mungkin untuk menghindari terjadinya penambahan unsur pengotor yang berakibat pada menurunnya sifat absorpsi/desorpsi material Mg.

2.3.3. Pengaruh *Ball Milling* Terhadap MgH₂

Masih merujuk kajian material MgH₂, Barkhordarian dkk. [27] mempelajari mekanisme katalitik dari logam-logam transisi terhadap reaksi serapan hidrogen dalam Mg menggunakan *ball milling*. Upaya berikutnya adalah membentuk material nanokomposit, dengan masih mempertahankan efek katalis logam maupun non logam transisi [28-30].

Khususnya Denis et al. [31] menyisipkan katalis logam berskala nanopartikel dengan teknik *reactive ball milling*. Diketahui bahwa efek milling dalam suasana reaktif memungkinkan proses penghalusan material dalam periode waktu milling yang singkat. Jika menggunakan teknik *intensive ball milling* tanpa (*non reactive milling*) setidaknya proses penghalusan berlangsung lebih dari 100 jam. Karena itu

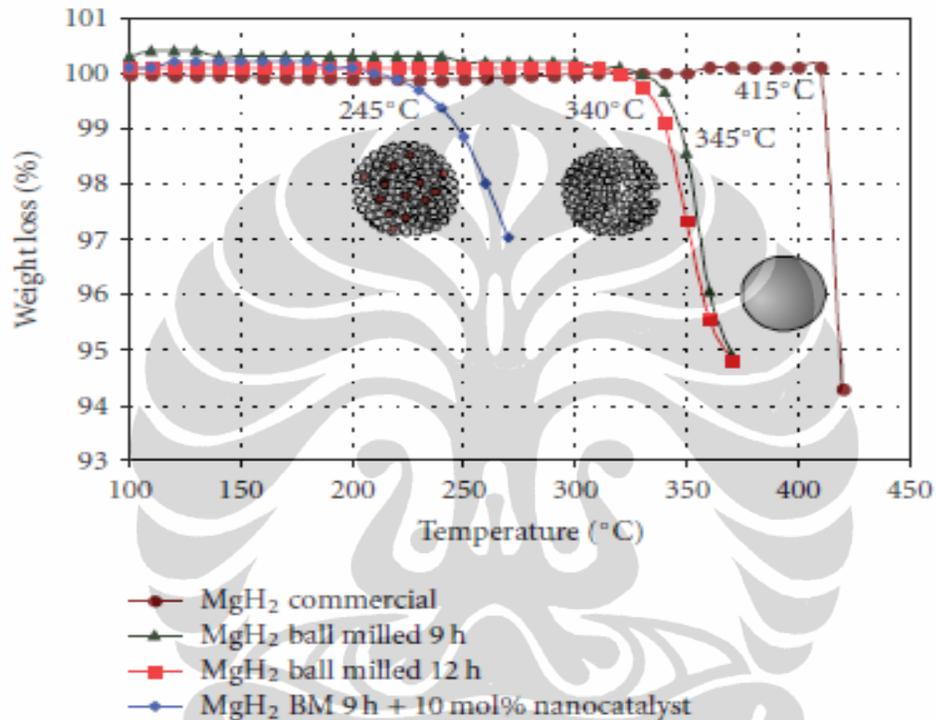
proses penghalusan dalam suasana reaktif –biasanya digunakan hidrogen- kini lebih aktif dipakai dalam preparasi material penyimpan hidrogen.



Gambar 2.15. Pengaruh *ball milling* terhadap kelakuan absorpsi/desorpsi MgH₂ [32].

Pada Gambar 2.15 diperlihatkan perbedaan signifikan penggunaan teknik *ball milling* (BM) pada material MgH₂ dibandingkan dengan yang tanpa proses milling. Nyata terlihat bahwa material yang dipreparasi dengan BM perilaku absorpsi dan desorpsi sangat berbeda, dimana pada material MgH₂ (BM) proses absorpsi/desorpsi berlangsung dalam hitungan beberapa menit serta kapasitas hidrogen yang diserap lebih besar, sedangkan tanpa MgH₂ (non- BM) terlihat sangat lambat dalam absorpsi dan desorpsi sehingga membutuhkan waktu hingga hitungan jam [32].

Pada Gambar 2.16 diperlihatkan pengaruh doping nanokatalis dalam material MgH_2 via ball milling, yang menyebabkan terjadinya perubahan signifikan pada penurunan temperatur desorpsi.



Gambar 2.16. Pengaruh nanokatalis terhadap temperatur desorpsi MgH_2 [32]

Pada penggunaan material MgH_2 murni tanpa *ball milling*, ukuran butir masih sangat besar dan temperatur desorpsi mencapai 415°C . Setelah dilakukan proses ball milling selama 9-12 jam. Terjadi penghalusan butir dan demikian juga temperatur desorpsi turun menjadi 340°C . Selanjutnya, pada sampel yang dimiling selama 9 jam dan ditambahkan 10wt% katalis berskala nano, terjadi penurunan temperatur yang cukup signifikan, menjadi 245°C .

Masih dengan teknik *reactive ball millng*, Sartori dkk. [33] melakukan proses komposit hidrida logam Mg dengan Ca dan kinetiknya berjalan cepat. Tampaknya upaya memperbaiki karakteristik MgH_2 dengan teknik *reactive mechanical alloying* disertai penambahan katalis nanopartikel menjadi fokus utama para peneliti dunia saat ini.

Yuan *et al.* [34] melaporkan bahwa terdapat korelasi antara *ball milling* dengan sifat-sifat serapan material penyimpan hidrogen. Kapasitas serapan hidrogen, menurut Yuan, meningkat hingga 20 persen dengan proses milling selama 20 jam. Disebutkan juga reaksi kinetiknya ikut meningkat. Hal menarik yang meraka catat, bahwa semakin lama milling maka situasinya akan makin buruk. Keadaan ini diduga adanya unsur "pengotor" yang menyatu dengan material, yang berasal dari efek gesekan (*friction effect*) yakni dari benturan bola dengan bola dan antara bola dengan dinding pot. Menyikapi hal itu, saat ini muncul tren untuk meminimalkan waktu milling sesingkat mungkin untuk menghindari terjadinya penambahan unsur pengotor yang berakibat pada menurunnya sifat absorpsi/desorpsi material Mg. Saat ini upaya untuk memperpendek waktu milling juga intensif dikembangkan. Proses milling yang pendek namun menghasilkan material yang memiliki sifat-sifat unggul.

BAB III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Prosedur Eksperimen

3.1.1. Bahan.

Bahan-bahan yang disiapkan masing-masing adalah Mg (95%+, ukuran partikel sekitar 0,06-0,3 mm, produksi Merck, Jerman), MgH₂ (99,99%, ukuran partikel 50 µm, produk Sigma Aldrich). Lalu disiapkan pula powder SiC mikropartikel (99%, Sigma Aldrich, -400 mesh), SiC nanopartikel (99%, 100 nm, produk Hongwu Nano) dan Ni nanopartikel (99%, 50 nm, produk Hongwu Nano).

Untuk keperluan milling dalam suasana reaktif disiapkan gas hidrogen ultra high purity (UHP, 99,99%). Sedangkan untuk preparasi dalam glove box maka diperlukan gas nitrogen high purity (N₂, 99%)

3.1.2. Preparasi Milling.

Setelah semua bahan disiapkan, lalu dilakukan proses reduksi butir dengan mesin *ball milling* vibrasi (Kawasaki *vibration ball mill*) seperti tampak pada Gambar 3.1. Adapun rasio bola dan material adalah 10:1 dengan berat sampel total antara 2-5 gram. Milling berlangsung dari 0 hingga 180 jam dengan kecepatan diskmill sekitar 900 rpm. Setiap perpindahan waktu tertentu sejumlah kecil sampel dipisahkan untuk keperluan karakterisasi lebih lanjut. Digunakan dua metoda milling, yakni *intensive milling* dan *reactive milling* bersuasanan hidrogen.



Gambar 3.1. Mesin ball mill tipe vibrasi

3.1.2.1. *Intensive Mechanical Alloying (IMA)*

Pada proses preparasi sampel tanpa atmosfer hidrogen atau lebih dikenal dengan sebutan *Intensive Mechanical Alloying (IMA)*, digunakan mangkok milling (*milling bowl*) seperti tampak pada Gambar 3.2 (a). Proses IMA berlangsung pada temperatur ruang dan tanpa bantuan gas untuk produksi sampel. Sepeerrti umumnya proses dengan metode IMA membutuhkan waktu yang lama, terutama untuk kasus milling material magnesium yang bersifat *ductile* (ulet). Khusus untuk sampel Mg-SiC proses IMA berlangsung dari 0 hingga 180 jam dengan *ball to powder ratio* (BPR) 10:1. Setiap perpindahan waktu, sejumlah kecil sampel diambil dan disimpan dalam kontainer kecil untuk keperluan karakterisasi lebih lanjut.



Gambar 3.2. Mangkok miling untuk proses IMA (a) dan RMA (b)

3.1.2.2. *Reactive Mechanical Alloying (RMA)*

Untuk perangkat pada proses pengerjaan sampel dengan teknik *reactive mechanical alloying (RMA)* maka telah dirancang mangkok miling khusus yang dilengkapi dengan *valve* spesial yang dipasang di atas tutup mangkok (Gambar 3.2 b). *Valve* ini digunakan untuk mengalirkan gas hidrogen sebelum proses miling berlangsung dan mampu menahan tekanan hidrogen hingga 45 bar. Sebelum proses miling, mangkok dievakuasi terlebih dahulu hingga mencapai tekanan 10^{-2} torr. Tujuan evakuasi adalah untuk membuang oksigen dari dalam mangkok miling sehingga serbuk tidak terkontaminasi dengan udara luar sebelum dan sesudah proses miling. Perlu diperhatikan, jika mangkok miling masih berisi udara (oksigen) maka

selama proses milling sampel akan berinteraksi sehingga akan terbakar dan tidak terbentuk material yang diinginkan.

3.1.3. Penggunaan *Glove Box*

Untuk menghindari terjadinya kontaminasi selama pengerjaan sampel, maka proses produksi sampel dilakukan di dalam *glove box* (Gambar 3.3) yang dialiri gas nitrogen (N_2 , high purity). Sampel sebelum dan sesudah milling disiapkan di dalam *glove box* dalam gas inert. Pada tahap awal sebelum preparasi, udara yang ada dalam *glove box* dikeluarkan (*evacuated*) terlebih dahulu melalui selang plastik yang terhubung ke pompa vakum. Selanjutnya pompa vakum ditutup, lalu pipa plastik lainnya yang terhubung ke tabung gas N_2 dibuka, selanjutnya dialiri gas nitrogen ke dalam *glove box*. Proses evakuasi udara dengan pompa vakum dan penggunaan *glove box* dapat memastikan suasana pengerjaan dalam keadaan *inert* bebas udara.



Gambar 3.3. *Glove Box*

3.2. Karakterisasi.

3.2.1. Identifikasi Fasa dengan XRD.

Karakterisasi menyangkut struktur (meliputi komposisi fasa, crystallite size/peak broadening, microstrain, residual stress) diobservasi dengan menggunakan XRD (Philips PW3710 Diffractometer, radiasi Co-K α). Kondisi pengukuran: Scan time (33.20), Number of steps (4000), Time per step(0.5) dan Scan speed (0.04),

3.2.2. Analisa Struktur dan Morfologi dengan SEM.

Analisa strukturmikro material dipelajari dengan menggunakan perangkat mikroskop elektron (JEOL JSM-5310LV). Sampel (serbuk) yang akan diobservasi terlebih dahulu dilakukan proses homogenisasi dengan menggunakan gelombang ultrasonik. Masing-masing sampel dilakukan pengamatan morfologi permukaan beserta dengan observasi kehadiran elemen Mg, MgH₂, SiC dan Ni.

3.1.3.3. Analisa Termal dan *Hidriding*

Pengujian termal dipelajari dengan perangkat *Differential Thermal Analyzer* (DTA-50 Shimadzu) untuk analisis eksoterm dan endoterm. Pengujian DTA dilakukan dalam suasana argon (UHP 99,999%) dengan *flow rate* 20 ml/min dan *heating rate* dari 20 °C hingga 450 °C. Sedangkan uji *hidriding* menyangkut sifat-sifat absorpsi dan desorpsi material MgH₂-SiC-Ni dilakukan dengan peralatan *Gravimetric Analyzer* (Hiden Isochema). Pengujian absorpsi dikerjakan pada temperatur 50-300 °C dan tekanan pada kondisi 1-10 bar. Sedangkan pengerjaan desorpsi pada kondisi temperatur 250-350 °C dan tekanan 50 mbar-1 bar.

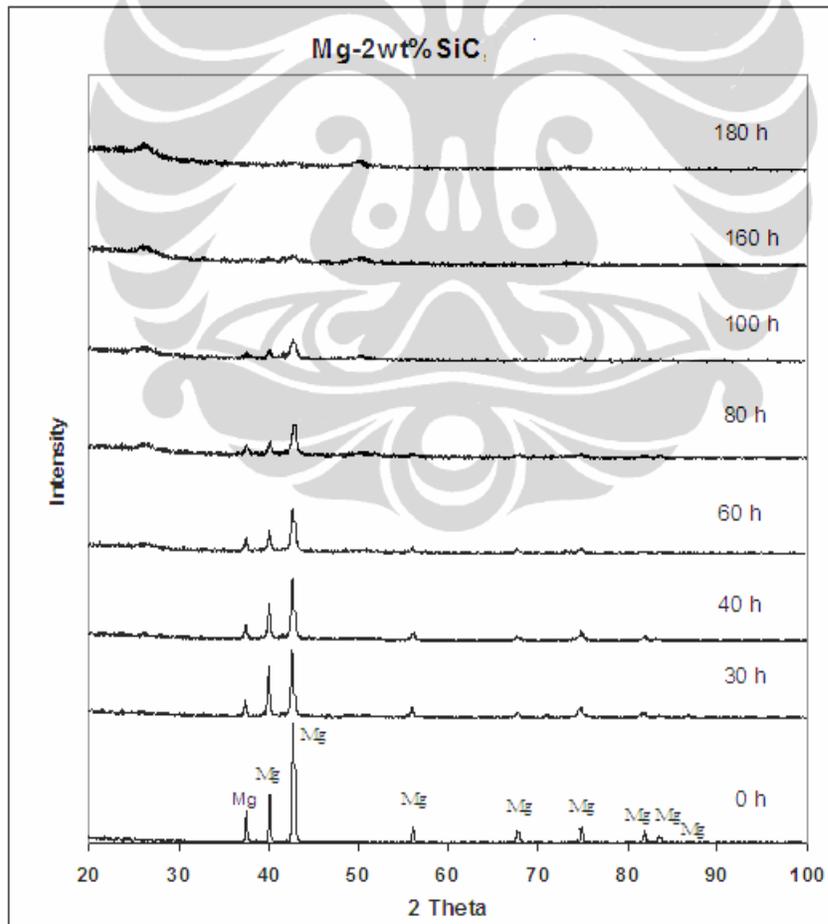
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Observasi dengan XRD.

4.1.1. *Intensive Mechanical Alloying (IMA)*.

4.1.1.1. Evolusi Puncak Difraksi Material Mg-2wt%SiC

Hasil investigasi struktur dengan XRD untuk material Mg-2wt%SiC (mikropartikel) pada variasi waktu milling (0 hingga 180 jam, tanpa aliran hidrogen) adalah sbb:



Gambar 4.1. Profil XRD material Mg-2wt% SiC (mikropartikel) pasca milling.

Pada Gambar 4.1 terlihat bahwa pada saat campuran material tersebut masih berada pada tahap sebelum proses milling tampak komposisi fasa utama yang hadir yakni magnesium. Puncak-puncak difraksi bersesuaian dengan puncak-puncak difraksi dari pola difraksi Mg. Sedangkan puncak difraksi fasa SiC tidak muncul pada keadaan awal ini. Ini terjadi karena jumlah SiC yang sangat kecil (2 wt%) sehingga tidak terdeteksi oleh XRD. Patut pula dijelaskan, puncak MgH_2 tidak muncul dalam pola difraksi ini karena proses milling tidak berlangsung pada atmosfer hidrogen.

Ketika lama milling ditingkatkan menjadi 40 jam, bentuk pola difraksi masih belum menunjukkan perubahan yang berarti. Disini dapat diduga bahwa ukuran butir masih berskala mikrokristal. Secara perlahan, situasi berbeda mulai ditunjukkan pada milling selama 60 jam, dimana beberapa puncak difraksi mulai melebar atau terjadi pelebaran puncak difraksi (*peak broadening*). Bahkan yang cukup signifikan adalah perubahan yang terjadi pada sudut difraksi $2\theta = 26,28^\circ$ saat mana muncul puncak baru. Disini diketahui bahwa fasa SiC mulai terlihat diakibatkan oleh mulai tereduksinya atau penghalusan pada ukuran butir akibat dari proses milling. Secara signifikan puncak SiC ini terus melebar yang mengindikasikan butir SiC terus mengecil.

Berbeda halnya dengan puncak-puncak magnesium yang semakin melebar dan bahkan tiga puncak utama di sudut difraksi $37,86^\circ$; $40,56^\circ$; $43,66^\circ$ tampak menyatu dan membentuk satu fasa tunggal. Tiga puncak ini mulai menghilang pada saat milling berlangsung selama 160 jam. Dapat disebut bahwa pada milling 160 jam, material Mg mulai terjadi reduksi ukuran butir ke skala nanokristal. Hasil yang

tampak nyata adalah setelah milling berlangsung selama 180 jam dimana puncak difraksi semakin melebar.

Pelebaran puncak-puncak tersebut mengindikasikan telah terjadi penghalusan kristal fasa Mg. Untuk mengetahui ukuran kristal Mg selama proses milling dapat dihitung dengan menggunakan metode Scherrer berikut [36]:

$$D = (0.9 \lambda) / B \cos \theta \dots\dots\dots (4.1)$$

Di mana :

- D : Ukuran kristal (Amstrong)
- λ : Panjang gelombang XRD . Co. 1.788998 A
- θ : Sudut kristal terukur
- B : Lebar setengah puncak terkoreksi (rad)

Dimana diperoleh dari :

$$B = [(B_{\text{exp}})^2 - (B_{\text{inst}})^2]^{1/2} \dots\dots\dots(4.2)$$

Dimana :

- B_{exp} : Lebar setengah puncak (rad)
- B_{inst} : Lebar setengah puncak akibat faktor instrumentasi dalam hal ini 0.18°

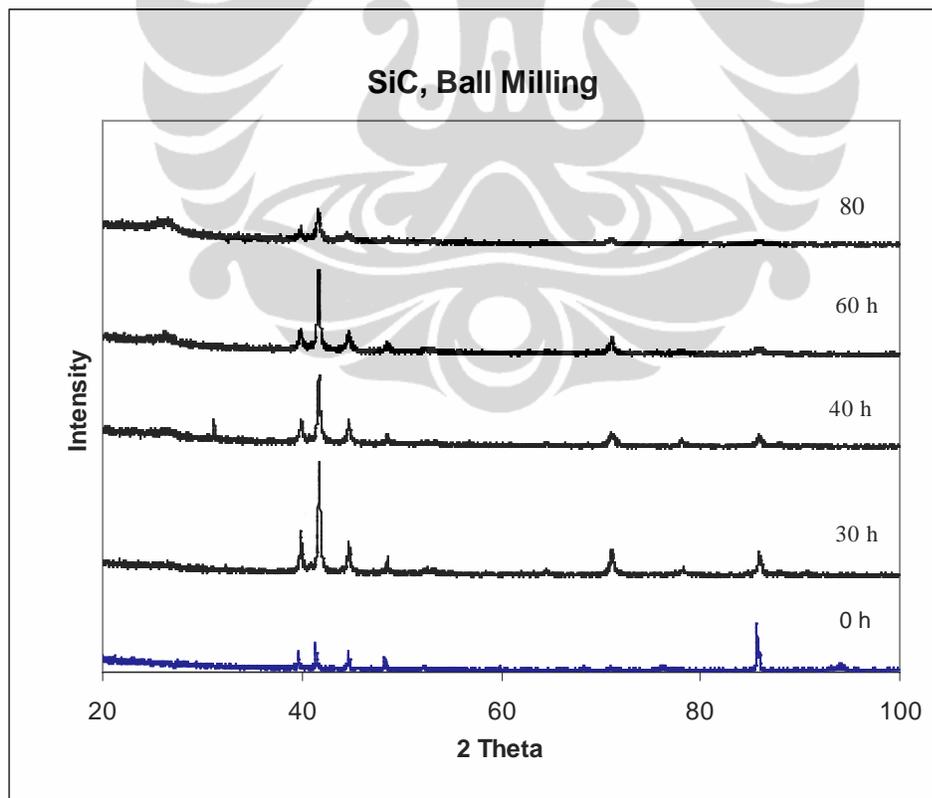
Dari hasil perhitungan tersebut diperoleh ukuran kristal untuk sampel Mg-2wt%SiC adalah 8,1 nm.

Menilik Gambar 4.1, jika dikomparasi profil puncak difraksi hasil uji XRD antara material sebelum dan setelah penghalusan (*miling*), terlihat memiliki perubahan signifikan. Dapat disimpulkan bahwa puncak difraksi semakin melebar seiring dengan meningkatkan waktu milling. Patut dicatat bahwa dengan adanya

reduksi ukuran butir akan berakibat pada peningkatan luas permukaan material terhadap rasio volume butir. Hal ini sangat diharapkan pada material untuk penyimpan hidrogen, karena dengan kondisi seperti itu hidrogen akan mudah berinteraksi dan berabsorpsi di dalam material Mg.

4.1.1.2. Penghalusan (*Ball Milling*) Silikon Karbida (SiC)

Pada Gambar 4.2 ditunjukkan evolusi dari pola-pola difraksi sinar X dari observasi dengan menggunakan XRD untuk material silikon karbida (SiC mikropartikel) sebagai fungsi dari waktu milling dan intensitas. Proses penghalusan berlangsung selama 80 jam dalam suasana argon.



Gambar 4.2. Pola difraksi sinar-X SiC milling selama 80 jam

Pada Gambar 4.2 diatas terlihat profil XRD masih lancip/tajam pada saat serbuk SiC tersebut masih berada pada tahap awal sebelum penghalusan (0 jam). Tampak jelas kehadiran fasa tunggal SiC masing-masing pada kedudukan sudut difraksi $2\theta = 39.72^\circ, 41.44^\circ, 44.7^\circ, 48.42^\circ, 52.88^\circ, 71.4^\circ, 78.38^\circ, 86.16^\circ$. Profil puncak-puncak difraksi yang masih tajam ini menunjukkan bahwa ukuran butir material SiC masih besar.

Pada saat proses penghalusan berlangsung selama 30 jam, bentuk pola difraksi masih belum menunjukkan perubahan yang berarti. Disini dapat diketahui bahwa ukuran kristal masih mikrokristal. Situasi berbeda mulai ditunjukkan pada milling selama 40 jam, dimana puncak difraksi terlihat mulai melebar (*peak broadening*). Fenomena pelebaran puncak tersebut mengindikasikan bahwa ukuran material mulai tereduksi dalam skala tertentu. Jadi dapat disebut bahwa pada waktu milling 40 jam, mulai terjadi reduksi ukuran butir atau kristal-kristal SiC.

Keadaan ini terus berlangsung dengan meningkatnya waktu penghalusan. Pada saat proses penghalusan berlangsung 60 jam beberapa fasa mulai mengecil karena pelebaran puncak tersebut. Perbedaan signifikan terlihat pada penghalusan selama 80 jam, pelebaran peak makin terlihat secara jelas. Dimana puncak-puncak fasa melebar secara ekstrem dan mulai "menghilang", tampak seperti berupa garis lurus.

Berdasarkan fenomena ini, maka dapat dikatakan semakin kecil ukuran kristalit (*crystallite*) akan semakin lebar pula puncak difraksi yang dihasilkan. Lebar puncak difraksi tersebut memberikan informasi tentang ukuran kristallite (*crystallite*

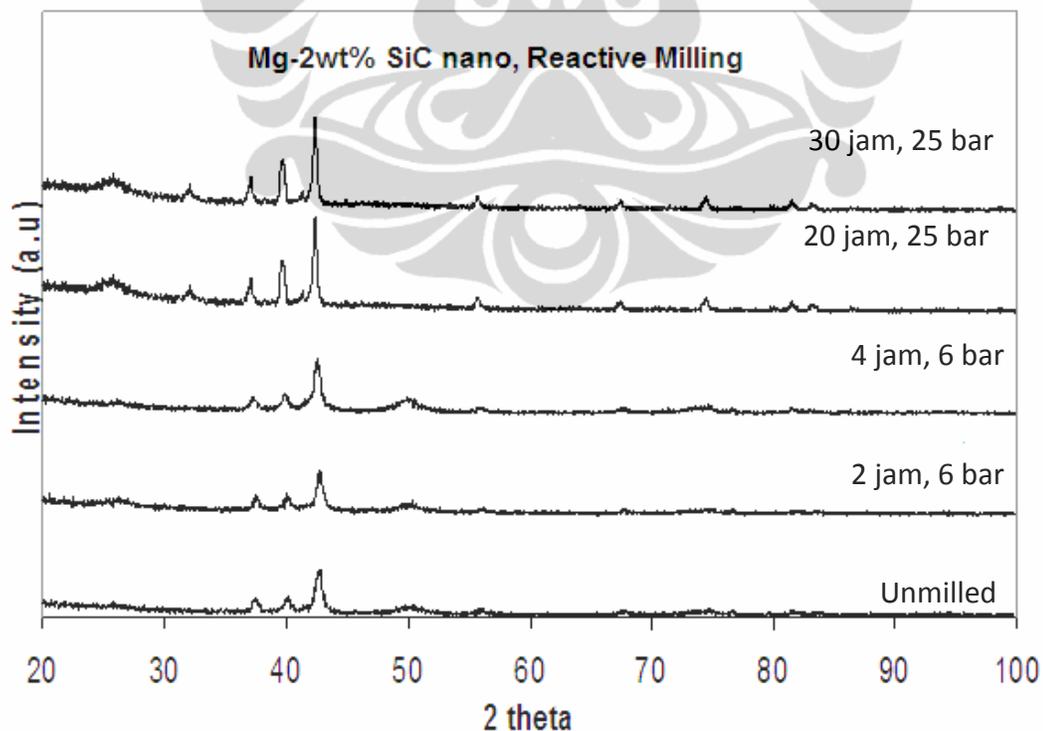
size). Kristalit-kristalit yang kecil menghasilkan puncak yang makin melebar dikarenakan kristalit yang kecil memiliki bidang pantul sinar-X yang terbatas [37].

Merujuk Metode Scherrer (lih. Persamaan 4.1), jika satu partikel mengandung sejumlah kristalit-kristalit yang kecil maka informasi yang diperoleh adalah ukuran kristalin tersebut, bukan ukuran partikel.

4.1.2. *Reactive Mechanical Alloying (RMA)*.

4.1.2.1. Mg-2 wt% SiC nano 25 bar H₂

Teknik *reactive mechanical alloying* (RMA) saat ini dikenal sebagai salah satu prosedur maju dalam preparasi sampel material untuk hydrogen storage. Dalam penelitian ini, milling jar berisi material Mg-2wt% SiC (nanopartikel) dialiri dengan gas hidrogen pada berbagai tekanan.

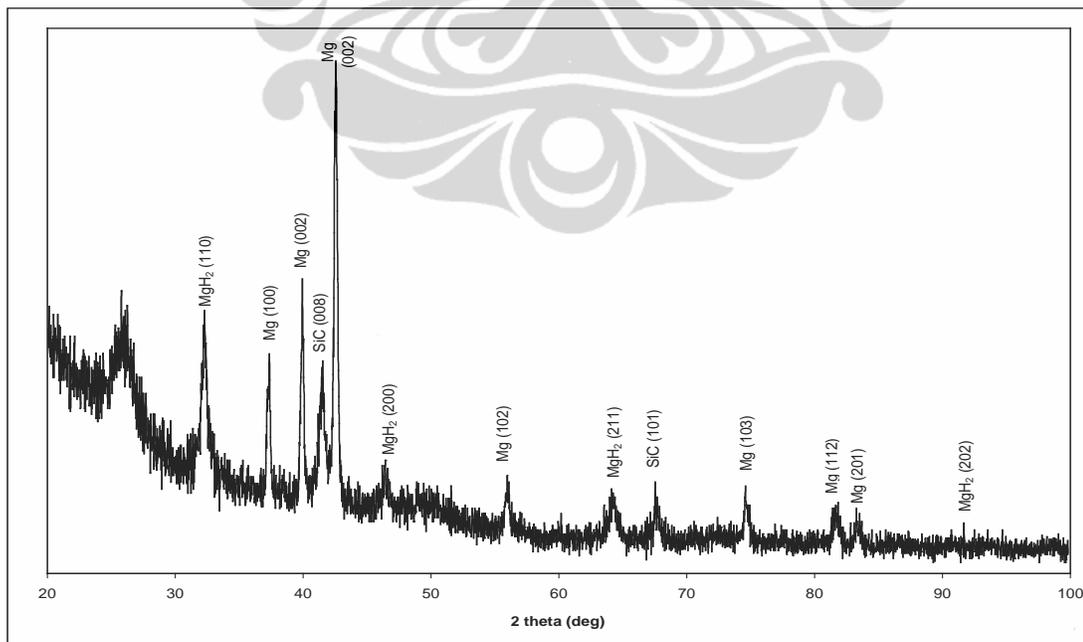


Gambar 4.3. Profil XRD Mg-2wt%SiC melalui rute RMA

Selanjutnya dipelajari sejauhmana teknik RMA mampu menghadirkan fasa hidrida MgH_2 sebagai fasa utama. Gambar 4.3 berikut merupakan hasil pengamatan XRD dengan beberapa perlakuan sampel.

4.1.2.2. Komposisi Fasa Mg-2 wt% SiC nano 25 bar H_2

Pada Gambar 4.4. diperlihatkan komposisi fasa untuk sampel Mg-2wt% SiC_{nano} yang dimiling dalam suasana hidrogen (25 bar H_2) selama 30 jam. Diperoleh informasi kehadiran fasa hidrida MgH_2 berada pada sudut-sudut difraksi $32,16^\circ$ (110), $46,46^\circ$ (200), $64,38^\circ$ (211), dan $91,44^\circ$ (202). Sedangkan fasa minor SiC muncul di posisi 2 theta $41,44^\circ$ dan $67,7^\circ$. Dengan hasil ini diyakini bahwa telah terjadi proses reaksi secara signifikan antara material Mg dan gas hidrogen bertekanan 25 bar. Dengan begitu dapat dikatakan teknik RMA cukup berhasil untuk membentuk fasa hidrida.



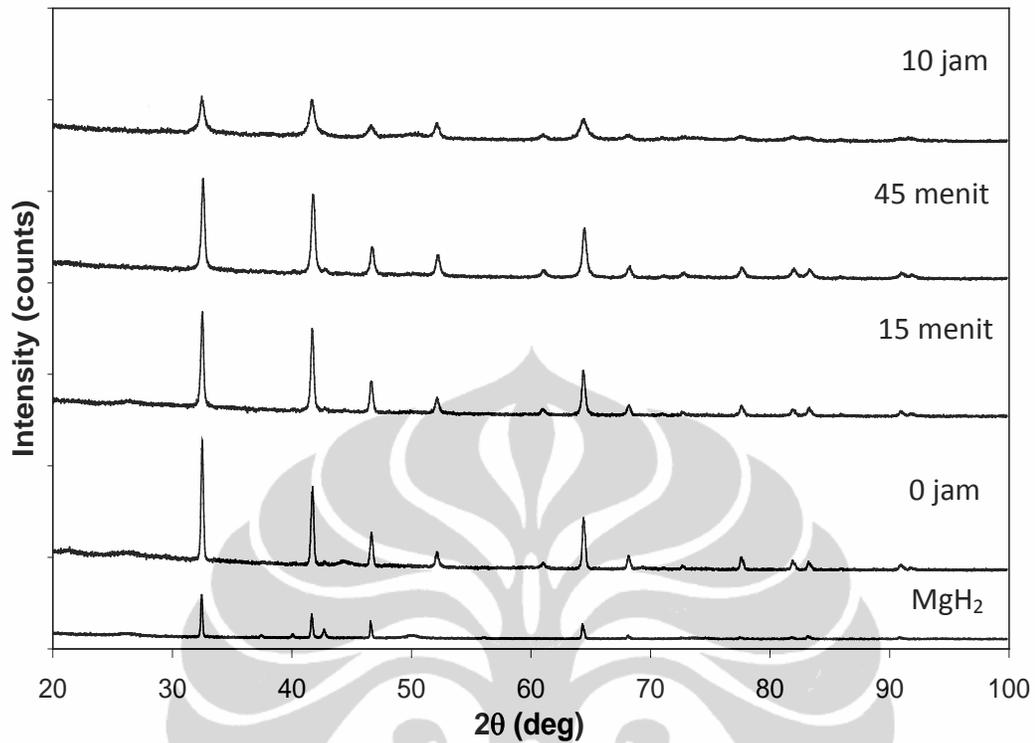
Gambar 4.4. Komposisi Fasa Material Mg-2wt% Si, RMA 25 bar H_2 30 jam

Merujuk hasil kajian awal ini, penggunaan atmosfer reaktif dalam proses penghalusan menarik untuk dicatat. Dipercaya, atmosfer reaktif selama penghalusan memiliki pengaruh penting dalam menghindari kontaminasi serbuk [38]. Menurut Suryanarayana [39] serbuk sebelum proses penghalusan perlu dievakuasi terlebih dahulu sehingga *container* atau *vial* berada dalam keadaan bebas kontaminasi oksigen. Atau dapat juga digunakan gas inert (argon, helium, nitrogen) sebelum proses pengerjaan.

Kontaminasi selama proses penghalusan telah menarik perhatian para peneliti *hydrogen storage*. Sehingga teknik penghalusan dengan metode RMA semakin dikembangkan. Unsur MgO yang muncu selama proses milling mengakibatkan material mengalami penurunan sifat-sifat absorpsi dan desorpsi selama *hydriding*. Munculnya fasa MgO, yang tidak diharapkan ini, terjadi oleh adanya kontaminasi dengan udara luar (oksigen) terutama pada saat transportasi/pemindahan sampel uji [39]

4.1.2.3. Profil XRD Material MgH₂-5wt% SiC-5wt%Ni nano

Gambar 4.5 menunjukkan evolusi dari pola-pola difraksi sinar X untuk material MgH₂-5wt% SiC-5wt%Ni sebagai fungsi dari waktu milling dan intensitas. Pada saat campuran material tersebut masih berada pada tahap pre-milling terlihat jelas bahwa fasa MgH₂ muncul sebagai fasa utama pada sudut $2\theta = 32.75^\circ, 42.05^\circ, 61.66^\circ, 68.24^\circ, 77.73^\circ, 81.85^\circ, 83.23^\circ, 90.93^\circ, 101,39^\circ$. Ketika milling berlangsung selama 15-45 menit, bentuk pola difraksi masih belum menunjukkan perubahan yang berarti.



Gambar 4.5. Profil XRD MgH₂ -5wt% SiC-5wt% Ni_{nano}, 10 jam RMA 10 bar

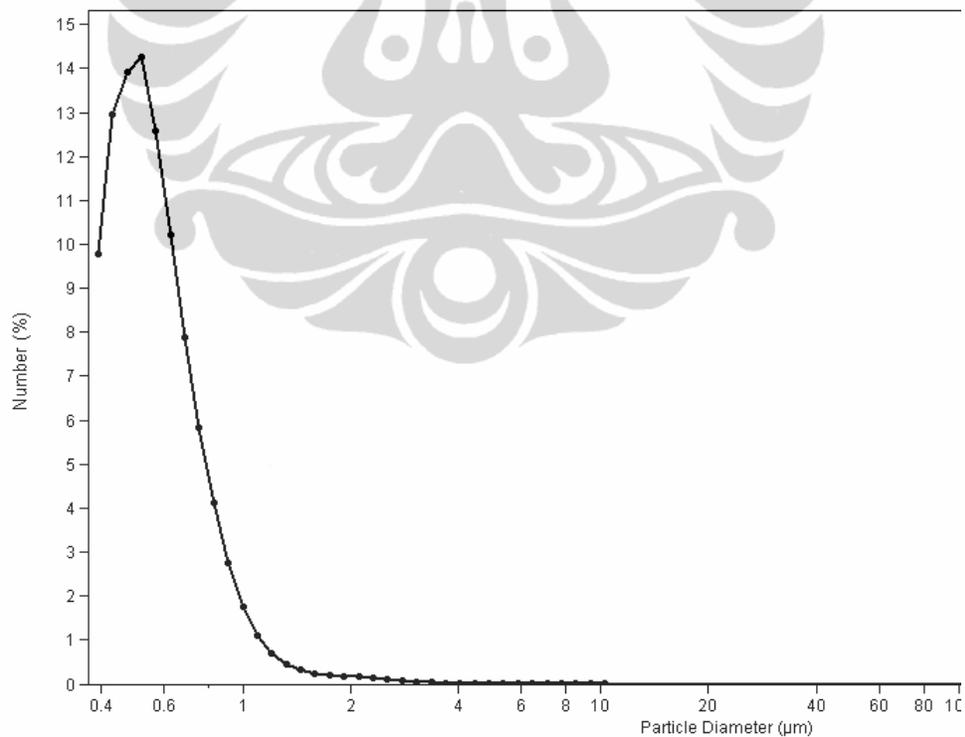
Disini dapat diketahui bahwa ukuran kristal masih mikrokristal. Situasi berbeda mulai ditunjukkan pada milling selama 10 jam, dimana puncak (peak) difraksi mulai melebar. Dapat disebut bahwa pada waktu milling 10 jam, material mulai terjadi reduksi ukuran butir. Menarik dicatat bahwa proses penghalusan berlangsung relatif singkat (10 jam). Jika dibandingkan dengan proses *non-reactive* terlihat kurang efektif dari segi waktu produksi.

Dalam kajian ini langsung digunakan material MgH₂ komersial. Merujuk literatur, penggunaan material MgH₂ secara langsung dalam penelitian, dibandingkan dengan Mg murni, maka akan mampu diperoleh material berstruktur nanokristal

dengan *surface area* yang lebih tinggi dimana hal tersebut akan mempengaruhi kinetik selama proses *hydriding* berlangsung [40].

Adapun distribusi ukuran partikel sampel MgH_2 -5wt% SiC-5wt%Ni (10 jam RMA) yang diobservasi dengan *particle size analyzer* (PSA) seperti tampak pada Gambar 4.6, Kurva tersebut menunjukkan bahwa ukuran butir semakin menurun/menghalus seiring dengan bertambahnya waktu milling.

Revezs et al. [41] menggunakan model *convolutional multiple whole profile fitting procedure* (CMWP) guna menganalisa profil puncak XRD. Diperoleh informasi bahwa butir-butir halus memiliki kontribusi yang besar terhadap absorpsi dan desorpsi material MgH_2 .



Gambar 4.6. Distribusi ukuran partikel material MgH_2 -5wtSiC-5wtNi

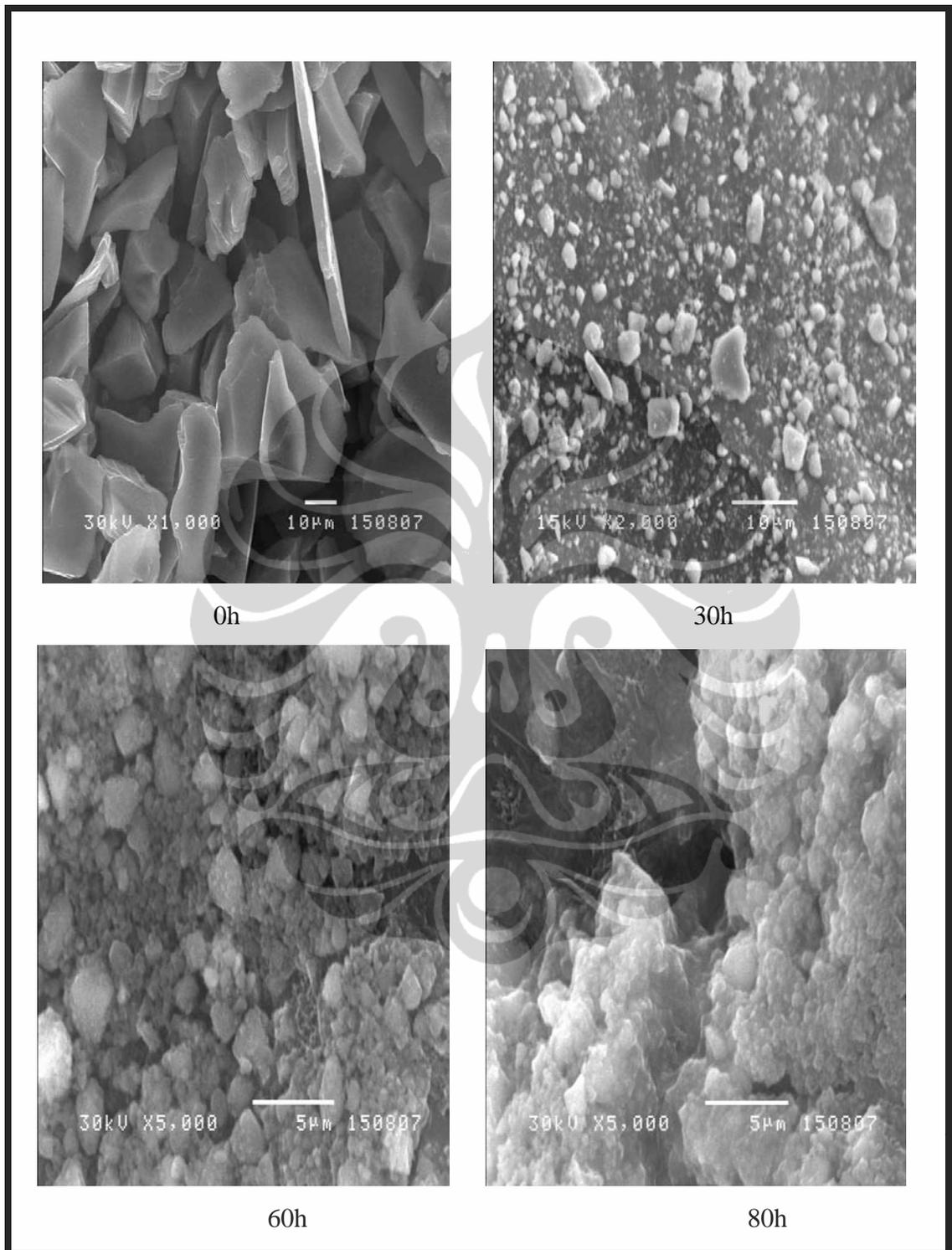
Ukuran rata-rata partikel adalah 0,6-0,28 μm atau sekitar 15 kali lebih halus dari tanpa milling. Dilaporkan oleh Varin et al [42] bahwa partikel-partikel yang makin mengecil akan membentuk *surface area* yang makin besar sehingga atom-atom H akan mudah melakukan rekombinasi. Sehingga akan memiliki efek yang kuat dalam melakukan perubahan sifat-sifat serapan material MgH_2 . Karena itu penggunaan material dengan ukuran nanometer sangat intensif dilakukan saat ini dengan menggunakan metode sederhana dan proses produksi yang ekonomis.

4.2. Analisa Morfologi dengan SEM

4.2.1. Morfologi Silikon Karbida (SiC).

Untuk melihat perubahan morfologi permukaan material SiC dalam posisi berbagai waktu milling ditunjukkan oleh hasil investigasi dengan SEM. Pada Gambar 4.7 ditunjukkan hasil foto SEM serbuk SiC pada variasi waktu milling dari 0 jam hingga 80 jam. Merujuk gambar morfologi ini dapat dikatakan hasilnya konsisten dengan hasil XRD. Diperlihatkan sampel serbuk sebelum milling ukuran butir masih sangat besar dan bentuknya teratur berupa lempengan. Situasi belum berubah pada milling selama 30 jam, dimana ukuran butir masih besar.

Pada milling 40 dan 60 jam mulai tampak butir pecah atau tereduksi secara perlahan. Situasi ini makin jelas terlihat pada milling selama 80 jam yang menunjukkan makin mengecilnya ukuran butir. Secara ekstrem ukuran butir ini terlihat sangat halus. Hasil foto SEM belum mampu untuk mendeteksi hingga skala nanokristal. SEM hanya menunjukkan morfologi fisis permukaan (kasar-halus).



Gambar 4.7. Morfologi dengan SEM material SiC miling selama 80 jam

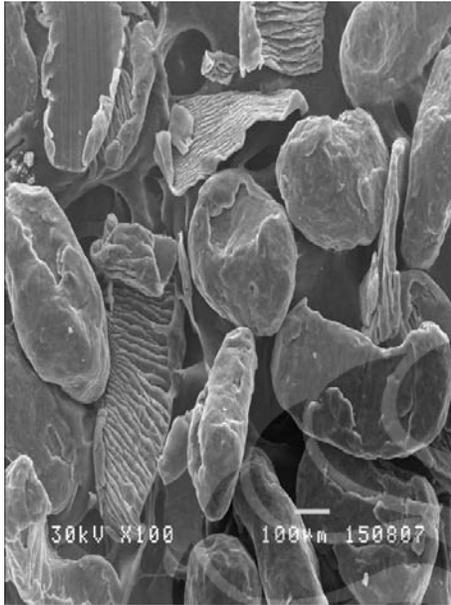
Dalam penelitian ini, SiC bekerja sebagai katalis dan digunakan hanya dalam jumlah kecil sehingga sulit terlihat kecuali jika dilakukan SEM/EDX. Analisis morfologi permukaan material serbuk menunjukkan bentuk yang tidak beraturan (*irreguler*), sebagai hasil dari proses berulang selama milling berlangsung.

4.2.2. Morfologi Mg-2wt% SiC.

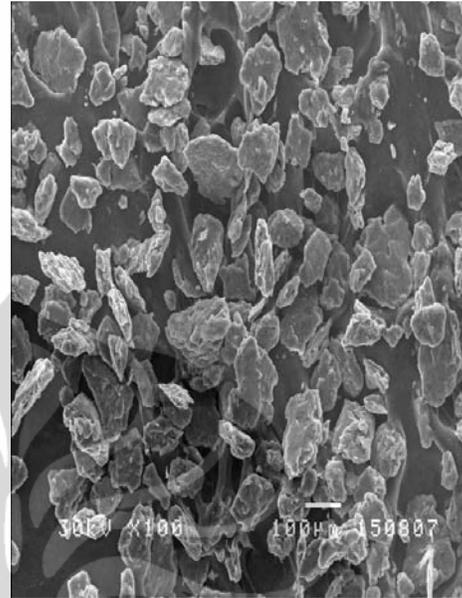
Pada Gambar 4.8 ditunjukkan hasil foto SEM pada variasi waktu milling dari 0 jam hingga 180 jam. Merujuk gambar morfologi dengan SEM dapat dikatakan hasilnya konsisten dengan hasil XRD. Ukuran butir serbuk sebelum proses milling masih sangat besar dan bentuknya teratur berupa lempengan. Situasi belum berubah pada milling selama 30 jam, dimana ukuran butir masih besar.

Pada milling 40 dan 60 jam mulai tampak butir pecah atau tereduksi secara perlahan. Situasi ini makin jelas terlihat pada milling selama 100 jam dimana sudah terbentuk butir-butir kecil seukuran 10 μm . Begitu pula dengan milling 160 jam yang menunjukkan makin mengecilnya ukuran butir. Hasil perhitungan dengan Metode Scherrer diketahui ukuran kristal setelah milling selama 180 jam adalah 8,1 nm.

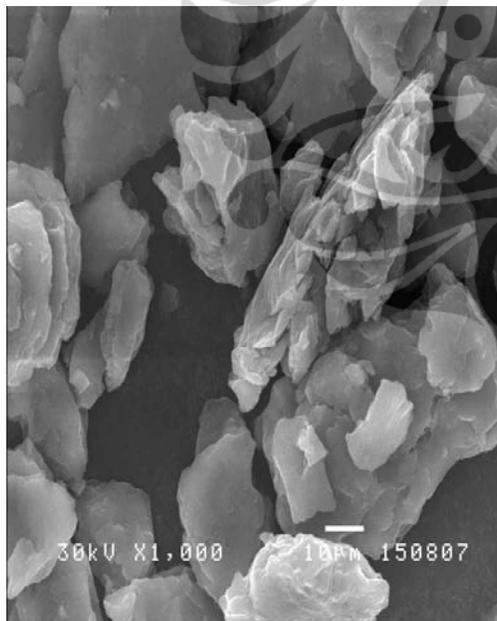
Dalam penelitian ini, SiC bekerja sebagai katalis dan digunakan hanya dalam jumlah kecil sehingga sulit terlihat kecuali jika dilakukan SEM/EDX. Analisis morfologi permukaan material serbuk menunjukkan bentuk yang tidak beraturan (*irreguler*), sebagai hasil dari proses berulang selama milling berlangsung. Konfirmasi perubahan morfologi selama proses milling yang berjalan dalam waktu lama dapat dilihat dari kenyataan bahwa material Mg bersifat *ductile* [43]



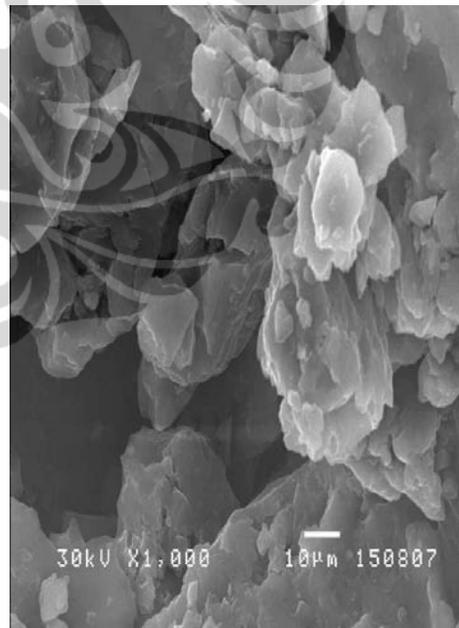
0h



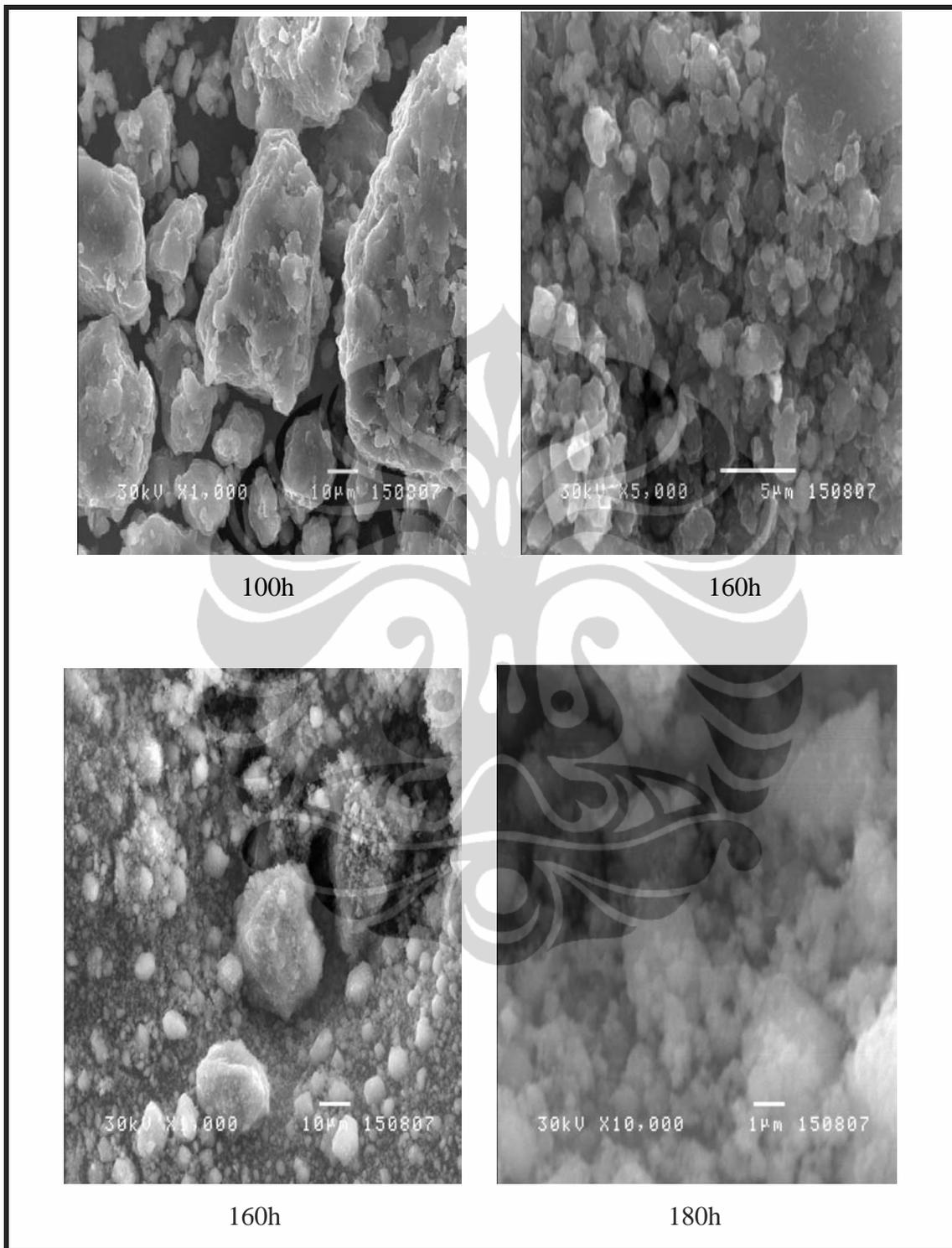
30h



40h



60h

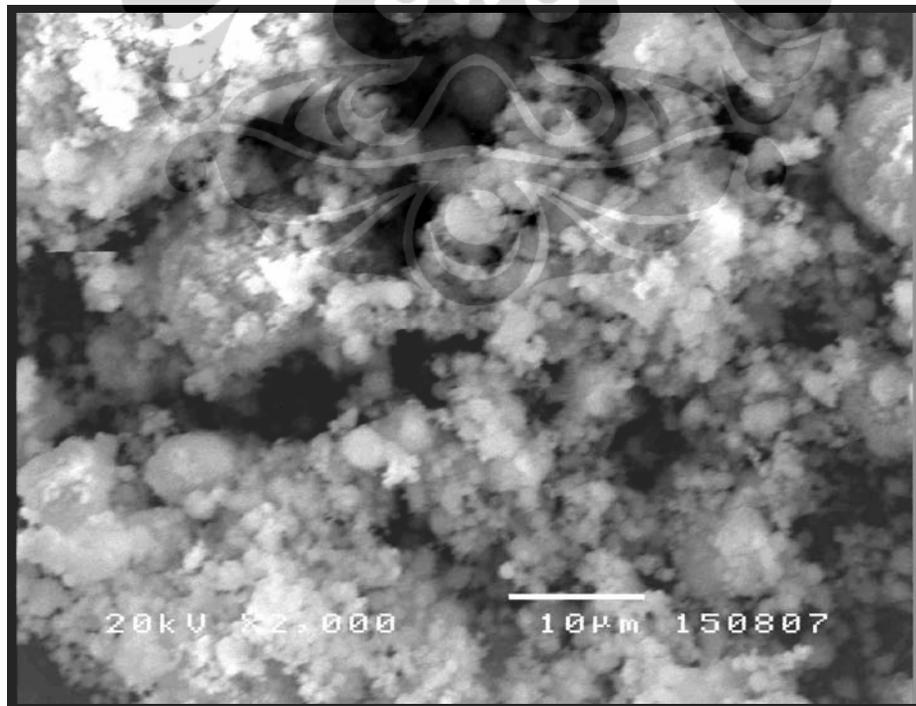


Gambar 4.8. Morfologi permukaan Mg-2wt%SiC milling selama 180 jam.

4.2.3. Morfologi MgH₂-5wt% SiC nano

Selanjutnya dilakukan observasi SEM untuk sampel MgH₂-5wt% SiC nano, RMA 10 bar H₂ seperti tampak pada Gambar 4.9. Terlihat struktur morfologi yang halus dan teratur akibat proses RMA 10 bar H₂ selama 10 jam.

Dilaporkan oleh Fatay [40] untuk proses milling yang berlangsung selama 2 jam serbuk MgH₂ –yang awalnya memiliki ukuran partikel rata-rata 40-50 mikron-tereduksi hingga sekitar 1 mikron. Sedangkan katalis berskala nano yang disisipkan dalam *host* material terdispersi secara homogen di atas permukaan MgH₂. Pada kasus Fatay, digunakan 6 atm H₂ selama proses milling. Hal ini sekaligus menunjukkan bahwa *soft milling* melalui rute RMA dapat dilakukan dalam waktu pendek dengan penggunaan hidrogen bertekanan rendah.

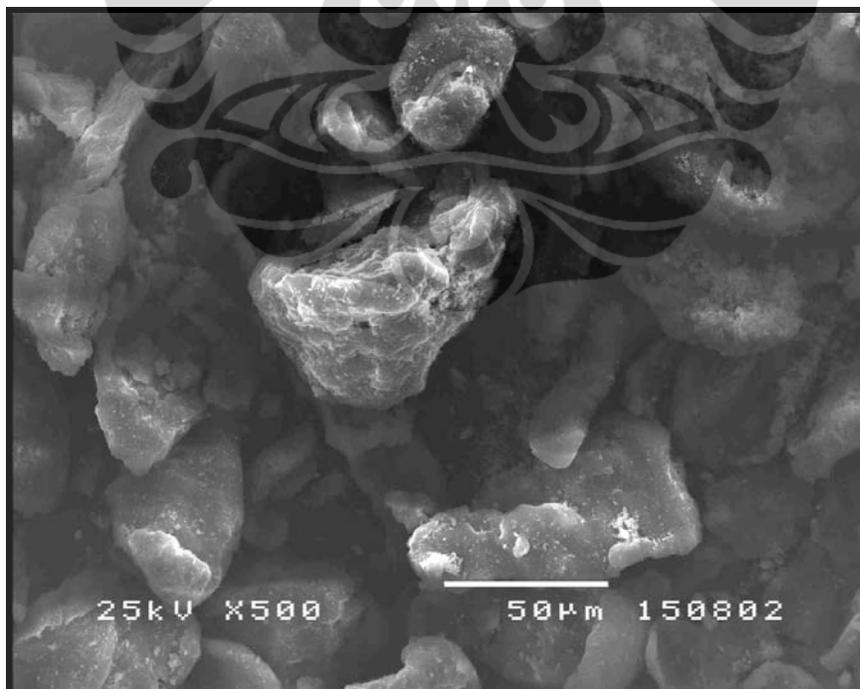


Gambar 4.9. Morfologi permukaan MgH₂ -5wt%SiC nano RMA (10 bar) 10 jam.

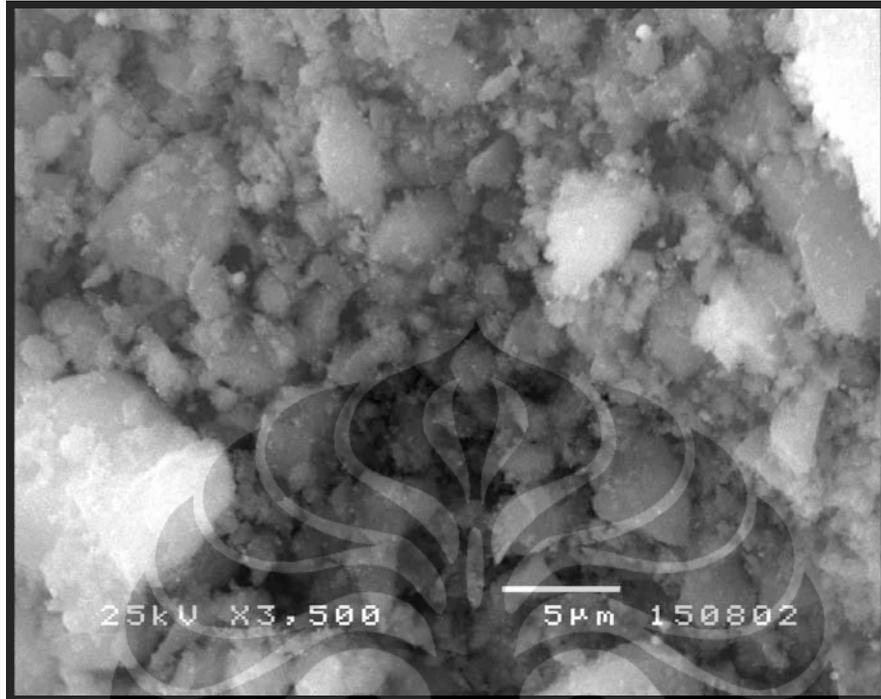
Seperti telah dilaporkan sebelumnya oleh Ranjbar *et al* [2] bahwa proses milling dalam suasana hidrogen, baik dengan Mg murni ataupun MgH_2 telah mampu mereduksi ukuran butir Mg yang *ductile*. Satu hal lagi, diyakini bahwa hardness dari elemen SiC juga mampu mereduksi ukuran butir hingga menyebabkan surface area MgH_2 makin membesar. Dengan melebarnya surface area ini maka pada akhirnya akan memberi pengaruh positif bagi sifat-sifat absorpsi dan desorpsi MgH_2 .

Namun jumlah katalis SiC dalam MgH_2 harus dibatasi, karena jika doping SiC yang semakin banyak akan menyebabkan efek negative seperti rendahnya kapasitas hidrogen yang dapat diserap, kinetika reaksi yang lambat dan juga dapat menghalangi proses difusi H_2 .

4.2.4. Morfologi MgH_2 -5wt% SiC-5wt%Ni



Gambar 4.10. Morfologi permukaan MgH_2 -5wt%SiC-5wt%Ni sebelum milling



Gambar 4.11. Morfologi permukaan MgH₂-5wt%SiC-5wt%Ni setelah 10 jam milling

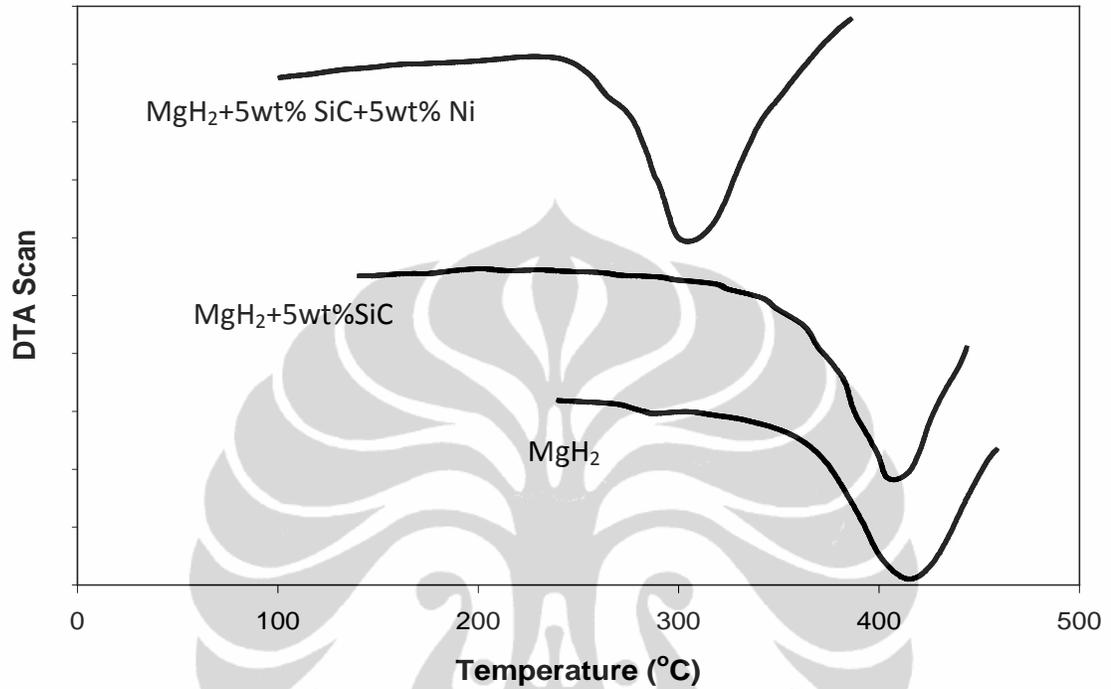
4.3. Analisa Termal dan Gravimetrik

4.3.1. Kurva Uji Termal Dengan DTA.

Uji termal dengan DTA (Gambar 4.11) masing-masing dilakukan untuk sampel MgH₂ murni, MgH₂-5wt%SiC dan MgH₂-5wt%SiC-5wt%Ni dengan proses milling bertekana hidrogen (10 bar) selama 10 jam.

Terlihat bahwa temperatur desorpsi (T_{onset}) material MgH₂ murni berada pada kisaran 380° C. Hasil ini sesuai dengan rujukan [6] yang menunjukkan bahwa temperatur operasi MgH₂ yang masih tinggi. Kemudian upaya untuk menurunkan T_{onset} dilakukan dengan menambahkan 5wt%SiC untuk sampel MgH₂-5wt% SiC. T_{onset} menunjukkan penurunan dibandingkan dengan MgH₂, dimana terdesorp pada

kisaran 350° C. Merujuk laporan Ranjbar dkk [2], hasil yang diperoleh ini menunjukkan kesesuaian.



Gambar 4.11. Kurva DTA MgH₂ -5wt%SiC-5wt%Ni nano RMA 10 jam.

Tabel 4.1. Ringkasan Hasil Uji DTA

Material	T onset (°C)	Flow Rate (ml/min)
MgH ₂ +5wt% SiC+5wt% Ni	250	20
MgH ₂ +5wt%SiC	350	20
MgH ₂ , pure	380	20

Ringkasan hasil uji DTA seperti tampak pada Tabel 4.1. Selanjutnya, menarik dicatat, penambahan katalis ganda SiC dan Ni nanopartikel (MgH₂-5wt%SiC-5wt%Ni) memperlihatkan penurunan suhu desorpsi yang ekstrem, dimana T onset

dapat diturunkan hingga 250°C . Sejauh ini, hasil yang didapatkan dari penelitian ini merupakan yang terbaik untuk sistem storage $\text{MgH}_2\text{-SiC}$. Diyakini bahwa penambahan katalis Ni berstrukt nano sangat mempengaruhi kinerja material berbasis $\text{MgH}_2\text{-SiC}$.

Jika mengamati fenomena penurunan temperature akibat penurunan ukuran kristal, sebagaimana dilaporkan oleh Varin et al. [42] partikel yang lebih kecil akan membentuk surface area yang besar sehingga H akan mudah melakukan rekombinasi. Dengan begitu ukuran partikel rata-rata MgH_2 akan memiliki pengaruh kuat pada penurunan temperature desorpsinya. Namun hasil yang diperoleh ini, ukuran kristal dan proses katalisasi SiC tak memiliki pengaruh kuat terhadap perubahan temperature desorpsinya.

Kurko et al. [35], menjelaskan bahwa situasi ini terjadi akibat adanya aglomerasi material selama proses milling berlangsung. Karena itu, disamping partikel yang mengecil, dimana memberi keuntungan positif bagi perbaikan sifat-sifat material penyimpan hydrogen berbasis magnesium, pengurangan aglomerasi diyakini juga akan memperbaiki sifat-sifat tersebut. Karena menurunnya aglomerasi akan memperpendek jalur difusi atom-atom hidrogen [12].

Menarik diamati adalah kehadiran katalis Ni nanopartikel yang mempengaruhi penurunan temperatur desorpsi secara ekstrem. Secara khusus Xiea dkk [44] mempelajari kinetika desorpsi MgH_2 meningkat secara dramatis oleh doping dengan nanopartikel Ni. Namun, kinetika desorpsi tidak meningkat lagi ketika katalis Ni melebihi nilai tertentu.

Dengan membandingkan struktur, ukuran partikel dan konfigurasi dari katalis yang diperoleh, dapat dibuktikan bahwa kinetika desorpsi ditingkatkan terutama disebabkan oleh kombinasi percepatan hidrogen atom pada permukaan MgH_2 oleh nanopartikel Ni. Jadi diyakini bahwa mengurangi ukuran partikel katalis bermanfaat meningkatkan efek katalitik sambil mempertahankan kapasitas penyimpanan hidrogen.

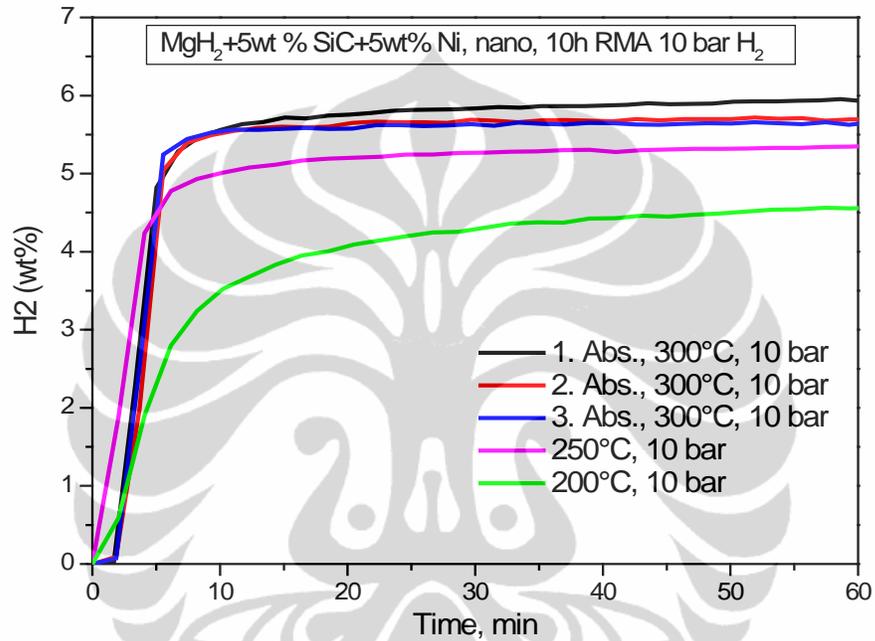
Jumlah katalis Ni di dalam material juga menjadi bahan pertimbangan. Bila jumlah katalis terlalu besar justru akan menurunkan kapasitas hidrogen yang mampu diserap. Penggunaan katalis hingga 25% mampu menurunkan T_{onset} dari MgH_2 , namun jika penggunaan melebihi 25% maka T_{onset} tak mengalami perubahan, sementara kapasitas H_2 justru menurun [44]. Dalam pada itu, memperkecil ukuran partikel katalis Ni juga mempengaruhi kinerja MgH_2 .

4.3.2. Absorpsi MgH_2 -5wt%SiC-5wt% Ni nano

Uji gravimetrik diperlukan guna melihat proses absorpsi dan desorpsi material berikut dengan kapasitas serap hidrogen. Pada Gambar 4.12 diperlihatkan perilaku absorpsi material MgH_2 -5wt%SiC-5wt% Ni nano RMA 10 bar selama 10 jam.

Ditunjukkan bahwa material MgH_2 yang disisipkan double katalis (5wt% SiC dan Ni) mampu menyerap hidrogen sebanyak 5,7 wt% dalam waktu 15 menit pada temperatur dan tekanan konstan (300°C , 10 bar). Situasi ini dicoba sebanyak tiga kali absorpsi (*cycle*). Hingga tiga *cycle* keadaan masih stabil, dimana tidak banyak terjadi perubahan. Dimana kapasitas terserap stabil yakni menyerap 5,6 wt% selama 14 menit pada *cycle* kedua dan menyerap sebesar 5,6 wt% selama 15 menit pada *cycle*

ketiga. Menarik dicatat, pada saat suhu absorpsi diturunkan menjadi 250° C maka kondisinya masih moderat, mampu menyerap 5 wt% dalam waktu di bawah 12 menit. Ringkasan hasil uji absorpsi seperti ditunjukkan pada Tabel 4.2.



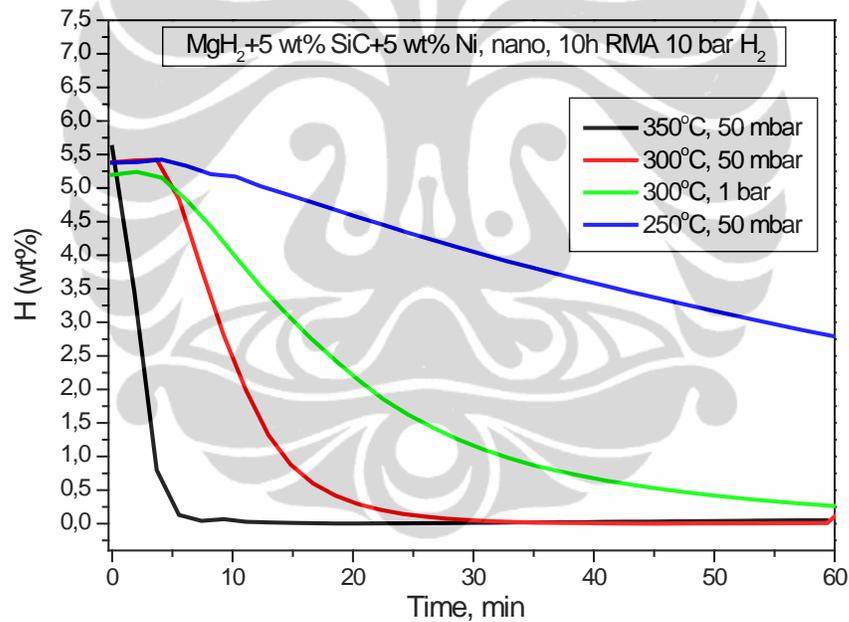
Gambar 4.12. Kurva Absorpsi MgH₂ -5wt% SiC-5wt% Ni nano RMA 10 jam.

Tabel 4.2. Ringkasan Hasil Uji Absorpsi

Kapasitas H ₂	Waktu	T dan P
5,7 wt% (1.cycle)	15 menit	300° C, 10 bar
5,6 wt% (2. cycle)	14 menit	300° C, 10 bar
5,6 wt% (3. cycle)	15 menit	300° C, 10 bar
5,0 wt%	12 menit	250° C, 10 bar
4,1 wt%	33 menit	200° C, 10 bar

Lalu diturunkan pada temperatur 200° C kapasitas hidrogen terserap menjadi 4,1wt% dan diproduksi dalam waktu 33 menit. Jika merujuk publikasi [2], maka hasil penelitian ini cukup moderat untuk sistem MgH₂-SiC. Menilik kurva absorpsi di atas, hal ini telah memperbaiki hasil yang dilaporkan sebelumnya oleh Ranjbar [2] dimana pada kasus Ranjbar material berbasis MgH₂-5wt% SiC menyerap 5wt% pada temperatur operasi 350° C.

4.3.3. Desorpsi MgH₂ -5wt%SiC-5wt% Ni nano



Gambar 4.13. Kurva Desorpsi MgH₂ -5wt%SiC-5wt% Ni nano RMA 10 jam.

Sedangkan pada Gambar 4.13 ditunjukkan bahwa material MgH₂ yang disisipkan double katalis (5wt% SiC dan Ni) mampu melakukan proses desorpsi sebanyak 5,7 wt% dalam waktu 5 menit pada temperatur dan tekanan konstan (350° C, 50 mbar).

Sedangkan pada temperatur 300° C, (tekanan 50 mbar) desorpsi hidrogen sebanyak 5,4 wt% dalam jangka waktu selama 12 menit. Jika tekanan dinaikkan menjadi 1 bar dan temperatur 300° C maka kinetika sedikit melambat, yakni desorpsi 5,3 wt% hidrogen dalam waktu sekitar 15 menit. Pada Tabel 4.3 ditunjukkan ringkasan hasil uji desorpsi.

Tabel 4.3. Ringkasan hasil uji desorpsi

Kapasitas H ₂	Waktu	T dan P
5,7 wt%	5 menit	350° C, 50 mbar
5,4 wt%	12 menit	300° C, 50 mbar
5.3 wt%	15 menit	300° C, 1 bar
5,4 wt%	25 menit	250° C, 50 mbar

Hasil ini memperlihatkan bahwa proses *hydriding* (absorp/desorp) dapat mencapai hasil optimal, kendati temperatur operasional masih cukup tinggi. Terkait dengan masih tingginya temperatur operasional Mg pada saat proses desorpsi, Tsuda dkk [45] melakukan investigasi sifat-sifat intrinsik sistem Mg-MgH₂ menggunakan kalkulasi *Density Functional Theory* (DFT). Mereka mendapatkan kenyataan bahwa penghalang aktivasi desorpsi H₂ disebabkan oleh tingginya ikatan ion (3,30 eV) di dalam proses interaksi Mg-H. Hasil kajian tersebut mengindikasikan bahwa interaksi Mg-H berhubungan dengan stabilitas termodinamika MgH₂.

Seperti telah diketahui, stabilitas termodinamika magnesium tergolong tinggi ($\Delta H = -75$ kJ/mol) [45]. Akibatnya kinetika Mg menjadi lambat. Hal ini berpengaruh

pada rendahnya stabilitas disosiasi H_2 dari Mg dan formasi hidrida pada permukaan. Akibatnya aliran atom=atom H di dalam matrik menjadi terhambat.

Menilik temperatur operasionalnya, memang masih relatif tinggi untuk aplikasi pada industri otomotif. Untuk bisa diaplikasikan, dibutuhkan setidaknya temperatur operasi minimal $100^\circ C$. Begitupun, secara umum, jelas terlihat bahwa kemampuan absorpsi/desorpsi MgH_2 yang dikatalisasi dengan SiC mendekati nilai teoritis (7,6wt%). Hanya saja kendala temperatur operasi yang tinggi ($300^\circ C$) masih belum dapat diperbaiki. Demikian pula dengan reaksi kinetik yang masih lambat (60 menit). Merujuk target badan energy dunia (IEA), waktu untuk melakukan absorp/desorp adalah dibawah 60 menit pada suhu $100^\circ C$.

4.4. Pengaruh Doping Ni Terhadap MgH_2

Terkait penggunaan Ni sebagai katalis pada sistem MgH_2 -5wt% SiC-5wt% Ni -yang mampu memperbaiki sifat-sifat serapan hidrogen dalam MgH_2 - telah aktif dipakai oleh beberapa peneliti terdahulu dalam mensintesa logam penyimpanan hidrogen berbasis Mg. Liang et al. [46, 47] melaporkan bahwa penambahan 5wt% Ni mampu membuat MgH_2 merilis hidrogen sebesar 5 wt% pada temperature $300^\circ C$ dalam waktu selama 6 menit. Kanoya et al. [48] memperlihatkan material komposit Mg-Ni-Fe yang dimiling selama 15 menit mampu meng-absorp hydrogen sebanyak 7,5 wt% pada $350^\circ C$. Lalu Hanada dkk [49].juga melakukan preparasi dengan reactive ball milling pada MgH_2 dan menggunakan 2 mol% Ni nanopartikel sebagai katalis. Hasilnya, diketahui sifat-sifat material tersebut dapat diperbaiki secara signifikan, dimana mampu menyerap hidrogen sebesar 6,5 wt% pada temperatur

cukup moderat di kisaran 250-300 °C. Hanada meyakini bahwa Ni dengan struktur nano memiliki efek kuat dalam kaitannya dengan disosiasi H₂ dan rekombinasi atom-atom H. Hasil investigasi Tsuda, secara detail menyebutkan bahwa Ni memiliki posisi orbital 3d yang tinggi sehingga Mg-H lebih mudah dalam berdisosiasi.

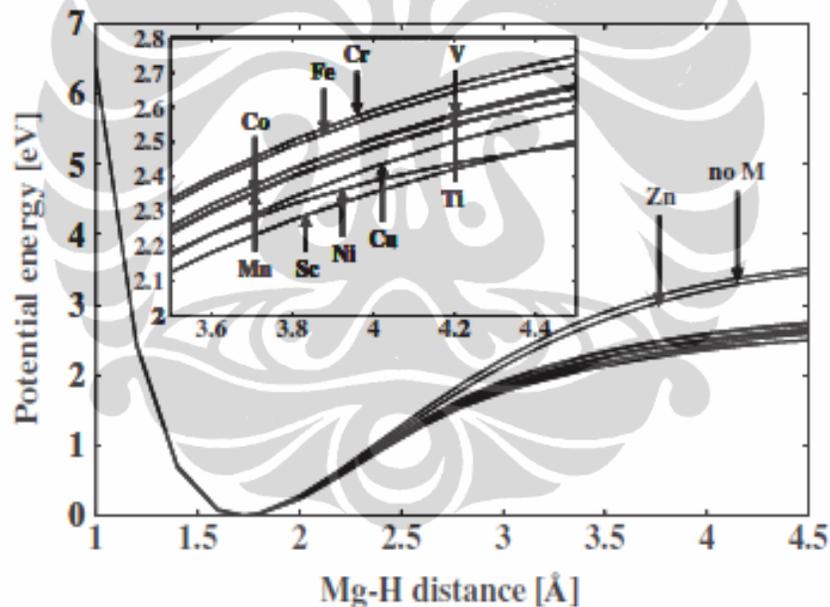
Merujuk hasil penelitian untuk material MgH₂-5wt% SiC-5wt% Ni nanopartikel, nyata diperlihatkan bahwa teknik reactive mechanical alloying menggunakan ball mill sangat atraktif dan menjanjikan dalam preparasi material berskala nanokristalin. Seperti disebut di atas bila ukuran partikel makin kecil maka hidrogen yang diserap akan makin banyak. Sebab bila daerah permukaan material makin lebar akan memudahkan hidrogen berinteraksi dan berabsorpsi.

Wronski et al. [50] melakukan percobaan pada serbuk nikel yang dilindungi dengan karbon amorf. Ketika serbuk ini di-ball mill dengan MgH₂, material nano-nikel memperlihatkan sifat-sifat katalitik yang kuat dan energi aktivasi dari desorpsi hidrogen dapat diturunkan, dimana 50% MgH₂ terdesorpsi pada tekanan 1 bar. Namun entalpi (ΔH) tidak memperlihatkan perubahan. Temperatur desorpsi mampu direduksi hingga 100° C, saat dikerjakan pada tekanan hydrogen yang rendah. Hasil pengamatan mereka terlihat bahwa penggunaan nano-nikel sebagai katalis memiliki pengaruh terhadap kinetik logam hidrida

Sementara itu kajian sistematis Tsuda [45] tentang efek katalis dari logam-logam transisi 3d (Sc hingga Zn) terhadap disosiasi ikatan Mg-H menggunakan kalkulasi *Density Functional Theory* (DFT) dapat diketahui bahwa Sc dan Ni mempunyai aktifitas katalis yang tinggi dikarenakan kedudukan orbital 3d logam-

logam transisi tersebut. Atom-atom logam transisi diposisikan pada kluster MgH_2 untuk memodelkan sistem $\text{MgH}_2\text{-M}$ (M =logam-logam transisi).

Pada Gambar 4.14 ditunjukkan kurva energi potensial hasil kalkulasi DFT untuk sistem $\text{MgH}_2\text{-M}$ sebagai fungsi jarak ikatan Mg-H . Energi potensial didefinisikan sebagai energi yang diperlukan untuk memperlebar jarak Mg-H dari posisi kesetimbangannya. Diperoleh bahwa aktivasi barrier disosiasi Mg-H dari kluster MgH_2 adalah sebesar 3.50 eV. Nilai ini konsisten dengan barrier desorpsi H_2 (3.30 eV) dari kluster $(\text{MgH}_2)_5$ [51].



Gambar 4.14. Kurva kalkulasi energi potensial sistem $\text{MgH}_2\text{+M}$ (M : Sc-Zn) [45]

Berdasarkan hasil pemodelan tersebut maka akan dapat dievaluasi kenapa logam-logam transisi berpengaruh pada ikatan Mg-H . Pada saat ikatan Mg-H dari MgH_2 diaktivasi oleh logam M , elektron-elektron dari orbital ikatan MgH_2 didonasikan ke orbital bebas M (*donation*) dan pada saat bersamaan elektron-elektron

orbital okupansi M kembali mendonasi orbital-orbital antibonding MgH_2 (*back-donation*).

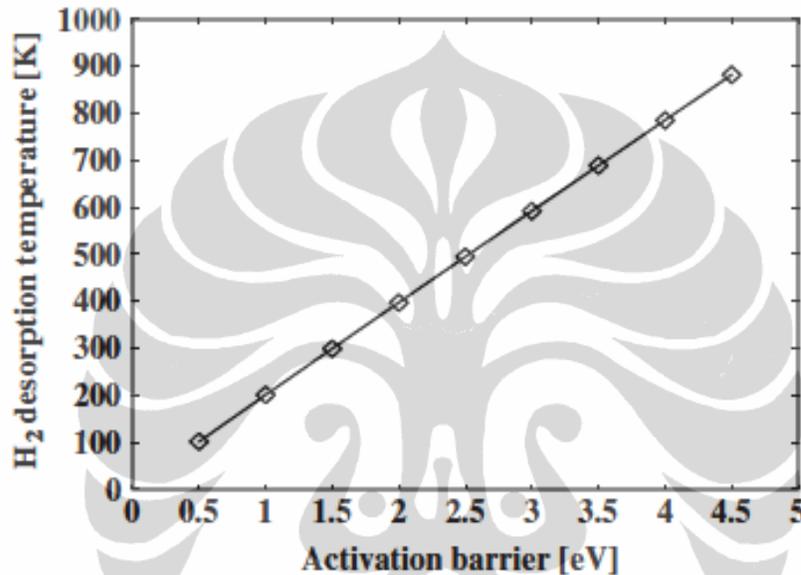
Merujuk Gambar 4.14, katalis Sc dan Ni menunjukkan nilai aktivitas yang lebih tinggi. Kedudukan orbital 3d logam Sc adalah yang paling rendah diantara logam-logam transisi lainnya. Hal ini berkontribusi besar terhadap donasi electron-elektron dari orbital-orbital ikatan MgH_2 , yang mengakibatkan disosiasi Mg-H menjadi lebih mudah [45].

Sebaliknya kedudukan orbital 3d logam Ni justru lebih tinggi Karena itu pada keadaan ter-okupansi lebih dominan. Hal itu pula yang berkontribusi besar kepada *back-donation* electron-elektron orbital antibonding MgH_2 . Sehingga disosiasi Mg-H lebih mudah.

Sedangkan aktifitas katalis dari elemen-elemen lainnya (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu dan Zn) lebih rendah karena perbedaan kedudukan orbital 3d yang ekstrem dibandingkan Sc dan Ni. Diketahui orbital-orbital ter-okupansi tidak bisa menerima donasi elektron-elektron dari MgH_2 . Karena itu, aktifitas katalis logam Zn yang memiliki kedudukan penuh pada orbital-orbital 3d dan 4s adalah yang paling rendah.

Penjelasan lebih detail tentang penghalang aktivasi ikatan Mg-H -dalam kaitannya dengan temperature desorpsi H_2 - digunakan persamaan Redhead [52]. Sebagai parameter digunakan data *heating rate* 0.05 K s^{-1} desorpsi H_2 sampel MgH_2 hasil eksperimen menggunakan *thermal desorption spectroscopy* (TDS) [61]. Sementara nilai frekuensi 107.8 s^{-1} dirujuk dari data TDS material *lithium hydride* (LiH) [53].

Pada Gambar 4.15 diperlihatkan temperatur desorpsi sebagai fungsi *activation barrier* dari ikatan Mg-H, dimana *activation barrier* didefinisikan sebagai energi yang diperlukan untuk merusak ikatan Mg-H. Temperatur desorpsi H₂ mengalami penurunan dari 700 K (tanpa katalis) menjadi 500 K (menggunakan Sc atau Ni).



Gambar 4.15. Kurva kalkulasi temperatur desorpsi H₂ sebagai fungsi dari *activation barrier* ikatan Mg-H [45].

Merujuk kajian Hanada et al. [49], ditunjukkan bahwa temperatur desorpsi MgH₂ yang dimiling dengan Ni nanopartikel mampu diturunkan dari 633 K hingga 533 K, dibandingkan dengan MgH₂ murni. Namun begitu, temperatur desorpsi sebesar 500 K masih terlampau tinggi untuk aplikasi praktis material penyimpan hidrogen pada kendaraan *fuel cell*.

BAB V. KESIMPULAN

5.1. Kesimpulan

Preparasi dan karakterisasi struktural dari material berbasis magnesium, dalam hal ini Mg/MgH₂ dengan tambahan 5wt% double katalis SiC dan Ni telah berhasil dilakukan menggunakan teknik preparasi *reactive mechanical alloying* (RMA) menggunakan hidrogen pada tekanan 10 bar. Hasil pengamatan XRD menunjukkan bahwa material MgH₂-5wt%SiC-5wt%Ni nanopartikel yang dimilling selama 10 jam membentuk fasa utama MgH₂ dimana terjadi pelebaran puncak difraksi. Hal ini mengindikasikan, pada saat milling 10 jam mulai terjadi reduksi ukuran butir.

Penambahan katalis ganda SiC dan Ni nanopartikel (MgH₂-5wt%SiC-5wt%Ni) memperlihatkan penurunan suhu desorpsi yang signifikan, dimana T_{onset} dapat direduksi hingga 250° C. Hasil ini berhasil memperbaiki T_{onset} MgH₂ murni yang mencapai 380° C. Sejauh ini, hasil yang didapatkan dari penelitian ini merupakan yang terbaik untuk sistem storage MgH₂-SiC. Diyakini bahwa penambahan katalis ganda SiC dan Ni berstruktur nano sangat mempengaruhi kinerja material berbasis MgH₂-SiC.

Hasil uji gravimetrik diketahui bahwa material MgH₂ yang disisipkan katalis ganda (5wt% SiC dan Ni) mampu menyerap hidrogen sebanyak 5,7 wt% dalam waktu 15 menit pada temperatur dan tekanan konstan (300° C, 10 bar).

Situasi ini dicoba sebanyak tiga kali absorpsi (*cycle*). Hingga tiga *cycle* keadaan masih stabil, dimana tidak banyak terjadi perubahan. Kapasitas hydrogen yang terserap stabil yakni 5,6 wt% selama 14 menit pada *cycle* kedua dan menyerap sebesar 5,6 wt% selama 15 menit pada *cycle* ketiga. Menarik dicatat, pada saat suhu absorpsi diturunkan menjadi 250° C maka kondisinya masih moderat, mampu menyerap 5 wt% dalam waktu di bawah 12 menit. Ketika temperatur diturunkan hingga 200° C, kapasitas hydrogen terserap menjadi 4,1 wt% dan diproduksi dalam waktu 33 menit.

Hasil ini memperlihatkan bahwa proses *hydriding* (absorp/desorp) dapat mencapai hasil optimal. Kendati temperatur operasional masih relatif tinggi untuk aplikasi massal, teknik *reactive mechanical alloying* (RMA) dan penambahan katalis ganda (SiC, Ni) sangat atraktif dan menjanjikan untuk litbang material penyimpan hydrogen berbasis magnesium.

5.2. Saran

Untuk mendapatkan hasil yang optimal, terutama reduksi kontaminasi dengan udara luar (oksigen) kondisi preparasi sangat mempengaruhi. Karena itu disarankan selama proses preparasi sampel, mulai dari penimbangan hingga pengadukan serbuk disarankan untuk dilakukan dalam glove box berisi gas inert (nitrogen, argon). Hal ini perlu mengingat sampel yang terkontaminasi akan mengandung fasa MgO yang berakibat pada menurunnya sifat-sifat unggul MgH₂.

PUSTAKA ACUAN

1. International Energy Outlook 2006, *US-DOE IEA Report DOE/EIA-0484 (2006)*, available at <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>.
2. A. Ranjbar, Z.P. Guo, X.B. Yu, D.Wexler, A. Calka, C.J. Kim, H.K. Liu, *Hydrogen storage properties of MgH₂-SiC composites*, *Materials Chemistry and Physics* (2008) in press.
3. E.I. Zoulias, *Roadmap to Commercialisation of Hydrogen-based Autonomous Power Systems*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 (2006) 432–462.
4. Carlos Moyses Graca Araujo, *Hydrogen Storage Materials: Design, Catalysis, Thermodynamics, Structure and Optics*, Ph.D Dissertation, Uppsala University, 2008.
5. J. Pettersson and O. Hjortsberg, *Hydrogen Storage Alternatives*, Volvo Report, 1999.
6. Andreas Zuttel, Andreas Borgschulte, Louis Schlapbach, *Hydrogen a Future Energy Carrier*, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2008.
7. www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/.../freedomcar_targets_explanations.
8. L. Wang, Y. Wang, H. Yuan, *Development of Mg-based hydrogen storage alloy*, *Journal of Material Science and Technology*., Vol. 17 No. 6, (2001).
9. Alin Leon (ed.), *Hydrogen Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
10. R.A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, ISBN 978-0-387-77711-5, Springer, 2009.
11. Schlapbach and Zuttel, *Hydrogen storage materials for mobile applications*, *Nature*, Vol 414, 15 November 2001.
12. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*, *Journal of Alloys and Compounds* 288, 217-225, (1999).
13. G. Liang, *Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 370, (2004), 123-128.
14. Zaluska, A., Zaluski, L. & Stroem-Olsen, J. O. *Structure, catalysis and atomic reactions on the nanoscale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage*. *Appl. Phys. A* 72, 157 (2001).
15. T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng, H. Fujii, *Composite materials based on light elements for hydrogen storage*, *Materials Transactions*, 46, (2005), 1-14.

16. A. Reiser, B. Bognanovic, K. Schlichte, *The application of Mg-based metalhydrides as heat energy storage systems*, International Journal of Hydrogen Energy 25, 425-430 (2000).
17. N. Cui, P. He, and J. L. Luo, *Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying*, Acta Materialica 47, 3737-3743 (1999).
18. M. Khrussanova, E. Grigorova, I. Mitov, D. Radev, P. Peshev, *Hydrogen sorption properties of an Mg-Ti-V-Fe nanocomposite obtained by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds 327, 230-234 (2001).
19. W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials*, Journal of Alloys and Compounds 315 (2001) 237-242.
20. A. Hightower, B. Fultz, R.C. Bowman, Jr., *Mechanical alloying of Fe and Mg*, Journal of Alloys and Compounds 252, 238-244 (1997).
21. P. Tessier, E. Akiba, *Catalyzed reactive milling*, Journal of Alloys and Compounds, 293-295, (1999), 400-402.
22. F.C. Gennari, F.J. Castro, G. Urretavizcaya, *Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, 321, (2001), 46-53.
23. M. Herrich, N. Ismail, J. Lyubina, A. Handstein, A. Pratt, O. Gutfleisch, *Synthesis and decomposition of Mg₂FeH₆ prepared by reactive milling*, Material Science and Engineering, B 108, (2004), 28-32.
24. S. Doppiu, L. Schultz, O. Gutfleisch, *In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH₂ by high-pressure reactive ball milling*, Journal of Alloys and Compounds, 427, (2007), 204-208.
25. G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, Journal of Alloys and Compounds 293-295, 877-888 (1999).
26. G. Sandrock, R.C. Bowman Jr, Journal of Alloys and Compounds 356-357, 794-799 (2003).
27. Gagik Barkhordarian, Thomas Klassen, and Ruediger Bormann, *Catalytic Mechanism of Transition-Metal Compounds on Mg Hydrogen Sorption Reaction*, J. Phys. Chem. B, 110 (22), (2006), 11020-11024.
28. R.A. Varin, T. Czujko, E.B. Wasmund, Z.S. Wronski, *Hydrogen desorption properties of MgH₂ nanocomposites with nano-oxides and Inco micrometric- and nanometric-Ni*, Journal of Alloys and Compounds, 446-447, (2007), 63-66.
29. Xiangdong Yao, Chengzhang Wu, Aijun Du, Gao Qing Lu, Huiming Cheng, Sean C. Smith, Jin Zou, and Yinghe He, *Mg-Based Nanocomposites with High*

- Capacity and Fast Kinetics for Hydrogen Storage*, J. Phys. Chem. B, 2006, 110 (24), 11697-11703.
30. J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khussanova, M. Khristov, D. Radev, and P. Peshev, *Hydrogen sorption properties of the nanocomposites Mg-Mg₂Ni_{1-x}Fe_x*, Journal of Alloys and Compounds 345, 280-285 (2002).
 31. A. Denis, E. Sellier b, C. Aymoniera, J.-L. Bobet, *Hydrogen sorption properties of magnesium particles decorated with metallic nanoparticles as catalyst*, Journal of Alloys and Compounds (2008) in press.
 32. Michael U. Niemann et al., *Nanomaterial for hydrogen storage applications; A review*, Journal of Nanomaterials, Volume 2008.
 33. Sabrina Sartori, Aline Léon, Oleg Zabara, Jiri Muller, Maximilian Fichtner, Bjorn C. Hauback, *Studies of mixed hydrides based on Mg and Ca by reactive ball milling*, Journal of Alloys and Compounds (2008) in press.
 34. H. Yuan, Y. An, G. Xu, C. Chen, *Hydriding behavior of magnesium-based hydrogen storage alloy modified by mechanical ball-milling*, Mater. Chem. Phys., 83 (2004) 340.
 35. Sandra Kurko et al., *Hydrogen storage properties of MgH₂ mechanically milled with α and β SiC*, International Journal Hydrogen Energy xx (2010) 1-6.
 36. S. A. Speakman, *Estimating Crystallite Size Using XRD*, Lecture Note, MIT Center for Materials Science and Engineering.
 37. M. Adullah and Khairurrijal, *Derivation of Scherrer Relation Using an Approach in Basic Physics Course*, Jurnal Nanosains & Nanoteknologi, Vol. 1 No.1 (2008) 28-32.
 38. P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy and V. Srinivasan, *Magnesium and Magnesium Alloys Hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 11, No. 3 (1986) 169-192.
 39. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
 40. D. Fatay, A. Revesz, T. Spassov, *Particle size and catalytic effect on the dehydriding of MgH₂*, Journal of Alloys and Compounds 399 (2005) 237.
 41. A. Revesz, D. Fatay, T. Spassov, *Microstructure and hydrogen sorption kinetics of Mg nanopowders with catalyst*, Journal of Alloys and Compounds 434-435 (2007) 725-728.
 42. R.A. Varin, L. Zbroniec, *The effects of ball milling and nanometric nickel additive on the hydrogen desorption from lithium borohydride and manganese chloride (3LiBH₄+MnCl₂) mixture*, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (8) (2010) 3588.

43. G. Çakmak, Z. Károly, I. Mohai, T. Öztürk, J. Szépvölgyi, *The processing of Mg–Ti for hydrogen storage; mechanical milling and plasma synthesis*, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (19) (2010) 10412.
44. Lei Xiea, Yang Liu, Xuanzhou Zhang, Jianglan Qu, Yuntao Wang, Xingguo Li, *Catalytic effect of Ni nanoparticles on the desorption kinetics of MgH₂*, Journal of Alloys and Compounds 482 (2009) 388-392.
45. M. Tsuda, W. A. Dino, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Aikawa, *Mg-H dissociation of magnesium hydride MgH₂ catalyzed by 3d transition metals*, Thin Solid Film 509 (2009) 157.
46. G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite*, Journal of Alloys and Compounds 291 (1999) 295.
47. G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni)*, Journal of Alloys and Compounds 292 (1999) 247.
48. I. Kanoya et al., *Development of high capacity MgMH alloy for hydrogen storage*, Honda R & D Tech. Rev., 14 (2002) 92.
49. N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydrides MgH₂ prepared by mechanical milling*, Journal of Physics Chemistry B 109 (2005) 7188-7194.
50. Z.S. Wronski, G.J.C. Carpenter, T. Czujko, R.A. Varin, *A new nanonickel catalyst for hydrogen storage in solid-state magnesium hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 1159.
51. M. Tsuda, W.A. Dinno, H. Nakanishi, H. Kasai, *Ab Initio Study of H₂ Desorption from Magnesium Hydride MgH₂ Cluster*, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 2628.
52. P.A. Redhead, *Thermal desorption of gases*, Vacuum 12 (1962) 203.
53. H. Kawano, Y. Zhu, A. Tanaka, *Thermal desorption of H₂, H⁻ and electron by temperature-programmed heating of saline hydrides in vacuum*, Thermochem. Acta 344 (2000) 119.
54. A. Züttel, *Materials for hydrogen storage*. Materials Today (2003) pp. 24-33
55. G. walker, *Solid State Hydrogen Storage; Material and Chemistry*, Woodhead Publishing Limited, 2008.

