Pengaruh Waktu *Milling* Terhadap Sifat Desorpsi Material Penyimpan Hidrogen $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ Melalui Teknik *Mechanical Alloying*

Nirmala Sari^{1*}, T. Andi Fadlly², Maulinda³

^{1,2}Program Studi Fisika, Fakultas Teknik, Universitas Samudra, Langsa

³Program Studi Teknik Industri, Fakultas Teknik, Universitas Serambi Mekkah, Kota Banda Aceh

*Koresponden email: nirmala_sari@unsam.ac.id

Diterima: 14 Juni 2021

Disetujui: 26 Juni 2021

Abstract

Hydrogen is a renewable energy source that can be used as a fuel and as an alternative to fossil fuels. Solid storage media in solid form are safer to use than liquid ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) or gaseous media (700 bar) media. To store hydrogen in a solid medium, it requires a metal able to interact with hydrogen. Magnesium is one of the metals which can form metal hybrids based on MgH_2 which is capable of absorbing hydrogen up to (7.6wt%). However, the reaction kinetics for magnesium are very slow, it takes at least 60 minutes to absorb hydrogen and the operating temperature is always very high ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Several attempts have been made to add the catalytic converter and milling time. Hydrogen storage material based on MgH_2 with a 10wt%Ni catalyst was successfully synthesized using a mechanical alloy technique with time variations of 2 hours, 5 hours, and 10 hours. From the results of the X-ray diffraction schema at a diffraction angle of $2\theta=37.87^{\circ}$, it shows the presence of a MgH_2 phase, Ni phase is at a diffraction angle of 61.85° , the diffraction peak also shows that there was a widening of the diffraction peak with increasing milling time, this explains that there was a reduction in the size of the crystal. When calculating with the Scherrer method, the crystal size of the material reaches 10 nm. The results of the DSC test indicated a decrease in temperature of $383\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 41 minutes with a milling time of 10 hours.

Keywords: *magnesium, hydrogen storage, catalyst, nanocrystalline, mechanical alloying*

Abstrak

Hidrogen merupakan sumber energi terbarukan yang dapat digunakan sebagai bahan bakar dan dapat menggantikan bahan bakar fosil. Media penyimpanan hidrogen dalam bentuk padat lebih aman digunakan dibandingkan dalam media cair ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) maupun gas (700 bar). Untuk menyimpan hidrogen dalam media padat diperlukan logam yang dapat berinteraksi dengan hidrogen. Magnesium merupakan salah satu logam yang dapat membentuk hibrida logam berbasis MgH_2 yang mampu menyerap hidrogen sebesar (7,6wt%). Namun kinetika reaksi dari magnesium sangat lambat yaitu dibutuhkan waktu minimal 60 menit untuk menyerap hidrogen serta temperatur operasi yang masih sangat tinggi ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Beberapa upaya yang telah dilakukan ialah dengan menambahkan katalis dan waktu *milling*. Material penyimpan hidrogen berbasis MgH_2 dengan katalis 10wt%Ni telah berhasil disintesis dengan menggunakan teknik *mechanical alloying* dengan variasi waktu 2 jam, 5 jam dan 10 jam. Dari hasil pola difraksi sinar-X pada sudut difraksi $2\theta=37,87^{\circ}$ menunjukkan adanya fasa MgH_2 , fasa Ni berada pada sudut difraksi $61,85^{\circ}$, puncak difraksi juga menunjukkan telah terjadi pelebaran puncak difraksi dengan meningkatnya waktu *milling*, dimana ini menjelaskan telah terjadinya reduksi ukuran kristal. Dengan perhitungan menggunakan metode *Scherrer* didapatkan ukuran kristal material mencapai 10 nm. Hasil uji DSC menunjukkan penurunan temperatur sebesar $383\text{ }^{\circ}\text{C}$ dalam waktu 41 menit dengan waktu *milling* selama 10 jam.

Kata Kunci: *magnesium, penyimpanan hidrogen, katalis, nanokristalin, mechanical alloying*

1. Pendahuluan

Hidrogen merupakan sumber energi terbarukan yang dapat digunakan sebagai sumber energi alternatif yang memberikan kontribusi di masa yang akan datang. Hidrogen dapat dikonversi menjadi energi listrik dengan sistem sel bahan bakar yang dikenal dengan istilah *fuel cell* [1]. Salah satu penggunaan *fuel cell* saat ini adalah sebagai alat transportasi yang memiliki banyak kelebihan, diantaranya adalah jumlah yang melimpah di alam, sifatnya yang ringan, ramah lingkungan dan ekonomis. Namun hidrogen bersifat reaktif, mudah terbakar dan meledak, maka yang menjadi permasalahan untuk penggunaan *fuel cell* ini adalah pada bagian tabung penyimpanan hidrogen. Ada 3 media yang dapat digunakan untuk penyimpanan

hidrogen, yakni dalam wujud gas, cair dan padat. Jika hidrogen disimpan dalam bentuk gas tabung penyimpanan harus bertekanan tinggi (700 bar (4,4 MJ/L)) bar, dan jika dalam bentuk cair suhu konstan pada -253°C (8 MJ/L), untuk kedua sistem penyimpanan hidrogen ini belum memadai dari segi keamanan [2].

Media penyimpanan dalam bentuk padat (*solid hydrogen storage*) lebih aman digunakan, bentuknya yang ringan dan harga ekonomis. Dalam sistem padat, hidrogen dapat bereaksi dengan berbagai unsur logam dan membentuk hibrida logam. Skema interaksi hidrogen pada logam dapat dilihat pada **Gambar 1**.

Gambar 1. Skema reaksi antara gas hidrogen dengan logam

Sumber: [3]

Skema interaksi hidrogen pada logam, a) molekul H_2 mendekati permukaan logam, b) terjadi penyerapan secara fisika yaitu adanya interaksi molekul-molekul secara Van der Waals, c) proses penyerapan secara kimia setelah molekul H_2 terdisosiasi, d) atom H menempati sub permukaan dan berdifusi ke dalam logam. Di dalam kontak dengan permukaan logam, hidrogen dapat diserap secara fisik oleh logam dengan gaya Van der Waals. Energi penyerapan secara fisik adalah sebesar $E \approx 10 \text{ kJ/mol}$. Pada tahap ini molekul gas hidrogen bereaksi dengan atom-atom yang berada di permukaan logam. Tahap selanjutnya adalah reaksi antara hidrogen dan logam, dimana hidrogen harus dapat melewati rintangan aktivasi untuk disosiasi (pemisahan molekul menjadi ion hidrogen) dan untuk membentuk ikatan dengan logam seperti pada **Gambar 2**.

Gambar 2. Energi potensial hidrogen yang sedang mendekati permukaan logam

Sumber: [2]

Proses selanjutnya adalah proses penyerapan secara kimia, dimana energi penyerapan secara kimia adalah sebesar $E \approx 50 \text{ kJ/mol}$. Pada tahap ini molekul H_2 terdisosiasi menjadi atom H pada permukaan logam, atom H berdifusi secara cepat ke dalam logam pada temperatur kamar. Elektron atom-atom hidrogen akan bereaksi dengan elektron atom-atom logam [2].

Salah satu logam dengan kemampuan menyimpan gas hidrogen yang aman dan efisien adalah magnesium (Mg), dimana magnesium dapat menyerap hidrogen sebesar (7,6 wt%). Magnesium memiliki sifat yang ringan, mudah diperoleh dan harganya juga terjangkau. Namun kinetika reaksi dari magnesium masih sangat lambat serta temperatur operasi yang sangat tinggi (300°C) [4]. Beberapa faktor yang dapat menurunkan temperatur desorpsi maupun kinetika reaksi dari magnesium, diantaranya penggunaan teknik

mechanicall alloying untuk mendapatkan material berskala nanokristal, membentuk material komposit, serta penambahan katalis seperti unsur-unsur logam yakni Ni, Mn, Fe, Cu, Al dan logam oksida [5] .

Katalis adalah zat yang ditambahkan pada reaksi kimia yang bertujuan untuk mempercepat reaksi tetapi tidak ikut bereaksi. Katalis bekerja dengan mengadsorpsi zat yang direaksikan, sehingga katalis dapat berfungsi untuk meningkatkan laju reaksi. Katalis akan menempel pada bagian permukaan tertentu, sehingga nantinya dapat menurunkan energi aktivasi dari reaksi, dan menyebabkan reaksi menjadi cepat. Nikel merupakan salah satu katalis yang dapat bereaksi dengan logam magnesium, karena nikel termasuk golongan logam transisi dengan sifat katalitik dan senyawa yang baik. Kemampuan ini disebabkan karena logam transisi dapat mengalami perubahan biloks dan mampu menyerap zat pada permukaannya sehingga reaksi magnesium dan logam menjadi efektif [2]. Dari uraian di atas, maka perlu dilakukan pengujian lebih lanjut bagaimana pengaruh waktu *milling* terhadap MgH_2 yang dikatalisasi dengan 6 wt% Ni dengan menggunakan metode teknik *mechanicall alloying*.

2. Metode Penelitian

Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada tanggal 2 Januari 2015 sampai Mei 2015 sementara proses persiapan sampel dan proses *milling* serta identifikasi fasa menggunakan XRD (*X-Ray Diffractometer*) dikerjakan di Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika, Fakultas MIPA Universitas Syiah Kuala. Analisa termal dilakukan dengan menggunakan DSC (*Differential Scanning Calorimetric*) di laboratorium Katalisasi, Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Syiah Kuala, Kemudian untuk melihat struktur morfologi permukaan dengan menggunakan SEM di Laboratorium Politeknik Lhokseumawe.

Prosedur Kerja

Serbuk MgH_2 (Produk Sigma Aldrich, Jerman, ukuran partikel 50 μm dengan kemurnian 99%), dan serbuk Ni (Produk Hongwu Nano, Ukuran partikel 50 nm dengan kemurnian 99%). Selanjutnya MgH_2 yang dikatalisasi dengan 10 wt%Ni dilakukan proses *milling* dengan mesin *planetary ball mill* (*Fritsch, P6*), dengan rasio bola dan serbuk (10:1) dengan berat sampel 1 gram. Proses *milling* berlangsung dengan variasi waktu *milling* selama 2 jam, 5 jam dan 10 jam dengan kecepatan putaran 350 rpm.

Pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengidentifikasi karakteristik komposisi fasa dari senyawa MgH_2 -Ni. Radiasi sinar-X yang digunakan berasal dari tabung dengan target CoK_{α} dengan $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$. Tegangan yang digunakan adalah 40 kV dengan arus 30 mA. Analisa struktur morfologi permukaan MgH_2 -Ni dilakukan dengan menggunakan perangkat mikroskop elektron (JEOL JSM-5310 LV) dengan pembesaran 500 $\times$. Selanjutnya dilakukan pengujian DSC dengan berat sampel 10 mg pada *range* temperatur 27 $^{\circ}C$ hingga 500 $^{\circ}C$ dengan laju pemanasan 10 $^{\circ}C$ /menit.

3. Hasil dan Pembahasan

Analisis dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis pola difraksi sinar X (XRD) pada material MgH_2 - 10 wt%Ni ditunjukkan pada **Gambar 3**, Puncak difraksi sinar-X menunjukkan adanya fasa MgH_2 yang berada pada sudut difraksi $2\theta = 37,87^{\circ}$, $61,85^{\circ}$, $39,87^{\circ}$, dan $71,89^{\circ}$, sedangkan fasa Ni muncul pada posisi $2\theta = 44,36^{\circ}$, dan $58,53^{\circ}$. Nikel (Ni) dalam penelitian ini bekerja sebagai katalis dan hanya digunakan dalam jumlah yang sangat kecil. Katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi tetapi tidak ikut bereaksi. Munculnya fasa Ni disebabkan karena Ni tidak ikut bereaksi di dalam MgH_2 , hal ini ditandai dengan tidak terjadinya perubahan fasa Ni [6].

Dari hasil puncak XRD menjelaskan terjadinya pelebaran puncak dengan bertambahnya waktu *milling*, pada saat waktu *milling* berlangsung selama 5 jam dan 10 jam, pola puncak difraksi terlihat mengalami perubahan, dimana terjadi pelebaran puncak difraksi yang semakin melebar, dan tidak ada perubahan pada sudut 2θ . Dari nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*) yang ditunjukkan pada (**Tabel 1**) juga dapat menjelaskan lebar puncak pola difraksi. Semakin lebar puncak difraksi maka semakin besar pula nilai FWHM-nya. Kemudian dengan melakukan perhitungan metode *Scherrer* dapat ditentukan nilai ukuran kristal. Hasilnya ditunjukkan pada **Tabel 1** dimana ukuran kristal semakin kecil dengan meningkatnya waktu *milling*.

Gambar 3. Pola difraksi sinar X MgH₂-10wt%Ni
Sumber: [7]

Hasil perhitungan ukuran kristal MgH₂-10wt%Ni selama proses *milling* dapat dihitung dengan menggunakan metode *Scherrer* berikut.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dimana :

D : Ukuran Kristal (nm)

K : Konstanta (0,95)

λ : Panjang gelombang (1,5406Å)

β : Pelebaran kurva puncak difraksi yaitu FWHM (*Full Width at Half maximum*)

θ : Sudut dari puncak tertinggi.

Proses terjadinya reduksi ukuran kristal yang disebabkan dengan meningkatnya waktu *milling* mengakibatkan luas permukaan material terhadap rasio volume butir akan meningkat. Beberapa parameter seperti, waktu kecepatan *milling* (rpm) dan rasio bola serbuk (*Ball to Powders Ratio* atau BPR) sangat mempengaruhi dalam pembentukan material berstruktur nanometer. Material penyimpan hidrogen yang berstruktur nanometer dapat memudahkan interaksi absorpsi dan desorpsi di dalam material MgH₂ [8].

Tabel 1. Parameter pengukuran bidang kristal MgH₂-10wt%Ni pada variasi waktu *milling*

Waktu <i>Milling</i>	FWHM (°)	θ (°)	Ukuran Kristal (nm)
2 jam	0,73450	18,9493	11,47
5 jam	0,75360	18,9381	11,17
10 jam	0,78470	18,9261	10,71

Sumber: [7]

Analisis dengan Scanning Electron Microscope (SEM)

Observasi morfologi permukaan material MgH₂-10wt%Ni dengan waktu *milling* 10 jam ditunjukkan oleh hasil investigasi dengan SEM. Pada **Gambar 4** terlihat struktur morfologi ukuran partikel yang tidak homogen, hal ini dikarenakan selama proses *milling* partikel-partikel tersebut tercampur dan mengalami *impact*, kemudian terdeformasi sehingga terjadi aglomerasi yang menyebabkan ukuran partikel terlihat besar. aglomerasi ini terjadi akibat tumbukan dan tekanan yang diberikan bola-bola terhadap serbuk yang mengakibatkan partikel bergabung satu sama lain. Aglomerasi dan *coldwelding* merupakan bagian dari proses *mechanical alloying*. Namun *aglomerasi* dan *coldwelding* yang berlebihan akan menurunkan sifat absorpsi dan desorpsi karena menurunkan luas permukaan kontak magnesium dengan hidrogen [9].

Gambar 4. Morfologi dengan SEM material MgH_2 -10wt%Ni 10 jam *milling*
Sumber: [7]

Proses *milling* diyakini bahwa *hardness* dari elemen Ni 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 . Akan tetapi jumlah katalis Ni dalam MgH_2 harus dibatasi, karena jika doping Ni 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 [6].

Analisis dengan Differential Scanning Calorimetry DSC

Pengujian termal dengan menggunakan DSC pada **Gambar 5** menunjukkan bahwa material MgH_2 murni terdesorpsi pada temperatur 409 °C dalam waktu 54 menit yang dapat dilihat pada **Tabel 2**, ketika katalis 10wt%Ni ditambahkan di dalam material MgH_2 dengan proses *milling* selama 2 jam, temperatur desorpsi mengalami penurunan berkisar 390 °C dalam waktu 49 menit. Penambahan waktu *milling* 5 jam juga memperlihatkan penurunan temperatur sebesar 387 °C dalam waktu 45 menit, dapat dijelaskan bahwa semakin meningkatnya waktu *milling* temperatur desorpsi semakin menurun sampai berkisar 383 °C dalam waktu 41 menit dengan waktu *milling* selama 10 jam. Hasil ini memperlihatkan bahwa teknik *mechanicall alloying* dan penambahan katalis dengan menggunakan *ball mill* berhasil menurunkan temperatur desorpsi hidrogen.

Tabel 2. Parameter pengukuran DSC pada variasi waktu *milling*

Material	Waktu <i>Milling</i>	Temperatur	Waktu (menit)
MgH_2 murni	0	409	54
MgH_2 -10wt%Ni	2	390	49
MgH_2 -10wt%Ni	5	387	45
MgH_2 -10wt%Ni	10	383	41

Sumber: [7]

Gambar 5. Kurva desorpsi MgH₂-10wt%Ni
Sumber: [7]

4. Kesimpulan

Proses penggunaan katalis Ni dan waktu *milling* sangat berpengaruh dalam memperbaiki karakteristik dari MgH₂. Dari hasil pola difraksi menunjukkan adanya pelebaran puncak yang menjelaskan ukuran kristal semakin kecil ketika ditambahkan katalis dan waktu *milling*, hal ini dapat memudahkan hidrogen untuk terdesorpsi dari MgH₂. Dari hasil kurva DSC terlihat temperatur desorpsi mengalami penurunan berkisar antara 20-30 °C dan waktu kinetika reaksi juga mengalami penurunan sebesar 10-15 menit. Namun pada temperatur yang dihasilkan masih tergolong sangat tinggi untuk diaplikasikan pada alat transportasi berbasis MgH₂, karena menurut badan energi dunia (IEA), waktu untuk melakukan desorpsi adalah di bawah 60 menit pada temperatur ≤ 100 °C [10].

5. Daftar Pustaka

- [1] Z. Jalil and A. Rahwanto, "Adisi Fe₂O₃ dan SiC Pada Material MgH₂ untuk Aplikasi Tangki Penyimpanan Hidrogen Kendaraan Fuel Cell," *Indones. J. Appl. Phys.*, vol. 2, no. 2, pp. 205–210, 2012.
- [2] Zulkarnain, "Material Penyimpan Hidrogen Sistem MgH₂-SiC Yang Dipreparasi Melalui Rute Reactive Mechanical Alloying," *Disertasi*, Universitas Jakarta, Indonesia, 2011.
- [3] J. Ali, "Pengembangan Adsorben Hydrogen Storage Untuk Aplikasi Fuel Cell Dalam Bentuk Padatan Partikel Nano Karbon Aktif Dengan Bahan Pengikat Likuida Lignoselulosa," *Tesis*, Universitas Indonesia, Jakarta, 2012.
- [4] F. B. Pratama and Widyastuti, "Pengaruh Penambahan Ni, Cu dan Al dan Waktu Milling pada Mechanical Alloying Terhadap Sifat Absorpsi dan Desorpsi Mg sebagai Material Penyimpan Hidrogen," *J. Tek. ITS*, vol. 1, no. 1, pp. 97–100, 2012.
- [5] Z. Jalil, A. Rahwanto, F. Mulana, and Mustanir, "Desorption temperature characteristic of Mg-based hydrides catalyzed by nano-SiO₂ prepared by high energy ball milling," *Int. J. Technol.*, vol. 7, no. 8, pp. 1301–1306, 2016, doi: 10.14716/ijtech.v7i8.6890, 2016.
- [6] Z. Jalil, A. Rahwanto, and E. Handoko, "Effect of nanostructure Ni on the sorption properties of mechanical milled MgH₂ for solid hydrogen storage materials," *MATEC Web Conf.*, vol. 197, pp. 4–6, 2018, doi: 10.1051/mateconf/201819702014, 2018.
- [7] N. Sari, *Nanopartikel Ni Pada Material Penyimpan Mechanical Alloying*, Tesis, Universitas Syiah Kuala, Banda Aceh, 2015.
- [8] Z. Jalil, A. Rahwanto, H. Akhyar, R. Razali, and E. Handoko, "MgH₂-SiC based hydrogen storage material prepared by reactive mechanical alloying method," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 105, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1755-1315/105/1/012098, 2018.
- [9] Z. Jalil, A. Rahwanto, H. Sofyan, M. Usman, and E. Handoko, "The use of Silica from beach sand as catalyst in Magnesium based hydrides for Hydrogen storage materials," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 105, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1755-1315/105/1/012093, 2018.

- [10] S. Nur, Z. Jalil, U. S. Kuala, and B. Aceh, "Pengaruh Sisipan Katalis SiO_2 Dalam MgH_2 Yang Disintesis Melalui Rute," vol. 17, no. 2, pp. 43–47, 2011.
- [11] Rahwanto, A., Jalil, Z., Akhyar, & Handoko, E. Desorption properties of mechanically milled MgH_2 with double catalysts Ni and SiC. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 931(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/931/1/012012>, 2020.
- [12] Fatmaliana, A., & Sari, N. *Pengaruh Katalis Fe_2O_3 Pada Tabung Penyimpanan Hidrogen Berbasis MgH_2 Melalui Teknik Mechanical Alloying*. V(2), 967–973, 2020.
- [13] Sari, N., Rahwanto, A., & Jalil, Z. Studi Katalis Ni Nano pada Material Penyimpan Hidrogen MgH_2 yang Dipreparasi melalui Teknik Mechanical Alloying. *Indonesian Journal of Applied Physics*, 6(01), 1. <https://doi.org/10.13057/ijap.v6i01.1788>, 2016.
- [14] Cabo, M., Garroni, S., Pellicer, E., Milanese, C., Girella, A., Marini, A., Rossinyol, E., Suriñach, S., & Baró, M. D. Hydrogen sorption performance of MgH_2 doped with mesoporous nickel- and cobalt-based oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(9), 5400–5410. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.038>, 2011.
- [15] ChitsazKhoyi, L., Raygan, S., & Pourabdoli, M. Effect of Synthesized MgNi_4Y Catalyst on Hydrogen Desorption Properties of Milled MgH_2 . *Metallurgical and Materials Transactions E*, 2(1), 27–32. <https://doi.org/10.1007/s40553-014-0040-7>, 2015.