

Studi Katalis Ni Nano pada Material Penyimpanan Hidrogen MgH_2 yang Dipreparasi melalui Teknik *Mechanical Alloying*

Nirmala Sari¹, Adi Rahwanto², Zulkarnain Jalil²

¹Program Studi Magister Fisika, PPs Universitas Syiah Kuala, Banda Aceh

²Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Syiah Kuala, Banda Aceh
zjalil@unsyiah.ac.id

Received 21-10-2015, Revised 01-01-2016, Accepted 15-01-2016, Published 20-04-2016

ABSTRACT

The main obstacle which hinders the application of fuel cell fuels in motor vehicles today is the hydrogen storage tubes. One of the latest efforts in hydrogen storage research is to insert hydrogen in certain metals or called solid state hydrogen storage. Magnesium (Mg) is regarded as one of the material potential candidates absorbing hydrogen, because theoretically, it has the ability to absorb hydrogen in the large quantities of (7.6 wt%). This amount exceeds the minimum limit which is targeted Badan Energi Dunia (IEA), that is equal 5 wt%. However Mg has shortage, namely its kinetic reaction is very slow, it takes time to absorb hydrogen at least 60 minutes with very high operating temperatures (300-400 °C). The aim of this study is to improve the hydrogen desorption temperature hydrogen storage material based MgH_2 . In this method, milling of material is done in the time of 10 h with the variation of catalyst inserts a for 6wt%, 10wt% and 12 wt%. The results from XRD measurements in mind that the sample was reduced to scale nanocrystal. Phase that appears of the observation of result XRD is MgH_2 phase as the main phase, and followed by Ni phase as minor phase. The result of observations with DSC, to the lowest temperature obtained on the sample with a weight of catalyst 12 wt% Ni catalyst that is equal to 376 °C. These results successfully repair pure temperature of Mg-based hydrides.

Keywords: Material penyimpanan hidrogen, mechanical alloying, temperatur desorpsi, magnesium

ABSTRAK

Kendala utama yang menghambat aplikasi bahan bakar *fuel cell* pada kendaraan bermotor saat ini adalah tabung penyimpanan hidrogen. 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%. Akan tetapi Mg memiliki kekurangan, yakni reaksi kinetiknya sangat lambat, untuk menyerap hidrogen dibutuhkan waktu minimal 60 menit dengan temperatur operasi yang sangat tinggi (300 – 400 °C). Tujuan dari studi ini adalah untuk memperbaiki temperatur desorpsi hidrogen material penyimpanan hidrogen berbasis MgH_2 . Pada metode ini, penghalusan (*milling*) material dilakukan dalam waktu 10 jam dengan variasi sisipan katalis sebesar 6wt%, 10wt% dan 12 wt%Ni. Hasil dari pengukuran XRD diketahui bahwa sampel berhasil direduksi hingga skala nanokristal. Fasa yang muncul dari hasil observasi XRD adalah fasa MgH_2 sebagai fasa utama, dan diikuti fasa Ni sebagai fasa minor. Hasil observasi dengan DSC, temperatur terendah diperoleh pada sampel dengan berat katalis 12 wt%Ni, yaitu sebesar 376 °C. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan katalis Ni skala nano ke dalam material MgH_2 berhasil memperbaiki temperatur desorpsi Mg murni.

Kata kunci: Solid storage hydrogen, mechanical alloying, desorption temperature, magnesium hydrides

PENDAHULUAN

Penggunaan hidrogen sebagai sumber energi alternatif untuk transportasi memiliki beberapa keuntungan, seperti kelimpahan tinggi, ringan, menghasilkan pembakaran panas tinggi, reproduisibel, dan non emisi polutan atau ramah lingkungan selama pembakaran. Banyak media yang digunakan untuk menyimpan hidrogen, seperti gas, cair, dan padatan^[1]. Hidrogen membentuk hidrida logam dengan beberapa logam atau paduan yang menyebabkan terbentuknya penyimpanan (*solid storage*) yang memberikan keamanan lebih tinggi dari penyimpanan dalam bentuk gas maupun cair. 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)). Sementara itu jika disimpan dalam bentuk cair, maka suhu harus stabil pada -253°C (* MJ/L). Kedua teknik di atas dari sisi keamanan belum memadai. Oleh karena itu, logam hidrida adalah penyimpanan hidrogen yang aman dan efisien untuk aplikasi kendaraan *on-board*^[2].

Magnesium merupakan salah satu logam yang banyak diteliti sebagai material penyimpan hidrogen. Secara teoritis magnesium memiliki kemampuan menyerap hidrogen dalam jumlah besar (7,6 wt%), ringan dan biaya yang ekonomis^[3]. Jumlah ini melebihi batas maksimum yang ditargetkan Badan Energi Dunia yakni sebesar 5 wt% dan mampu bekerja pada suhu di bawah 100 °C^[4]. Selain itu sifat Mg yang ringan, mudah diperoleh dan harganya yang terjangkau juga menjadi pertimbangan peneliti dunia saat ini. Akan tetapi Mg memiliki kelemahan yakni reaksi kinetiknya yang lambat, demikian juga temperatur operasinya relatif tinggi (~300 °C). Banyak upaya telah dilakukan untuk meningkatkan sifat penyerapan dan kinetika reaksi seperti substitusi unsur (logam atau oksida logam) sebagai katalis^[5-6], mereduksi ukuran butir material hingga skala nanokristal dengan teknik *mechanical alloying*^[7] serta membentuk material komposit^[8].

Dalam penelitian ini digunakan teknik *mechanical alloying* dengan sisipan Ni nano (6 wt%, 10 wt%, dan 12 wt%) sebagai upaya untuk memperbaiki sifat-sifat serapan dan kinetika reaksi material penyimpan hydrogen berbasis MgH₂. Penggunaan Ni –yang merupakan logam transisi- dalam skala nano mampu terdistribusi secara homogen di atas permukaan MgH₂ dan pada saat yang sama akan dapat mereduksi proses milling dalam waktu yang lebih singkat, serta regangan (*strain*) internal dapat dihindari^[9].

METODE

Bahan-bahan pada penelitian ini terdiri dari material utama serbuk MgH₂ (99,99%, 50 μm, Sigma Aldrich) dan serbuk Ni nanopartikel (99%, 50 nm, Hongwu Nano). Selanjutnya dilakukan proses *mechanical alloying* dengan mesin *planetary ball mill* (Fritsch, P6). Dengan rasio berat bola dan serbuk (BPR) 10:1. Komposisi berat katalis nikel adalah 6 wt%, 10 wt%, dan 12 wt%Ni. Milling berlangsung selama 10 jam dengan kecepatan 350 rpm.

Untuk mengetahui komposisi fasa yang hadir, maka dilakukan identifikasi kualitatif menggunakan X-ray diffraction (XRD) (Shimadzu D6000, CuK_α dengan λ= 1,54060 Å). Selanjutnya, sifat termal desorpsi hidrogen diamati dengan menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC, Shimadzu D50).

Data hasil uji XRD, dipergunakan untuk mendapatkan ukuran kristal sampel yang dikalkulasi menggunakan metode Scherrer^[11],

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

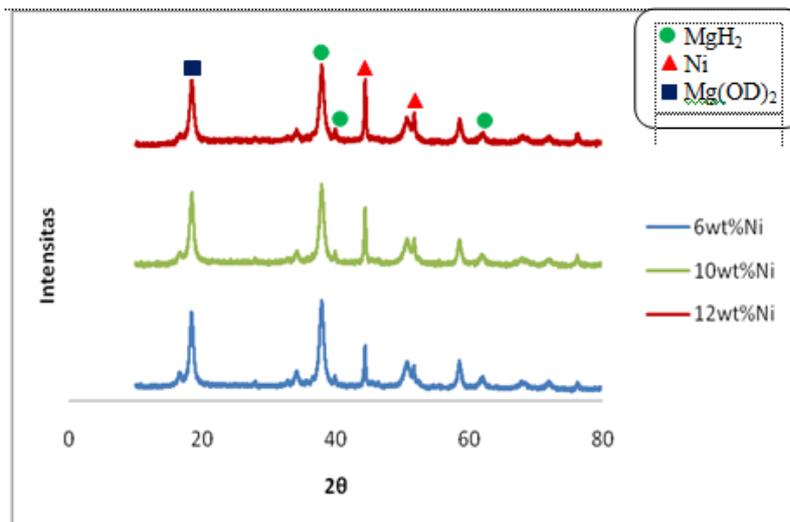
Dimana D merupakan ukuran kristal (\AA), λ merupakan panjang gelombang (XRD $\lambda = 1.54060 \text{\AA}$), θ merupakan sudut kristal terukur, dan B merupakan lebar setengah puncak/FWHM (rad)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-X pada Gambar 1 diperoleh informasi kehadiran fasa utama adalah MgH_2 pada sudut difraksi $2\theta = 37,87^\circ$. Sedangkan fasa minor Ni muncul di posisi $2\theta = 44,36^\circ$, Namun, pada saat proses pemindahan dari tempat sampel ke wadah *milling* material terkontaminasi dengan udara sehingga munculnya fasa $\text{Mg}(\text{OD})_2$ pada sudut $2\theta = 18,34^\circ$. Fasa $\text{Mg}(\text{OD})_2$ dianggap sebagai impuritas yang dapat mempengaruhi proses pelepasan temperatur desorpsi hidrogen^[4].

Dari pola difraksi sinar-X pada Gambar 1 didapatkan informasi pelebaran puncak yang terjadi, dapat disebutkan bahwa puncak difraksi semakin melebar seiring dengan meningkatnya jumlah sisipan katalis dari Ni artinya ukuran butir kristal semakin kecil seiring dengan penambahan katalis, hal ini disebabkan karena nikel sebagai katalis memiliki sifat keras sehingga akan mempercepat proses pecahnya serbuk^[4]. Dengan adanya reduksi ukuran butir diyakini akan terjadi peningkatan permukaan material terhadap rasio volume butir. Dengan demikian hidrogen akan mudah berinteraksi dan berabsorpsi di dalam material MgH_2 ^[3]. Karena dengan ukuran partikel yang semakin kecil akan memperpendek jalur difusi hidrogen dan pada saat yang sama memperbesar batas butir serta luas permukaan material^[10].

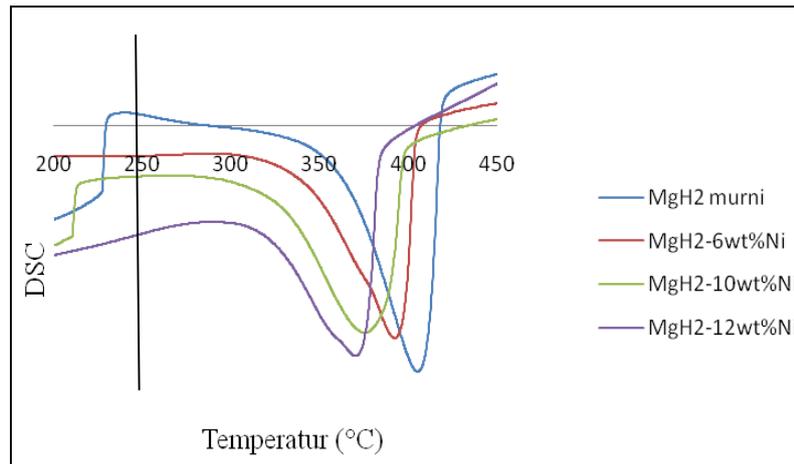
Hasil perhitungan ukuran kristal diringkas pada Tabel 1 yang merupakan hasil perhitungan masing-masing bidang fasa MgH_2 -wt%Ni dengan waktu *milling* selama 10 jam.



Gambar 1. (colour online) Profil XRD material MgH_2 -wt%Ni dengan waktu *milling* 10 jam

Tabel 1. Hasil kalkulasi ukuran butir pada fasa MgH_2 -wt%Ni

Sampel	Parameter Pengukuran Bidang Kristal		
	FWHM ($^\circ$)	θ ($^\circ$)	Ukuran Kristal (nm)
6wt% Ni	0,7798	18,9190	10,78
10wt% Ni	0,7847	18,9261	10,71
12wt% Ni	0,8155	18,9350	10,32



Gambar 2. (colour online) Kurva DSC MgH₂-wt%Ni pada variasi berat katalis dengan waktu *milling* 10 jam

Tabel 2. Ringkasan Hasil Uji DSC

Material	Waktu milling	Temperatur (°C)
MgH ₂ -12wt%Ni	10 jam	376
MgH ₂ -10wt%Ni	10 jam	383
MgH ₂ -6wt%Ni	10 jam	393
MgH ₂ murni	-	409

Pada Gambar 2 terlihat bahwa temperatur puncak desorpsi material MgH₂ murni berada pada temperatur 409 °C. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan Xie^[6] yang menunjukkan bahwa temperatur operasi MgH₂ yang masih tinggi dengan kisaran 400 °C. Kemudian upaya untuk menurunkan temperatur dilakukan dengan menambahkan katalis Ni dengan proses *milling* selama 10 jam.

Temperatur desorpsi menunjukkan penurunan dibandingkan dengan MgH₂ murni. Penurunan temperatur desorpsi hidrogen selanjutnya dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan katalis Ni skala nano ke dalam material MgH₂ berhasil memperbaiki temperatur desorpsi Mg murni.

KESIMPULAN

Penggunaan katalis Ni sangat efektif untuk memperbaiki karakteristik MgH₂. Dari data difraksi sinar-X tampak puncak difraksi melebar/mengecil. Ini merupakan indikasi terjadinya proses reduksi ukuran kristal yang mencapai 10 nm. Fasa yang muncul dari hasil observasi XRD adalah fasa MgH₂ sebagai fasa utama, dan diikuti fasa Ni sebagai fasa minor. Hasil observasi dengan DSC, temperatur terendah diperoleh pada sampel dengan berat katalis 12 wt%Ni, yaitu sebesar 376°C. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan katalis Ni skala nano ke dalam material MgH₂ berhasil memperbaiki temperatur desorpsi Mg murni. Merujuk hasil penelitian ini, nyata diperlihatkan bahwa teknik *mechanical alloying* menggunakan *planetary ball mill* sangat atraktif dan menjanjikan dalam preparasi material penyimpan hidrogen berbasis Mg.

DAFTAR PUSTAKA

1. Zuettel, A. 2003. Materials for Hydrogen Storage. *Materials Today*, Vol. 6, No. 9, pp. 24-33.
2. Budi, Pratama, F., dan Widyastuti. 2012. Pengaruh Penambahan Ni, Cu dan Al dan Waktu Milling pada Mechanical Alloying Terhadap Sifat Absorpsi dan Desorpsi Mg sebagai Material Penyimpan Hidrogen. *Jurnal Teknik ITS*, Vol. 1.

3. Insani, A. 2009. Paduan Mg_3CoNi_2 sebagai Penyerap Hidrogen. *Disertasi*. Universitas Indonesia Jakarta.
4. Jalil, Z. 2011. Material Penyimpan Hidrogen Sistem MgH_2 -SiC Yang Dipreparasi Melalui Rute Reactive Mechanical Alloying. *Disertasi*. Universitas Indonesia Jakarta.
5. Liang, G., Wang, E., and Fang, S. 1995. Hydrogen Absorption and Desorption Characteristics of Mechanically Milled Mg-35 wt.% FeTi1.2 Powders. *J. Alloys Compd.*, Vol. 223, No. 1, pp. 111-114.
6. Xie, L., Liu, Y., Zhang, X., Qu, J., Wang, Y., and Li, X. 2009. Catalytic effect of Ni nanoparticles on the desorption kinetics of MgH_2 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 482, pp. 388–392.
7. Mustanir, dan Zulkarnain, J. 2009. Hydrogen Sorption Behavior of the MgH_2 -Ni Prepared by Reactive Mechanical Alloying. *Journal for Technology and Science*, Vol. 20, No. 4.
8. Wang, L., Wang, Y., and Yuan, H. 2001. Development of Mg-based hydrogen storage alloy. *Journal of Material Science and Technology*, Vol. 17, No. 6.
9. Hanada, N., Ichikawa, T., Isobe, S., Nakagawa, T., Tokoyoda, K., and Honma, T. 2009. X-ray Absorption Spectroscopic Study on Valence State and Local Atomic Structure of Transition Metal Oxides Doped in MgH_2 . *Journal of Physics Chemistry C*, Vol. 113, pp. 13450-13455.
10. Tian, M., and Shang, C. 2012. Effect of TiC and Mo_2C on Hydrogen Desorption of Mechanically Milled MgH_2 . *Journal of Chemical Science and Technology*, Vol. 1, No. 2, pp. 54-59.
11. Gastón, P., Barreto, Morales, G., and Quintanilla, M. L. L. 2013. Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development, *Journal of Materials*, Vol. 2013. Article ID 478681.