

Absorpsi Hidrogen pada Hidrida Logam Sistem Mg-Ti dengan Penambahan 10 % Berat Fe

Hadi Suwarno¹ dan Wisnu Ari Adi²

¹Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN

E-mail : hsuwarno@yahoo.com

²Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN

ABSTRAK – ABSORPSI HIDROGEN PADA HIDRIDA LOGAM SISTEM Mg-Ti DENGAN PENAMBAHAN 10 % BERAT Fe. Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi paduan hidrida logam sistem Mg-Ti dengan penambahan 10% berat Fe melalui proses *mechanical alloying*. Paduan Mg - Ti dibuat melalui proses *milling* dengan variasi waktu *milling* selama 10, 20, dan 30 jam. Sedangkan penambahan 10% berat Fe ke dalam matrik Mg-Ti dimilling selama 2 jam. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa paduan sistem Mg-Ti-Fe yang terbentuk dari proses *mechanical alloying* adalah fasa Fe, TiH₂ dan Mg₂Ti dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 9 %; 55 %; dan 36 %. Kemudian setelah proses *hydriding* sampel mengalami transformasi fasa membentuk fasa Fe, Mg₂TiH₄, TiH₂ dan γ -MgH₂ dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 9 %, 35 %; 34 %; dan 22 %. Disimpulkan bahwa Keberadaan Fe memberikan ruang kosong dan memudahkan masuknya hidrogen ke dalam matrik Mg-Ti yang menyebabkan proses ikatan *interstitial* antara matrik Mg-Ti dengan hidrogen semakin membaik.

Kata kunci: Hidrida logam, Sistem Mg-Ti-Fe, *Mechanical alloying*, Proses *hydriding*

ABSTRACT – HYDROGEN ABSORPTION PROPERTIES OF THE Mg-Ti ALLOY WITH 10% wt Fe ADDITION. The synthesis and characterization of the Mg-Ti alloy with 10% wt Fe addition using a mechanical alloying technique have been performed. The Mg and Ti powders are milled with the variation of milling time 10, 20, and 30 h. After milling, the 10% wt Fe powders are added into Mg-Ti alloy and followed by milling for 2 h. Refinement result of the x-ray diffractions showed that the mechanical milling resulted in the formation of Fe, TiH₂ and Mg₂Ti phases with the mass fraction of 9 %, 55 % and 36 %, respectively. On hydriding at temperature of 250 °C, the sample compositions are transformed into Fe, Mg₂TiH₄, TiH₂ and γ -MgH₂ phases with the mass fraction of 9 %, 35 %, 34 % and 22 %, respectively. It is concluded that the Fe addition causes void spaces growth that make hydrogen easily absorbed due to the interstitial bonding.

Keywords: metal hydride, Mg-Ti system, mechanical alloying, hydriding process

I. PENDAHULUAN

Hidrogen yang merupakan energi karier sangat banyak dijumpai di alam. Dan hidrogen ini diharapkan akan mampu menggantikan kedudukan bahan bakar minyak bumi dan gas alam di masa akan datang. Agar bisa

dipakai sebagai bahan bakar maka diperlukan suatu bahan yang mampu digunakan sebagai media penyimpan hidrogen dalam kondisi padat. Berbagai bahan seperti logam transisi dan paduannya dapat menyerap hidrogen membentuk ikatan *interstitial* dengan hidrogen dalam bentuk senyawa *biner*, *terner*, dan seterusnya. Namun demikian, tidak semua logam dapat dijadikan sebagai kandidat *on board storage* [1-5].

Penelitian *hydrogen storage material* hingga saat ini sudah berkembang pesat dan akhir-akhir ini banyak peneliti yang mengonsentrasikan penelitiannya pada logam magnesium (Mg) sebagai *base-material*. Mg-base dipilih karena dari hasil-hasil penelitian mereka menunjukkan bahwa magnesium mampu menyerap hidrogen cukup besar (mengandung 7,6% berat H₂), disamping ringan, mudah diperoleh, dan harganya murah. Meskipun magnesium memiliki kapasitas tampung hidrogen yang besar, logam ini memiliki kelemahan mendasar, yaitu proses *hydriding* dan *dehydriding* berlangsung sangat lambat dan operasinya pada suhu yang relatif tinggi sekitar 350 – 400 °C. Agar magnesium bisa dipromosikan sebagai material *on board storage* maka perlu dilakukan penelitian pembuatan paduan magnesium dengan logam lain sedemikian rupa sehingga diharapkan dapat menurunkan suhu *hydriding-dehydriding* menjadi sekitar 80 – 150 °C dengan tanpa mengurangi kapasitas tampung magnesium tersebut terhadap hidrogen [6-10].

Pada penelitian ini digunakan paduan hidrida logam sistem Mg-Ti dengan menggunakan teknik *mechanical alloying* metode basah [11]. Hasil proses *mechanical alloying* pada hidrida logam sistem Mg-Ti ini dapat menghasilkan paduan Mg₂Ti dan TiH₂ dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 30,6 % dan 62,9 %, dan masih menyisakan Mg serta Ti. Dan setelah proses *hydriding* sampel mengalami transformasi fasa membentuk fasa Mg₂TiH₄, TiH₂ dan γ -MgH₂ dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 25,5 %; 64,0 %; dan 10,5 %. Absorpsi hidrogen terhadap pembentukan fasa baru pada paduan hidrida logam sistem Mg-Ti ini akan membentuk ikatan *interstitial* dengan hidrogen dalam bentuk senyawa biner. Namun absorpsi hidrogen ini menurut perhitungan stoikiometri ini tidak menghasilkan reaksi yang sempurna. Masih banyak Mg yang tidak berikatan baik dengan Ti maupun H. Dengan demikian diperlukan sebuah katalis yang dapat berfungsi untuk mempercepat dan meningkatkan proses absorpsi

hidrogen. Pada penelitian ini akan ditambahkan unsur Fe sebanyak 10 % berat ke dalam paduan hidrida logam system Mg-Ti tersebut. Sehingga dengan adanya penambahan unsur katalis Fe diharapkan dapat mempercepat sekaligus meningkatkan proses absorpsi hidrogennya. Jadi tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan Fe ini terhadap peningkatan absorpsi hidrogen pada paduan hidrida logam system Mg-Ti baik ditinjau dari pembentukan fasa barunya maupun dari kurva PCTnya.

II. BAHAN DAN TATA KERJA

Paduan hidrida logam system Mg-Ti dibuat sebanyak 15 gram melalui teknik *mechanical alloying* dengan perbandingan stoikiometri unsur Mg : Ti = 2 : 1. Magnesium (Mg) dan titanium (Ti) berasal dari produk Merck dengan tingkat kemurnian lebih dari 99 %. Alat yang digunakan untuk teknik *mechanical alloying* adalah *High Energy Milling* (HEM) Spex 8000. HEM ini berada di laboratorium Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN), Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN) dengan spesifikasi *normal speed* 1400 rpm, *run time* 90 menit, *off time* 30 menit, dan *on of cycle* 1 kali. Dimensi vial HEM, panjang 7,6 cm dan diameter 5,1 cm. Sedangkan diameter *ball mill* sebesar 12 mm, terbuat dari bahan stainless steel. Campuran Mg dan Ti ini ditambahkan toluen di lingkungan Argon dan di-milling selama 10, 20, dan 30 jam pada suhu ruang. Kemudian campuran Mg-Ti yang telah di-milling selama 30 jam ditambahkan dengan Fe sebanyak 10% berat dan di-milling kembali selama 2 jam agar Fe dapat terdistribusi secara merata di dalam matrik Mg-Ti tersebut.

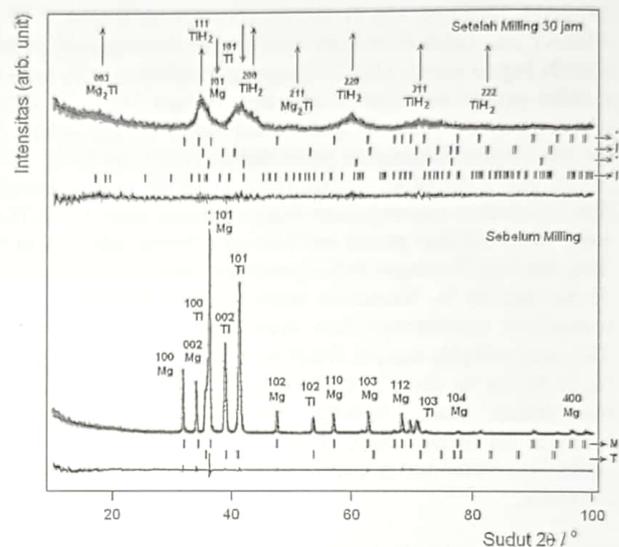
Absorpsi hidrogen dengan paduan Mg-Ti 10% Fe dilakukan dengan alat *hydriding-dehydriding* yang berada di PT. BATAN Teknologi Serpong. Tekanan untuk proses absorpsi hidrogen ini dari kondisi vakuum sampai 1.000 mbar. Kualitas dan kuantitas fasa-fasa yang ada di dalam sampel diukur menggunakan alat *x - ray diffractometer* (XRD) Philip tipe PW1710. Pengukuran pola difraksi sampel dilakukan dengan berkas sinar-x dari *tube anode* Cu dengan panjang gelombang, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, *mode: continuous-scan*, *step size* : 0,02°, dan *time per step* : 0,5 detik. Profil difraksi sinar-x dianalisis menggunakan perangkat lunak program RIETAN (*Rietveld Analysis*) 1994 [12].

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil refinement pola difraksi sinar-x pada campuran Mg dan Ti sebelum *milling* dan setelah *milling* selama 30 jam ditunjukkan seperti pada Gambar 1 dan kriteria (faktor R) and *goodness of fit* (S) untuk fasa Mg, Ti, TiH₂, dan Mg₂Ti ditunjukkan pada Tabel 1. Hasil refinement dari pola difraksi sinar-x pada Gambar 1 menunjukkan bahwa fraksi massa campuran Mg dan Ti sebelum *milling* berturut-turut sebesar 63% dan 37%. Hasil ini bersesuaian dengan komposisi stoikiometri dari campuran yang diharapkan. Sedangkan pada campuran Mg dan Ti yang telah di-milling selama 30 jam, tampak bahwa intensitas dari puncak-puncak yang dimiliki oleh Mg dan

TABLE I.
CRITERIA (FACTOR R) AND GOODNESS OF FIT (S).

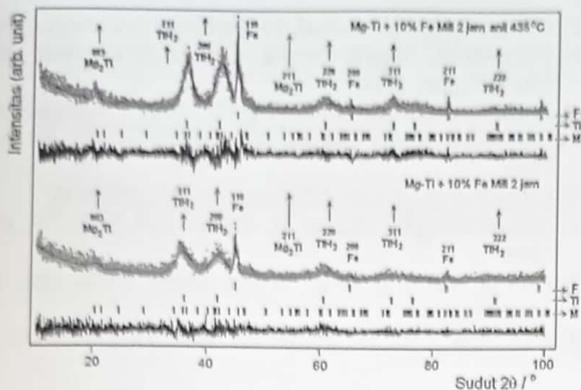
Fasa Mg [13]	Fasa Ti [14]		
Grup ruang : P6 ₃ /mmc (194)	Grup ruang : P6 ₃ /mmc (194)		
Sistem kristal : heksagonal	Sistem kristal : heksagonal		
$a = b = 3,223(5) \text{ \AA}$, dan $c = 5,249(6) \text{ \AA}$	$a = b = 2,819(1) \text{ \AA}$, dan $c = 4,682(2) \text{ \AA}$		
Fasa TiH ₂ [15]	Fasa Mg ₂ Ti [16]		
Grup ruang : Fm3m (225)	Grup ruang : P6 ₂ 22 (180)		
Sistem kristal : kubik	Sistem kristal : heksagonal		
$a = b = c = 4,330(3) \text{ \AA}$	$a = b = 7,542(1) \text{ \AA}$, dan $c = 8,516(1) \text{ \AA}$		
Sebelum milling	$R_{wp} = 18,19$	$R_p = 17,80$	$S = 1,02$
Setelah milling 30 jam	$R_{wp} = 20,90$	$R_p = 15,47$	$S = 0,75$



Gambar 1. Hasil refinement pola difraksi sinar-x campuran Mg dan Ti sebelum *milling* dan setelah *milling* selama 30 jam.

Ti hampir hilang dan tinggal intensitas puncak tertinggi dari keduanya yang masih terlihat namun nilainya sangat rendah. Menurunnya intensitas dari Mg dan Ti ini diduga sebagian telah menjadi *amorphouse* dan sebagian lagi telah bereaksi menjadi fasa lain. Berdasarkan hasil refinement tersebut menunjukkan bahwa sampel terdiri dari 4 fasa, yaitu fasa Mg, Ti, TiH₂ dan Mg₂Ti. Sedangkan fraksi massa dari fasa Mg, Ti, TiH₂ dan Mg₂Ti berturut-turut sebesar 5%; 1%; 57% dan 37%. Terbentuknya fasa TiH₂ ini menunjukkan telah terjadi interaksi antara Ti dengan hidrogen yang diduga kuat berasal dari toluen (C₇H₈). Namun fasa TiH₂ ini merupakan fasa yang metastabil dan pada kondisi tertentu mudah mengalami dekomposisi menjadi Ti dan H₂ seperti halnya dengan Mg. Kandungan fraksi massa Mg seharusnya cukup besar, namun kenyataannya Mg hanya tersisa 5%. Hal ini karena sebagian besar Mg telah berubah menjadi *amorphouse*.

Campuran Mg dan Ti yang telah di-milling selama 30 jam, ditambahkan Fe sebanyak 10% berat setelah itu di-milling kembali selama 2 jam, kemudian dianil pada suhu 435 °C. Hasil refinement pola difraksi sinar-x pada kedua sampel tersebut ditunjukkan seperti pada Gambar 2. Pada Gambar 2, tampak bahwa puncak-puncak yang hadir dari campuran Mg-Ti tidak berubah, namun muncul puncak baru yang teridentifikasi merupakan puncak Fe.

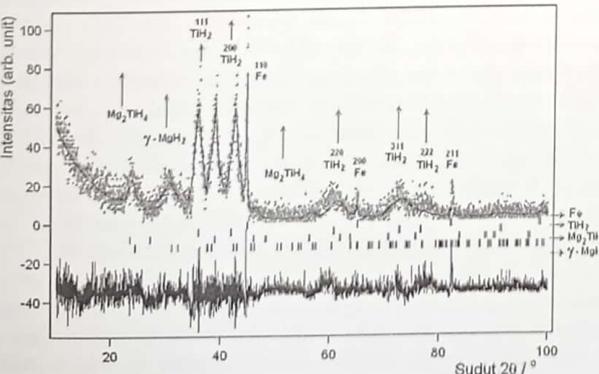


Gambar 2. Hasil *refinement* pola difraksi sinar-x sampel setelah ditambahkan 10% berat Fe kemudian dimilling kembali selama 2 jam dan setelah proses pemanasan (anil) pada suhu 435 °C

Gambar 2 tampak bahwa puncak-puncak Fe hadir pada sudut 2θ = 44°, 64°, dan 81°.

Berdasarkan hasil *refinement* pada Gambar 1, bahwa fasa Mg dan Ti sudah hampir tidak terlihat, sebagian berbentuk *amorphous* dan yang lain sudah bereaksi membentuk fasa baru. Dengan demikian setelah ada penambahan fasa Fe sebanyak 10%, fasa Mg dan Ti tidak perlu di-*refine*. Pada Gambar 2, sampel terdiri dari 3 fasa, yaitu fasa Fe, TiH₂ dan Mg₂Ti dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 8%; 56%; dan 36%. Hasil ini hampir bersesuaian dengan komposisi stoikiometri dari campuran yang diharapkan. Dan jumlah fraksi massa setelah dilakukan proses anil pada 435 °C berturut-turut sebesar 9%; 55%; dan 36%. Proses pemanasan ini tidak merubah jumlah fraksi massa dari hasil milling selama 30 jam, namun pemanasan ini memberikan pengaruh terhadap bentuk dari pola difraksi sinar-x tersebut. Tampak bahwa pola difraksi sinar-x fasa TiH dan Mg₂Ti semakin menajam setelah dipanaskan pada suhu 435 °C. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi kristalisasi pada fasa tersebut setelah proses milling selama 30 jam.

Kemudian sampel setelah proses anil dilakukan proses *hydriding*. Hasil *refinement* pola difraksi sinar-x dari sample yang telah di-*hydriding* ditunjukkan seperti pada Gambar 3. Berdasarkan hasil *refinement* menunjukkan bahwa sampel terdiri dari 4 fasa, yaitu fasa Fe, Mg₂TiH₄, TiH₂ dan γ-MgH₂ dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 9 %, 35 %; 34 %; dan 22 %. Sehingga persamaan reaksi yang dihasilkan dari proses *hydriding* ini dapat



Gambar 3. Hasil *refinement* pola difraksi sinar-x sampel yang telah di-*hydriding*

dituliskan sebagai berikut :
 $Mg_2Ti + TiH_2 + 4Mg + Ti + Fe + 7H_2 \rightarrow$
 $Mg_2TiH_4 + 2TiH_2 + 4MgH_2 + Fe$
 Sedangkan parameter struktur dan *Criteria* (factor R) and *goodness of fit* (S) ditunjukkan pada Tabel 2.

TABLE 2
CRITERIA (FACTOR R) AND GOODNESS OF FIT (S).

Fasa Mg ₂ TiH ₄ [17]	Fasa γ-MgH ₂ [18]
Grup ruang : Fm3m (225)	Grup ruang : Pbcn (60)
Sistem kristal : kubik	Sistem kristal : Ortorombik
a = b = c = 6.552(1) Å	a = 5,09(4) Å, b = 4,98(6) Å dan c = 5,046(1) Å
Hasil proses <i>hydriding</i>	R _w = 26,18 R _p = 17,74 S = 1.21

Pada Gambar 3 terlihat bahwa setelah proses *hydriding* tampak terjadi pertumbuhan fasa baru dengan jumlah fraksi massa yang cukup besar. Pada penelitian sebelumnya, yaitu sebelum ditambahkan Fe ke dalam matrik Mg-Ti, intensitas puncak fasa TiH₂ bidang (111) ini tampak semakin tinggi. Sedangkan pertumbuhan fasa Mg₂TiH₄ dan γ-MgH₂ juga sangat kecil. Sedangkan pada penelitian sekarang dengan penambahan katalis Fe ke dalam matrik Mg-Ti ini ternyata dapat meningkatkan pembentukan fasa Mg₂TiH₄ dan γ-MgH₂. Hal ini menunjukkan bahwa proses absorpsi hidrogen meningkat. Meningkatnya proses absorpsi ini diduga bahwa keberadaan Fe memberikan ruang kosong dan memudahkan masuknya hydrogen ke dalam matrik Mg-Ti. Jadi proses ikatan *interstitial* antara matrik Mg-Ti dengan hydrogen semakin membaik.

IV. KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan sintesis paduan hidrida logam sistem Mg-Ti dengan penambahan 10% berat Fe. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa paduan sistem Mg-Ti yang terbentuk dari proses *mechanical alloying* adalah fasa Fe, TiH₂ dan Mg₂Ti dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 9 %; 55 %; dan 36 %. Kemudian setelah proses *hydriding* sampel mengalami transformasi fasa membentuk fasa Fe, Mg₂TiH₄, TiH₂ dan γ-MgH₂ dengan fraksi massa berturut-turut sebesar 9 %, 35 %; 34 %; dan 22 %. Keberadaan Fe memberikan ruang kosong dan memudahkan masuknya hydrogen ke dalam matrik Mg-Ti yang menyebabkan proses ikatan *interstitial* antara matrik Mg-Ti dengan hydrogen semakin membaik.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] IMAMURA, H., TAKESUE, Y., AKIMOTO, T., TABATA, S., *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295, 564–568, 1999.
- [2] JEAN-LOUIS, B., CHEVALIER, B., DARRIET, B., *Journal of Alloys and Compounds*, 330–332, 738–742, 2002.
- [3] ZALUSKA *et al.*, *Appl. Phys. A* **72**, 157-165 (review paper), 2001.
- [4] ZALUSKA, L. ZALUSKI, J.O. STROM-OLSEN, *J. Alloys Comp.*, 228, 217, 1999.
- [5] CRIVELLO, J.C., NOBUKI, T., KATO, S., ABE, M., KUJI, T., *Journal of Advanced Science*, vol. **19**, 3 – 4, 2007.

- [6] BOURICHA, S., DODELET, J.P., GUAY, D., HUOY, J., BOILY, S., SCHULZ, R., *Journal of Alloy and Compounds*, 297, 282 – 293, 2000.
- [7] TAKAMURA, H., MIYASHITA, T., KAMEGAWA, A., OKADA, M., *J. Alloys Comps.*, 356-357, 804–808, 2003.
- [8] B. ARNASON, T.I. SIGFUSSON, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 389, 2000.
- [9] G. LIANG, J. HUOT, S. BOILY, A.V. NESTE, R. SCHULTZ, *J. Alloys Comp.*, 348, 319, 2003.
- [10] HARRIS, J.R., “*Matemathical Modelling of Mechanical Alloying*”, Thesis submitted to The University of Nottingham for the degree of Doctor of Physlosophy, Sepetember 2002.
- [11] HADI SUWARNO, WISNU A. A., ANDON I., *International Conference Solid State Ionic Proceeding*, PTBIN, Serpong, 2007.
- [12] IZUMI, F., Rietan Manual, 1994 (private communication).
- [13] SWANSON, TAGE, JC Fe Reports, NBS, Natl. Bur. Stand. Report, 1951.
- [14] SAILER, R., MCCARTHY, G., North Dakota State University, North Dakota, USA, ICDD Grand in Aid, 1993.
- [15] CRANE et al., *J. Less-Common Met.*, 25, 225 1971.
- [16] SOUBEYROUX, J.L. et al., *Mater. Res. Bull.*, 19, 895, 1984.
- [17] HAYAKAWA, H. et al., *J. Nat. Chem. Labor. Ind.*, 80, 443 1985.
- [18] BASTIDE, J. ET AL., *Mater. Res. Bull.*, 15, 1779, 1980.