

Analisis Pengaruh Penambahan Nikel (Ni) terhadap Pembentukan Mg₂Ni Hasil Mechanical Milling dan Pengaruh terhadap Hidrogenasi

I Dewa Made Bakti Pramana, dan Hariyati Purwaningsih.

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: hariyati@mat-eng.its.ac.id

Abstrak-Metal hydride merupakan media penyimpanan hidrogen yang aman dan efisien untuk aplikasi kendaraan. Paduan magnesium merupakan salah satu kandidat bahan yang menjanjikan sebagai material ini. Dalam penelitian ini, serbuk magnesium dan nikel dengan komposisi penambahan Ni ($x=29, 31, 33$ dan 35 at%) disintesa dengan metode *mechanical milling* pada atmosfer argon (Ar) 3 bar selama 10 jam dengan BPR 1:10. Proses *mechanical milling* belum mampu membentuk paduan intermetalik Mg-Ni. Kemudian dilanjutkan proses perlakuan panas pada temperatur 385°C dalam atmosfer argon 3 bar satu jam. Belum terbentuk fasa intermetalik pada proses perlakuan panas. Dilanjutkan dengan proses hidriding pada keseluruhan sampel dengan perlakuan panas 300°C atmosfer hydrogen (H₂) selama satu jam. Proses hidriding belum mampu membentuk fasa metal hydride untuk keseluruhan variasi penambahan Ni. Sintesis dilanjutkan dengan proses annealing, dimana terbentuk fasa intermetalik untuk keseluruhan variasi penambahan. Dilanjutkan proses hidriding siklik kedua untuk melihat pembentukan metal hydride, dan dipatkan pembentukan metal hidrid terdapat pada komposisi penambahan 31 at% Ni.

Kata Kunci-Hydrogen storage, Mechanical Milling, Mg₂Ni, Perlakuan panas.

I. PENDAHULUAN

Hidrogen merupakan kandidat ideal sebagai sumber energi yang dapat digunakan baik untuk aplikasi bergerak maupun statis, serta dapat mencegah efek buruk yang ditimbulkan terhadap lingkungan, dan mengurangi ketergantungan impor minyak negara-negara tanpa sumber daya alam [1]. Dibutuhkan energy alternatif untuk meminimalisir dampak negatif yang ditimbulkan dari energi terdahulu.

Hydrogen storage merupakan salah satu kunci dalam pengembangan sumber energi hidrogen (H₂) komersil. Magnesium (Mg) merupakan bahan yang menjanjikan sebagai media *hydrogen storage*. Magnesium (Mg) murni dapat menyerap hidrogen (H₂) untuk membentuk MgH₂ dengan kandungan mencapai 7,6% massanya [2]. Namun, proses hidrogenasi dan dehidrogenasi dari magnesium (Mg) murni masih terlalu lambat serta membutuhkan temperatur yang tinggi (350-400°C) pada tekanan lebih dari 3 Mpa [3].

Banyak usaha telah dilakukan untuk mengimprovisasi sifat MgH₂ dengan memadukan magnesium (Mg) dengan unsur

logam lain. Mg₂Ni menjadi hal yang menarik untuk dikembangkan sebagai material *hydrogen storage* yang menjanjikan karena mampu membentuk hidrida Mg₂NiH₄ dengan kapasitas penyerapan hidrogen (H₂) mencapai 3,6% massanya dan dapat menyerap dan melepas hidrogen pada temperatur dan tekanan yang tidak terlalu tinggi jika dibandingkan dengan material lain. Namun, kinetika penyerapan dan pelepasan hidrogen yang masih sangat lambat menghambat penerapan Mg₂Ni untuk diaplikasikan [4]. Penelitian ini akan difokuskan pada efek penambahan nikel untuk pembentukan paduan intermetalik Mg₂Ni dengan metode *mechanical milling* dan perlakuan panas pada temperatur 385°C dan 600°C sehingga diharapkan mampu memberikan sifat absorpsi hidrogen (H₂) yang lebih baik.

II. URAIAN PENELITIAN

A. Bahan

Penelitian ini menggunakan serbuk Mg (Merck) dengan kemurnian 99,7%, dan serbuk Ni (Merck) 98%. Benzene dengan kemurnian 90% digunakan sebagai PCA ketika proses *mechanical milling* berlangsung. Argon (Ar) dan Hidrogen (H₂) *high purity* digunakan sebagai atmosfer dalam proses *mechanical milling*, perlakuan panas, dan *hidriding*.

B. Peralatan

Alat *Horizontal Modification Ball Milling* dengan kecepatan 400 rpm digunakan untuk proses *mechanical milling*. Sedangkan untuk proses perlakuan panas dan hidrogenasi, digunakan tabung hidrogen yang kemudian dipanaskan didalam *horizontal furnace carbolite*.

C. Preparasi Sampel

Campuran serbuk dengan komposisi penambahan nikel = 29, 31, 33 dan 35 at% disintesa dengan proses *mechanical milling* pada atmosfer Argon (Ar) bertekanan 3 bar dengan kecepatan 400 rpm selama 10 jam. Selanjutnya, dilakukan proses perlakuan panas pada temperature 385°C. Proses selanjutnya adalah hidriding pada temperatur 300°C selama 1 jam pada atmosfer H₂. Proses selanjutnya, sampel di *annealing* pada temperatur 600°C yang kemudian dilanjutkan dengan proses hidrogenase siklus kedua pada tekanan hidrogen (H₂) 5

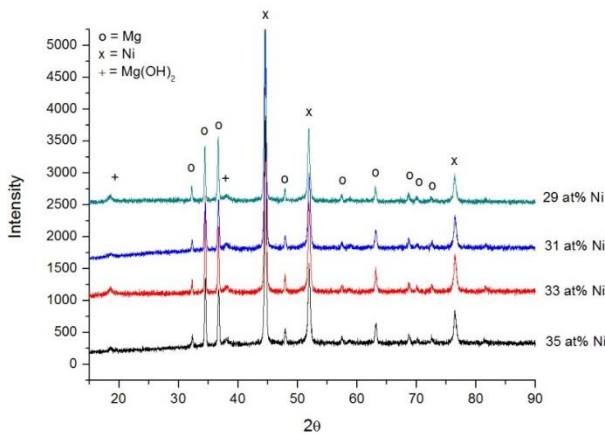
bar selama satu jam pada temperatur konstan 300°C.

D. Analisis

Untuk mengetahui fasa paduan dan karakterisasi paduan setelah *mechanical milling*, perlakuan panas dan hidrogenasi, digunakan alat XRD *Phillips X'Pert MPD System (X-Ray Diffraction)* dengan CuK α sebesar 1.54056 Å dan range sudut sebesar 10°-90°. *Software High Score Plus* digunakan untuk menganalisis hasil XRD secara kualitatif. Analisis morfologi serbuk hasil sintesa dan hasil hidriding dianalisis menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*) FEI INSPECT S50. Kemudian pengujian DSC/TGA (*Differential Scanning Calorimetry / Thermo Gravimetrik Analysis*) dilakukan pada serbuk hasil perlakuan panas untuk mengetahui pembentukan paduan intermetalik Mg₂Ni.

III. DATA DAN PEMBAHASAN

Serbuk hasil *mechanical milling* diuji sebanyak 0,5 gram untuk pengujian difraksi sinar. Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-x paduan 35, 33, 31 dan 29 at% hasil *mechanical milling*. Belum ada perubahan fasa yang terjadi selama proses *reactive ball milling*. Pengamatan terhadap perilaku puncak Mg(OH)₂ dimana Mg(OH)₂ menghambat untuk terbentuknya paduan intermetalik Mg₂Ni.



Gambar. 1. Pola difraksi serbuk komposisi 29, 31, 33 dan 35 at% setelah dilakukan proses *mechanical milling*

Tabel 1 menunjukkan ukuran kristal serbuk pada masing-masing komposisi paduan setelah proses *reactive ball milling*. Hasil pengukuran ukuran kristal serbuk ini diperoleh dengan menggunakan rumus Debye Scharrer sebagai berikut :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (1)$$

Pada persamaan 1, D adalah ukuran kristal (Å), λ adalah panjang gelombang yang digunakan dalam uji XRD yaitu 1.54056 Å, B adalah lebar setengah puncak (FWHM) dalam radian, dan θ adalah posisi sudut terbentuknya puncak.

Tabel 1. Analisis Data XRD Hasil *Reactive Ball Milling*

	Fasa	2 θ (°)	FWHM	D(Å)
Milling	Mg	36.675	0.237	743.2579
35 at% Ni	Ni	44.561	0.244	738.228
Milling	Mg	36.701	0.182	1005.626
33 at% Ni	Ni	44.5872	0.253	709.5711
Milling	Mg	36.702	0.25	700.8050
31 at% Ni	Ni	44.532	0.26	688.6522
Milling	Mg	36.64	0.18	1018.834
29 at% Ni	Ni	44.5284	0.268	666.392

Proses *mechanical milling* menghasilkan reduksi ukuran kristal magnesium dan nikel. Terlihat pada nilai D yang menurun seiring adanya proses *mechanical milling*.

Untuk menganalisis pengaruh penambahan nikel terhadap perubahan struktur kristal, maka dilakukan perhitungan terhadap parameter kisi kristal magnesium. Perhitungan parameter kisi untuk struktur kristal heksagonal magnesium ini dapat dilakukan dengan persamaan berikut :

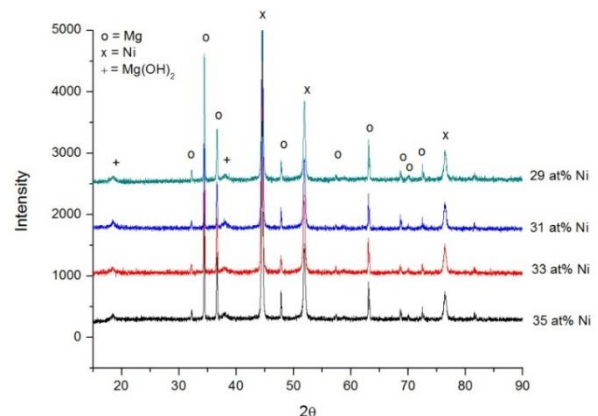
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a} \right) + \frac{l^2}{c} \dots \dots \dots (2)$$

Dimana, d adalah jarak antar bidang kristal, (hkl) adalah index arah bidang kristal, dan (a dan c) adalah parameter kisi kristal. Nilai d diperoleh melalui hasil pengujian difraksi sinar-x, sedangkan nilai (hkl) didapat dari ICDD unsur magnesium.

Tabel 2. Analisis parameter kisi kristal magnesium pada paduan Mg_{2-x}Al_xNi (dalam Å) setelah *reactive ball milling*

Parameter Kisi	29 at%	31 at%	33 at%	35 at%
a	3.20781	3.19781	3.19986	3.19628
c	5.20579	5.18911	5.20104	5.18092

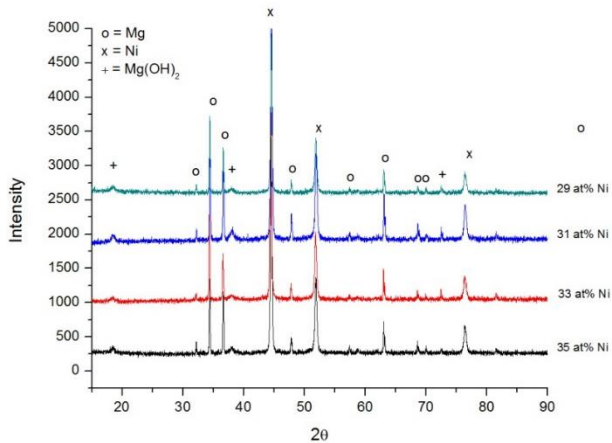
Tabel 2 menunjukkan tidak ada perubahan parameter kisi kristal setelah *mechanical milling*. Ini mengindikasikan bahwa magnesium masih pada bentuk semula, tidak terjadi perubahan yang signifikan pada proses *mechanical milling*. Serbuk hasil *mechanical milling* dilanjutkan dengan proses perlakuan panas 385°C selama 10 menit, 500°C selama 1 jam, dan 600°C tanpa adanya *holding time*.



Gambar. 2. Pola difraksi serbuk dengan komposisi penambahan nikel 35, 33, 31 dan 29 at% setelah dilakukan perlakuan panas 385°C

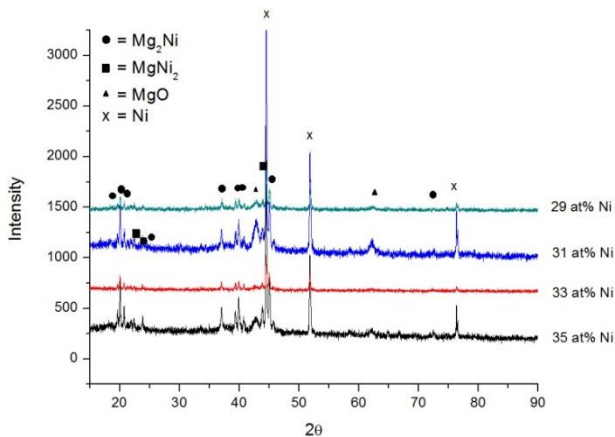
Gambar 2 menunjukkan pola difraksi sinar-x setelah proses perlakuan panas pada temperatur 385°C. Paduan intermetalik Mg₂Ni belum terbentuk sempurna. Terlihat pada hasil difraksi sinar-x yang masih menyisakan Mg(OH)₂. Pembentukan Mg₂Ni ini juga diterhalang oleh Mg(OH)₂.

Pengujian hidriding dilakukan pada sampel hasil *heat treatmet* 385°C untuk melihat pembentukan fasa metal hidrid. Pada hasil difraksi sinar-x tidak terbentuk fasa metal hidrid untuk hasil perlakuan panas 385°C karena adanya Mg(OH)₂ yang menghambat proses penyerapan.



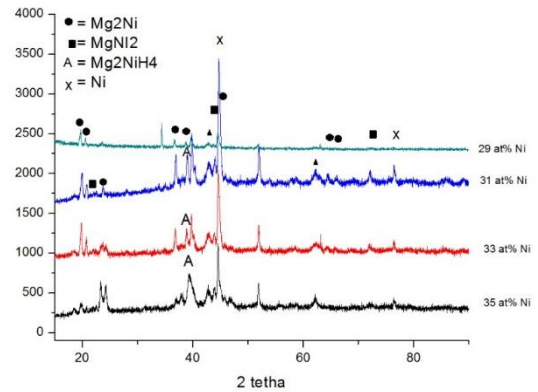
Gambar 3. Pola difraksi serbuk dengan komposisi penambahan nikel 35, 33, 31 dan 29 at% setelah dilakukan hidriding pada sampel perlakuan panas 385°C

Analisis selanjutnya adalah proses perlakuan panas *annealing* pada temperatur 600°C. Pada hasil difraksi sinar-x terdapat puncak baru yang ditunjukkan pada Gambar 4. Hal ini mengindikasikan bahwa energi yang diberikan selama *annealing* 600°C memberikan energi yang cukup untuk pembentukan paduan intermetalik Mg₂Ni. Hal ini bersesuaian dengan penelitian Ma Nan-Gang [5] tentang temperatur eksotermik pembentukan paduan intermetalik Mg₂Ni pada range temperature 510°C.



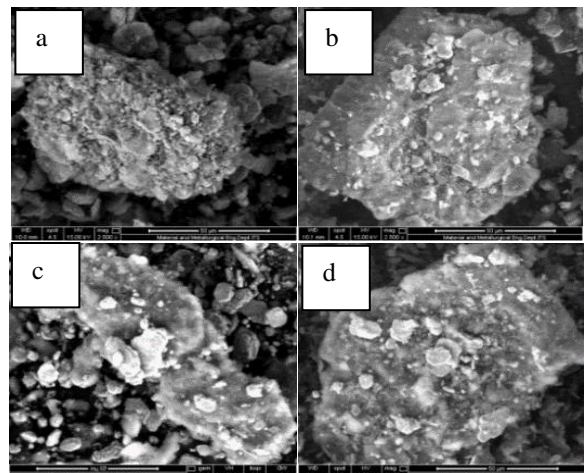
Gambar 4. Pola difraksi serbuk dengan komposisi penambahan nikel 35, 33, 31 dan 29 at% setelah dilakukan *annealing* pada sampel perlakuan panas 385°C

Analisis selanjutnya adalah mengetahui proses penyerapan hydrogen dengan temperature 300°C dalam atmosfer hydrogen bertekanan 5 bar pada paduan Mg₂Ni yang telah terbentuk dari proses *annealing*. Pada hasil hidriding ditemukan fasa fasa baru yaitu metal hidrid Mg₂NiH₄ yang bersesuaian dengan ICDD 00-036-0916. Hasil ini bersesuaian dengan penelitian Liang G bahwa Mg₂Ni lebih baik menyerap *hydrogen* dibandingkan dengan paduan intermetalik lain dari Mg-Ni [6].



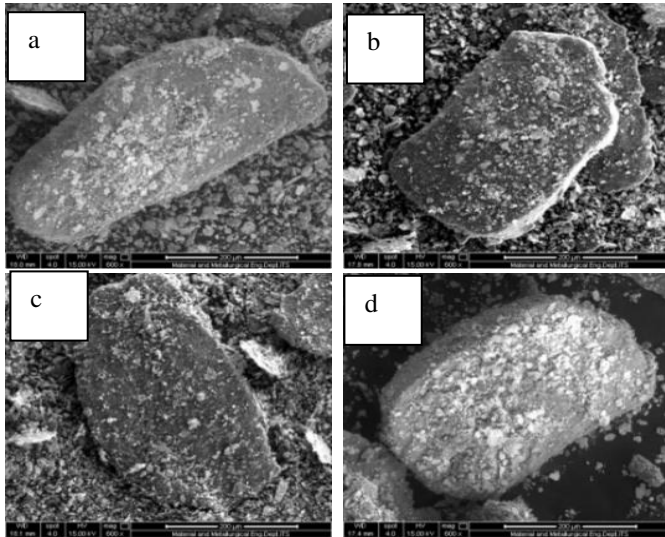
Gambar 5 Pola difraksi sinar-x untuk keseluruhan komposisi penambahan Ni setelah dihidriding (perlakuan panas 385)

Pada Gambar 5 terlihat terjadi pembentukan fasa metal hydride Mg₂NiH₄ untuk komposisi penambahan 31 at%. Analisis selanjutnya dilakukan pada hasil mikrografi SEM. Hasil pengamatan SEM setelah proses *mechanical milling* ditampilkan pada Gambar 1. Pada serbuk dengan penambahan nikel, ukuran magnesium hanya sedikit tereduksi menjadi rata-rata 200 μm. Permukaan magnesium terlihat lebih kasar daripada sebelumnya akibat adanya partikel nikel yang menempel. Distribusi serbuk nikel disekitar serbuk magnesium terlihat berubah. Hasil pengamatan SEM ini bersesuaian dengan hasil analisis difraksi sinar-x yang dilakukan sebelumnya. Melalui difraksi sinar-x, diketahui bahwa serbuk masih terdiri dari unsur-unsur, dalam hal ini adalah magnesium dan nikel yang masih berdiri sendiri. Partikel Magnesium berbentuk *spherical* dan partikel nikel berbentuk seperti *sponge*.



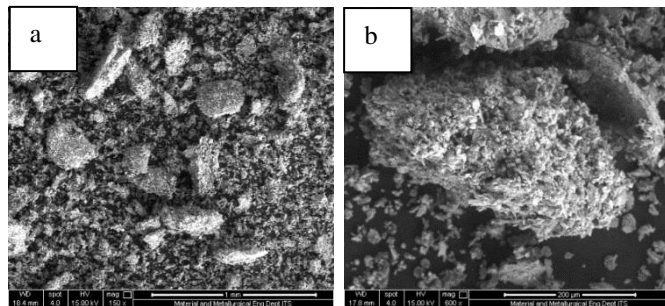
Gambar. 6. Mikrografi SEM setelah proses *mechanical milling* a) x=29, b) x=31, (c) x=33, (d) x=35

Untuk hasil SEM setelah pengujian perlakuan panas 385°C menunjukkan hasil yang serupa. Partikel magnesium dan nikel terlihat masih berdiri sendiri dan masih dapat dibedakan tiap partikelnya.



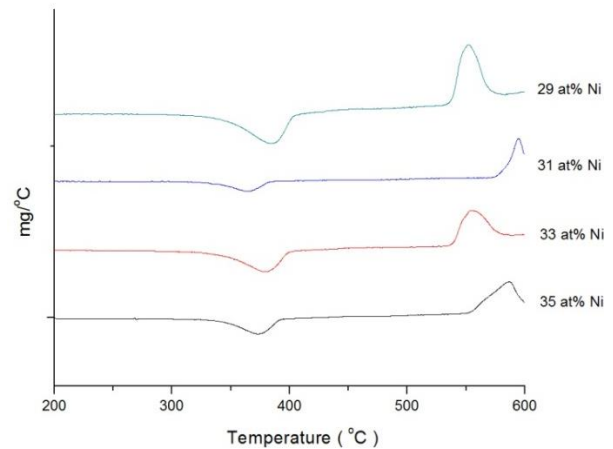
Gambar. 7. Mikrografi SEM setelah proses perlakuan panas 385°C a) $x=35$, b) $x=33$, (c) $x=31$, (d) $x=29$

Untuk hasil SEM setelah *annealing* dapat dilihat pada Gambar 8. Terlihat pada Gambar 8, Mg dan Ni sudah terlihat menyatu. Nikel yang awalnya terlihat hanya menempel sudah terlihat seperti meleleh berikatan dengan permukaan magnesium. Terjadi peristiwa *cold weld* antara partikel nikel dengan partikel magnesium sehingga morfologi akhir setelah proses *annealing* terlihat partikel sudah berbentuk beragam dan berongga pada permukaan.



Gambar 8 Mikrografi SEM perbesaran (a)150x dan (b)600x setelah proses *annealing* 600°C.

Terlihat pada Gambar 8 bahwa magnesium dan nikel sudah mengalami proses *cold weld* dimana partikel nikel meleleh dan akhirnya menempel dengan permukaan magnesium. Partikel magnesium tertutupi oleh partikel nikel yang meleleh akibat *annealing* 600°C. Hal ini bersesuaian dengan hasil difraksi sinar-x pada Gambar 4 dan 5 yang mengindikasikan terbentuknya fasa intermetalik Mg_2Ni dan $MgNi_2$



Gambar 9 Kurva DTG untuk seluruh komposisi penambahan Ni pada sampel 385°C

Grafik DTA (*Derivative Thermo Gravimetric*) yang merupakan penurunan pertama terhadap kurva TGA menunjukkan perilaku pelepasan H_2O pada range temperature 333.33 oleh masing-masing paduan ditunjukkan oleh Gambar 13. Terlihat pada kurva bawah terjadi ketidakstabilan fasa setelah temperature 320°C. Hal ini mengarah pada reaksi endotermik. Berdasarkan Pfeiffer Heriberto magnesium hidroksida ($Mg(OH)_2$) akan mengalami proses hydroxilation pada temperatur 300°C-400°C pada tekanan atmosfer. Dalam Penelitiannya, Heriberto mengatakan bahwa pada temperature 333.33°C terjadi reaksi endotermik dalam hal ini penyerapan panas dan lepasnya $H_2O_{(v)}$ pada tekanan atmosfer [4]. Semakin tinggi tekanan yang diberikan maka temperature yang dibutuhkan juga semakin tinggi sesuai penelitian beliau. Sedangkan ketidakstabilan fasa juga terlihat pada temperature berkisar 520°C yang mengarah pada reaksi eksotermik. Hal ini diperkuat oleh Ma Nan-Gang bahwa reaksi eksotermik untuk bertransformasinya Mg, Ni menjadi Mg_2Ni berkisar pada temperature 510°C. [5]

IV. KESIMPULAN

Hasil penelitian sintesa paduan dengan variasi penambahan nikel 35, 33, 31 dan 29 at% dengan metode *mechanical milling* dan perlakuan panas yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan, yaitu:

1. Sintesa *mechanical milling* pada lingkungan argon (Ar) 3 bar antara serbuk magnesium dan nikel dengan komposisi penambahan nikel 29, 31, 33 dan 35 at% Ni belum menghasilkan hasil yang maksimal untuk pembentukan paduan intermetalik Mg_2Ni ,
2. Sintesa *mechanical milling* yang dilanjutkan dengan perlakuan panas pada temperature 385°C belum menghasilkan transformasi fasa Mg_2Ni .
3. Sintesa perlakuan panas 385°C dilanjutkan dengan *annealing* temperature 600°C menghasilkan pembentukan paduan intermetalik Mg_2Ni pada keseluruhan variasi penambahan nikel.
4. Proses hidriding mampu menghasilkan pembentukan fasa metal hidrid pada komposisi 31 at%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. Sakintuna, "Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage", International Journal of Hydrogen Energi 32 (2007) 1121-1140.
- [2] R. Stanford et al, "Modified Magnesium Based Hydrogen Storage Alloys", U.S Patent Document (2001)
- [3] N.V. Mushnikov, "Kinetics of Interaction of Mg-Based Mechanically Activated Alloys with Hydrogen", Phys. Met. Metal 102 (2006) 421-31
- [4] Pfeiffer Heriberto, "Thermal Analysis of the Mg(OH)₂ dehydroxidation Process at High Temperature", Thermochemica Acta 525 (2011) 180-182
- [5] Ma Nan-Gang, "Formation of Mg₂Ni nanofibres in a Mg-Based metal matrix composite". Phylosophical Magazine vol 84 (2004) 3771-3784
- [6] G. Liang et al, "Nanocrystalline Metal Hydrides". Journal of Alloys and Compounds (1997) 253-254 :70-79