
PREPARASI *ULTRA FINE-GRAINED* PADUAN HIDRIDA LOGAM SISTEM Mg-Fe MENGGUNAKAN TEKNIK *MECHANICAL MILLING* UNTUK *HYDROGEN STORAGE*

Wisnu Ari Adi* dan Hadi Suwarno**

*Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN, Serpong

**Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN, Serpong

ABSTRAK

PREPARASI *ULTRA FINE-GRAINED* PADUAN HIDRIDA LOGAM SISTEM Mg-Fe MENGGUNAKAN TEKNIK *MECHANICAL MILLING* UNTUK *HYDROGEN STORAGE*. Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi *ultra fine-grained* paduan hidrida logam sistem Mg-Fe untuk *hydrogen storage*. *Ultra fine-grained* paduan hidrida logam sistem Mg-Fe dibuat melalui proses *mechanical milling* campuran serbuk Mg dan Fe dengan variasi waktu *milling* selama 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 dan 70 jam. Hasil *refinement* pola difraksi sinar-X mengungkapkan bahwa *ultra fine-grained* paduan hidrida logam sistem Mg-Fe yang terbentuk meliputi fase Mg, Fe dan FeH yang ketiganya berukuran nanokristalin kurang dari 5 nm. Pengamatan mikrostruktur dengan SEM memperlihatkan bahwa sampel memiliki ukuran partikel sangat kecil sekitar 100 sampai 500 nm. Kesimpulannya adalah *ultra fine-grained* paduan hidrida logam sistem Mg-Fe untuk *hydrogen storage* dapat dipreparasi melalui teknik *mechanical milling*.

KATA KUNCI: sistem Mg-Fe, *mechanical milling*, *ultra fine-grained*

ABSTRACT

PREPARATION OF *ULTRA FINE-GRAINED* METAL HYDRIDE ALLOY OF Mg-Fe SYSTEM BY *MECHANICAL MILLING* FOR *HYDROGEN STORAGE* APPLICATION. The synthesis and characterization of *ultra fine-grained* metal hydride alloy of the Mg-Fe system by *mechanical milling* technique have been performed. The Mg and Fe powders were mixed and milled with the variation of milling time 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 and 70 hours. The refinement of the X-ray diffractions reveals that the sample consists of three phases, namely nanocrystalline Mg, Fe, and FeH with the average grain size of approximately less than 5 nm. The observations of the microstructure using SEM shows that the sample consists of very small particles with sizes of about 100 – 500 nm. It is concluded that the *ultra fine-grained* metal hydride alloy of the Mg-Fe system for *hydrogen storage* application can be prepared by *mechanical milling* technique.

FREE TERMS: Mg-Fe system, *mechanical milling*, *ultra fine-grained*

I. PENDAHULUAN

Sistem energi hidrogen dengan media penyimpan hidrogen yang aman salah satunya menggunakan hidrida logam merupakan teknologi energi masa depan. Hidrida logam yang dipersyaratkan untuk media penyimpan hidrogen agar memiliki kemampuan penyerapan hidrogen sangat tinggi adalah salah satunya memiliki ukuran butir (*grain size*) yang sangat kecil. Semakin kecil ukuran butirnya, semakin besar pula hidrogen yang dapat diserap oleh bahan tersebut^[1,2]. Menurut hasil penelitian Zaluska, ukuran butir dapat meningkatkan absorpsi hidrogen lebih banyak dan lebih cepat. Zaluska melaporkan bahwa Mg dengan ukuran butir 1

μm hanya mampu menyerap hidrogen kurang dari 0,5% berat dalam waktu 120 menit, sedangkan Mg dengan ukuran butir 30 nm dapat menyerap hidrogen sebesar 6% berat dalam waktu yang sama. Mg dengan ukuran butir 50 nm dalam waktu 40 menit hanya mampu menyerap hidrogen sebesar 3% berat sedangkan Mg dengan ukuran butir 30 nm dalam waktu yang sama mampu menyerap hidrogen sebesar 5% berat^[1]. Pada penelitian yang lain, Zaluska juga mendapatkan bahwa paduan Mg_2Ni dengan ukuran butir skala nano mampu menyerap hidrogen di atas 2,4% berat dalam waktu 100 menit, sedangkan paduan Mg_2Ni dengan ukuran butir skala mikro hanya mampu menyerap hidrogen kurang dari 0,2% berat dalam waktu yang sama^[2].

Teknik yang umum digunakan untuk membuat *ultra fine-grained* ini adalah *mechanical milling*. Teknik ini banyak digunakan untuk menghasilkan berbagai macam bahan nanostruktur. Selain dapat menghasilkan ukuran butir yang relatif kecil, *mechanical milling* juga dapat berfungsi sebagai *mechanical alloying* atau menyebabkan terbentuknya struktur metastabil. *Mechanical milling* telah terbukti memiliki tingkat keberhasilan sangat tinggi dalam membuat paduan hidrida logam, khususnya paduan yang berbasis magnesium^[3-7]. Menurut Binyamin-Volin, energi dampak dari bola-bola penghancur dengan *mesh ratio* tertentu dapat memadukan dua atau lebih unsur logam membentuk sebuah paduan^[8].

Pada penelitian ini digunakan paduan hidrida logam sistem Mg-Fe. Logam Fe merupakan logam yang sangat keras dan secara mekanik tidak mudah bereaksi dengan unsur lain sehingga diharapkan dapat terlihat tahapan proses pengecilan butirannya. Sedangkan Mg adalah logam yang tergolong lunak dan mudah dihancurkan secara mekanik sehingga diharapkan pula dapat terlihat perbedaan yang cukup signifikan bila dibandingkan dengan Fe. Karakterisasi ukuran butir dan pembentukan fase dari hidrida logam sistem Mg-Fe ini akan dibahas pada makalah ini. Jadi tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui tahapan proses pengecilan butiran dan pembentukan fase hasil *mechanical milling* serta didapatkannya *ultra fine-grained* paduan hidrida logam sistem Mg-Fe.

II. TATA KERJA

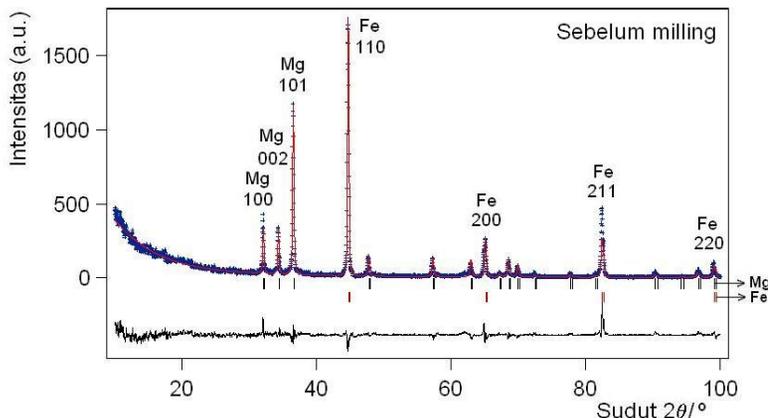
Peralatan yang digunakan untuk proses *mechanical milling* ini adalah *High Energy Milling* (HEM) Spex 8000 yang terdapat di laboratorium Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN), Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN) dengan spesifikasi: *normal speed* = 4500 rpm, *run time* = 90 menit, *off time* = 30 menit, dan *on-off cycle* = 1 kali. HEM ini terdiri dari sebuah wadah (*vial*) yang di dalamnya terdapat bola-bola (*ball mill*) yang bergerak secara *spin* dan berfungsi untuk menghancurkan bahan tersebut. Wadah terbuat dari baja tahan karat (SS) dengan bentuk seperti tabung dengan panjang 7,6 cm dan diameter 5,1 cm. Sedangkan bola-bola juga terbuat dari baja tahan karat (SS) dengan diameter sebesar 12 mm. Paduan Mg-Fe dibuat sebanyak 15 g yang terdiri dari campuran antara magnesium (Mg) dan besi (Fe). Baik serbuk magnesium maupun besi berasal dari produk Merck (tingkat kemurnian >99%) dengan perbandingan stoikiometri Mg : Fe = 2 : 1 dan *mesh ratio* = 8 (massa Mg-Fe sebanyak 15 g dan massa bola sebanyak 120 g). Untuk menghindari terjadinya oksidasi maka pada penelitian ini sampel Mg-Fe ditambahkan toluena di lingkungan argon, kemudian di-*milling* dengan variasi waktu *milling* selama 10, 20, 30, 40, 50, 60 dan 70 jam pada suhu ruang.

Pengamatan mikrostruktur menggunakan alat *Scanning Electron Microscope* (SEM) Philips tipe 550. Sedangkan kualitas dan kuantitas fase-fase yang ada di dalam sampel diukur

menggunakan alat *X-Ray Diffractometer (XRD)* merk *Philips* tipe *PW1710*. Pengukuran pola difraksi sampel dilakukan dengan berkas sinar-X dari tabung 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 difraktometer sinar-X dianalisis menggunakan perangkat lunak program *RIETAN (Rietveld Analysis) 1994*^[9].

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi awal untuk fase Mg dan Fe, keduanya mengacu pada hasil penelitian Swanson^[10-11]. Fase Mg memiliki struktur kristal heksagonal, *space group* *P63/mmc* (194), dan memiliki parameter kisi $a = b = 3,209 \text{ \AA}$ dan $c = 5,210 \text{ \AA}$. Sedangkan fase Fe memiliki struktur kristal kubik, *space group* *Im3m* (229), dan memiliki parameter kisi $a = b = c = 2,866 \text{ \AA}$. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X sampel sebelum proses *milling* ditunjukkan pada Gambar 1. Hasil *refinement* tersebut menunjukkan bahwa kualitas *fitting* sangat baik. Parameter kisi fase Mg adalah $a = b = 3,2137(8) \text{ \AA}$ dan $c = 5,217(1) \text{ \AA}$ dan fase Fe adalah $a = b = c = 2,8640(4) \text{ \AA}$, sedangkan fraksi massa dari Mg dan Fe berturut-turut sebesar 64,2% dan 35,8%. Hasil ini hampir bersesuaian dengan komposisi stoikiometri yang diharapkan dari penelitian hidrida logam sistem Mg-Fe.

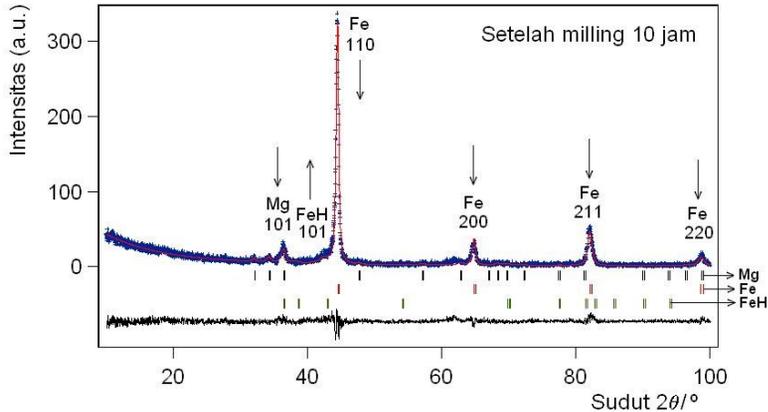


Gambar 1. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel sebelum *milling*. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 17,68$ dan $R_p = 12,75$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 1,37$.

Kemudian sampel di-*milling* selama 10 jam, dan hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X diperlihatkan seperti pada Gambar 2. Hasil *refinement* menunjukkan bahwa sampel terdiri dari 3 fase, yaitu fase Mg, Fe dan FeH. Identifikasi fase FeH mengacu pada hasil penelitian Badding^[12]. Fase FeH memiliki struktur kristal heksagonal, *space group* *P63/mmc* (194), dan memiliki parameter kisi $a = b = 2,666 \text{ \AA}$ dan $c = 4,738 \text{ \AA}$. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X tersebut menunjukkan bahwa kualitas *fitting* sangat baik. Parameter kisi fase Mg adalah $a = b = 3,225(2) \text{ \AA}$ dan $c = 5,231(4) \text{ \AA}$, fase FeH adalah $a = b = 2,692(9) \text{ \AA}$ dan $c = 4,92(3) \text{ \AA}$, dan fase Fe adalah $a = b = c = 2,8747(4) \text{ \AA}$, sedangkan fraksi massa dari Mg, Fe dan FeH berturut-turut sebesar 15,39; 75,10; dan 9,51%.

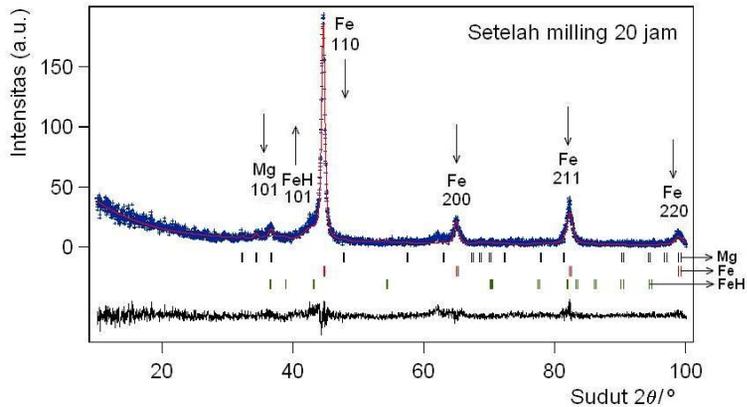
Pada Gambar 2 terlihat bahwa fase Mg dan Fe mengalami penurunan intensitas. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi pengecilan ukuran kristalit untuk kedua fase tersebut.

Sedangkan fase FeH mulai tampak tumbuh dengan intensitas tertinggi di bidang (101) di sekitar sudut difraksi 2θ 43° . Munculnya fase FeH ini diduga akibat terjadinya interaksi antara Fe dengan hidrogen yang terkandung di dalam toluena pada saat *milling* berlangsung. Namun jumlah fraksi massa dari fase FeH ini masih relatif kecil dibandingkan dengan fase Mg dan Fe.

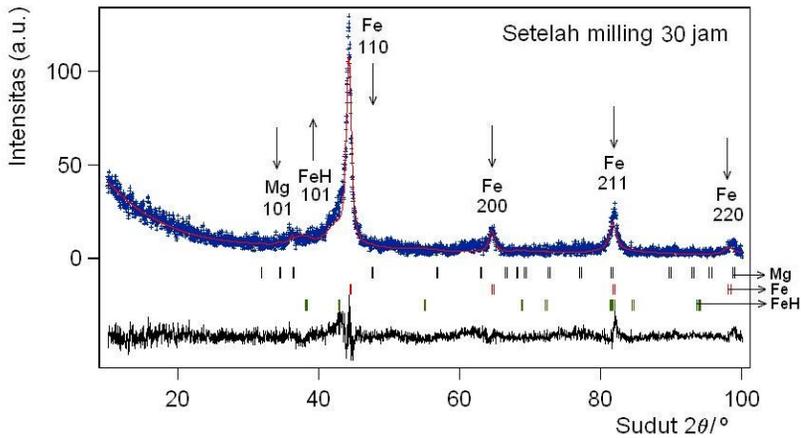


Gambar 2. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel setelah *milling* selama 10 jam. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 21,85$ dan $R_p = 14,91$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 0,74$.

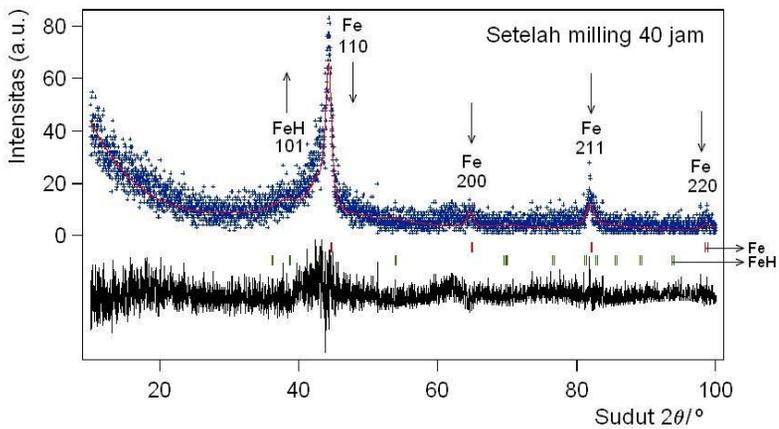
Selanjutnya sampel di-*milling* kembali selama 20, 30, 40, 50, 60 dan 70 jam, dan hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X diperlihatkan pada Gambar 3 – 8. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X tersebut juga menunjukkan bahwa kualitas *fitting* sangat baik. Sedangkan parameter kisi dan fraksi massa dari fase Mg, Fe dan FeH ditunjukkan dalam Tabel 1.



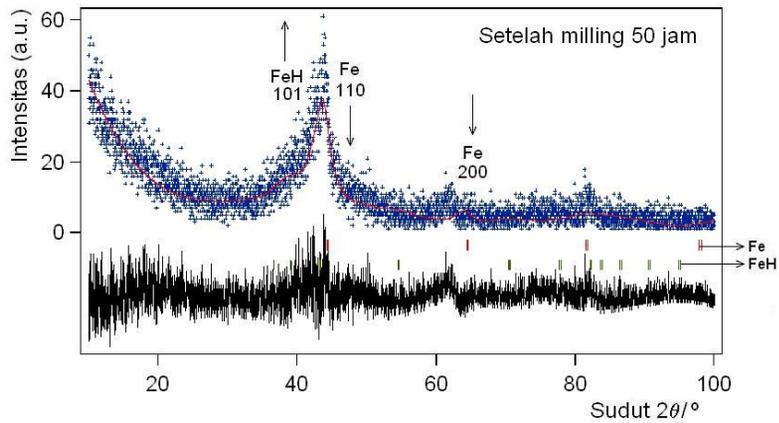
Gambar 3. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel setelah *milling* selama 20 jam. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 22,86$ dan $R_p = 15,96$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 0,74$.



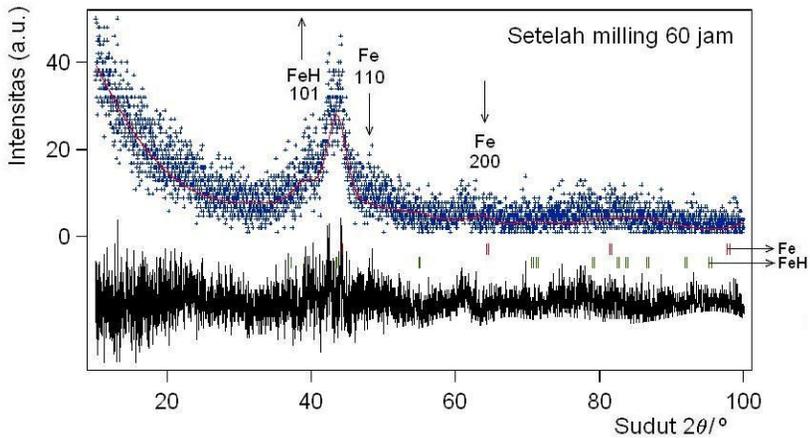
Gambar 4. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel setelah *milling* selama 30 jam. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 22,81$ dan $R_p = 16,57$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 0,75$.



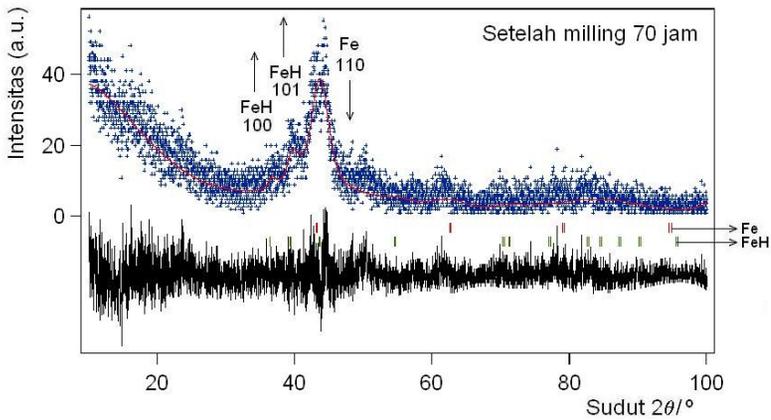
Gambar 5. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel setelah *milling* selama 40 jam. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 22,55$ dan $R_p = 16,58$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 0,75$.



Gambar 6. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel setelah *milling* selama 50 jam. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 23,37$ dan $R_p = 16,98$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 0,77$.



Gambar 7. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel setelah *milling* selama 60 jam. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 36,00$ dan $R_p = 25,95$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 1,14$.



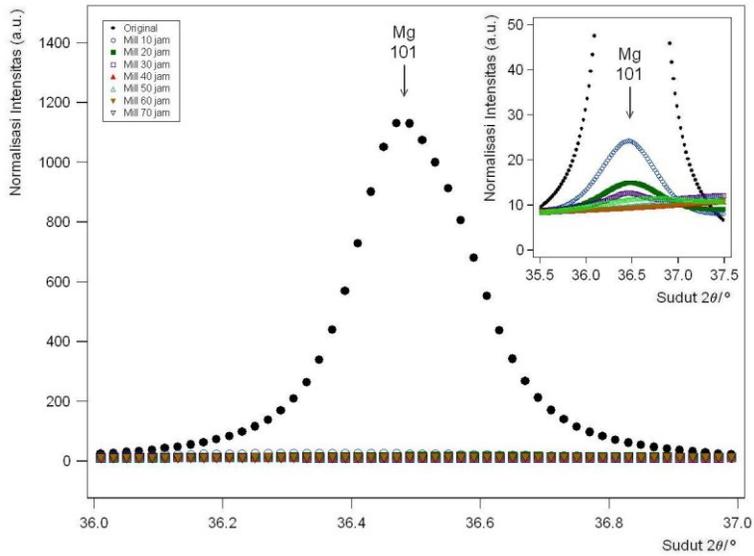
Gambar 8. *Refinement* pola difraksi sinar-X sampel setelah *milling* selama 70 jam. Faktor R (*criteria of fit*), $R_{wp} = 33,46$ dan $R_p = 24,63$ dan faktor S yang merupakan *goodness of fit*, $S = 1,13$.

Tabel 1. Parameter kisi dan fraksi massa sampel yang telah di-*milling* selama 10, 20, 30, 40, 50, 60, dan 70 jam

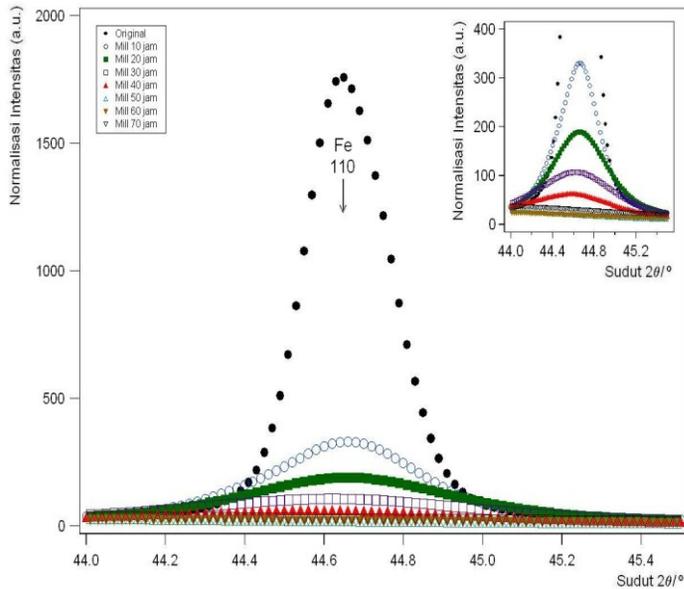
No.	Waktu milling (jam)	Parameter kisi (Å)					Fraksi massa (%)		
		Fase Mg		Fase Fe	Fase FeH		Mg	Fe	FeH
		a = b	c	a = b = c	a = b	c			
1.	0	3,2137(8)	5,217(1)	2,8640(4)	-	-	64,20	35,80	-
2.	10	3,225(2)	5,231(4)	2,8747(4)	2,692(9)	4,93(3)	15,39	75,10	9,51
3.	20	3,212(7)	5,23(1)	2,868(3)	2,68(2)	4,92(3)	6,83	73,78	19,40
4.	30	3,24(1)	5,21(2)	2,885(2)	2,73(1)	4,71(3)	2,31	65,63	32,06
5.	40	-	-	2,877(3)	2,68(2)	4,94(5)	-	49,26	50,74
6.	50	-	-	2,89(1)	2,67(2)	4,89(1)	-	36,71	63,29
7.	60	-	-	2,89(3)	2,66(4)	4,84(1)	-	27,81	72,19
8.	70	-	-	2,96(3)	2,64(5)	4,84(8)	-	19,66	80,34

Untuk hasil *refinement* pola difraksi sinar-X sampel yang di-*milling* di atas 30 jam, fraksi massa fase Mg kurang dari 1% sehingga sulit untuk di-*refine* dan apabila dilakukan akan menyebabkan harga faktor R (*criteria of fit*) dan faktor S (*goodness of fit*) sangat besar.

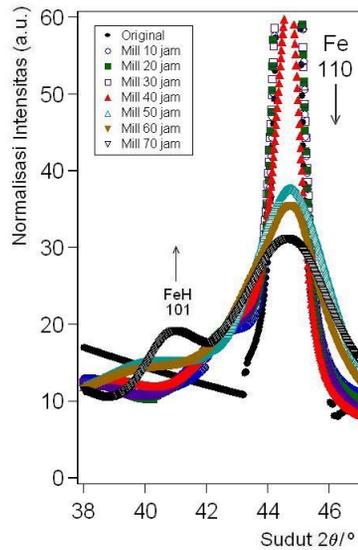
Pada Gambar 3 – 8, tampak bahwa baik fase Mg dan Fe juga mengalami penurunan intensitas. Sedangkan fase FeH tampak semakin tumbuh dengan intensitas tertinggi di bidang (101). Intensitas puncak fase FeH ini tampak lebih menajam setelah *milling* selama 70 jam. Penurunan intensitas dari fase Mg dan Fe serta adanya pertumbuhan fase FeH ini diperlihatkan pada Gambar 9, 10, dan 11 berturut-turut untuk fase Mg, Fe dan FeH.



Gambar 9. Penurunan intensitas puncak fase Mg bidang (101)

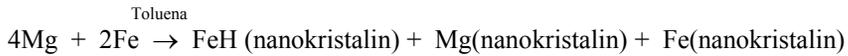


Gambar 10. Penurunan intensitas puncak fase Fe bidang (110)

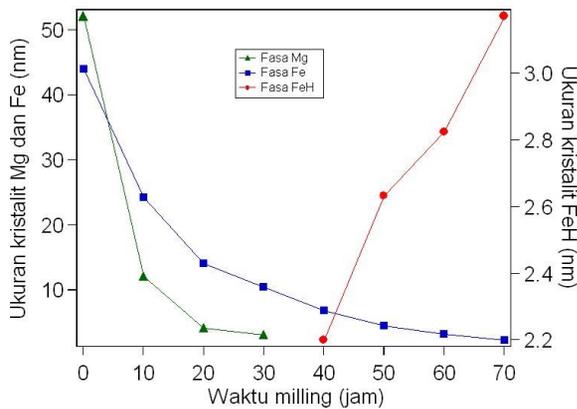


Gambar 11. Peningkatan intensitas puncak fase FeH bidang (101)

Berkurangnya intensitas fase Mg dan Fe pada sampel yang telah di-*milling* selama 70 jam bukan berarti bahwa sampel didominasi oleh fase FeH, namun struktur dari fase Mg dan Fe telah rusak dan menjadi amorf. Hal ini menunjukkan bahwa ukuran kristalit baik fase Mg maupun Fe semakin kecil. Sehingga reaksi kimia dari proses *milling* hidrida logam sistem Mg-Fe ini adalah sebagai berikut :



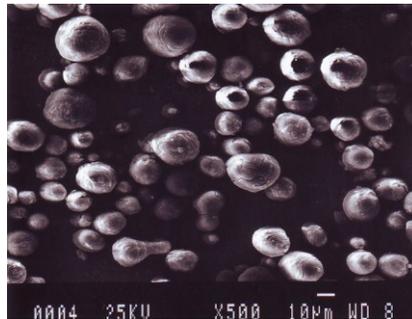
Gambar 12 menunjukkan hasil perhitungan ukuran kristalit sampel berdasarkan formula Scherrer terhadap lamanya waktu *milling*.



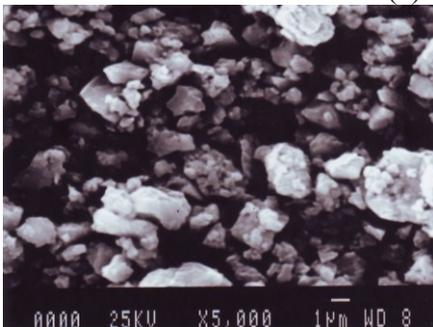
Gambar 12. Grafik ukuran kristalit sampel terhadap lamanya waktu *milling*

Tampak pada Gambar 12 bahwa ukuran kristalit fase Mg dan Fe semakin berkurang seiring dengan meningkatnya waktu *milling*. Sedangkan fase FeH tampak semakin mengkristal ditandai dengan membesarnya ukuran kristalitnya.

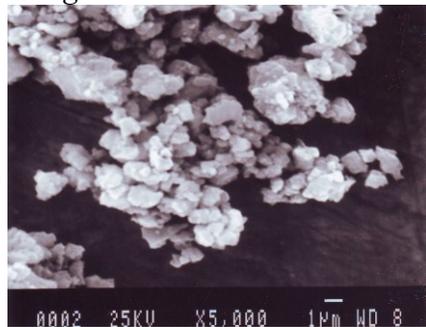
Hasil pengamatan morfologi permukaan sampel dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* diperlihatkan pada Gambar 13. Gambar ini terdiri dari foto morfologi permukaan sampel hidrida logam sistem Mg-Fe: (a) sebelum *milling*, (b) setelah *milling* selama 60 jam, dan (c) setelah *milling* selama 70 jam. Hasil analisis struktur menunjukkan bahwa pada awalnya partikel berbentuk *spherical*^[13] dengan ukuran partikel sekitar 5 sampai 30 μm yang terdistribusi merata di seluruh permukaan sampel. Kemudian sampel setelah di-*milling* selama 60 jam berubah bentuk menjadi poligonal^[13] dengan ukuran partikel sekitar 100 nm sampai 2 μm yang juga terdistribusi merata di seluruh permukaan sampel. Perubahan bentuk partikel ini akibat efek dampak dari proses *mechanical milling* tersebut. Pada tahap ini ukuran partikel sampel sudah mulai sangat kecil, walaupun masih ada beberapa partikel besar yang terlihat. Dan setelah sampel di-*milling* selama 70 jam, ukuran partikel sudah sangat kecil sekitar 100 nm sampai 500 nm yang juga terdistribusi secara merata di seluruh permukaan sampel. Pada Gambar 13(c) gumpalan-gumpalan besar yang masih terlihat merupakan aglomerasi dari partikel-partikel kecil yang diduga akibat preparasi sampel *SEM* kurang baik.



(a) sebelum *milling*



(b) setelah *milling* selama 60 jam



(c) setelah *milling* selama 70 jam

Gambar 13. Foto SEM permukaan sampel hidrida logam sistem Mg-Fe sebelum dan setelah *milling* selama 60 dan 70 jam.

Dengan demikian telah berhasil dilakukan preparasi sampel *ultra fine-grained* hidrida logam sistem Mg-Fe setelah *milling* selama 70 jam yang memiliki tiga fase, yaitu fase Mg, Fe dan FeH dengan ukuran partikel sekitar 100 sampai 500 nm dan ukuran kristalit kurang dari 5 nm.

IV. KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan preparasi *ultra fine-grained* hidrida logam sistem Mg-Fe. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa fase hidrida logam sistem Mg-Fe yang terbentuk dari proses *mechanical alloying* ini adalah fase Mg, Fe dan FeH yang ketiganya berukuran nanokristalin. Hasil analisis mikrostruktur menunjukkan bahwa sampel memiliki ukuran partikel sangat kecil sekitar 100 sampai 500 nm. Dengan diperolehnya *ultra fine-grained* hidrida logam sistem Mg-Fe ini diharapkan pada proses *hydriding*, penyerapan hidrogennya akan lebih banyak.

V. UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada Bapak Ir. Iman Kuntoro selaku Kepala Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir dan Dr. Setyo Purwanto, M.Eng., selaku Kepala Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir yang telah memberikan ijin dan kesempatan untuk melakukan penelitian ini. Penelitian ini didanai oleh Riset Insentif 2008 dengan peneliti utama Dr. Hadi Suwarno, M.Sc.

VI. DAFTAR PUSTAKA

1. ZALUSKA, ZALUSKI, L., and STROM-OLSEN, J.O., *J. Alloys Comp.*, Vol. 228, 1999, p.217.
2. ZALUSKA, et al., *Appl. Phys. A*, Vol. 72, 2001, pp.157-165. (Review paper)
3. WANG, P., WANG, A.M., DING, B.Z., and HU, Z.Q., *J. Alloys Comp.*, Vol. 297, 2000, pp.240-245.
4. HADI SUWARNO, WISNU A.A., dan ANDON I., *International Conference Solid State Ionic Proceeding*, PTBIN, Serpong, 2007.
5. CRIVELLO, J.C., NOBUKI, T., KATO, S., ABE, M., and KUJI, T., *Journal of Advanced Science*, Vol. 19, 2007, pp.3-4.
6. WANG, P., WANG, A.M., DING, B.Z., and HU, Z.Q., *J. Alloys Comp.*, Vol. 334, 2002, pp.243-248.
7. WISNU A.A., HADI SUWARNO, ANDON I., dan NUSIN SAMUSIR, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol. 10, No.1, Oktober, 2008, hal.60-65.
8. HARRIS, J.R., “Mathematical Modelling of Mechanical Alloying”, Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy, September, 2002.
9. IZUMI, F., *Rietan Manual*, 1994. (Private communication)
10. SWANSON and TAGE, *JC Fe Reports*, NBS, Natl. Bur. Stand. Report, 1951.
11. SWANSON, et al., *Natl. Bur. Stand. USA, Circ.*, Vol. 539, IV, 1955, p.3.
12. BADDING, J., HEMLEY, R., and MAO, H., *Science*, Vol. 253, 1991, p.421.
13. GERMAN, M.R., “Powder Metallurgy Science”, 2nd ed., *Metal Powder Industries Federation*, New Jersey, 1994.