

PERCOBAAN PENGISIAN-PENGELUARAN HIDROGEN SEBUAH TANGKI SIMPAN HIDROGEN PADAT

Hadi Suwarno

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir, BATAN
Kawasan Puspipstek-Serpong, Gedung 20, Tangerang 15314
E-mail : hadis@batan.go.id

Masuk tanggal : 15-02-2012, revisi tanggal : 12-03-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 21-03-2012

Intisari

PERCOBAAN PENGISIAN-PENGELUARAN HIDROGEN SEBUAH TANGKI SIMPAN HIDROGEN PADAT. Menyimpan hidrogen dalam bentuk padat sebagai paduan metal hidrid merupakan metoda baru untuk keperluan bahan bakar kendaraan transportasi karena memiliki densitas yang lebih besar. Sebuah tangki simpan hidrogen dengan volume sekitar 1 liter berisi serbuk nano partikel $Mg_2Ti_5Fe_6$ sekitar 700 gram telah dirakit menjadi satu kesatuan dan diuji unjuk kerjanya serta dibandingkan dengan tangki kosong bervolume yang sama. Pengisian dan pengeluaran hidrogen ke dalam/luar tangki dilakukan pada suhu kamar dengan tekanan bervariasi 2, 6,5 dan 8 bar. Dari hasil percobaan diperoleh bahwa rasio kapasitas serapan hidrogen tangki berisi serbuk nano partikel $Mg_2Ti_5Fe_6$ terhadap tangki kosong berturut-turut 1,3, 2,3 dan 2,8. Percobaan serapan hidrogen pada tekanan lebih tinggi tidak dapat dilakukan karena keterbatasan sarana, namun apabila tekanan dalam tangki diperbesar, maka kapasitas serapan hidrogen masih akan bertambah. Dari penelitian ini ditunjukkan bahwa percobaan awal penyimpanan-pengeluaran hidrogen padat dari tangki telah berhasil baik. Penelitian lanjutan dalam bentuk pemanfaatannya di *fuel cell* sedang direncanakan.

Kata kunci : Nano partikel, Metal hidrid, Hydrogen storage, Pengisian-pengeluaran

Abstract

RESEARCH OF CHARGING-DISCHARGING HYDROGEN OF SOLID HYDROGEN STORAGE TANK. Storing hydrogen in the form of metal-hydride is one of the most promising fuels for transport vehicles because of its high gravimetric density. A solid hydrogen storage tank with the volume of tank about one liter containing about 700 g of nano powders $Mg_2Ti_5Fe_6$ alloy has been fabricated for performing the hydrogen charging-discharging cycles. Charging-discharging of hydrogen into/out from the tank is conducted at room temperature at the varied pressure of 2, 6.5 and 8 bars. It is exhibited that the ratio of hydrogen capacity of the tank containing $Mg_2Ti_5Fe_6$ nano particle to the empty tank is 1.3, 2.3 and 2.8, respectively. Charging experiment at higher pressure could not be conducted due to the limit of facility. It is predicted that at higher pressure the hydrogen capacity of the tank will be increased. From the experimental results it is concluded that the preliminary study on charging-discharging solid state hydrogen has been done successfully. Further examination in the form of its application in the fuel cell is being scheduled.

Keywords : Nano particle, Metal hydrid, Hydrogen storage, Charging-discharging

PENDAHULUAN

Hidrogen merupakan *energy carrier* yang bisa dimanfaatkan sebagai energi bersih lingkungan serta bebas emisi^[1]. Hidrogen dapat diproduksi dari berbagai sumber dengan memakai berbagai teknologi. Senyawa-senyawa mengandung hidrogen seperti bahan bakar fosil, biomass

dan air merupakan sumber hidrogen. Proses termokimia dapat digunakan untuk memproduksi hidrogen dari biomass dan bahan bakar fosil^[2]. Pembangkit tenaga dari sumber energi matahari, angin dan pusat pembangkit tenaga nuklir juga dapat digunakan untuk memproduksi hidrogen secara elektrolisa^[3-4]. Di masa mendatang hidrogen akan mensubstitusi bahan bakar

fosil untuk menjalankan mesin penggerak, seperti mobil pribadi, truk, bus dan kendaraan besar lainnya, maupun peralatan pabrik dan rumah tangga, dimana sebagai konsekuensi pengurangan efek gas rumah kaca maupun emisi^[5].

Menyimpan hidrogen secara aman dan efisien masih menjadi masalah dalam penggunaannya sebagai bahan bakar. Menyimpan hidrogen dalam bentuk cair memerlukan biaya tinggi untuk mengubah menjadi bentuk cair. Memindahkan hidrogen cair dari satu tangki ke tangki yang lain juga mengakibatkan *material loss* yang tidak sedikit. Sementara itu menyimpan hidrogen dalam bentuk gas memerlukan tangki yang besar dan berat sehingga dipandang kurang praktis untuk penggunaan sehari-hari. Menyimpan hidrogen dalam bentuk padat sebagai paduan metal-hidrid akhir-akhir ini menjadi lebih menarik dan mendapat perhatian yang lebih serius. Metal-hidrid dapat digunakan sebagai media simpan hidrogen yang bersifat *reversible* dengan tekanan yang relatif rendah dengan kapasitas yang lebih besar.

Magnesium (Mg) telah diteliti oleh beberapa peneliti karena logam ini mampu menyerap hidrogen dengan kapasitas serapan cukup besar, sekitar 7,6 % berat logam. Namun, logam ini memiliki kelemahan karena untuk menyerap maupun melepas hidrogen diperlukan suhu yang tinggi. Oleh karena itu dicoba dibuat paduan Mg dengan beberapa logam lainnya^[6-8]. Penulis juga telah meneliti beberapa paduan biner Mg-M maupun paduan terner Mg-M-N (M dan N adalah logam lain) dan akhirnya memperoleh hasil berupa paduan terner Mg-Ti-Fe dengan komposisi atom Mg : Ti : Fe = 2 : 5 : 6, ditulis sebagai paduan Mg₂Ti₅Fe₆, sebagai paduan yang menarik karena proses hidriding-dehidriding dapat dilakukan pada suhu kamar dengan kapasitas serapan hidrogen yang tinggi^[9-18].

Dengan ditemukannya formula Mg₂Ti₅Fe₆, kemudian dilakukan penelitian lanjutan berupa pembuatan prototipe

tangki simpan hidrogen dan hasilnya dilaporkan dalam makalah ini.

PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan

Bahan yang digunakan untuk penelitian ini terdiri dari serbuk titanium (Ti) dibeli dari Aldrich dengan kemurnian 99,7 % metal basis dengan ukuran serbuk -100 mesh (-149 μm), serbuk magnesium (Mg) dibeli dari Merck dengan kemurnian 99,5 % metal basis dengan ukuran serbuk -325 mesh (-44 μm), serta serbuk besi (Fe) dengan kemurnian 97 % metal basis dibeli dari Aldrich dengan ukuran serbuk -325 mesh (-44 μm).

Pembuatan Serbuk Nano Partikel

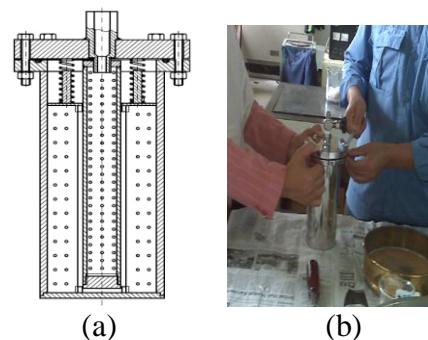
Sebanyak 15 gr (sesuai dengan kapasitas maksimum *vial*) serbuk campuran Mg, Fe dan Ti dengan komposisi atom Mg : Fe : Ti = 2 : 5 : 6, ditulis sebagai Mg₂Ti₅Fe₆, dimasukkan ke dalam *vial* bersama-sama dengan bola-bola baja berdiameter 12 mm dengan perbandingan berat serbuk : bola = 1 : 8. Ke dalam *vial* kemudian diisi larutan toluene hingga penuh. *Vial* terbuat dari baja nirkarat berdiameter 5,1 cm dan tinggi 7,6 cm. *Vial* kemudian diletakkan ke dalam mesin *high energy ball milling* (HEBM), tipe PW 700i. Satu siklus operasi HEBM terdiri dari waktu *milling* selama 90 menit dengan kecepatan putar mesin 1400 rpm dan *off time* selama 30 menit. Untuk menggiling serbuk selama 30 jam diperlukan 15 siklus operasi mesin HEBM. Sebanyak 1000 gr serbuk Mg₂Ti₅Fe₆ ukuran nano partikel telah dihasilkan dengan HEBM.

Hidriding Serbuk Mg₂Ti₅Fe₆

Percobaan hidriding dilakukan di sebuah alat sistem Sievert yang dibuat oleh

Penulis dan dapat dioperasikan dalam kondisi kevakuman tinggi hingga 1×10^{-5} mbar maupun tekanan tinggi hingga 60 bar. Sekitar 50 gr serbuk $Mg_2Ti_5Fe_6$ dimasukkan ke dalam alat hidriding kemudian serbuk dianiling pada suhu $430^\circ C$ selama 1 jam untuk menghilangkan toluene yang ada maupun untuk maksud rekristalisasi. Setelah sistem didinginkan hingga suhu kamar secara natural berat serbuk $Mg_2Ti_5Fe_6$ ditimbang. Untuk mencegah kontak langsung serbuk dengan udara luar digunakan gas argon kemurnian tinggi.

Hidriding dilakukan pada tekanan 2 bar. Setelah kesetimbangan tekanan di dalam sistem hidriding stabil kemudian sampel dikeluarkan dan dikumpulkan di sebuah botol kedap udara. Setelah terkumpul sebanyak ± 700 gr, $Mg_2Ti_5Fe_6$ dimasukkan ke dalam 18 kantong berbahan kain katun tebal dengan diameter kantong ± 15 mm, panjang 125 mm, dimasukkan ke dalam tangki simpan hidrogen (TSH). Di dalam TSH terdapat sirip-sirip baja nirkarat sebanyak 6 buah yang berfungsi sebagai distributor gas hidrogen. Di bagian atas tangki terdapat ruang kosong yang berfungsi sebagai ruang gas sebelum hidrogen bereaksi dengan serbuk $Mg_2Ti_5Fe_6$ maupun sebelum keluar dari tangki. Perakitan dilakukan di dalam sebuah *glove box* dalam suasana gas argon sehingga terhindar dari kontak langsung dengan udara. TSH kemudian ditutup, dibaut, diberi *seal*, *valve* dan dirakit menjadi satu kesatuan. TSH memiliki volume total ± 1000 cc. TSH kemudian divakumkan hingga tekanan 1×10^{-3} mbar dan diisi lagi dengan hidrogen dan diatur tekanannya bervariasi 2 ; 6,5 dan 8 bar pada suhu kamar. Gambar 1 menampilkan disain dan kegiatan perakitan TSH.



Gambar 1. Disain tangki TSH (a) dan akhir perakitan TSH (b)

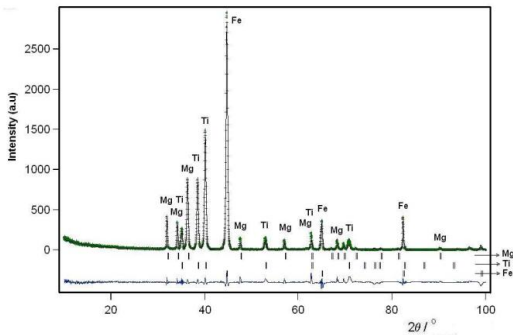
Mengukur Isi Hidrogen dalam TSH

Kuantitas hidrogen di dalam tangki diukur dengan menghitung gelembung hidrogen yang keluar dari TSH. Untuk maksud tersebut TSH disambung dengan pipa baja nirkarat standar $\frac{1}{4}$ inci yang ujungnya dicelupkan ke dalam gelas sehingga hidrogen yang keluar dari TSH berupa gelembung. Jumlah gelembung keluar dari TSH dibandingkan dengan tangki yang sama tanpa berisi serbuk $Mg_2Ti_5Fe_6-H$, dengan tekanan bervariasi 2, 6,5 dan 8 bar pada suhu kamar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

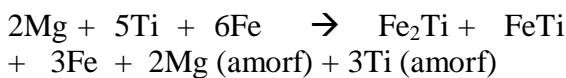
Pembuatan Serbuk Nano

Gambar 2 menampilkan hasil *refinement* serbuk Mg-Ti-Fe sebelum digiling. Dari gambar ditunjukkan bahwa puncak-puncak yang tumbuh berasal dari bahan murni Mg, Ti dan Fe dengan kandungan fraksi berat masing-masing berturut-turut 10,7 %, 35,9 % dan 53,4 %, sesuai dengan porsi timbang awal^[16-18]. Proses *refinement* digunakan untuk memvalidasi puncak-puncak yang muncul dari profil XRD dan dicocokkan dengan data JCPDS (*joint committee on powder diffraction standard*) serta untuk analisis kuantitatif.

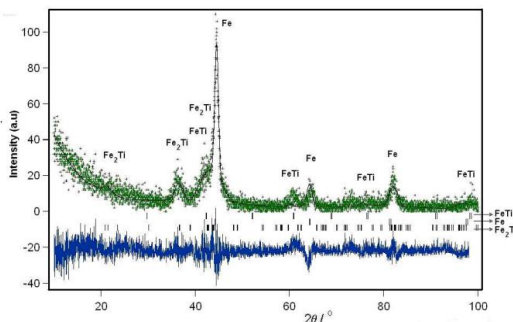


Gambar 2. Hasil *refinement* profil XRD Mg-Ti-Fe sebelum digiling

Gambar 3 menampilkan hasil *refinement* profil XRD serbuk Mg-Ti-Fe setelah digiling selama 30 jam dan dianiling pada suhu 430 °C. Dari gambar ditunjukkan bahwa hasil giling paduan Mg-Ti-Fe tidak membentuk fasa terner Mg₂Ti₅Fe₆, sementara fasa yang muncul diidentifikasi sebagai senyawa FeTi, Fe₂Ti, dan Fe bebas. Tidak dijumpai adanya senyawa biner Mg-Ti maupun Mg-Fe karena energi pembentukan senyawa Fe-Ti lebih rendah. Logam Mg tidak dapat di-*refine* dan hal ini menunjukkan bahwa hampir semua Mg mengalami transformasi menjadi amorf, sementara Ti sudah berubah bentuk menjadi senyawa FeTi dan Fe₂Ti. Perkiraan reaksi yang terjadi selama proses giling adalah sebagai berikut:



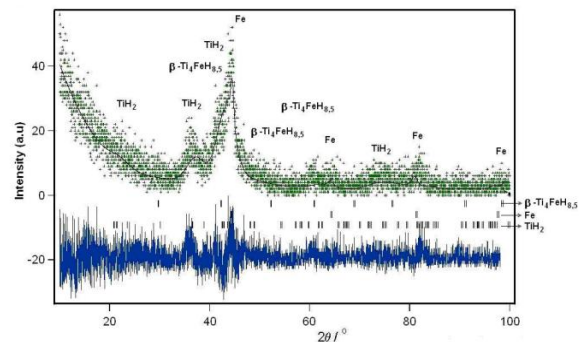
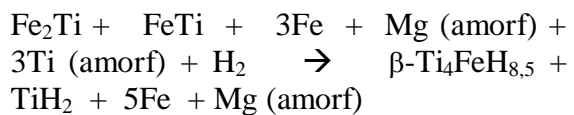
Dengan menggunakan formula Scherrer telah ditunjukkan bahwa ukuran partikel serbuk dari -325 ~ -100 mesh (44 ~ 149 μm) menjadi 3~12 nm^[16-18].



Gambar 3. Hasil *refinement* profil XRD paduan Mg-Ti-Fe setelah digiling 30 jam dan dianiling pada 430 °C

Hidriding Paduan Mg₂Ti₅Fe₆

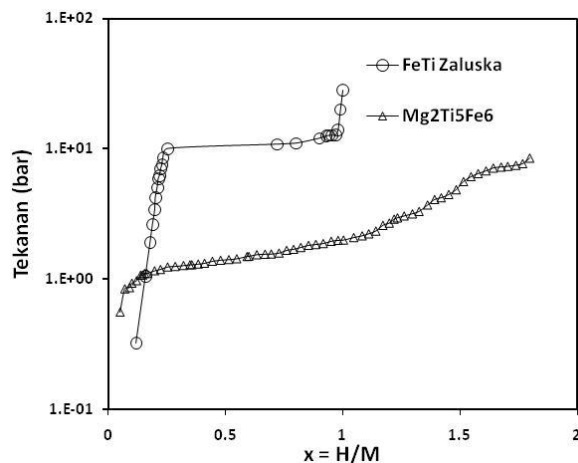
Gambar 4 menampilkan hasil *refinement* profil XRD paduan Mg₂Ti₅Fe₆ dianiling pada suhu 430 °C dan dihidriding pada suhu kamar. Dari gambar tampak bahwa setelah proses hidriding fasa-fasa Fe-Ti ditransformasi menjadi fasa β-Ti₄FeH_{8,5} dan TiH₂. Analisa kuantitatif dengan metode Izumi menunjukkan bahwa hasil hidriding terdiri dari fasa β-Ti₄FeH_{8,5}, Fe, dan TiH₂ dengan fraksi masa masing-masing sebesar 16,7 % ; 12,2 % dan 71,1 %^[16-18]. Perkiraan reaksi hidriding yang terjadi adalah sebagai berikut:



Gambar 4. Hasil *refinement* profil XRD paduan Mg₂Ti₅Fe₆-H_x

Gambar 5 menampilkan diagram kesetimbangan *P-c-T* paduan Mg₂Ti₅Fe₆, yaitu hubungan antara serapan hidrogen dan tekanan pada suhu kamar dan ditampilkan bersama-sama dengan senyawa FeTi yang diperoleh Zaluska^[19]. Paduan Mg₂Ti₅Fe₆ menyerap hidrogen dengan rasio atom H/M = 1,8, sementara paduan FeTi hasil penelitian Zaluska hanya 1,2. Serapan hidrogen yang lebih besar ini diprediksi karena adanya kelebihan Fe pada paduan Mg-Ti-Fe serta adanya Mg yang memberikan ruang kosong di bagian batas butir sehingga memperbesar serapan hidrogen. Dari gambar ditunjukkan bahwa tekanan *plateau* (perubahan kesetimbangan konsentrasi hidrogen akibat perubahan

tekanan) yang diperoleh oleh Zaluska terjadi spontan di sekitar 10 bar, sementara hasil percobaan ini terjadi pada *range* tekanan 1 ~ 8 bar. Hasil ini menunjukkan bahwa tekanan *plateau* Fe-Ti relatif lebih baik dibanding dengan paduan Mg-Ti-Fe, meskipun perbedaan karakter tekanan *plateau* ini tidak terlalu signifikan. Namun demikian, besarnya rasio serapan hidrogen oleh paduan Mg-Ti-Fe dibanding Fe-Ti menunjukkan bahwa paduan ini memiliki karakter serapan jauh lebih besar.



Gambar 5. Kapasitas serapan hidrogen paduan $Mg_2Ti_5Fe_6$ pada suhu kamar, ditampilkan bersama paduan FeTi hasil dari Zaluska

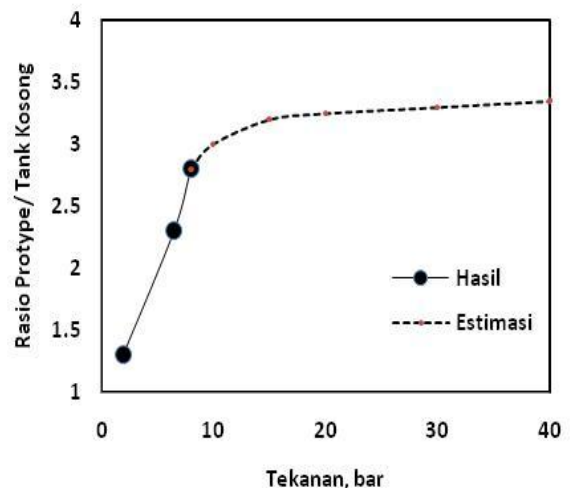
Pengisian-Pengeluaran Hidrogen

Analisis proses simpan dan buang TSH dilakukan pada tekanan 2, 6,5 dan 8 bar. Gambar 6 menampilkan cara mengukur gelembung hidrogen keluar dari tangki pada suhu kamar. Gambar 7 menampilkan rasio hasil pengeluaran hidrogen dari TSH berisi serbuk nano partikel $Mg_2Ti_5Fe_6$ dibandingkan dengan TSH tanpa berisi serbuk, dilakukan pada suhu kamar. Dari Gambar 7 tampak bahwa TSH pada tekanan 2 bar hanya sedikit hidrogen yang diserap oleh serbuk nano partikel $Mg_2Ti_5Fe_6$, sekitar 1,3 kali lebih besar dibanding TSH tanpa serbuk nano partikel $Mg_2Ti_5Fe_6$. Namun ketika tekanan dinaikkan hingga 8 bar terlihat bahwa jumlah hidrogen yang dapat disimpan oleh serbuk nano partikel menjadi $\pm 2,8$ kali lebih besar. Percobaan tidak bisa dilakukan

pada tekanan > 8 bar karena keterbatasan sarana. Namun demikian apabila tekanan dinaikkan hingga 20 bar, maka diperkirakan rasio kapasitas hidrogen bisa mencapai $\pm 3,4$ kali lebih banyak, sesuai dengan kapasitas teoritis hidrogen di dalam paduan $Mg_2Ti_5Fe_6$. Hasil ini sangat menjanjikan karena dengan volume simpan yang sama, TSH mampu menampung hidrogen lebih banyak.



Gambar 6. Uji pengeluaran hidrogen



Gambar 7. Rasio kandungan hidrogen TSH berisi serbuk $Mg_2Ti_5Fe_6$ berbanding TSH kosong

KESIMPULAN

Percobaan pengisian-pengeluaran gas hidrogen dari sebuah tangki simpan hidrogen telah dilakukan dengan baik. Tangki berisi serbuk nano partikel $Mg_2Ti_5Fe_6$ mampu menyerap hidrogen dengan kelipatan yang signifikan dibanding tangki kosong. Demonstrasi

simpan-buang tangki simpan hidrogen menunjukkan bahwa paduan $Mg_2Ti_5Fe_6$ dapat dipromosikan sebagai material simpan hidrogen.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Menteri Negara Riset dan Teknologi yang telah mendanai penelitian ini melalui program Insentif Kompetitif tahun 2007-2011. Ucapan terima kasih juga dialamatkan kepada Direktur PT. BATAN Teknologi, Kepala Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (BATAN) dan Kepala Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir yang telah membantu menyediakan sarana dan perizinan untuk penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Reilly, J.J and. Sandrock, G.D. 1980. *Scientific American*. :242, 118.
- [2] Huang, C.P., Raissi, A.T. 2007. *J. of Power Sources*. :163, 637.
- [3] Riis, T., Hagen, E.F., Vie, P.J.S., Ulleberg, O. 2006. „Hydrogen Production and Storage”. IEA Hydrogen Implementing Agreement (HIA), HIA_HCG_Production_2005-03-15_rev1_final.doc, IEA Publication.
- [4] Afgan, N.H., Veziroglu, A., Carvalho, M.G. 2007. *Int. J. of Hydrogen Energy*. : 32, 3183.
- [5] Schlapbach, L. and Züttel, A. 2001. „Hydrogen-storage materials for mobile applications”. *Nature*. : 414, 353.
- [6] Louis, J.L, Chevalier, B., Darriet, B. 2002. „Effect of reactive mechanical grinding on chemical and hydrogen sorption properties of the Mg+10 wt.% Co mixture”. *J. Alloys Comp.*: 330–332, 738.
- [7] Imamura, H., Takesue, Y., Akimoto, T., Tabata, S. 1999. „Hydrogen-absorbing magnesium composites prepared by mechanical grinding with graphite: effects of additives on composite structures and hydriding properties”. *J. Alloys Comp.*:293–295, 564.
- [8] Takamura, H., Miyashita, T., Kanegawa, A., Okada, M. 2003. „Grain size refinement in Mg–Al-based alloy by hydrogen treatment”. *J. Alloys Comps.*:356-35, 804.
- [9] Suwarno, H., Wisnu, A.A., Insani, A. 2008. „New Synthesis Method of the Mg_2Ni Compound by Using Mechanical Alloying for Hydrogen Storage”. *Atom Indonesia*. : 34(2), 69.
- [10] Wisnu, A. A., Insani, A, and Suwarno, H. 2008. „Analisa Struktur Kristal Paduan Mg_2Ni Dibuat Dengan Mechanical Alloying”. *J. Sains Materi.*: 9(2)125, Indonesia.
- [11] Suwarno, H., Wisnu, A.A., Insani, A. 2009. „The Mechanism of Mg_2Al_3 Formation by Mechanical Alloying”. *Atom Indonesia*. :35(1), 11.
- [12] Suwarno, H. and Wisnu A.A. 2009. „Tinjauan Mikrostruktur, Struktur Kristal, dan Kristalit Pertumbuhan Fasa Mg_2Al_3 Hasil Mechanical Alloying”. *J. Urania*. : 35(1)(2009)1, Indonesia.
- [13] Suwarno, H. 2009. „The Formation of Mg_2FeH_6 Compound from Nanocrystalline Mg-Fe System”. *Proc, Int. Conf. on Mater. and Metall. Techn., ICOMMET, ITS*. :18, Surabaya.
- [14] Suwarno, H and Wisnu, A.A. 2009. „The Effect of Toluene Solution on the Hydrogen Absorption of the Mg-Ti Alloy Prepared by Synthetic Alloying”. *Atom Indonesia*.: 35(2)127.
- [15] Insani, A., Suwarno, H., Wahyuadi, J., Eddy S.S. 2009. „Structure Analysis of Mg_3CoNi_2 Alloy as a Hydrogen Storage Material”. *Proc., Int. Conf. on Mater. and Metall. Techn., ICOMMET, ITS*. : 39, Surabaya.
- [16] Suwarno, H. 2010. „Analysis of the Mg-Ti-Fe Alloy Prepared by High Energy Ball Milling and Its Hydrogen Capacity”. *Proc., Reg. Conf. on Mech.*

- and Aerospace Techn.:* 179, ITB, Denpasar, Bali.
- [17] Suwarno, H. 2011. „Hydrogen Storage properties of the Mg-Ni Alloy Containing 5 wt% Ti and Mg-Ti Alloys Containing 5 wt% Al and 10 wt% Fe Prepared by Mechanical Alloying.” *Proc. The 1st Int. Conf. on Mater. Eng. and the 3rd AUN/SEED-Net Reg. Conf. on Mater.*, Univ. of Gadjah Mada.: 357, Yogyakarta.
- [18] Suwarno, H. 2011. „Analysis of the Fe-Ti and Mg-Ti-Fe Alloys Prepared by High Energy Ball Milling and its Hydrogen Capacity”. *Advanced Mater. Res.:* 277, 129.
- [19] Zaluski, L, Zaluska, A., Tessier, P., Strom-Olsen, J.O., Schulz, R. 1995. „Effect of relaxation on Hydrogen Absorption in Fe-Ti Produced by Ball Milling”. *J. Alloys Comps.:* 227, 53.

RIWAYAT PENULIS

Hadi Suwarno, lahir di Pati, Jawa Tengah, S1 Fak. Teknik Kimia Universitas Diponegoro, S2 Dept. of Nuclear Eng., Tokyo University, S3 Dept. of Quantum Eng. & Systems Science, Tokyo University. Bekerja di PTBN-BATAN sebagai Peneliti. Dosen Tamu di Program Magister Dept. Teknik Kimia dan sebagai Promotor S3 di Dept. Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia.

