



Produksi Hidrogen Melalui Reaksi Hasil Canai Dingin Paduan Al-Sn-Zn Dengan Larutan NaOH

Ali Alhamidi^{1*}, Esky Yanurdin², Fitrulloh³

^{1,2,3}Jurusan Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon, Banten, Indonesia 42435

*Email Penulis: alhamidi@untirta.ac.id

INFORMASI ARTIKEL

Naskah Diterima 08/11/2018
Naskah Direvisi 26/01/2019
Naskah Disetujui 28/01/2019
Naskah Online 31/01/2019

ABSTRAK

Hidrogen merupakan salah satu dari energi terbarukan yang banyak dikembangkan sekarang ini, karena jumlahnya yang melimpah di alam dan ramah lingkungan. Reaksi hidrolisis antara aluminium (Al) dengan air murni dapat menghasilkan gas hidrogen. Namun, lapisan passive pada permukaan Al menghalangi jalannya reaksi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh salah satu unsur seperti timah (Sn) dan seng (Zn) terhadap reaksi hidrolisis pada larutan NaOH serta penambahan deformasi canai dingin pada paduan Al-Sn-Zn yang diharapkan mampu melindungi dan merusak lapisan passive pada Al. Pada penelitian ini, sampel dibuat dengan memadukan Al dengan Sn dan Zn dengan teknik pengecoran pada paduan Al-3Sn-Zn (wt.%) dengan variasi komposisi Zn (wt.%): 0%; 2%; 4% dan 6% serta paduan Al-Sn-3Zn (wt.%): dengan variasi komposisi Sn (wt.%): 0%; 2%; 4% dan 6%. Paduan kemudian dilakukan homogenisasi selama 24 jam. Sampel dilakukan canai dingin dengan reduksi sebesar 60%. Reaksi hidrolisis paduan dilakukan dengan larutan NaOH 0,9 M. Hasil menunjukkan bahwa produksi volume hidrogen yang didapat sangat rendah dengan konversi efisiensi (%) terbesar yaitu 3,3 % pada sampel paduan 91 Al-3Sn-6 Zn (wt.%) dan terendah pada sampel paduan 97Al-0Sn-3 Zn (wt.%) yaitu sebesar 1,08%. Hasil analisa XRD pada sampel paduan sebelum reaksi menunjukkan bahwa tidak terbentuk fasa intermetalik dan hanya terbentuk fasa tunggal Al dan Sn, kemudian setelah sampel direaksikan dengan larutan NaOH 0,9 M terbentuk senyawa $Al(OH)_3$ dan $AlOOH$ yang mempengaruhi laju reaksi hidrolisis paduan Al-Sn-Zn.

Kata kunci: Al-Sn-Zn, Canai Dingin, Larutan NaOH, Hidrolisis, XRD

1. PENDAHULUAN

Hidrogen merupakan bahan bakar yang sedang banyak di kembangkan sampai saat ini. Selain kategori bahan bakar yang dapat diperbaharui dan tidak menimbulkan polusi dan ramah lingkungan (Olivares-Ramírez, JM. et al.,2012). Beberapa studi menjelaskan hidrogen dapat diproduksi dengan cara mereaksikan antara logam dengan air murni yang dilakukan pada jenis logam seperti aluminium (Al), seng (Zn), dan magnesium (Mg). Al merupakan pilihan yang tepat, dikarenakan Al memiliki ion positif yang besar yaitu (+3) dan memiliki nilai potensial redoks yang negatif yaitu ($E^0=-1.66V$), yang secara prinsip merupakan agen

reduktor yang sangat baik, serta kelimpahan jumlah Al yang ada di bumi (Yavor, et al.,2013). Permasalahan yang muncul yaitu, Al sangat cepat sekali bereaksi dengan udara membentuk lapisan passive Al_2O_3 dan lapisan tersebut yang akan menghalangi reaksi hidrolisis dari Al itu sendiri (Huang et al., 2011).

Beberapa penelitian teknik perusakan lapisan passive Al telah dilakukan, diantaranya menggunakan merkuri (Huang et al., 2011). Namun kerena sifatnya beracun, sehingga penggunaan merkuri tidak aman bagi manusia. Adapun teknik aktivasi hidrolisis Al dengan air murni menggunakan teknik ball milling, dengan menambahkan unsur pemadu low melting point ke dalam Al seperti seperti Ga, In, Bi, Zn, Sn [4-8] dan

dengan penambahan partikel NaCl dan CaO ke dalam paduan Al-Ga, In, Sn (GIS) (Wang et al., 2013). Metode pemaduan dengan teknik pengecoran juga pernah dilakukan pada penelitian sebelumnya dengan memadukan Al dengan unsur-unsur seperti Ga, In, Bi, Zn, Sn (Kravchenko OV. et al., 2005), serta dengan membuat paduan Al - GIS dengan teknik pendinginan cepat (Wang W. et al., 2010, Wang W. et al., 2012, Wang W. et al., 2012).

Galiun (Ga) dan Indium (In) merupakan logam tanah jarang dan masih sulit diproduksi. Pada penelitian ini, akan mencoba memadukan logam Al dengan logam *low melting point* yang keberadaannya masih berlimpah, seperti Sn dan Zn dengan menggunakan teknik pengecoran, yang diharapkan dapat melindungi Al dari lapisan passive. Kemudian proses deformasi canai dingin dikenai pada sampel Al paduan sebagai pengganti teknik ball milling, karena material dalam bentuk powder diketahui mahal dalam proses pembuatannya, serta sulit dalam penyimpanannya (Wang W. et al., 2010). Proses deformasi canai dingin dilakukan untuk menimbulkan konsentrasi cacat dislokasi, yang diharapkan mampu mempermudah berlangsungnya reaksi. Kemudian penambahan katalis NaOH dipilih karena termasuk basa kuat dan mampu melarutkan lapisan passive Al_2O_3 , serta relative aman jika dibandingkan dengan merkuri.

2. METODOLOGI PENELITIAN

Sampel penelitian merupakan Al ingot, Zn (rod), dan Sn (rod) dengan kemurnian >99%. Pembuatan sampel dilakukan melalui teknik pengecoran (*casting process*) dengan menggunakan tungku induksi pada temperatur $720^{\circ}C$ dan dituang dalam cetakan baja. Adapun komposisi dalam wt.% pengecoran yang ditunjukkan pada Tabel 1.

No.	Komposisi (wt.%)		
	Al	Sn	Zn
1.	97	3	0
2.	95	3	2
3.	93	3	4
4.	91	3	6
5.	97	0	3
6.	95	2	3
7.	93	4	3
8.	91	6	3

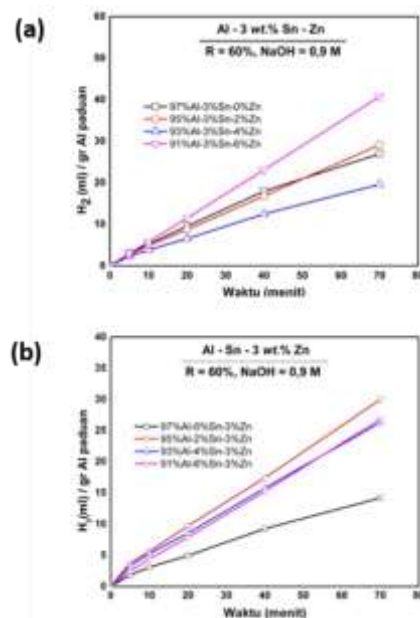
Tabel 1. Komposisi Pengecoran Sampel Al-Sn-Zn

Sampel kemudian dilakukan proses homogenisasi selama 24 jam dalam muffle furnace. Sampel kemudian dipotong dengan dimensi $25 \times 10 \times 5$ mm. Kemudian, sampel dilakukan proses canai dingin dengan reduksi sebesar 60%. Sampel dilakukan proses hidrolisis dengan menggunakan larutan NaOH 0,9 M. Pengukuran volume gas hidrogen dilakukan dengan cara memasukan sampel ke dalam buret yang berisi NaOH 0,9 M sebanyak 50 ml. Kemudian gelas buret dimasukan ke dalam gelas beker ukuran 1000 ml yang berisi air murni dengan posisi terbalik. Jumlah volume hidrogen dapat dilihat dengan jumlah pengurangan volume air(ml) pada buret.

Pengukuran dilakukan setiap 5, 10, 20, 40, dan 70 menit. Pengamatan dilakukan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) pada sampel sebelum dilakukan canai dingin, setelah canai dingin dan setelah dihidrolisis.

3. HASIL

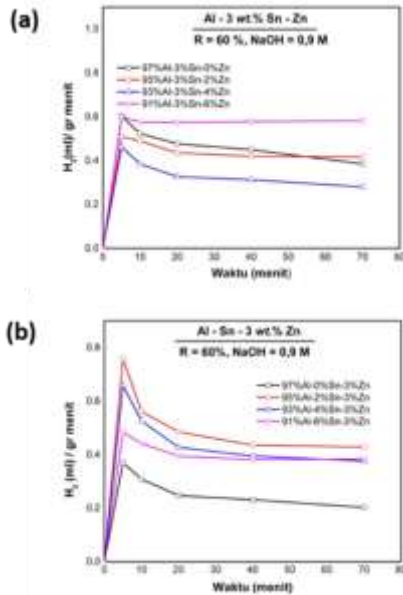
Reaksi antara paduan Al-Sn-Zn dengan aqueous solution NaOH 0,9M diamati selama 70 menit yang disajikan dalam Gambar 1 dan 2. Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa produksi volume hidrogen tertinggi dan terendah pada komposisi Sn tetap (wt. %) dihasilkan oleh sampel komposisi 91Al-3Sn-6Zn (wt. %) dan 93Al-3Sn-4Zn (wt.%), dengan volume hidrogen berturut-turut sebanyak 40,75 ml/gr dan 19,62 ml/gr. Sementara itu, pada komposisi Zn tetap (wt.%), produksi volume hidrogen tertinggi dan terendah dihasilkan oleh sampel 95Al-2Sn-3Zn (wt.%) dan 97Al-0Sn-3%Zn (wt.%) dengan volume hidrogen berturut-turut sebanyak 30 ml/gr dan 14,2 ml/gr. Pada komposisi Sn tetap (3wt.%), data volume hidrogen yang diperoleh tidak menentu seiring dengan penambahan komposisi Zn dari 0wt.% sampai 6wt.% pada paduan Al. Hal serupa juga didapat pada grafik produksi hidrogen pada komposisi Zn tetap (wt.%). Namun, secara umum, jumlah produksi hidrogen meningkat seiring dengan penambahan Sn pada paduan Al. Kemudian jika ditinjau dari paduan biner antara sampel Al-3Sn (wt.%) dengan Al-3Zn (wt.%), sampel Al-3Sn (wt.%) lebih banyak memproduksi volume hidrogen dari pada sampel Al-3Zn (wt.%) dan bisa dikatakan bahwa Sn lebih berpengaruh mereaktifkan Al paduan dari pada Zn.



Gambar. 1 Produksi hidrogen hasil reaksi hidrolisis sampel hasil Canai Dingin Al-Sn-Zn (a) Komposisi 3%Sn tetap, (b) Komposisi 3%Zn tetap.

Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa laju volume hidrogen tertinggi terdapat pada sampel 95Al-2Sn-3Zn (wt.%) dengan laju perolehan volume hidrogen pada menit ke-5 sebesar 0,76 ml/ gr menit dan menurun pada

reaksi menit ke-70 menjadi 0,43 ml/ gr menit. Sementara itu, laju hidrogen terendah terdapat pada sampel 97Al-0Sn-3Zn (wt.%) dengan laju sebesar 0,37 ml/gr menit pada menit ke-5 dan menurun menjadi 0,2 ml/gr menit pada menit ke-70. Secara keseluruhan, pada ke-8 sampel mengalami penurunan laju perolehan volume hidrogen seiring dengan meningkatnya waktu reaksi.

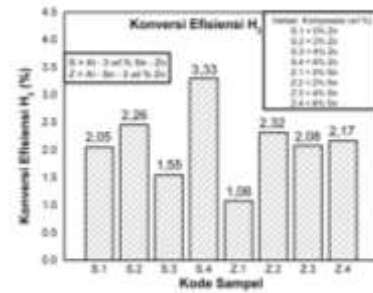


Gambar 2. Laju volume Hidrogen Reaksi Hidrolisis hasil Canai Dingin Al-Sn-Zn (a) Komposisi Sn tetap (3wt.%), (b) Komposisi Zn tetap (3 wt.%)

Pada penelitian ini, hasil produksi hidrogen yang diperoleh secara eksperimental dibandingkan dengan volume hidrogen yang didapat dari perhitungan secara teoritis. Secara teoritis 1gr Al dapat memproduksi hidrogen sebanyak 1358 mL pada keadaan standar, yaitu pada temperatur 25°C dan 1 atm. Konversi Efisiensi (%) volume hidrogen dapat dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut (Wang W. et al., 2014).

$$E = \frac{Y}{\left(\frac{\text{wt.}\%}{27}\right) \times 1,5 \times 24,45} \times 100\% \quad (1)$$

Pada persamaan 1, dapat dijabarkan bahwa Y merupakan volume hidrogen yang diperoleh secara eksperimental dan wt.% merupakan jumlah massa komposisi Al (wt.%) pada paduan. Data konversi efisiensi ini dapat dijadikan tolak ukur keberhasilan suatu reaksi hidrolisis Al walaupun sampel yang direaksikan memiliki massa yang berbeda-beda, hal ini dikarenakan perhitungan volume teoritis berdasarkan jumlah massa wt.% Al dari total massa paduan.

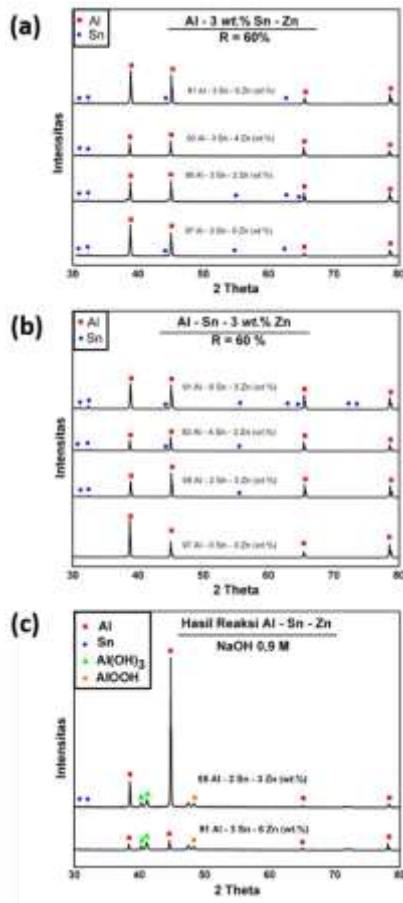


Gambar 3. Perbandingan Volume Hidrogen Eksperimental dengan Volume Hidrogen Teoritis, Konversi Efisiensi (%)

Gambar 3 terlihat bahwa nilai konversi efisiensi tertinggi dan terendah masing-masing diperoleh pada sampel 91Al-3Sn-6Zn (wt.%) sebesar 3,3 % dan sampel 91Al-Sn-3Zn (wt.%) sebesar 1,08 % dan hal ini sesuai dengan produksi volume hidrogen sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1 Secara keseluruhan, nilai konversi efisiensi (%) pada ke-8 komposisi sampel ini sangat jauh dari volume hidrogen secara teoritisnya.

Pada Gambar 4(a) dan (b) dapat dilihat bahwa fasa yang terbentuk pada ke-8 komposisi (wt.%) sampel yang berbeda adalah fasa tunggal, yaitu Al dan Sn. Fasa Zn tidak terlihat pada grafik. Hal ini sesuai dengan diagram fasa biner Al-Zn bahwa kelarutan Zn pada Al sangat tinggi. Sedangkan Sn memiliki kelarutan yang sangat rendah pada matrik Al. Diagram fasa biner Al-Sn menunjukkan bahwa kelarutan Sn pada Al sangat rendah, yaitu maksimal sebesar 0,1 Sn (wt.%) (Fan et al., 2009).

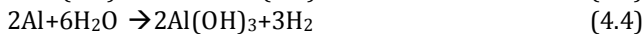
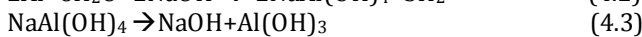
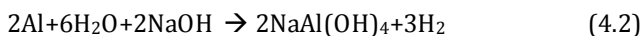
Pada peak data hasil pengujian XRD, tidak terlihat fasa intermetalik yang terbentuk dari paduan Al-Sn-Zn pada berbagai komposisi unsur. Intensitas tertinggi terapat pada fasa Al. Intensitas Al mengalami penurunan setelah dikenai proses reduksi sebesar 60% dengan teknik canai dingin. Hal ini menandakan bahwa dengan perlakuan deformasi canai dingin, menyebabkan perubahan lattice atom Al, dan peningkatan konsentrasi dislokasi. Sementara itu, fasa Sn semakin banyak terlihat seiring dengan peningkatan jumlah komposisi Sn pada Al paduan. Pada Gambar 6 terbentuk fasa Al(OH)₃ yang merupakan produk reaksi antarai sampel (91% Al-3% Sn-6% Zn) dan sampel (95% Al-2% Sn-3% Zn) dengan aqueous solution NaOH.



Gambar 4. Profile XRD untuk sampel (a) Al-3Sn-Zn, (b) Al-Sn-3Zn dan (c) Al-Sn-Zn sesudah reaksi hidrolisis dengan NaOH 0,9M

4. PEMBAHASAN

Lapisan pasif Al_2O_3 menjadi penghalang reaksi antara Al dengan air. Penambahan larutan NaOH pada air pada penelitian ini berfungsi sebagai perusak lapisan pasif yang pada akhirnya menghasilkan gas hidrogen dan terbentuk lapisan $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada permukaan Al. Penggunaan NaOH dengan konsentrasi yang besar akan semakin menambah jumlah ion OH^- yang akan mempercepat jalannya reaksi. Reaksi antara Al dengan larutan NaOH adalah sebagai berikut (Soler et al., 2009).



Pada awalnya, reaksi pembentukan gas hidrogen memerlukan NaOH, namun ketika konsentrasi $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ melebihi batas kejenuhannya, $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ akan mengalami dekomposisi menjadi regenerasi NaOH dan presipitat $\text{Al}(\text{OH})_3$. Namun secara umum, reaksi antara Al dengan larutan NaOH menggunakan reaksi pada persamaan (4.4), yang membentuk $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada permukaan Al, molekul air akan terperangkap kemudian bereaksi dengan logam untuk menghasilkan hidrogen namun dalam laju yang rendah. Hidrogen akan tetap berada di bawah lapisan pasif sampai tekanan gas merusaknya. Setelah itu, larutan akan kontak lagi

dengan logam dan pengaktifan reaksi kembali terjadi (Soler et al., 2009).

Pengaruh paduan Sn dan Zn terhadap kereaktifan Al tidak menunjukkan hasil yang maksimal dalam melindungi dan merusak Al dari lapisan pasif Al_2O_3 , walaupun penambahan NaOH pada air murni sudah dilakukan. Pada Gambar 1, pengaruh Sn dan Zn terhadap kereaktifan Al sulit dianalisa pada paduan terner. Hasil volume hidrogen yang didapat tidak menentu seiring dengan meningkat dan menurunnya komposisi (wt.%) paduan Sn maupun Zn pada Al. Namun secara umum, pada paduan Al-Sn-3 (wt.%) Zn mengalami peningkatan produksi gas hidrogen seiring penambahan komposisi Sn (wt.%) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1 (b). Kemudian jika menganalisa hasil produksi volume gas hidrogen pada paduan biner sampel Al-3Sn (wt.%) dan sampel Al-3Zn (wt.%) pada Gambar 1 serta menghubungkannya dengan hasil analisa XRD pada Gambar 4 dan Gambar 5, menunjukkan bahwa fasa Sn yang muncul pada sampel Al-3Sn (wt.%) lebih dominan serta lebih mereaktifkan reaksi hidrolisis Al jika dibandingkan dengan paduan biner Al-3Zn (wt.%). Penambahan Sn pada paduan menyebabkan terbentuknya micro-galvanic cell.

Al-Sn memiliki nilai potensial yang lebih rendah dibandingkan nilai potensial pada H_2O , sehingga Al akan menjadi anoda, sedangkan Sn akan menjadi katoda. Kemudian air akan kehilangan elektron yang pada akhirnya menghasilkan gas hidrogen (Fan et al., 2009, Wang et al., 2010, Smetana et al., 2012, Soler et al., 2009, Fan Z. et al., 2016). Gas hidrogen terbentuk pada interface antara Al dan Sn (Fan Z. et al., 2016). Al pada paduan Al-Sn memiliki aktivitas termodinamika yang tinggi serta tegangan permukaan yang rendah. Menurut (Fan et al., 2016) menunjukkan bahwa penambahan Zn pada paduan biner Al-10(wt.%)Bi memberikan pengaruh signifikan dalam menaikkan jumlah volume gas hidrogen dari 40 ml/gr hingga 800 ml/gr. Selain itu penambahan Zn pada paduan Al-Sn akan menyebabkan cacat dan cracking pada lapisan pasif, dan memfasilitasi difusi Sn ke lapisan permukaan Al. Namun pada penelitian ini, pengaruh Zn pada paduan Al-3(wt.%)Sn-Zn sulit diamati, karena hasil grafik produksi hidrogen yang diperoleh tidak menentu seiring penambahan komposisi Zn. Peak fasa Zn tidak terlihat pada data analisa XRD, namun saat dilakukan uji komposisi pada sampel 93Al-3Sn-4Zn, komposisi Zn terdeteksi pada hasil spektrometer walaupun jumlah (wt.%) yang diperoleh tidak sesuai atau lebih rendah dari komposisi preparasi awal. Hal ini mungkin disebabkan rendahnya komposisi Zn pada paduan Al yang mengakibatkan tidak terdeteksinya peak Zn pada analisa XRD karena kelarutan Zn pada Al yang cukup tinggi. Komposisi pengecoran yang tidak sesuai harapan mungkin menjadi salah satu penyebab sulitnya menganalisa hasil produksi hidrogen yang didapat, khususnya untuk paduan Al-3Sn-Zn (wt.%)

Pada Gambar 4(c), fasa $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan AlOOH terlihat pada peak XRD pada sampel 91 Al-3Sn-6 Zn (wt.%) dan sampel 95Al-2Sn-3Zn (wt.%). Senyawa $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan AlOOH merupakan produk hasil reaksi yang

menyelimuti permukaan Al. Jika dikaitkan dengan laju produksi hidrogen pada Gambar 2, Laju hidrogen cenderung cepat pada awal waktu reaksi, karena masih besarnya kuantitas Al pada awal waktu reaksi (Soler et al., 2009). Transformasi dari Al menjadi $\text{Al}(\text{OH})_3$ yang terbentuk pada permukaan Al akan menghalangi reaksi antara Al dengan air, hal tersebut menyebabkan penurunan laju perolehan volume gas hidrogen (Fan et al., 2011).

5. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian diatas, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Perolehan volume dan laju hidrogen tertinggi pada sampel Al-3 (wt.%) Sn-Zn terdapat pada sampel 91Al-3Sn-6Zn (wt.%) masing-masing adalah 40,75 ml dan 0,582 ml/menit.
2. Perolehan volume dan laju hidrogen tertinggi pada sampel Al-3 (wt.%) Zn-Sn terdapat pada sampel 95Al-2Sn-3Zn (wt.%) masing-masing adalah 30 ml dan 0,428 ml/menit.
3. Konversi efisiensi (%) tertinggi dan terendah masing masing adalah sebesar 3,3% pada sampel 91Al-3Sn-6Zn (wt.%) dan 1,08% pada sampel 97Al-0Sn-3Zn (wt.%)
4. Pada paduan biner Al-3Sn (wt.%) dan Al-3Zn (wt.%), Sn lebih berpengaruh dalam mereaktifkan Al dari pada Zn.
5. Terbentuknya fasa $\text{Al}(\text{OH})_3$ saat sampel setelah direaksikan dengan NaOH, dan menyebabkan menurunnya laju perolehan hidrogen.

6. DAFTAR PUSTAKA

Czech, E., and T. Troczynski. "Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water." *International Journal of Hydrogen Energy* 35.3 (2010): 1029-1037.

Fan, Mei-Qiang, Fen Xu, and Li-Xian Sun. "Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water." *International Journal of Hydrogen Energy* 32.14 (2007): 2809-2815.

Fan, Mei Qiang, Li Xian Sun, and Fen Xu. "Hydrogen production for micro-fuel-cell from activated Al-Sn-Zn-X (X: hydride or halide) mixture in water." *Renewable energy* 36.2 (2011): 519-524.

Fan Z, et al. "Hydrogen generation from pure water using Al-Sn powders consolidated through high-pressure torsion." *Journal Of Materials Research* 31.6 (2016): 775-782.

Huang, Xia-ni, et al. "Effects of amalgam on hydrogen generation by hydrolysis of aluminum with water." *international journal of hydrogen energy* 36.23 (2011): 15119-15124.

Ilyukhina, A. V., A. S. Ilyukhin, and E. I. Shkolnikov. "Hydrogen generation from water by means of activated aluminum." *international journal of hydrogen energy* 37.21 (2012): 16382-16387.

Kravchenko, O. V., et al. "Activation of aluminum metal and its reaction with water." *Journal of alloys and compounds* 397.1 (2005): 58-62.

Olivares-Ramírez, J. M., et al. *Hydrogen Generation by Treatment of Aluminium Metal with Aqueous Solutions: Procedures and Uses*. INTECH Open Access Publisher, 2012.

Parmuzina, A. V., and O. V. Kravchenko. "Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water." *International Journal of Hydrogen Energy* 33.12 (2008): 3073-3076.

Smetana, Bedřich, et al. "Phase transition temperatures of Sn-Zn-Al system and their comparison with calculated phase

diagrams." *Journal of thermal analysis and calorimetry* 110.1 (2012): 369-378.

Soler, Lluís, et al. "In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate." *Journal of Power Sources* 192.1 (2009): 21-26.

Wang, Huihu, et al. "Investigation on hydrogen production using multicomponent aluminum alloys at mild conditions and its mechanism." *international journal of hydrogen energy* 38.3 (2013): 1236-1243.

Wang, Huihu, et al. "Preparation and Hydrolysis of Aluminum Based Composites for Hydrogen Production in Pure Water." *Materials Transactions* 55.6 (2014): 892-898.

Wang, W., D. M. Chen, and K. Yang. "Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys." *international journal of hydrogen energy* 35.21 (2010): 12011-12019.

Wang, W., et al. "Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water." *international journal of hydrogen energy* 37.3 (2012): 2187-2194.

Wang, W., et al. "Effect of composition on the reactivity of Al-rich alloys with water." *international journal of hydrogen energy* 37.24 (2012): 18672-18678.

Yavor, Yinon, et al. "Enhanced hydrogen generation from aluminum-water reactions." *International Journal of Hydrogen Energy* 38.35 (2013): 14992-15002.

