



Pengaruh Temperatur Anil terhadap Sifat Elektrokimia Lantanum Pentanikel (LaNi_5) dengan Penambahan Serium Oksida (CeO_2)

Ade Utami Hapsari^{1*}, Jarot Raharjo¹, Yelvia Deni¹

^{1*} Pusat Teknologi Material, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, Gd.224 Pusat Teknologi Material, Tangerang Selatan, 15314, Indonesia

*E-mail: ade.utami@bppt.go.id, tam.hapsa@gmail.com

Abstract

Annealing is one of the processes to increase capacity, discharge rate, and cycle life for anode AB_5 type alloy material. Increasing the annealing temperature will increase capacity and homogenize material. This makes the material more corrosion resistant and resistant to degradation during the process of absorption or desorption of hydrogen atoms in the electrolyte solution. The study was conducted to see the characterization of powders anode materials LaNi_5 after the addition of 1% CeO_2 and annealed at 300, 600, and 900°C for 6 hours in an argon gas environment. The powders were characterized using XRD and SEM-EDX. Electrochemical testing is measured by using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) at a frequency of 5 mHz - 100 kHz. Increasing anneal temperature changes the diffraction phase, decreasing conductivity and increasing the resistance value. Semicircle pattern of LaNi_5 anode material with the addition of 1% CeO_2 conducted annealing process shows the semicircle pattern with a radius of the arc increases. This indicates the magnitude of the resistance barrier material.

Keywords: anneal, electrochemical characteristics, AB_5 type alloy material, cerium oxide

Pendahuluan

Potensi logam tanah jarang banyak terdapat di Indonesia sebagai mineral ikutan, telah diidentifikasi berada pada mineral emas dan timah aluvial termasuk bauksit dan tembaga. Potensi logam tanah jarang yang banyak terdapat di Indonesia adalah Lantanum (La) dan Cerium (Ce). Potensi logam tanah jarang pada bijih timah diperkirakan dapat dieksploitasi sekurang-kurangnya hingga 20 tahun dengan kapasitas produksi logam timah sebesar 30 ribu ton per tahun Meskipun potensi logam tanah jarang cukup tinggi, namun belum banyak data tentang logam tanah jarang dan pemanfaatannya di Indonesia (Bambang Sunendar dan Ajab Taofik, 2014). Oleh karena itu, penelitian tentang aplikasi logam tanah jarang menjadi sangat penting untuk mengetahui peningkatkan nilai tambah dari bahan baku lokal.

Lantanum (La) dan Cerium (Ce) merupakan unsur yang biasa digunakan sebagai material aktif pada elektrode negatif (anode) di sistem baterai NiMH. Prinsip kerja dari baterai NiMH adalah bagaimana mengubah proton hidrogen (H^+) dalam sel baterai menjadi *metal hydride* yang akan terbentuk pada anode dalam rangkaian sel dengan katode yang digunakan adalah *nickel oxide standard electrode* (Del, R.M, 2000). Kekurangan baterai NiMH adalah pada biaya produksi yang cukup mahal. Metode *solid state* dengan menggunakan proses *ball milling* atau *mechanical alloying* yang banyak berkembang untuk menurunkan biaya produksi. Beberapa penelitian menyebutkan setelah proses *ball milling* sebaiknya dilakukan proses anil pada temperatur 600 °C (Talaganis.B.A, M.R. Esquivel, G.Meyer, 2011). Proses anil bertujuan untuk meng-homogenisasi hasil milling, memperbaiki struktur milling, memperbaiki fasa, serta meningkatkan sifat bahan. Menurut Yasuoka, Shigekazu, dkk (2006) memperbaiki struktur kristal/lattice dari logam tanah jarang dengan proses anil. Struktur Kristal/lattice dengan logam tanah jarang akan membuat bahan anode menjadi lebih tahan korosi (better cycle durability) dan kapasitasnya meningkat (higher electrochemical capacity). Pada penelitian sebelumnya, diketahui penambahan serium oksida sebesar 1% akan meningkatkan konduktivitas dan ketahanan korosi pada material anode untuk NiMH (Ade Utami, dkk, 2016) Sedangkan Tanaka, Toshiki, dkk (2006) menyimpulkan bahwa ketika oksida logam tanah jarang ditambahkan ke dalam elektrode nikel dan elektrode *nickel-metal hydride*, maka *charge efficiency* dan *capacity-retention* akan meningkat. Oleh karena itu, dalam penelitian ini diharapkan dengan proses anil konduktivitas dari material anode untuk NiMH bisa lebih ditingkatkan.



Metode Penelitian

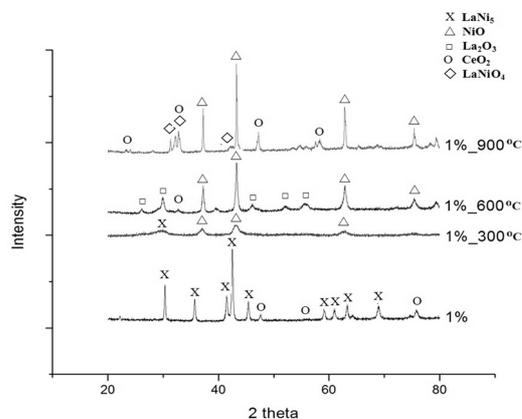
Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah proses *solid state* dengan *mechanical alloying*. Bahan yang digunakan adalah serbuk LaNi_5 dan CeO_2 . Sebanyak 10 gram serbuk LaNi_5 dicampur dengan 1% berat serbuk CeO_2 di dalam *ball mill* selama 120 menit pada putaran 240 rpm sehingga terbentuk serbuk *metal alloy* campuran berbasis LaNi_5 . Serbuk *metal alloy* campuran berbasis LaNi_5 (sample $\text{LaNi}_5 - 1\%$) hasil proses *milling* kemudian dilakukan proses anil yang dilakukan di dalam *furnace* dengan lingkungan gas argon pada temperatur 300°C, 600°C, 900 °C selama 6 jam. Laju aliran gas argon ke dalam *furnace* adalah sebesar 150 liter/jam dengan tekanan 1 bar. Variasi temperatur proses anil dilakukan untuk melihat pengaruh proses anil terhadap homogenisasi dan perbaikan struktur serbuk *metal alloy* setelah proses *milling*, serta sifat elektrokimia dari material anode.

Serbuk material anode kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan *X-ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, dan *energy dispersive x-ray (EDX)* untuk melihat sifat fisis dari serbuk *metal alloy*. Sedangkan alat karakterisasi untuk melihat sifat elektrokimia dari serbuk *metal alloy* untuk anode menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*.

Hasil dan Pembahasan

Serbuk material anode LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 yang telah dilakukan anil juga menunjukkan warna serbuk yang berbeda dari sebelum proses anil. Perubahan warna serbuk ini kemungkinan menunjukkan adanya suatu perubahan fasa. Identifikasi pembentukan fasa dilakukan dengan XRD ditunjukkan pada Gambar 1.

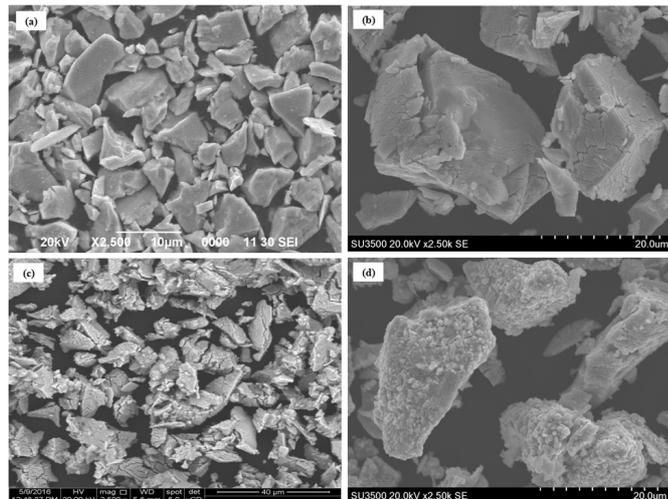
Puncak fasa XRD mengidentifikasi adanya pembentukan fasa baru yang mulai terbentuk pada temperatur anil 300 °C. Pada temperatur anil 300 °C, puncak fasa LaNi_5 mulai menghilang dan digantikan oleh puncak fasa NiO. Intensitas puncak fasa NiO ini semakin meningkat dengan meningkatnya temperature anil. Meningkatnya intensitas puncak XRD menandakan material semakin bersifat kristalin. Selain puncak fasa NiO, hasil analisis XRD juga mengidentifikasi terbentuknya puncak La_2O_3 pada temperatur 600 °C dan puncak fasa LaNiO_4 pada temperatur 900 °C. Fasa CeO_2 mulai terbentuk pada temperatur anil 600 °C dan semakin kristalin pada temperatur anil 900 °C. Hal ini menunjukkan peningkatan temperatur anil berpengaruh terhadap peningkatan intensitas dari fasa CeO_2 yang ditambahkan yaitu sebesar 1% CeO_2 .



Gambar 1. Hasil analisis XRD dari serbuk LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 pada variasi temperatur anil 300 °C, 600 °C, dan 900 °C.

La berpotensi mulai teroksidasi pada temperatur 350 °C Sedangkan Ni berpotensi mulai teroksidasi pada temperatur 350 – 400 °C. Jika LaNi_5 terpapar di lingkungan *low vacuum*, maka akan terbentuk lapisan oksida di permukaan. Adanya lapisan oksida ini akan mencegah H_2 terabsorpsi kem permukaan material membentuk *hydride*. Untuk itu, penting untuk memastikan aliran gas argon yang mencukupi di dalam lingkungan proses anil (Y. Ohtani, S. Hashimoto dan H. Uchida, 1991).

Morfologi material LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 sebelum dan sesudah proses anil dianalisa dengan menggunakan SEM ditampilkan pada Gambar 2. Penampakan morfologi untuk LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 tanpa anil dan anil 300 °C memperlihatkan morfologi yang hampir sama. Sedangkan pada anil 600 °C menunjukkan morfologi permukaan yang lebih kasar dan retak. Sedangkan pada anil 900 °C mulai terlihat adanya suatu sebaran partikel yang menutupi permukaan material. Sebaran partikel yang menutupi permukaan material LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 merupakan fasa NiO dan oksida lainnya dimana pada temperatur yang lebih tinggi dari 450 °C, pemanasan partikel Ni akan mudah terjadi dan NiO mudah sekali terbentuk dan terdifusi di permukaan partikel pada lingkungan yang mengandung oksigen (Tadashi Shirotuka, Kaoru Onoe, dan Ayumu Yokoyama, 1986).



Gambar 2. Morfologi serbuk LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 sebelum (a) dan sesudah proses anil pada temperatur (b) 300 °C (c) 600 °C (d) 900 °C

Perbandingan dari persen atomik tiap element yang dideteksi pada 3 spot yang berbeda dapat menunjukkan apakah fasa yang terbentuk pada permukaan material anode LaNi_5 dengan penambahan CeO_2 yang kemudian diproses anil pada hasil pengujian EDX ditampilkan dalam tabel 1 menunjukkan perbandingan persen atomik dari tiap-tiap sampel.

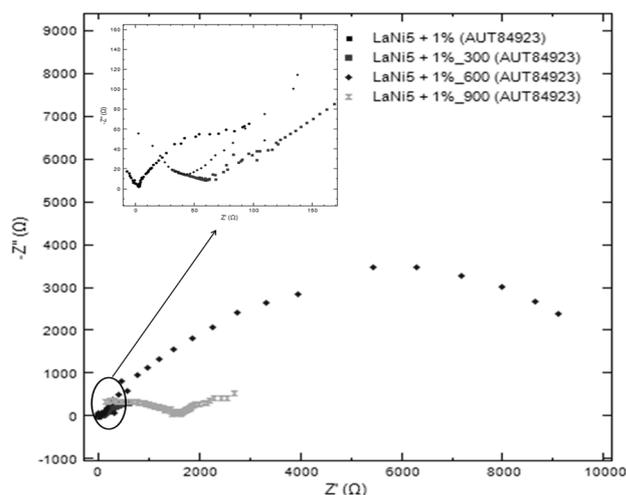
Tabel 1. Tabel perbandingan antara % atomik pada 3 wilayah spot yang berbeda untuk material LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 pada proses anil 300 °C dan 900 °C.

Spot	300 °C				900 °C			
	O	Ni	La	Ce	O	Ni	La	Ce
1	61.25	28.54	9.96	0.26	28.81	58.21	12.75	0.23
2	57.69	34.44	7.69	0.18	57.94	28.03	12.9	1.13
Rata-rata	59.47	31.49	8.825	0.22	43.375	43.12	12.825	0.68

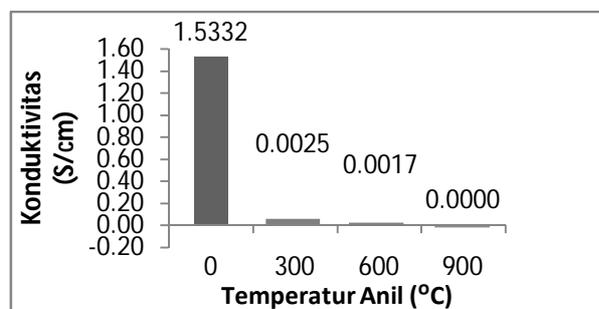
Pada semua daerah spot mengindikasikan adanya % atomik O yang tinggi disusul dengan % atomik Ni dan La dan paling rendah adalah % atomik Ce. Hasil EDX menunjukkan adanya peningkatan % atomik Ce ketika temperatur anil dinaikan. Jika dikaitkan dengan hasil spektrum XRD terlihat pada temperatur anil 900 °C, fasa CeO_2 terbentuk dan bersifat kristalin.

Penambahan 1% CeO_2 yang sudah memiliki konduktivitas ionik yang tinggi diharapkan lebih tinggi lagi konduktivitasnya dengan proses anil. Pengukuran impedansi dengan EIS dilakukan pada jangkauan frekuensi 5 mHz – 100 kHz. Profil EIS yang ditampilkan dari pengukuran material LaNi_5 dengan penambahan CeO_2 sebesar 1% variasi anil menunjukkan pola busur yang membentuk *semicircle* pada sample tidak dianil dan sample anil 300 °C dan 600 °C ditunjukkan pada Gambar 3. Hasil pengukuran menunjukkan pola jari-jari busur yang meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur anil. Adanya pengaruh serum dalam suatu sistem (La,Ce),Ni, akan membentuk serum ion bervalensi 4⁺ yang dapat meningkatkan absorpsi hidrogen (D. Dayan, M. H. Mintz, dan M. P. Dariel, 1980).

Perhitungan konduktivitas dilakukan dengan melakukan interpretasi dari ukuran busur yaitu dengan melakukan proses *fitting and simulation* di metoda EIS. Hasil perhitungan konduktivitas ionik untuk bahan LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 di berbagai variasi temperatur anil 300 °C, 600 °C, dan 900 °C ditampilkan pada gambar 4. Konduktivitas ionik material LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 mengalami penurunan sifat konduktivitas ketika dilakukan proses anil pada temperatur 300 °C, 600 °C, dan 900 °C. Bahkan pada proses anil 900 °C konduktivitas material bernilai nol. Jika dikaitkan dengan hasil analisa XRD, penurunan sifat konduktivitas ini disebabkan karena perubahan fasa dari LaNi_5 menjadi fasa dominan NiO, La_2O_3 , dan CeO_2 . Penurunan sifat konduktivitas berkurang karena berkurangnya fasa LaNi_5 (Pu, Zhenggan, dkk, 2014). Meningkatnya fasa AB_5 dalam suatu paduan akan membuat jari-jari busur setengah lingkaran berkurang yang mengindikasikan berkurangnya R_p sehingga laju reaksi elektrokimia pada permukaan paduan semakin meningkat yang akan meningkatkan konduktivitas ionik.



Gambar 3. Spektrum impedansi AC pada suhu ruang dari LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 dengan variasi tanpa anil, temperatur anil 300 °C, 600 °C, dan 900 °C



Gambar 4. Konduktivitas dari LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 dengan variasi temperatur anil.

Kesimpulan

Proses anil material anode LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 pada temperatur 300 °C, 600 °C, dan 900 °C rentan untuk terjadi oksidasi bila terdapat sedikit saja kandungan oksigen di dalam lingkungan anil. Hal ini terlihat dari morfologi material anode LaNi_5 yang menunjukkan adanya morfologi material yang terdegradasi dengan meningkatnya jumlah retakan pada permukaan material dengan kenaikan temperatur dari 300°C ke 900°C.

Proses anil material anode LaNi_5 dengan penambahan 1% CeO_2 pada temperatur 300 °C, 600 °C, dan 900 °C justru menurunkan konduktivitas ionik material anode dan meningkatkan resistansi material akibat terbentuknya fasa oksida yang dominan yaitu NiO. Pola jari-jari busur EIS material anode LaNi_5 meningkat hingga temperatur anil 600 °C dan menjadi pola yang menyebar pada temperatur anil 900 °C.

Daftar Pustaka

- Ade Utami Hapsari, Anne Zulfia, Jarot Raharjo, Agustanhakri. Effect of the Cerium Oxide (CeO_2) on the Structural and Electrochemical Properties of the LaNi_5Ce Metal Hydride Anode. International Conference on Energy Sciences.2016.Institut Teknologi Bandung ITB, Bandung.
- Cui, N., B. Luan, H.J. Zhao, H. K. Liu, S.X. Dou. Comparative study of electrochemical behaviour of single-crystalline and polycrystalline LaNi_5 alloy electrodes. Journal of Alloys and Compounds.1997; 248: 159-163.
- D. Dayan, M. H. Mintz, M. P. Dariel. Hysteresis effects in cerium-containing LaNi_5 -type compounds. Journal of the Less-Common Metals.1980; 73: 15 – 24
- Del, R.M. Batteries: fifty years of materials development. Elsevier Science B.V. Solid State Ionics.2000; 134: 139–158.
- Joseph, B., B.Schiavo, G.D.Ali Staiti, B.R. Sekhar. An experimental investigation on the poor hydrogen sorption properties of nano-structured LaNi_5 prepared by ball-milling. International Journal of Hydrogen Energy.2011; 36: 7914 – 7919.



- Pu, Zhenggan, Yunfeng Zhu, Jinyu Zhu, Jianguang Yuan, Jiguang Zhang, Wei Chen, Jiaojiao Fang, Liquan Li. Kinetics and electrochemical characteristics of Mg_2NiH_{4-x} wt% $MmNi_{3,8}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,2}$ ($x = 5,10,20,40$) composites for Ni-MH battery. *International Journal of Hydrogen Energy*.2014; 39: 3887-3894.
- Sunendar, Bambang. Potensi dan Strategi Pemanfaatan Rare Earth Elements. Dipresentasikan pada acara Focus Group Discussion Kementerian Perindustrian. Bandung. Juni 2014.
- Simić, M.V., M. Zdujic, D.M. Jelovaca, and P.M. Rakin. Hydrogen storage material based on $LaNi_5$ alloy produced by mechanical alloying. *Journal of Power Sources*.2001; 92: 250 - 254.
- Tadashi Shiotsuka, Kaoru Onoe, and Ayumu Yokoyama. Effect of oxidation of $LaNi_5$ on Ni Dispersion. *Journal of Chemical Engineering of Japan*.1986; 19 (2): 34-37
- Talaganis, B.A., M.R. Esquivel, G.Meyer. Improvement of as-milled properties of mechanically alloyed $LaNi_5$ and application to hydrogen thermal compression. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011; 36: 11961 – 11968.
- Tanaka, Toshiki, Minoru Kuzuhara, Masaharu Watada, Masahiko Oshitani. Effect of rare earth oxide additives on the performance of NiMH batteries. *Journal of Alloy and Compounds*.2006; 408-412: 323-326.
- Taofik, Ajab. Potensi Hasil Unsur Tanah Jarang (REE) dalam Mendukung Industri Nasional. Dipresentasikan pada acara Focus Group Discussion Kementerian Perindustrian. Bandung. Juni 2014.
- Yasuoka, Shigekazu, Yoshifumi Magari, Tetsuyuki Murata, Tadatoshi Tanaka, Jun Ishida, Hiroshima Nakamura, Toshiyuki Nohma, Masaru Kihara, Yoshitaka Baba, Hirohito Teraoka. Development of high-capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys. *Journal of Power Sources*.2006; 156: 662-666.
- Y. Ohtani, S. Hashimoto and H. Uchida. Effect of surface contaminations on the hydriding behaviour of $LaNi_5$. *Journal of the Less-Common Metals*. 1991; 172- 174: 841- 850.





Lembar Tanya Jawab

Moderator: Abdullah Kunta-arsa (Teknik Kimia UPN “Veteran” Yogyakarta)

1. Penanya : Ramli Sitanggang (Teknik Kimia UPN “Veteran” Yogyakarta)
Pertanyaan : Apakah argon digunakan untuk menghilangkan oksigen?
Jawaban : Untuk menghilangkan oksigen menggunakan hidrogen.

2. Penanya : Ramli Sitanggang (Teknik Kimia UPN “Veteran” Yogyakarta)
Pertanyaan : Apa kelebihan baterai Li-ion? Bagaimana cara menangani limbah baterai Li-ion?
Jawaban :
 - Pemanfaatan bahan lokal, yang dapat diolah menjadi baterai LaNi5
 - Li-ion ringan dan tidak tahan panas, sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini lebih tahan panas dan daya tahan yang jauh lebih baik.
 - Perlu adanya recycle bahan yang digunakan untuk diaplikasikan menjadi produk lain

