

KARAKTERISASI GEL CERIA STABILIZED ZIRCONIA DARI PROSES GELASI EKSTERNAL

Sri Rinanti S., R. Sukarsono, Meniek R.,
Sarjono, Kristanti N., Dedy Husnurrofiq, Darmanto
Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir

ABSTRAK

Fabrikasi gel Ceria Stabilized Zirkonia (CSZ) melalui proses gelasi eksternal telah dilakukan. Umpan gelasi menggunakan $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ sebagai material utama. Untuk memperoleh gel yang baik, maka parameter kunci yang harus dipenuhi antara lain adalah pH sol, konsentrasi dan viskositas umpan, frekuensi, amplitude dan flowrate aliran umpan. Proses setelah gelasi eksternal meliputi *aging*, *washing* dan *drying* (AWD), kalsinasi dan *sintering*. Pengukuran konduktivitas cairan pencuci yang ke 7, nilai di bawah $20\mu S/cm$ setara dengan 0,001% berat kandungan NH_4OH , dianggap gel sudah cukup baik untuk dilanjutkan ke proses selanjutnya. Karakterisasi menggunakan DTA-TGA menunjukkan adanya puncak endotermis pada suhu sekitar $80^\circ C$ hingga suhu $189^\circ C$, di mana terjadi pengurangan massa sebesar 18,75%, dan puncak eksotermis, terjadi pengurangan massa sebesar 11,34%. Puncak endotermis terdeteksi karena adanya penguapan air dan sisa ammonia dalam gel, sedangkan puncak eksotermis karena terjadi dekomposisi bahan-bahan organik dan ammonium nitrat dalam gel. Hasil kalsinasi $500^\circ C$ menghasilkan spektrum IR dengan frekuensi vibrasi pada nilai yang dimiliki gugus fungsi hidroksil, nitrat, cerium dan zirkonium oksida. Kernel CSZ tersinter menghasilkan difraktogram berupa senyawa *Zirconium Cerium Oxide* dengan struktur kristal tetragonal.

Kata kunci: ceria stabilized zirkonia, karakterisasi

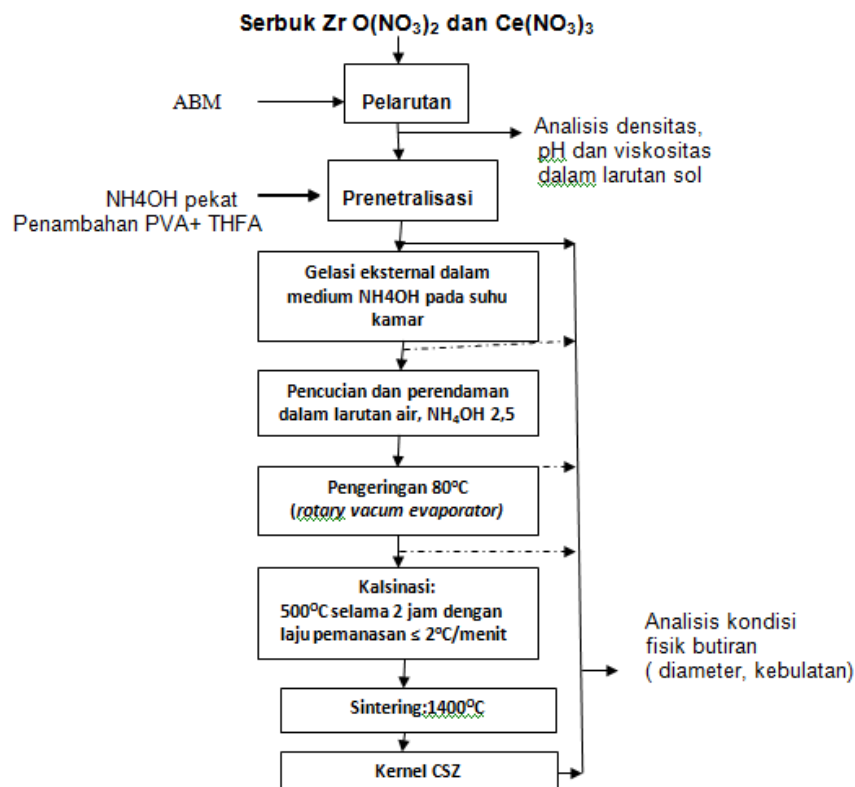
PENDAHULUAN

Rencana strategis BATAN telah menetapkan kebijakan litbang BATAN di bidang energi yaitu pada sistem pembuatan bahan bakar untuk Reaktor Suhu Tinggi tipe High Thermal Gas Colled Reaktor (HTGR). HTGR ini merupakan reaktor generasi IV yang menggunakan bahan bakar berbentuk prisma maupun berbentuk bola. Rencana pembangunan reaktor suhu tinggi akan dimulai dengan pembangunan reaktor daya eksperimental (RDE) di Serpong dan tapak reaktornya sudah disetujui oleh Bapeten. Di Indonesia (BATAN) penelitian difokuskan pada bahan bakar dalam bentuk bola. Fabrikasi bahan bakar bentuk bola ini terdiri dari beberapa proses yaitu pemurnian uranium, pembuatan larutan umpan gelasi, proses gelasi dan *aging*, *washing*, *drying* (AWD), perlakuan panas yang meliputi: kalsinasi, reduksi dan sintering, kemudian proses pelapisan, kompaksi partikel terlapis. PTBBN dengan salah satu tugasnya adalah melaksanakan litbang bahan bakar reaktor daya, diharapkan dapat berkontribusi pada penyediaan bahan bakar yang *sustainable*/berkelanjutan untuk pengoperasian RDE^[1]. Salah satu strategi penyediaan bahan bakar yang berkelanjutan adalah dengan domestifikasi industri bahan bakar nuklir. Untuk maksud tersebut, penguasaan teknologi fabrikasi bahan bakar RDE menjadi sangat penting. Penguasaan teknologi fabrikasi bahan

bakar nuklir mensyaratkan penguasaan material proses, proses fabrikasi dan peralatan fabrikasi bahan bakar RDE, yang dapat diperoleh melalui eksperimen^[1].

Dalam penelitian ini digunakan Cerium dan Zirkonium sebagai material surrogate untuk bahan bakar nuklir melalui proses gelas eksternal. Untuk memperoleh sifat kristal yang stabil pada suhu tinggi, maka zirkonia perlu distabilkan, dalam hal ini dipilih cerium. Gelas eksternal dipilih karena prosesnya yang sederhana dan mudah dalam pengontrolan diameter yang seragam. Tahap awal dalam pembuatan bahan bakar yang paling penting adalah proses gelas untuk menghasilkan gel ADU/CSZ yang akan menentukan baik tidaknya kernel sebagai bahan bakar. Jika gel yang dihasilkan tidak baik, ditinjau dari segi densitas, komposisi, keretakan gel, kebulatan gel dan sebagainya, akan menyebabkan gel yang dibuat tidak dapat dilanjutkan pada proses-proses berikutnya

METODOLOGI



Gambar 1. Diagram proses pembuatan so gel CSZ gelas eksternal

Fabrikasi kernel CSZ terdiri atas 3 tahap utama yaitu: penyiapan larutan umpan; penyiapan pembuatan gel melalui proses gelas eksternal, perlakuan panas.

Kegiatan penelitian fabrikasi kernel CSZ pada tahun 2017 sampai pada proses sintering dapat dilihat dalam diagram alir pada gambar 1.

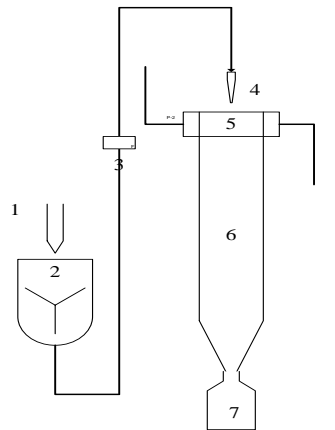
Penyiapan Larutan Umpam

Umpam gelas menggunakan logam Cerium dan Zirkonium yang diperoleh dari $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ dengan perbandingan mol Ce/Zr = 12%. Kedua bahan ini dicampurkan dengan dilarutkan dalam air bebas mineral (ABM). Ke dalam larutan tersebut kemudian ditambahkan urea yang akan terdekomposisi setelah dipanaskan pada suhu 80°C. Larutan umpam ini kemudian didiamkan satu malam untuk menghilangkan gelembung udara yang timbul akibat pengadukan.

Penyiapan Pembuatan Gel melalui Proses Gelasi Eksternal

Larutan umpam yang telah didiamkan selama satu malam diteteskan menggunakan unit gelasi eksternal menggunakan vibrasi dengan frekuensi dan amplitudo tertentu sehingga diperoleh tetesan yang laminar (gambar 4). Tetesan umpam akan melewati zona gas ammonia untuk proses presolidifikasi sebelum masuk ke dalam medium gelasi berupa larutan ammonium hidroksida (NH_4OH) 25%. Tetesan umpam akan bereaksi dengan NH_4OH dan mengeras membentuk gel. Gel yang terbentuk kemudian diageing dalam larutan medium selama ± 2 jam pada suhu kamar untuk menyempurnakan reaksi gelasi dengan menggunakan alat rotary evaporator yang dapat dilihat pada gambar 3. Gel hasil ageing tersebut kemudian dicuci berturut-turut menggunakan larutan NH_4OH 2,5%; ABM (Air Bebas mineral); dan *Isopropyl alcohol* (IPA). Proses pembuatan gel menggunakan alat unit gelasi (gambar 2).

Pencucian dengan NH_4OH 2,5% dimaksudkan untuk meminimalkan kandungan NH_4OH yang tertinggal di pori-pori gel. Pencucian dengan ABM bertujuan untuk menghilangkan kandungan ammonium nitrat dan organik lain di dalam gel, dilakukan berulang sampai diperoleh konduktivitas akhir larutan pencuci $\pm 20 \mu S$. Pencucian dengan IPA bertujuan untuk menghilangkan kandungan air pencuci yang masih tertinggal dalam gel. Kandungan air dalam gel dapat mengakibatkan keretakan pada gel saat dipanaskan.



Keterangan:

1. Hoper
2. Reaktor Pembuatan sol
3. Flow meter
4. Nozzle penetes
5. Kolom NH₃
6. Kolom Gelasi
7. Aliran gas NH₃

Gambar 2. Peralatan Proses Gelasi Eksternal



Gambar 3. Alat untuk perendaman, pembersihan dan pemanasan dengan rotary evaporator



Gambar 4. Alat penetes pada proses gelasi

Perlakuan Panas

Gel hasil pencucian dikeringkan pada suhu 80°C menggunakan alat *rotary evaporator* dalam suasana vakum 0,3 mBar. Kemudian dilanjutkan pemanasan suhu 60 dan 90 masing-masing selama 1 jam, 120°C selama 2 jam. Pada suhu 60 dan 90 °C, Isopropil alkohol pada permukaan maupun di badan gel CSZ menguap secara perlahan. Pada 120 °C air bebas menguap. Proses kalsinasi dilakukan pada suhu 300-

500°C. Dekomposisi bahan-bahan organik dan air terikat terjadi setelah suhu 120-300 °C, sedangkan setelah suhu 300 sampai dengan 500 °C terjadi perubahan CSZ-hidroksida menjadi CSZ-oksida. Pada proses Sintering hingga suhu 1350°C dengan laju panas 1°C/menit diameter kernel CSZ oksida akan menyusut cukup signifikan. Profil proses pengeringan dan kalsinasi dapat dilihat pada tabel 1, sedangkan proses sintering dilakukan pada suhu 1350°C dengan laju panas 1°C/menit.

Tabel 1. Profil suhu pengeringan, kalsinasi dan sintering gel beserta laju panas dan waktu penahanan

Suhu Pemanasan (°C)	Laju panas (°C/menit)	Waktu penahanan (jam)
60	0.5	1
90	0.5	1
120	0.5	2
200	0.5	2
300	1	2
400	1,5	2
500	1.5	2
1350	1	3

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penyiapan Larutan Umpan

Pembuatan larutan umpan menggunakan bahan utama logam nitrat yaitu $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ dengan perbandingan mol Ce/Zr adalah 12%.. Perbandingan komposisi ini berdasarkan referensi Wang, G., et.al^[2]. Urea yang ditambahkan akan terdekomposisi mengeluarkan ammonia yang bereaksi dengan logam Ce dan Zr membentuk *mixed-sol* Cerium-Zirkonium^[2]. Larutan umpan gelas diperoleh dengan menambahkan aditif *Polyvinyl Alcohol* (PVA) dan *Tetrahydrofurfuryl Alcohol* (THFA) ke dalam *mixed-sol* Ce-Zr sampai diperoleh viskositas tertentu (± 40 cP), densitas $1,21 \text{ g/cm}^3$ serta pH 1,35. Untuk memperoleh viskositas tersebut dibutuhkan PVA 20g/L. Viskositas larutan umpan dibatasi 40-60 cP karena viskositas yang terlalu tinggi akan mempengaruhi kualitas kernel yaitu porositasnya akan tinggi sehingga akan terjadi pecah ketika pada proses pemanasan.

Penyiapan Pembuatan Gel melalui Proses Gelasi Eksternal

Larutan umpan yang telah siap untuk ditetaskan, dialirkan dengan udara tekan sebesar $\pm 0,3$ mBar melalui vibrator yang bekerja pada amplitudo, frekuensi dan flowrate tertentu sehingga diperoleh aliran yang laminar. Tetesan jatuh melewati zona gas ammonia sehingga terjadi presolidifikasi, atau pengerasan permukaan tetesan sehingga tetesan

dapat mempertahankan bentuk bolanya saat memasuki medium gelas berupa larutan NH₄OH 25%.

Gel yang terbentuk kemudian diaging atau disempurnakan reaksinya dengan cara merendam gel dalam media NH₄OH dalam labu evaporator berputar selama 2 jam.. Gel hasil aging perlu dicuci sebelum dilakukan proses pengeringan untuk mencegah terjadinya keretakan. Pencucian dilakukan dengan NH₄OH 2,5 % sebanyak dua kali dilanjutkan pencucian dengan ABM sampai kandungan NH₄OH dalam gel seminimal mungkin. Hal ini dapat diketahui dengan mengukur konduktivitas cairan pencuci ≤ 20 μS. Dengan menggunakan data standar konduktivitas air vs % berat NH₄OH (gambar 5 dan table 3) dapat diketahui kandungan NH₄OH setiap nilai konduktivitas cairan pencuci yang diperoleh. Data konduktivitas air sisa pencucian gel dapat dilihat pada table 2.

Tabel 2. Data konduktivitas air sisa pencucian gel CSZ

Air sisa Pencucian ke	Konduktivitas (μS/cm)	NH ₄ OH (%berat)
1	550	1,07272
2	285	0,24537
3	142	0,05694
4	76	0,01010
5	51	0,00357
6	27	0,00137
7	17	0,00067

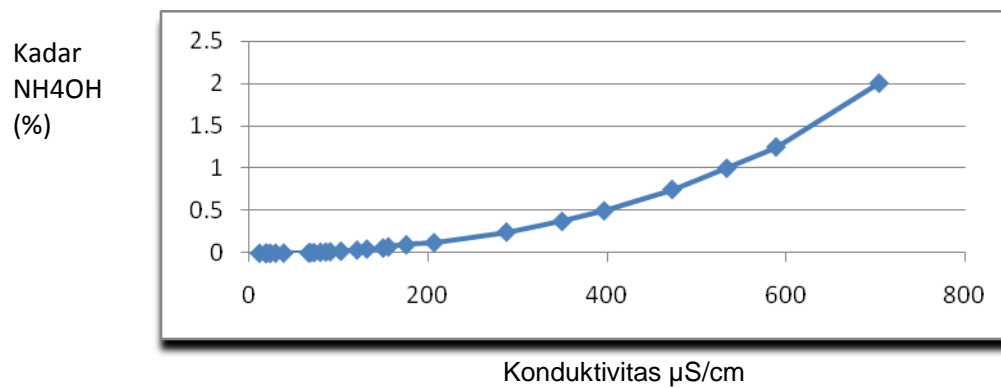
Dengan :

Konduktivitas air ABM (pencuci = 15μS/cm

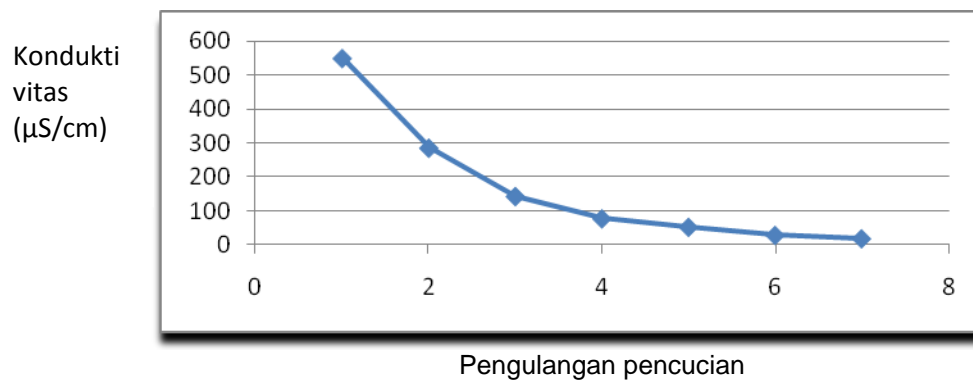
Konduktivitas air sumur di laboratorium = 130 μS/cm

Tabel 3. Tabel Hubungan Konduktivitas terhadap Konsentrasi NH₄OH dalam air sisa pencucian gel CSZ

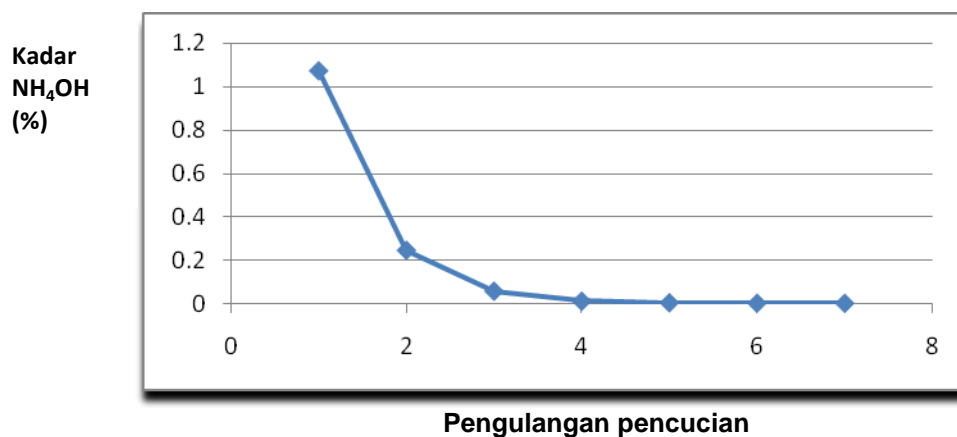
No	Konduktivitas (μS/cm)	Konsentrasi NH ₄ OH (%berat)	No	Konduktivitas (μS/cm)	Konsentrasi NH ₄ OH (%berat)
1	12	0,0005	14	121	0,0375
2	19	0,00075	15	132	0,0500
3	20	0,0010	16	150	0,0625
4	24	0,00125	17	156	0,0750
5	30	0,0015	18	176	0,1000
6	39	0,0025	19	207	0,1250
7	67	0,0050	20	288	0,0250
8	69	0,0075	21	350	0,3750
9	73	0,0083	22	397	0,5000
10	80	0,0125	23	473	0,7500
11	86	0,0150	24	534	1,0000
12	91	0,0187	25	589	1,2500
13	103	0,0250	26	704	2,0000



Gambar 5. Grafik Hubungan konduktivitas dengan konsentrasi NH_4OH



Gambar 6. Kurva konduktivitas air cucian versus pengulangan pencucian



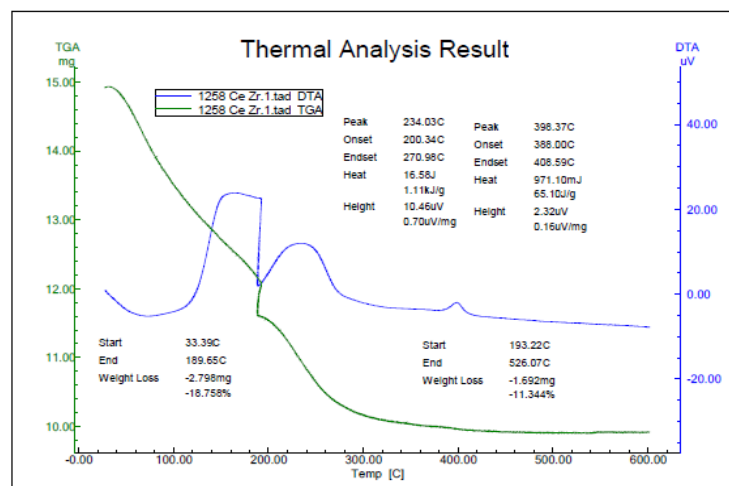
Gambar 7. Hubungan konsentrasi NH_4OH dalam air cucian versus pengulangan Pencucian

Pada tabel Tabel 2 di atas, bahwa pada pencucian ke-7, kandungan NH_4OH yang tersisa pada air pencuci sudah sangat kecil yaitu 0,00067%. Kondisi ini dianggap sudah cukup baik bagi gel untuk dilanjutkan ke proses selanjutnya^[8]. Grafik hubungan

konduktivitas terhadap air pengulangan pencucian dapat dilihat pada gambar 6, sedangkan grafik hubungan air pengulangan pencucian dengan kadar NH_4OH ditampilkan pada gambar 7. Sebelum pengeringan, kandungan air pencuci yang tertinggal dalam gel perlu diminimalisir dengan pencucian menggunakan isopropyl alkohol (IPA).

Perlakuan Panas

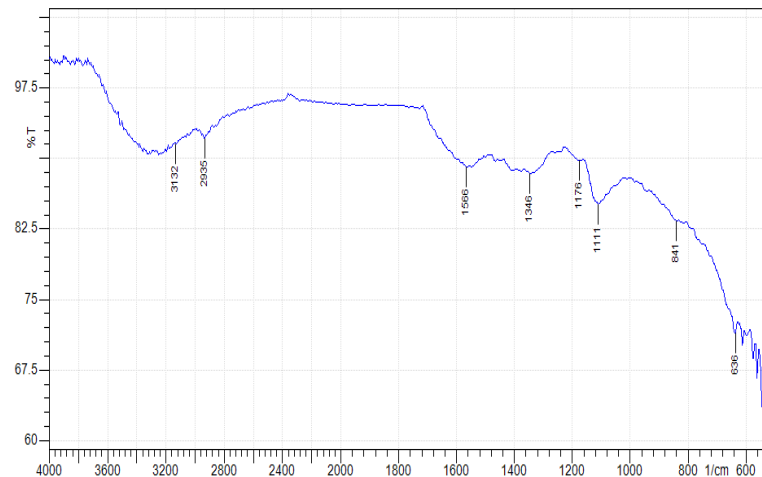
Gel basah hasil pencucian dikeringkan pada suhu 80°C dalam labu evaporator berputar dalam suasana vakom 0,3 Barr selama 6 jam. Pada kondisi tersebut, sebagian besar alcohol yang menempel di permukaan gel akan menguap. Selanjutnya dilakukan pengeringan menggunakan furnace pada suhu ,90, 120, 200 $^\circ\text{C}$ selama masing-masing 1 jam pada suhu 90 dan 120 $^\circ\text{C}$ dan 2 jam pada 200°C dengan laju pemanasan $0,5^\circ\text{C}/\text{menit}$. Pada kondisi ini terjadi penurunan berat dan ukuran (diameter) gel yang cukup besar, karena sebagian besar alcohol (IPA), air bebas, air terikat menguap, dan terjadi dekomposisi bahan-bahan organik. Hal ini dapat ditunjukkan dari hasil TG-DTA gel hasil pengeringan pada suhu 80°C dalam suasana vakum yang dapat dilihat pada gambar 8.



Gambar 8. Kurva TGA/DTA gel CSZ keringan suhu 80°C suasana vakum.

Puncak endotermik pada kurva DTA terukur pada suhu sekitar 80°C di mana terjadi pengurangan massa karena hilangnya air dan sisa ammonia, sebesar 18,75%, disebabkan oleh proses pengeringan sampai pada suhu 189°C dari TGA. Kurva endotermik pada suhu tersebut tidak tajam dikarenakan air sudah banyak yang menguap ketika pada pemanasan vakum, sehingga pengurangan beratpun tidak terlalu banyak. Hidrogen pada molekul air terikat, menguap meninggalkan oksigen yang membentuk ikatan kimia yang kuat antara partikel zirkonia. Mekanisme ini memungkinkan pembentukan partikel-partikel zirkonia yang lebih rapat dalam *minispheres*^[3]. Puncak eksotermik pada 234°C dengan

pengurangan massa 11,34% terukur mulai suhu 193°C pada kurva TGA berkaitan terdekomposisinya bahan-bahan organik dan ammonium nitrat^[4]. Setelah suhu 400°C sudah tidak ada pengurangan massa yang signifikan. Total pengurangan massa sampai pada suhu 500°C sebesar 30,09%. Spektrum IR dari gel CSZ hasil kalsinasi 500°C (Gambar 9) dibandingkan dengan beberapa referensi.



Gambar 9. Spektrum FTIR Gel CSZ hasil kalsinasi 500°C

Tabel 4. Nilai frekuensi vibrasi gel CSZ hasil kalsinasi 500°C

Frekuensi vibrasi (cm ⁻¹)		Grup
Referensi	pengamatan	
3500 ^[6]	3132	-OH
1640 ^[7]	1666	-OH
1390 ^[7]	1340	Ce-OH
1090 ^[6]	1111	(NO ₃) ⁻
640 ^[8]	636	Zr-O-Zr

Dari Tabel 4 di atas dapat ditentukan grup fungsional apa saja yang masih terdapat dalam gel CSZ hasil kalsinasi 500°C. Dari hasil FTIR diketahui bahwa masih terdapat gugus nitrat dan hidroksil. Pemanasan pada suhu yang lebih tinggi perlu dilakukan untuk mengeliminasi kandungan -OH dan NO₃⁻.

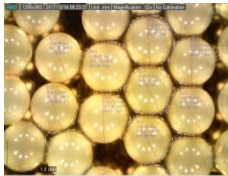





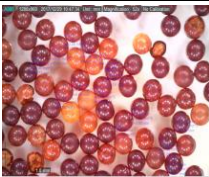
Perubahan ukuran dan warna gel dari kondisi basah sampai dengan hasil kalsinasi dapat dilihat pada Tabel 5.

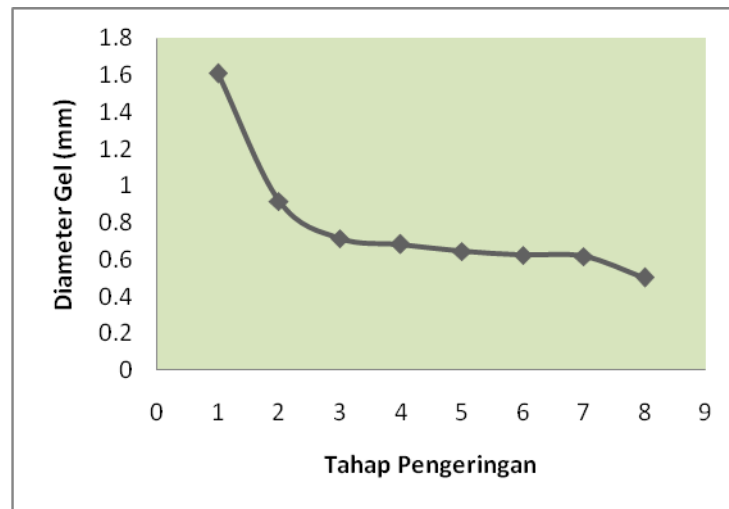
Pada Gambar 10 ditunjukkan bahwa penyusutan diameter paling besar terjadi saat gel basah dikeringkan pada suhu 80°C (*rotary evaporator*) yaitu 43,04%. Penyusutan ukuran sampai suhu 300°C terukur sebesar 60%, sedangkan penyusutan diameter hingga

proses *sintering* sebesar 68,88%. Warna dari gel semakin pekat hingga mendekati hitam sampai pada suhu 200°C, namun akan berubah menjadi kuning terang setelah 300°C dan warna tidak berubah hingga menjadi kernel CSZ tersinter.. Pada suhu tersebut terjadi dekomposisi sebagian besar bahan organik dan ammonium nitrat yang ada dalam gel.

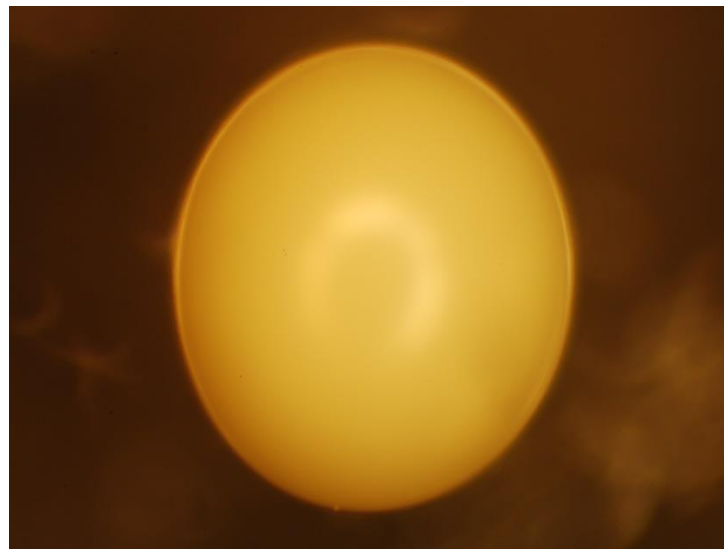
Kondisi fisik gel setelah suhu 500°C hingga proses *sintering* tetaap bagus, bulat dan tidak ada keretakan, hal ini berarti kandungan zat-zat organik sudah cukup rendah. Pada proses pengeringan pada suhu 80°C melalui proses vakum berakibat timbul pori pada permukaan gel, sehingga zat organik maupun non organik yang keluar ketika proses pemanasan dapat melalui pori tersebut sehingga tidak merusak permukaan ge/kernel.

Tabel 5. Gel CSZ hasil pengamatan dengan mikroskop digital

No.	Gel CSZ	Perbesaran ±50x	No.	Gel CSZ	Perbesaran ±50x
1.	Gel basah setelah aging	 1,610 mm	5.	Gel setelah pengeringan 300°C	 0,644 mm
2.	Gel setelah kering vakum	 0,917 mm	6.	Gel kering setelah pengeringan 400°C	 0,625 mm
3.	Gel setelah pengeringan 120°C	 0,715 mm	7.	Gel kering setelah pengeringan 500°C	 0,618 mm
4.	Gel setelah pengeringan 200°C	 0,682 mm			

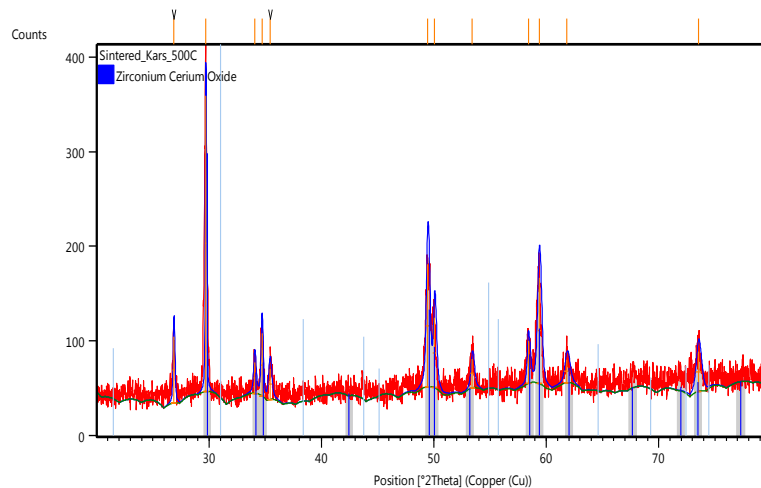


Gambar 10. Penyusutan diameter gel pada proses pengeringan, kalsinasi, *sintering*



Gambar 11. Kernel CSZ tersinter 0,501 mm dengan perbesaran 100x

Pada gambar 11 dapat dilihat kernel tersinter pada suhu 1350°C dengan laju panas 1°C/menit, hasil perbesaran 500x menggunakan mikroskop optik. Permukaan dari kernel terlihat halus dan tidak ada keretakan. Kernel tersinter kemudian dianalisis struktur kristalnya menggunakan X Ray Diffraction (XRD). Analisis menggunakan XRD ini bertujuan untuk mengetahui struktur Kristal sekaligus mengetahui jenis senyawa yang terkandung dalam kernel tersebut dengan cara membandingkan data dari difraksi dengan data base yang dikeluarkan oleh Internasional Centre for Diffraction data berupa Powder Diffraction File (PDF).



Gambar 12. Spektrum XRD Kernel CSZ tersinter

Berdasarkan difraktogram (gambar 12) yang dihasilkan kernel CSZ tersebut memiliki kebersesuaian dengan data base ICCD-01-080-0875 yaitu senyawa *Zirconium Cerium Oxide* dengan struktur kristal tetragonal.

KESIMPULAN

Gel Ceria Stabilized Zirkonia difabrikasi melalui proses gelasi eksternal yang dilanjutkan dengan proses aging, *washing* (pencucian) dan *drying* (pengeringan), kalsinasi serta *sintering*. Pengurangan massa total terukur sebesar 30,09%, sedangkan penyusutan ukuran diameter terhitung sebesar 60%. Kondisi fisik gel basah, proses pengeringan hingga proses sinter pada suhu 1350°C cukup baik, bentuk bulat dan tidak pecah maupun retak dengan diameter 0,501mm. Data spectrum XRD menunjukkan senyawa yang terbentuk adalah zirconium cerium oxide karena mempunyai kebersesuaian dengan data base ICCD-01-080-0875 dan struktur kristal tetragonal.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kegiatan penelitian tahun 2017 sangat didukung dan dibantu oleh segenap anggota kelompok BBRDE PTBBN Yogyakarta dan Serpong-Tangerang Selatan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wang, G., et.al (2016), Precisely Controlling Preparation of Ceria-Stabilized Zirconia Microspheres of ~100 μ m by External Gelation,
2. Wang, G., et.al (2016), Preparation of Ceria-Stabilized Zirconia Microspheres by External Gelation: Size Control, Tsinghua University, Beijing, China.

3. Judes, J., and Kamaraj, V. (2009), Sol-Gel Preparation and Characterization of Ceria-Stabilized Zirconia Minispheres
4. Wang, G., et.al, (2016), A Comparative Study of Small-Size Cera-Zirconia Microspheres Fabricated by External and Internal Gelation, Tsinghua University, Beijing, China.
5. Zaki, M.I., et.al, (2001), In-Situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : General Considerations for the Identification of Acid Sites on Surfaces of Finely Divided Metal Oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190(3), 261-274.
6. Hannink RHJ (1983), *J Master Sci* 18: 457-470
7. Machmudah, Siti, et.al (2015), Preparation of Ceria-Zirconia Mixed Oxide by Hydrothermal Synthesis, *Modern Applied Science*, Vol. 9, No. 7, p134-139.
8. Damyanova, S., et.al (2008), Study of The Surface and Redox Properties of Ceria-Zirconia Oxides, *Applied Catalysis A: General*, 337(1), 86-96.
9. Sukarsono, R, dkk (2017), ; “Pengoperasian dan penguasaan alat gelas cerium stabilized zirconium”. Laporan Teknis Hasil Penelitian 2016, BFBBN-PTBBN, Badan Tenaga Nuklir Nasional.
10. Ariyani Kusuma Dewi, dkk (2017). “Karakterisasi gel ceria stabilized zirkonia dari proses gelas eksternal”. Laporan Teknis Hasil Penelitian Tahun 2016, BFBBN-PTBBN, Badan Tenaga Nuklir Nasional.
11. Sri Rinanti Susilowati, dkk (2017). “Pembuatan Gel Ceria Stabilized Zirkonia Metode Gelas Eksternal”. *Majalah Ilmiah Pengelolaan Instalasi Nuklir* No. 19/TH.X Oktober 2017.
12. Scott A Speakman, Ph.D. Introduction to X- Ray Powder Diffraction Data Analysis . Center for Materials Science and Engineering at MIT.