

PEMBUATAN GEL CERIA STABILIZED ZIRCONIA METODE GELASI EKSTERNAL

Sri Rinanti S, Sugeng Riyanto, Dedy Husnurrofiq

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir
Badan Tenaga Nuklir Nasional, Serpong, Banten Indonesia 15314
Email: srrinantis@gmail.com

ABSTRAK –Telah dilakukan pembuatan gel *ceria stabilized zirconia* (CSZ) dengan metoda gelasi eksternal. Sebagai bahan dasar umpan gelasi menggunakan $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ dengan perbandingan mol Zr/Ce = 8. Pembuatan umpan gelasi kedua bahan pokok dicampur dilarutkan dalam Air Bebas Mineral (ABM) ditambah zat aditif *Polyvinyl Alcohol* (PVA) sebagai pengatur viskositas dan *Tetra Hydro Furfuryl Alcohol* (THFA). Untuk memperoleh gel yang baik, maka parameter kunci yang harus dipenuhi antara lain adalah pH sol, viskositas umpan, frekuensi, amplitude dan *flow rate* aliran umpan. Proses setelah gelasi eksternal meliputi perendaman, *pencucian* dan *pengeringan* serta kalsinasi. Pada proses *pencucian*, konduktivitas air cucian terakhir dikondisikan pada $\leq 20 \mu S/cm$ setara dengan 0,001 % berat kandungan NH_4OH , dianggap gel sudah cukup baik untuk dilanjutkan ke proses selanjutnya. Proses pengeringan dilakukan pada kondisi vakum pada $80^\circ C$ dan kondisi temperature kamar sedangkan kalsinasi pada suhu $300^\circ C$ dan $500^\circ C$ dengan laju pemanasan $< 2^\circ C$ pada suasana atmosfer. Gel CSZ hasil pengeringan diukur diameternya dan kondisi fisiknya menggunakan mikroskop digital. Dari hasil pengukuran diameter gel CSZ basah, diameter gel hasil pengeringan adalah 1,0058 mm dan diameter hasil kalsinasi pada suhu $300^\circ C$ adalah 0,663 mm serta $500^\circ C$ diameternya 0,635 mm. Kondisi fisik gel CSZ hasil pengeringan dan kalsinasi adalah utuh, bulat dan tidak pecah.

Kata kunci: sol gel, gelasi eksternal, ceria stabilized zirconia

ABSTRACT –The ceria stabilized zirconia (CSZ) gel was prepared with an external gelation method. As starting material $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ with mol ratio Zr to Ce 8. Was Used the broth solution of the two starting materials is mixed dissolved in demineral Water plus additives Poliviny Alcohol (PVA) it is resulted not not viscosity control and Tetra Hydro Furfural Alcohol (THFA). To obtain a good gel, the key parameters such as pH sol, feed viscosity, frequency, amplitude and flowrate of the feed gelation. After the external gelation aging, washing and drying (AWD), as well as calcination were conducted In the washing process, the last wash in water conductivity is conditioned at $\leq 20 \mu S/cm$ equivalent to 0.001% by weight of NH_4OH content, which is considered to be sufficiently good to proceed to the next process. The drying process is carried out under vacuum at $80^\circ C$ and room temperature conditions while calcination at $300^\circ C$ and $500^\circ C$ with a heating rate $< 2^\circ C/min$ in atmospheric. The CSZ gel diameter measured and the physical condition was observed by digital microscope. The result of measurement of wet CSZ gel diameter, the drying gel at diameter is 1.0058 mm and the diameter of the calcined product at $300^\circ C$ is 0.663 mm and $500^\circ C$ is 0.635 mm. The physical condition of CSZ gel after drying process and calcination shows intact, round and not cracked

Keywords: sol gel, external gelation, ceria stabilized zirconia

I. PENDAHULUAN

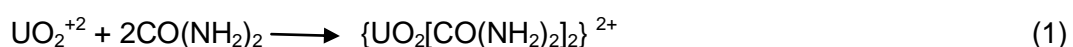
Rencana strategis BATAN tahun 2015 telah menetapkan kebijakan litbang BATAN di bidang energi yaitu pada sistem pembuatan bahan bakar untuk Reaktor Suhu Tinggi tipe High Thermal Gas Colled Reaktor (HTGR). HTGR ini merupakan reactor generasi IV yang menggunakan bahan bakar berbentuk prisma maupun berbentuk 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 meliputi beberapa proses yaitu pemurnian uranium, pembuatan larutan umpan gelas, proses gelas 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 yang berkelanjutan⁽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 corrugate 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.

II. TEORI

Dalam pembuatan gel ADU untuk bahan bakar reaktor suhu tinggi, uranium yang digunakan adalah uranil nitrat murni hasil ekstraksi berkualifikasi ADUN (*Acid Deficient Uranyl Nitrate*). Larutan uranil nitrat terlebih dahulu ditambah urea, penambahan urea pada larutan uranium nitrat pada proses gelas, mengikat uranium nitrat menjadi senyawa kompleks menurut persamaan reaksi sbb^[2]:

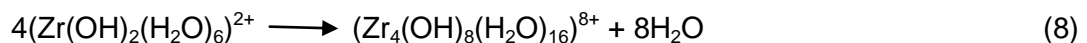
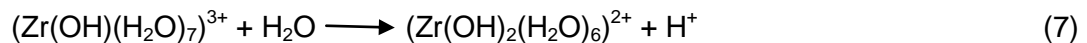
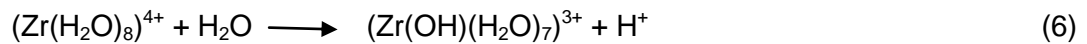
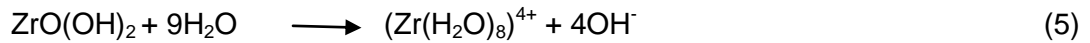
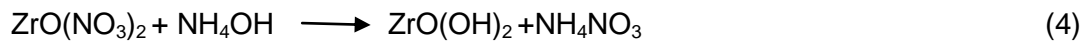


Senyawa kompleks ini kalau dipanaskan akan terurai menjadi NH_3 . Larutan uranil nitrat ditambahkan bahan aditif *poly vinyl alcohol (PVA)* dan *tetra hydro furfuryl alcohol (THFA)* menjadi larutan sol yang siap untuk dilakukan proses gelas (*casting*). Pada

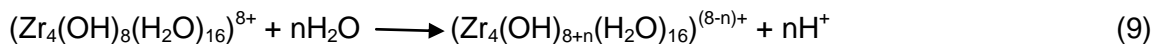
proses penetasan, sol masuk ke dalam kolom gelasi, melalui lingkungan gas NH_3 dan larutan NH_4OH , sehingga terjadi perubahan pH diatas 10 yang memicu terjadinya polimerisasi uranyl nitrat menurut reaksi sbb^[6,7,8,9]:



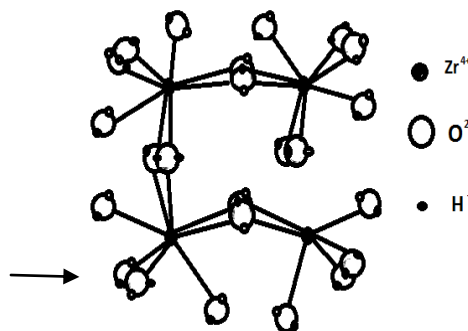
Reaksi hidrolisa ini berlanjut sehingga terbentuk butiran hasil reaksi polimerisasi berupa gel. Demikian pula pada proses gelasi CSZ menghasilkan gel Zr-Ce yang berwarna putih kekuningan. Reaksi yang terjadi dalam proses gelasi adalah terjadinya polimerisasi zirkonium nitrat dan cerium nitrat menjadi polimer yang padat karena reaksi hidrolisa dengan adanya bahan aditif. Dalam proses gelasi pada waktu tetesan gel jatuh melalui kolom NH_3 dan cairan NH_4OH , terjadi perubahan pH yang menyebabkan terjadinya proses hidrolisa dan polimerisasi. Tetesan masuk lingkungan dengan pH diatas 10, sehingga terjadi reaksi pengompleksan dan polimerisasi yang memadatkan tetesan sol menjadi gel. Mekanisme reaksi pengompleksan dan pembentukan gel pada gelasi zirkonium nitrat dapat dijelaskan sbb: Sol yang mengandung zirkonium nitrat bereaksi dengan larutan NH_4OH , terjadi reaksi pengkompleksan sebagai berikut ⁽²⁾:



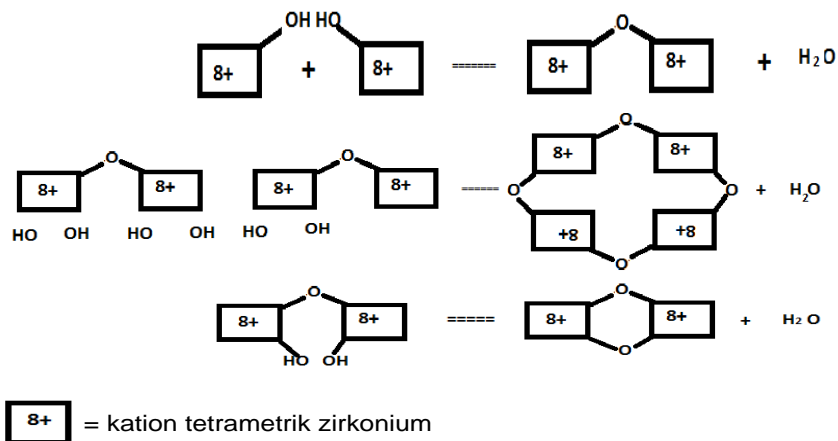
$(\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16})^{8+}$ disebut sebagai Ion kompleks zirkonium tetrametrik. Struktur kimia zirkonium tetrametrik dapat dilihat dalam Gambar 1. Reaksi hidrolisa berlanjut dan terjadi polimerisasi menjadi gel zirkonium,



Secara simbolik reaksi tersebut dapat digambarkan seperti pada Gambar 2.



Gambar 1. Komplek Zirkonium Tetrametrik



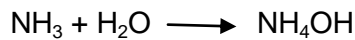
Gambar 2. Mekanisme terjadinya Polimerisasi pada Gel Zirkonium

Demikian juga cerium nitrat, dengan tambahan bahan aditif seperti PVA dan THFA, bereaksi dengan ammonium hidroksida membentuk senyawa kompleks. Reaksi cerium nitrat yang dianalogikan dengan reaksi polimerisasi uranium nitrat seperti pada persamaan 1,2 dan 3 adalah sebagai berikut:

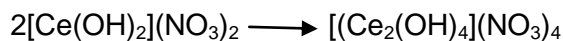
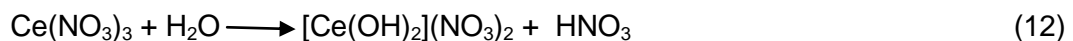
Reaksi cerium dengan urea



Reaksi peruraian dengan adanya panas



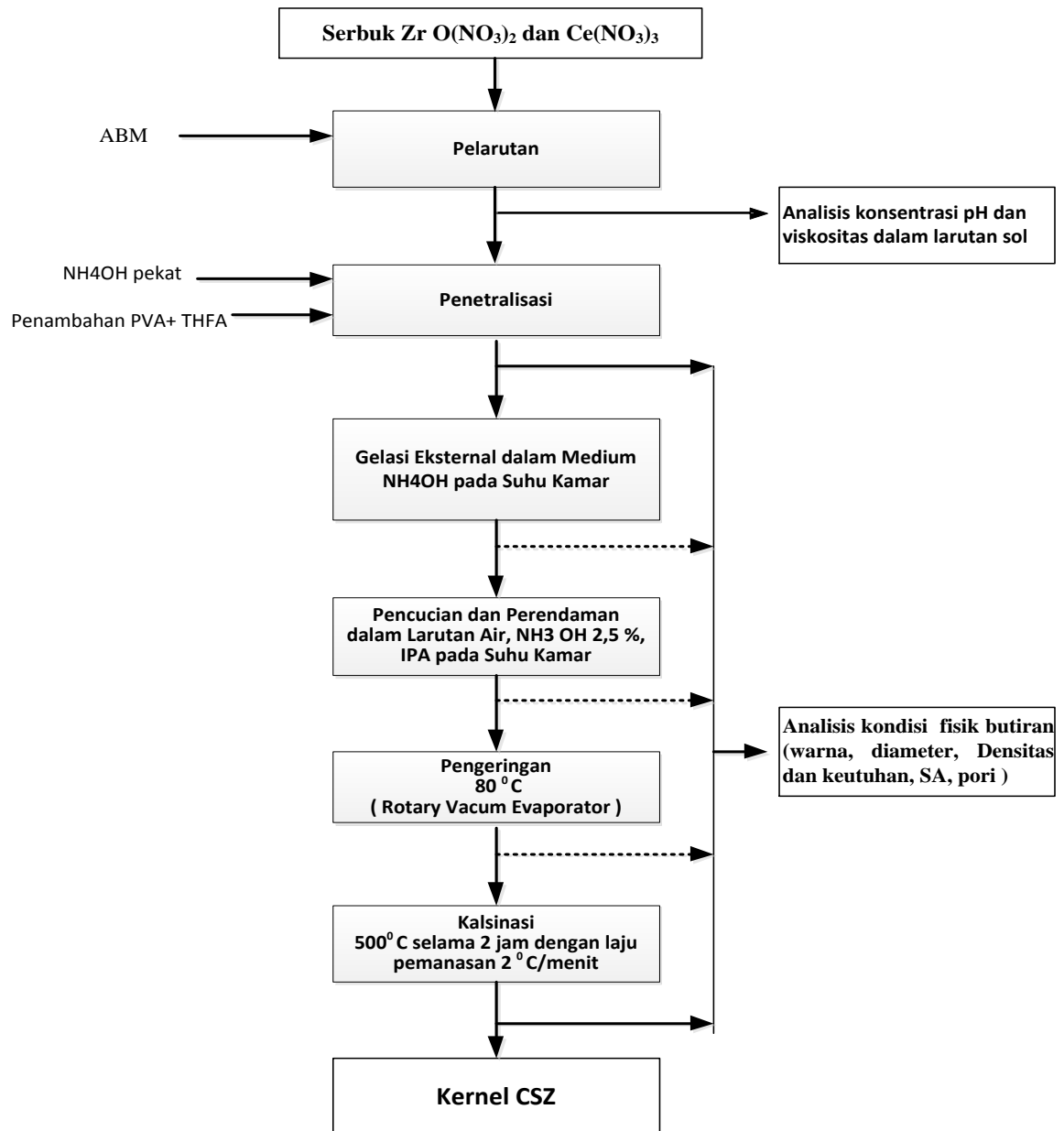
Reaksi hidrolisa cerium nitrat pada proses polimerisasi



Dan seterusnya sehingga terjadi polimerisasi dari cerium nitrat menjadi gel cerium.

Senyawa kompleks cerium menyebabkan tetesan sol menjadi keras membentuk gel cerium hidroksida. Gabungan antara Zr dan Ce hidroksida yang berpolimerisasi, dapat membentuk gel yang baik karena apabila dikalsinasi menjadi oksida akan membentuk campuran stabil dan tidak ada perubahan struktur kristal apabila dipanaskan sampai 1500°C.

III. METODOLOGI



Gambar 3. Diagram Proses Pembuatan Sol Gel CSZ Gelasi Eksternal

Penyiapan Larutan Umpan

Umpan gelasi dibuat dengan melarutkan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dalam air bebas mineral (ABM) dengan perbandingan mol Ce:Zr adalah 1:8. Ke dalam larutan campuran tersebut ditambahkan urea yang akan terdekomposisi ketika dipanaskan pada suhu 80°C dengan mengeluarkan ammonia sehingga logam Ce dan Zr membentuk larutan kompleks berupa *mixed* sol Cerium-Zirkonium. Untuk membuat larutan umpan gelasi, larutan *mixed* sol Ce-Zr ditambahkan zat aditif berupa larutan PVA

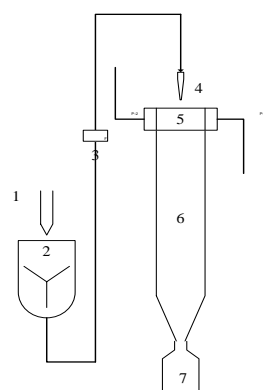
dan THFA hingga diperoleh viskositas yang dikehendaki yaitu 40-60 cP. Larutan umpan yang telah homogen ini kemudian dibiarkan satu malam untuk menghilangkan gelembung udara yang timbul akibat pengadukan (deaerasi).

Penyiapan Pembuatan Gel melalui Proses Gelasi Eksternal, *Aging* dan *Washing*

Larutan umpan yang telah dideaerasi kemudian diteteskan dengan vibrasi pada frekuensi dan amplitudo tertentu sehingga terbentuk aliran laminar. Tetesan umpan akan melewati zona gas NH_3 untuk reaksi presolidifikasi yang berfungsi mengeraskan permukaan tetesan sebelum tetesan jatuh pada permukaan medium gelasi berupa NH_4OH 25%. Tetesan umpan akan bereaksi dengan NH_4OH yang berada dalam kolom gelasi sebagai medium gelasi. Gel yang dihasilkan kemudian direndam dalam (NH_4OH) 25% selama 2 jam. *Aging* ini berfungsi untuk menyempurnakan proses gelasi, agar terjadi pertumbuhan pada inti Kristal ⁽²⁾.

Gel hasil *aging* tersebut kemudian dicuci berturut-turut menggunakan larutan NH_4OH 2,5%; ABM; dan *Isopropyl alcohol* (IPA). Setiap kali proses perendaman, pencucian dan pengeringan menggunakan labu putar dengan kecepatan 20 rpm.

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. Pencucian dilakukan berulang sampai diperoleh konduktivitas akhir larutan pencuci $\pm 20 \mu\text{S}$. Pencucian dengan IPA bertujuan untuk menghilangkan kandungan air pencuci yang masih tertinggal dalam gel karena dapat mengakibatkan keretakan pada gel saat proses pemanasan ⁽¹⁾.



Keterangan:

1. Hoper
2. Reaktor Pembuatan sol
3. Flow meter
4. Nozzle penetes
5. Kolom NH_3
6. Kolom Gelasi
7. Aliran gas NH_3

Gambar 4. Peralatan Proses Gelasi Eksternal



Gambar 5. Alat untuk Perendaman, Pечucian dan Pemanasan dengan Evaporator



Gambar 6. Alat Penetes pada Proses Gelasi

Perlakuan Panas

Gel hasil pencucian dikeringkan dalam labu *rotary* hingga suhu 80°C dan kevakuman 3 mBar. Selanjutnya dikalsinasi hingga suhu 500°C dengan laju pemanasan 1°C/menit. Pada suhu 60°C dan 90 °C, isopropil alkohol pada permukaan maupun di badan gel CSZ menguap secara perlahan-lahan. Pada 120°C air bebas dan air terikat menguap, sedangkan pada suhu 200°C hingga 500°C mulai terjadi dekomposisi PVA dan bahan organik yang lain.

Tabel 1. Profil Suhu Pengeringan/Kalsinasi Gel beserta Laju Panas

Suhu Pemanasan (°C)	Laju panas (°C/menit)
50	0.5
60	0.5
90	0.5
100	1
200	1
300	1
400	1
500	1

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penyiapan Larutan Umpan

Penambahan PVA berfungsi untuk mengatur viskositas agar sesuai dengan spesifikasi yang dikehendaki, sedangkan penambahan THFA untuk mengatur tegangan muka pada larutan umpan. Pada penelitian tahun 2016 dicoba beberapa *batch* di mana komposisi Ce/Zr 8 dan THFA 10% volum maka diperoleh viskositas sebagai berikut:

Tabel 2. Hubungan Konsentrasi PVA terhadap Nilai Viskositas Umpun Gelasi

No.	PVA(g/l)	Viskositas (cP)
1	28	45
2	36	60
3	48	97
4	63	150

Dari Tabel 2 di atas menyatakan bahwa penambahan PVA berbanding lurus dengan nilai viskositas larutan umpun. Pada penelitian ini juga akan diketahui nilai viskositas umpun yang sebaiknya digunakan agar dihasilkan gel yang baik yaitu 50-100 cP.

Penyiapan Pembuatan Gel melalui Proses Gelasi Eksternal

Larutan umpun diteteskan kedalam medium gelasi yang berisi ammonia 25% dengan cara mengalirkan udara tekan sebesar 0,3 mBar, melalui vibrasi yang bekerja pada frekwensi 100 Hz dan amplitudo 100 serta flowrate 26 mL/menit sehingga menghasilkan aliran laminar. Aliran laminar dengan adanya vibrasi maka terputus putus sehingga membentuk tetesan. Tetesan jatuh melalui zona gas sehingga terjadi reaksi presolidifikasi sehingga permukaan tetesan mengeras. Reaksi presolidifikasi ini berfungsi untuk mempertahankan bentuk bulat pada tetesan agar tidak rusak ketika jatuh pada permukaan medium gelasi.

Berikut ini adalah data frekuensi dan debit aliran tetesan pada amplitudo dan *flowrate* yang tetap:

Tabel 3. Data frekuensi vibrator dan debit tetesan umpun gelasi pada nilai viskositas yang berbeda

Viskositas umpun gelasi (cP)	Frekuensi (men ⁻¹)	Debit tetesan (ml/men)
56	100	28,8
97	90	21,2
	100	25,8
	110	27,9

Gel yang terbentuk disempurnakan reaksi gelasinya dengan diaging dalam larutan ammonia 25% selama 2 jam. Kemudian dilakukan pencucian sebelum dilakukan pengeringan. Pencucian dilakukan dengan NH₄OH 2,5 % sebanyak dua kali dilanjutkan pencucian dengan ABM sampai kandungan NH₄OH dalam gel seminimal mungkin, karena NH₂OH yang masih banyak menempel di gel akan mempengaruhi kualitas dari

gel yang dihasilkan. Hal ini dapat diketahui dengan mengukur konduktivitas cairan pencuci. Dengan menggunakan data standar konduktivitas air vs % berat NH_4OH ^[4] maka dapat diketahui kandungan NH_4OH setiap nilai konduktivitas cairan pencuci yang diperoleh. Berikut ini adalah data konduktivitas air sisa pencucian gel.

Tabel 4. Data Konduktivitas Air Sisa Pencucian Gel CSZ

Air sisa Pencucian ke	Konduktivitas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	NH_4OH (%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

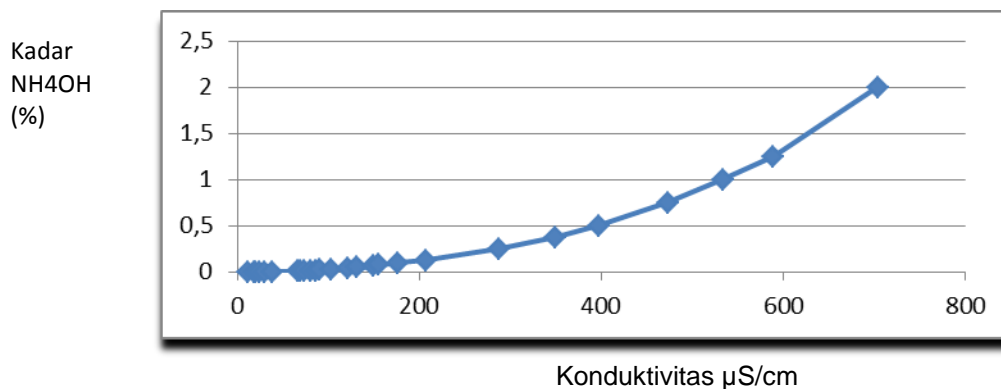
Dengan :

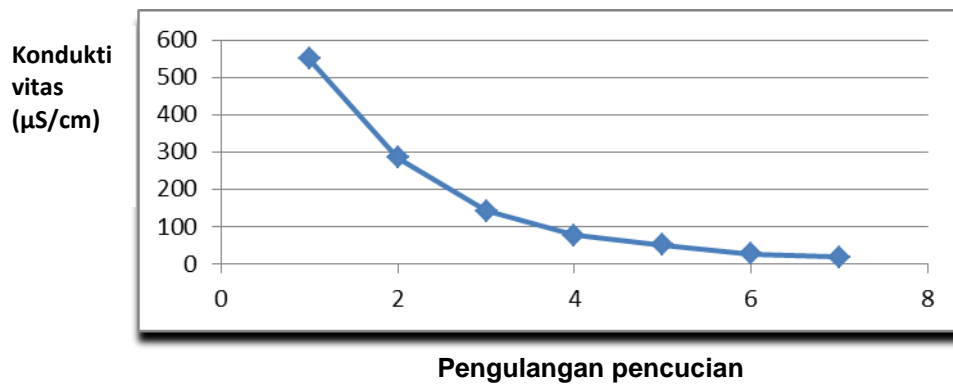
Konduktivitas air ABM (pencuci = $15\mu\text{S}/\text{cm}$)

Konduktivitas air sumur di laboratorium = $130\mu\text{S}/\text{cm}$

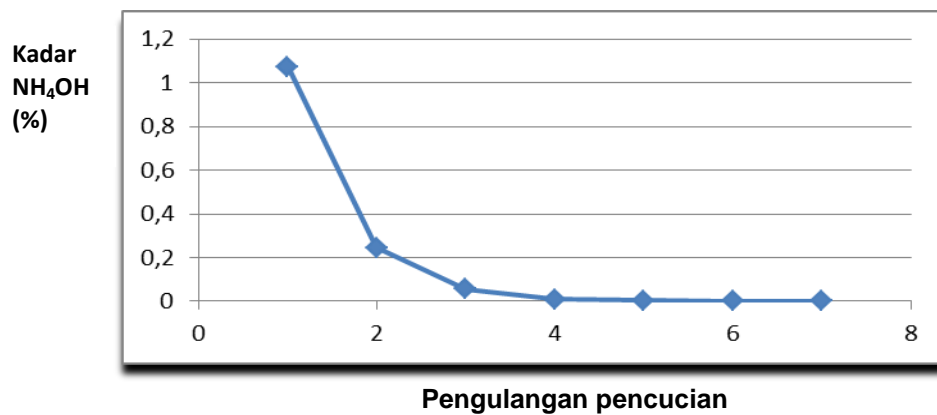
Tabel 5. Tabel Hubungan Konduktivitas terhadap Konsentrasi NH_4OH dalam air sisa pencucian gel CSZ

No	Konduktivitas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Konsentrasi NH_4OH (%berat)	No	Konduktivitas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Konsentrasi NH_4OH (%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 7. Grafik Hubungan Konduktivitas dengan Konsentrasi NH_4OH



Gambar 8. Kurva Konduktivitas Air Cucian Versus Pengulangan Pencucian

Gambar 9. Hubungan konsentrasi NH₄OH dalam Air Cucian Versus Pengulangan Pencucian

Dapat dilihat dari Tabel 4 di atas, bahwa pada pencucian ke-7, kandungan NH₄OH 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⁾. Sebelum pengeringan, kandungan air pencuci yang tertinggal dalam gel perlu diminimalisir dengan pencucian menggunakan isopropyl alkohol (IPA).

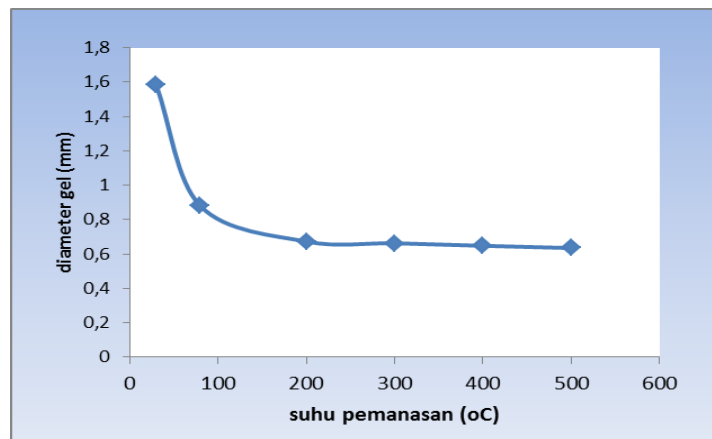
Perlakuan Panas

Gel basah hasil pencucian dikeringkan pada suhu 80°C pada labu *rotary evaporator* dalam kondisi vakum selama 3 jam. Pada kondisi tersebut, sebagian besar alkohol dan air yang menempel di permukaan gel akan menguap. Selanjutnya dilakukan pemanasan menggunakan tungku pemanas terprogram pada suhu 200, 300, 400 dan 500°C dengan laju pemanasan 1°C/menit. Pada kondisi ini terjadi penurunan berat dan ukuran (diameter) gel yang cukup besar, karena sebagian besar alkohol (IPA), air bebas, air terikat menguap,

Pada Gambar 10 ditunjukkan bahwa penyusutan diameter paling besar terjadi saat gel basah dikeringkan pada suhu 80°C yaitu 44,16%. Penyusutan ukuran total

sampai suhu 300°C terukur sebesar 58,17%, sedangkan pada suhu hingga 600°C penyusutan diameter tetap berlangsung namun tidak signifikan. Warna dari gel semakin pekat hingga mendekati hitam sampai pada suhu 200°C, namun akan berubah menjadi kuning terang setelah 300°C. Pada suhu tersebut terjadi dekomposisi sebagian besar bahan organik dan ammonium nitrat yang ada dalam gel⁽⁴⁾.

Kondisi fisik gel setelah suhu 300°C hingga 500°C utuh, bulat dan tidak mengalami keretakan, oleh sebab itu gel siap dilakukan proses selanjutnya yaitu *sintering*



Gambar 10. Penyusutan Diameter Gel pada Proses Pengeringan/Kalsinasi

Tabel 6. Gel CSZ Hasil Pengamatan dengan Mikroskop Digital

No.	Gel CSZ	Perbesaran ±50x	No.	Gel CSZ	Perbesaran ±50x
1	Gel basah setelah AWD		4	Gel setelah pengeringan vakum 80°C selama 3 jam	
2	Gel setelah pengeringan pada suhu kamar		5	Gel setelah kalsinasi 300°C	
3	Gel setelah pengeringan vakum 80°C		6	Gel setelah kalsinasi 500°C	

V. KESIMPULAN

Gel Ceria Stabilized Zirkonia difabrikasi melalui proses gelasi eksternal dengan perbandingan mol Zr : Ce dalam umpan adalah 1:8, kemudian dilanjutkan dengan proses *aging*, *washing* (pencucian) dan *drying* (pengeringan), serta kalsinasi. Pengurangan ukuran diameter terhitung sebesar 60% hingga suhu 500°C. Kondisi fisik gel basah sampai hasil proses pengeringan hingga kalsinasi cukup baik, utuh bulat dan tidak terjadi keretakan maupun pecah. Penelitian lanjutan perlakuan panas pada proses reduksi dan sintering dilakukan pada kegiatan tahun 2017.

Ucapan Terima Kasih

Kegiatan penelitian tahun 2016 sangat didukung dan dibantu oleh segenap anggota kelompok BBRDE PTBBN Yogyakarta dan Serpong-Tangerang Selatan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sukarsono, R, dkk (2017), ; “Pengoperasian dan penguasaan alat gelasi cerium stabilized zirconium”. Laporan Teknis Hasil Penelitian 2016, BFBBN-PTBBN, Badan Tenaga Nuklir Nasional.
- [2] Ariyani Kusuma Dewi, dkk (2017). “Karakterisasi gel ceria stabilized zirkonia dari proses gelasi eksternal”. Laporan Teknis Hasil Penelitian Tahun 2016, BFBBN-PTBBN, Badan Tenaga Nuklir Nasional.
- [3] Wang, G., et.al (2016), Precisely Controlling Preparation of Ceria-Stabilized Zirconia Microspheres of ~100µm by External Gelation, Tsinghua University, Beijing, China.
- [4] Wang, G., et.al (2016), Preparation of Ceria-Stabilized Zirconia Microspheres by External Gelation: Size Control, Tsinghua University, Beijing, China.
- [5] Judes, J., and Kamaraj, V. (2009), Sol-Gel Preparation and Characterization of Ceria-Stabilized Zirconia Minispheres
- [6] Wang, G., et.al, (2016), A Comparative Study of Small-Size Ceria-Zirconia Microspheres Fabricated by External and Internal Gelation, Tsinghua University, Beijing, China.
- [7] Zaki, M.I., et.al, (2001), In-Situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: 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.

- [8] Hannink RHJ (1983), J Master Sci Elastic Moduli measurements of some cubic transition metal carbides and alloy carbides, *Journal of material science* issue: 457-470
- [9] Machmudah, Siti, et.al (2015), Preparation of Ceria-Zirconia Mixed Oxide by Hydrothermal Synthesis, *Modern Applied Science*, Vol. 9, No. 7, p134-139.
- [10] Damyanova, S., et.al (2008), Study of The Surface and Redox Properties of Ceria-Zirconia Oxides, *Applied Catalysis A: General*, 337(1), 86-96.