

## PENGARUH PERBANDINGAN MOL Ce/TOTAL DALAM LARUTAN UMPAN TERHADAP KUALITAS KERNEL CERIU STABILIZED ZIRNONIUM HASILSINTER

### THE INFLUENCE OF MOL RATIO OF Ce/TOTAL IN FEED SOLUTION ON THE CERIA STABILIZED ZIRCONIA KERNEL SINTERING PRODUCT

Sri Rinanti Susilowati, R Sukarsono, Erilia Yusnitha

PTBBN - BATAN, Kawasan PUSPIPTEK Serpong Gd 20, Tangerang Selatan 15314

E-mail: [sririnantis@batan.go.id](mailto:sririnantis@batan.go.id)

Diterima 21 Januari 2019, diterima dalam bentuk perbaikan 12 Maret 2019, disetujui 4 April 2019

#### ABSTRAK

**PENGARUH PERBANDINGAN MOL Ce/TotalDALAM LARUTAN UMPAN TERHADAP KERNEL CSZ HASIL SINTER.** Telah dilakukan pembuatan kernel ceria stabilized zirconia (CSZ) metode gelasi eksternal. Sebagai bahan dasar umpan gelasi menggunakan  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  dan  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  dengan variasi perbandingan mol (Zr/Total) nitrat 12, 24, 36, 48 dan 60% dalam larutan umpan. Untuk memperoleh gel yang baik, parameter kunci yang harus dipenuhi pH sol, viskositas umpan, frekuensi, amplitude dan flow rate umpan. Pada proses pencucian, konduktivitas air cucian terakhir dikondisikan pada  $\leq 20 \mu S/cm$  setara 0,001 % berat kandungan  $NH_4OH$ . Proses pengeringan dilakukan pada kondisi vakum pada  $80^\circ C$ , kalsinasi suhu  $500^\circ C$ , laju pemanasan  $< 2^\circ C$  suasana atmosfer. Gel CSZ hasil pengeringan diukur diameternya dan kondisi fisiknya menggunakan mikroskop digital. 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 11,34%. Puncak endotermis terlihat ada penguapan air dan sisa ammonia dalam gel, puncak eksotermis karena terjadi dekomposisi bahan-bahan organik, ammonium nitrat dalam gel. Dari variasi perbandingan mol Ce/Total gel yang terbaik hingga proses kalsinasi dan sintering hingga suhu  $1350^\circ C$  adalah 12 dan 24 %, gel masih terlihat utuh tidak pecah maupun retak, gel hasil kalsinasi memiliki spektrum IR dengan frekuensi vibrasi pada nilai yang dimiliki gugus fungsi hidroksil, nitrat, cerium dan zirkonium oksida. Kernel CSZ tersinter menghasilkan difraktogram senyawa Zirconium Cerium Oxide dengan struktur kristal tetragonal.

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

#### ABSTRACT

**THE INFLUENCE OF MOL RATIO OF Ce/Total IN FEED SOLUTION ON THE CERIA STABILIZED ZIRCONIA KERNEL SINTERING PRODUCT.** Cerium stabilized zirconia kernel has been prepared by external gelation method. As the raw materials, solution of  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  and  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  are used with variation of ratio mol (Zr/Total) nitrat 12; 24; 36; 48 and 60 % in the feed solution. To obtain a good gel, the key parameters that must be fulfilled are pH sol, feed viscosity, frequency, amplitude and flow rate of feed. In the washing process, the conductivity of last washing water is conditioned at  $\leq 20 \mu S/cm$  equivalent to 0.001% by weight of  $NH_4OH$  content, considered to be sufficiently good to proceed to the next process. The drying process was carried out under vacuum condition at  $80^\circ C$  while calcination at  $500^\circ C$  with a heating rate of  $< 2^\circ C$  in atmosphere. The dried CSZ gel was measured its diameter and physical condition using a digital microscope. Characterization using DTA-TGA showed an endothermic peak at temperatures around  $80^\circ C$  to  $189^\circ C$  with mass reduction of 18.75%, and an exothermic peak with mass reduction of 11.34%. The endothermic peaks are detected due to evaporation of water and residual ammonia in the gel, while the exothermic peaks due to decomposition of organic compounds and ammonium nitrate in the gel. The best variation of the mole ratio Ce/Total in the calcination and sintering processes until temperature  $1350^\circ C$  is 12 and 24%, the gel is still looked not broken or cracked, the calcined gel has an IR spectrum with a vibration frequency at the value of the hydroxyl functional group, nitrate, cerium and zirconium oxide. The sintered CSZ kernel produces a diffractogram in the form of Zirconium Cerium Oxide compound tetragonal crystal structure.

**Key words:** sol gel, external gelation, ceria stabilized zirconia, characterization

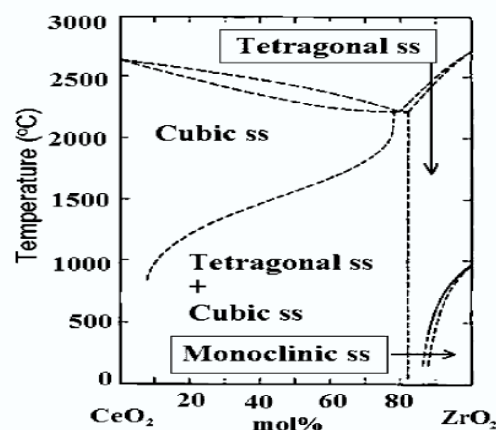
## PENDAHULUAN

Reaktor Suhu Tinggi (RST)) merupakan salah satu reaktor yang sangat prospektif, karena disamping menghasilkan listrik, juga menghasilkan energi panas untuk proses industri serta mempunyai keselamatan yang handal. Reaktor Suhu Tinggi merupakan reaktor generasi IV, berpendingin gas, beroperasi pada suhu yang relatif tinggi sehingga panas sisa masih dapat dipergunakan untuk keperluan proses industri [1-3]. Pada dewasa ini RST menggunakan bahan bakar berbentuk prisma maupun berbentuk bola karena bahan bakar tersebut berisi *coated* partikel (triso) yang tahan terhadap suhu tinggi [2]. Penelitian bahan bakar nuklir RST di Indonesia difokuskan pada bahan bakar bentuk bola, hal ini disebabkan reaktor dengan bahan dasar *pebble* tidak akan menyebabkan semua mesin pendukungnya gagal, dan reaktor tidak akan retak, meleleh, meledak atau mengeluarkan limbah berbahaya ke lingkungan [3].

Fabrikasi bahan bakar RST bentuk bola meliputi beberapa proses yaitu pemurnian uranium, pembuatan larutan umpan gelas, proses gelas dan *aging, washing, drying (AWD)*, perlakuan panas meliputi: kalsinasi, reduksi dan sintering, kemudian proses pelapisan, kompaksi partikel terlapis menjadi bahan bakar berbentuk bola [4-6].

Tahap awal dalam pembuatan bahan bakar yang paling penting adalah proses gelas untuk menghasilkan gel basah ammonium diuranat. Proses gelas yang dipilih adalah gelas eksternal, mempunyai banyak variabel yang menentukan terhadap baik tidaknya gel yang dihasilkan. Variabel yang menentukan tersebut dapat berasal dari sol yang disiapkan sebagai umpan proses gelas maupun pada pengoperasian alat gelas. Peninjauan baik tidaknya gel hasil gelas untuk diteruskan ke proses berikutnya diobservasi dari segi densitas, komposisi, keretakan gel, kebulatan, ukuran dll. [5,6].

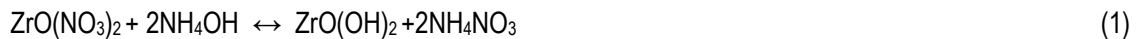
Dalam penelitian ini digunakan cerium dan zirkonium sebagai material *surrogate* dari uranium. Material *surrogate* Ce-Zr ini dipakai agar dapat lebih mudah dalam penelitian dan meniadakan bahaya radiasi nuklir untuk menghasilkan bahan yang mempunyai sifat sifat yang sama dengan uranium [7]. Maksud dan tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui seberapa besar/ banyak material Ce yang ditambahkan agar Zr tahan terhadap suhu tinggi. Ketahanan terhadap suhu tinggi sangat dibutuhkan dalam pembuatan bahan bakar nuklir karena salah satu dari tahapan proses adalah perlakuan panas. Material Ce-Zr dipilih sebagai *surrogate* uranium karena kedua senyawa mempunyai sifat dan reaksi yang sama dengan uranium ketika pembentukan gel dan pada proses gelas sertaperlakuan panas seperti pengeringan, kalsinasi, reduksi dan sintering menjadi metal oksida. Untuk memperoleh sifat kristal agar stabil pada suhu tinggi misalnya pada suhu proses sinter 1350°C, maka zirkonia perlu distabilkan menggunakan cerium dengan perbandingan mol (Ce/Total) nitrat  $\leq 24\%$ . Hal ini sesuai dengan Gambar 1 yaitu diagram fase yang menyatakan bahwa pada penambahan cerium dalam konsentrasi tersebut akan memberikan kestabilan pemanasan kernel CSZ dengan ditunjukkan struktur kristal tetragonal [7]. Proses gelas yang dipilih adalah gelas eksternal karena prosesnya yang sederhana dan mudah dalam pelaksanaan dan pengontrolan proses untuk menghasilkan gel diameter tertentu dan bulat serta seragam.



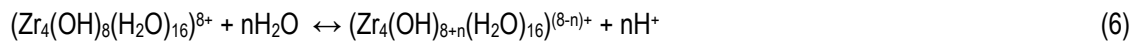
Gambar 1. Diagram fase ZrO<sub>2</sub> dan CeO<sub>2</sub>[7]

## Teori

Pada proses gelasi eksternal menggunakan material Ce-Zr, digunakan bahan baku produk dari HST Cina yaitu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Kedua bahan baku dilarutkan menjadi larutan yang homogen [8]. Larutan Ce-Zr nitrat kemudian ditambahkan dengan urea buatan E-Merck yang membentuk senyawa kompleks. Senyawa kompleks ini kalau dipanaskan akan terurai menjadi  $\text{NH}_3$  yang berfungsi sebagai larutan penyangga dalam larutan umpan. Larutan Ce-Zr nitrat ditambahkan bahan aditif *poly vinyl alcohol* (PVA) dan *tetra hydro furfuryl alcohol* (THFA) menjadi larutan sol yang siap digunakan sebagai umpan proses gelasi (*casting*). Pada proses penetasan, sol masuk ke dalam kolom gelasi, melalui lingkungan udara membentuk tetes bola jatuh yang bulat, melalui kolom gas  $\text{NH}_3$  pada tahap presolidifikasikan terjadipengerasan permukaan tetesan, dan melalui larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sehingga terjadi gel padat. Pada kontak tetes larutan sol dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$ , terjadi perubahan pH diatas 10 yang memicu terjadinya polimerisasi logam nitrat dalam hal ini Zr nitrat dan Ce nitrat. Reaksi hidrolisa ini berlanjut sehingga terbentuk butiran hasil reaksi polimerisasi berupa gel. Mekanisme reaksi pengompleksan dan pembentukan gel pada gelasi zirkonium nitrat dapat dijelaskan sbb. Sol yang mengandung zirkonium nitrat bereaksi dengan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$ , terjadi reaksi pengkompleksan sebagai berikut [10,11]

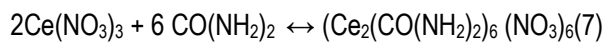


$(\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16})^{8+}$  disebut sebagai ion kompleks zirkonium tetrametrik. Reaksi hidrolisa berlanjut dan terjadi polimerisasi menjadi gel zirkonium

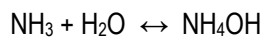
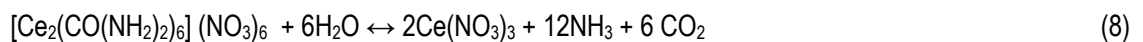


Demikian juga cerium nitrat, dengan tambahan bahan aditif seperti PVA dan THFA, bereaksi dengan ammonium hidroksida membentuk senyawa kompleks. sebagai berikut:

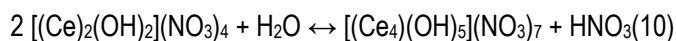
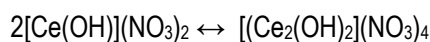
Reaksi cerium nitrat dengan urea



## Reaksi peruraian dengan adanya panas



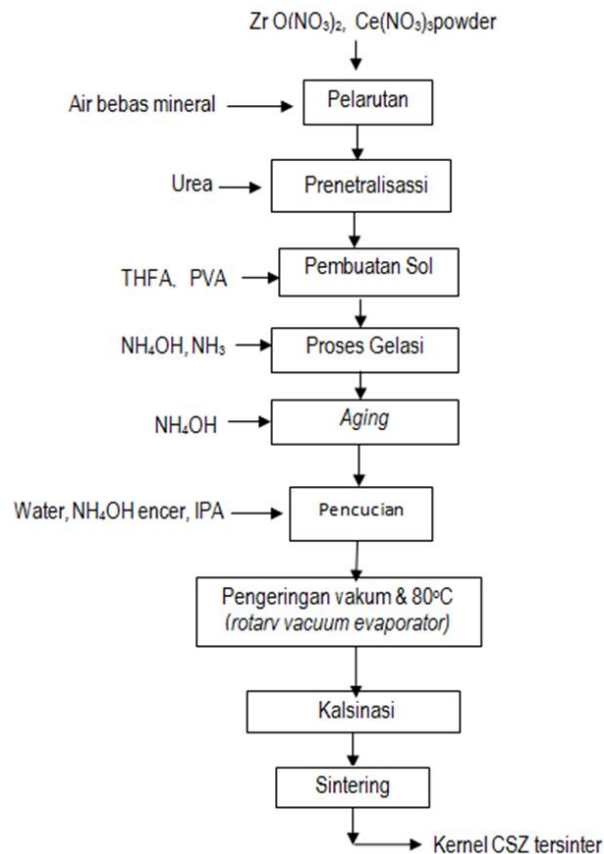
Reaksi hidrolisa cerium nitrat pada proses polimerisasi



Reaksi hidrolisa berlangsung terus sehingga terjadi polimerisasi dari cerium nitrat menjadi gel cerium.

Gabungan antara Zr dan Ce nitrat yang berpolimerisasi, dapat membentuk gel yang baik karena apabila dikalsinasi menjadi metal oksida akan membentuk campuran stabil dan tidak ada perubahan struktur kristal apabila dipanaskan hingga 1500°C.

Proses pembuatan gel CSZ dari bahan baku zirkonil nitrat dan cerium nitrat untuk menghasilkan kernel *cerium stabilized zirconium* secara keseluruhan dapat dilihat dalam Gambar 2. Penelitian ini difokuskan pada proses pelarutan untuk membuat larutan umpan gelasi yang berupa larutan sol terdiri dari campuran Zr dan Ce nitrat serta zat aditif PVA dan THFA. Perbandingan mol Zr dan Ce dalam larutan campuran logam nitrat akan mempengaruhi terhadap kualitas kernel CSZ hasil sinter yang merupakan material *surrogate* partikel  $\text{UO}_2$  tersinter pada pembuatan bahan bakar nuklir RST



Gambar 2. Diagram proses pembuatan kernel CSZ proses gelasi eksternal

## METODOLOGI

### Penyiapan Larutan Umpan

Umpan gelasi dibuat dengan melarutkan  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  dan  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  dalam air bebas mineral (ABM) dengan konsentrasi kedua senyawa 0,908 mol dengan perbandingan mol (Ce/total) nitrat 12% dalam 400 mL larutan sol. Urea 89,6 g ditambahkan ke dalam larutan campuran tersebut kemudian dipanaskan pada suhu 85°C selama 1 jam. Selanjutnya ditambahkan zat aditif berupa larutan PVA konsentrasi 8% berat sebanyak 100 mL dan 80 mL THFA agar diperoleh viskositas  $\pm 40$  cP. Larutan umpan yang telah homogen ini kemudian dimasukkan ke dalam tangki pengumpan dan dibiarkan satu malam untuk menghilangkan gelembung udara yang timbul akibat pengadukan. Diulangi eksperimen pembuatan larutan sol di atas dengan perbandingan mol Ce/Zr 24, 36, 48 dan 60% dengan jumlah mol Ce nitrat dan Zr nitrat yang sama. Larutan sol dengan variasi berbagai perbandingan mol Ce dan Zr tersebut dikenakan proses gelasi menghasilkan gel basah hasil gelasi. Hasil gel basah proses gelasi dari larutan sol yang divariasi perbandingan mol Ce dan Zr yang bervariasi kemudian dilakukan proses selanjutnya seperti pencucian, pengeringan, kalsinasi, reduksi dan sintering untuk menghasilkan kernel CSZ tersinter [6].

### Pembuatan Gel melalui Proses Gelasi Eksternal, Aging dan Washing

Larutan umpan yang telah hilang gelembung-gelembung udaranya dialirkan ke alat penetes dengan udara tekan. Penetesan larutan sol melalui *nozzle* yang divibrasi pada frekuensi 100 Hz dan amplitudo yang diatur sedemikian rupa sehingga terbentuk aliran laminar yang menghasilkan tetesan yang terpisah dan stabil. Tetesan yang terpisah dan stabil tersebut akan menghasilkan gel yang baik dan seragam. Gel yang dihasilkan kemudian *diaging* dalam  $(NH_4OH)$  25% selama 2 jam.

Gel hasil *aging* tersebut kemudian dicuci berturut-turut menggunakan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  2,5%; ABM; dan *Isopropyl alcohol* (IPA). Setiap kali proses perendaman, pencucian dan pengeringan menggunakan labu putar dengan kecepatan 20 rpm. Alat labu putar yang digunakan untuk proses perendaman, pencucian dan pengeringan vakum dapat dilihat pada Gambar 3.

Pencucian menggunakan ABM dilakukan berulang sampai diperoleh konduktivitas akhir larutan pencuci  $\pm 20 \mu\text{S}$ , sedangkan pencucian dengan IPA dilakukan hingga 3 kali pencucian [6].

#### **Perlakuan Panas (*drying*, kalsinasi dan *sintering*)**

Gel hasil pencucian dikeringkan vakum dalam labu *rotary* hingga suhu  $80^\circ\text{C}$  dan kevakuman 3 mBar. Selanjutnya dikeringkan  $120^\circ\text{C}$  dengan *furnace* terprogram serta dikalsinasi hingga suhu  $500^\circ\text{C}$  dengan laju pemanasan  $1^\circ\text{C}/\text{menit}$ . Gel CSZ hasil proses pemanasan pada setiap suhu pada perlakuan panas dianalisis bentuk fisik dan diameter gel menggunakan mikroskop digital. Pemanasan selanjutnya dilakukan *sintering* hingga suhu  $1350^\circ\text{C}$  dengan laju pemanasan  $1^\circ\text{C}$ . Profil suhu pemanasan dapat dilihat pada Tabel 1. Kernel hasil sinter kemudian dianalisis menggunakan X Ray difraksi untuk mengetahui struktur kristalnya [6].



**Gambar 3.** Labu putar untuk perendaman, pencucian dan pengeringan vakum

**Tabel 1.** Profil suhu pengeringan, kalsinasi dan *sintering* gel beserta laju panas dan waktu konstan pemanasan

| Suhu Pemanasan ( $^\circ\text{C}$ ) | Laju panas ( $^\circ\text{C}/\text{menit}$ ) | Waktu penahanan (jam) |
|-------------------------------------|--|-----------------------|
| 60                                  | 0,5  | 1                     |
| 90                                  | 0,5  | 1                     |
| 120                                 | 0,5  | 2                     |
| 200                                 | 0,5  | 2                     |
| 300                                 | 1,0  | 2                     |
| 400                                 | 1,5  | 2                     |
| 500                                 | 1,5  | 2                     |
| 1350                                | 1,0  | 3                     |

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Penyiapan Larutan Umpun

Pada pembuatan larutan sol/umpun gelas penambahan urea pada pemanasan suhu 80°C akan terdekomposisi mengeluarkan ammonia yang bereaksi dengan logam Ce dan Zr membentuk *mixed-sol* cerium-zirkonium [8]. Viskositas larutan umpun gelas diperoleh dengan menambahkan aditif *Polyvinyl Alcohol* (PVA) dan *Tetra Hydro Furfuryl Alcohol* (THFA). Konsentrasi PVA yang ditambahkan kedalam larutan umpun gelas sangat berpengaruh terhadap viskositas yang diperoleh. Setelah penambahan zat aditif PVA dan THFA pada larutan umpun gelas diperoleh viskositas 40 cP, densitas 1,21 g/cm<sup>3</sup> serta pH 1,35. Viskositas larutan umpun gelas dibatasi antara 40-60 cP karena viskositas larutan umpun sangat menentukan kebulatan kernel yang dihasilkan. Viskositas larutan umpun yang terlalu tinggi karena penambahan PVA dan THFA yang banyak, menyebabkan banyak bahan organik yang harus menguap sehingga menyebabkan mudah retak pada proses pemanasan, karena kernel yang dihasilkan akan mempunyai porositas tinggi. Viskositas rendah juga dihindari karena akan membuat gel/kernel tidak bulat. Variasi perubahan komposisi perbandingan mol Ce/mol total dari 24 sampai 60 dilakukan untuk membuat larutan umpun gelas seperti yang dibuat dengan perbandingan mol Ce/mol total adalah 12%. Larutan-larutan tersebut diukur viskositas, densitas dan keasaman (pH)nya. Hasil pengukuran viskositas, densitas dan, pH larutan dapat dilihat dalam Tabel 2.

**Tabel 2.** Kondisi Larutan umpun gelas variasi perbandingan mol Ce/Zr, PVA 20g/L dan THFA 200 g/L.

| No. | Mol<br>Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O | Mol<br>ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | Perbandingan Mol<br>Ce/mol total (%) | pH   | Densitas<br>(p) g/mL | Viskositas<br>(μ) cP |
|-----|---|--|--------------------------------------|------|----------------------|----------------------|
| 1   | 0,096   | 0,812  | 12                                   | 1,35 | 1,21                 | 40                   |
| 2   | 0,184   | 0,723  | 24                                   | 1,41 | 1,21                 | 39                   |
| 3   | 0,242   | 0,666  | 36                                   | 1,41 | 1,22                 | 39                   |
| 4   | 0,297   | 0,616  | 48                                   | 1,58 | 1,23                 | 40                   |
| 5   | 0,341   | 0,567  | 60                                   | 1,81 | 1,23                 | 39                   |

Tabel 2 menunjukkan bahwa kondisi larutan umpun dengan berbagai perbandingan mol Ce/mol total tidak memberikan perubahan yang signifikan pada densitas dan viskositas, demikian pula pada perubahan pH pada setiap larutan umpun.

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

Kondisi alat ketika penetesan diatur pada tekanan sebesar ±0,3 mBar melalui *nozzle* larutan umpun ditetaskan dengan vibrasi pada frekuensi 100 Hz dan amplitudo yang diatur tertentu sehingga diperoleh aliran yang laminar menghasilkan tetes yang terpisah dan stabil. Tetesan jatuh melewati zona gas ammonia sehingga terjadi *presolidifikasi*, atau pengerasan permukaan tetesan sehingga tetesan dapat mempertahankan bentuk bulatnya saat memasuki medium gelas berupa larutan NH<sub>4</sub>OH 25%. Pada saat tetes jatuh dalam kolom berisi larutan ammonia pengerasan tetes gel berlanjut dan ditampung dalam penampung yang ada di bagian bawah kolom gelas.

Gel yang terbentuk kemudian dilakukan proses *aging* untuk menyempurnakan proses gelasi dalam media NH<sub>4</sub>OH 7M dalam labu putar selama 2 jam. Gel hasil *aging* kemudian dicuci sebelum dilakukan proses pengeringan untuk mencegah terjadinya keretakan. Pencucian dilakukan dengan NH<sub>4</sub>OH 2,5 % sebanyak dua kali dilanjutkan pencucian dengan ABM sampai kandungan NH<sub>4</sub>OH dalam gel seminimal mungkin. Hal ini dapat diketahui dengan mengukur konduktivitas cairan pencuci. Pencucian gel dilakukan sehingga didapatkan air hasil pencucian mempunyai konduktivitas ≤ 20 μS. Hubungan konduktivitas pencuci dengan banyaknya pencucian dengan air, dapat dilihat dalam Tabel 3.

Tabel 3 menunjukkan bahwa pada pencucian ke-7, kandungan  $\text{NH}_4\text{OH}$  yang tersisa pada air pencuci sudah sangat kecil yaitu 0,00051%. Kondisi ini cukup baik bagi gel untuk dilanjutkan ke proses selanjutnya yaitu pencucian dengan isopropil alkohol (IPA). Pencucian dengan IPA penting untuk mengambil sisa-sisa air yang masih tertempel pada kernel.

**Tabel3.** Data konduktivitas air sisa pencucian gel CSZ

| Air sisa Pencucian ke | Konduktivitas ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $\text{NH}_4\text{OH}$ , (%berat) |
|-----------------------|---|-----------------------------------|
| 1                     | 548                                       | 1,07196                           |
| 2                     | 279                                       | 0,24431                           |
| 3                     | 137                                       | 0,05325                           |
| 4                     | 75  | 0,01001                           |
| 5                     | 48  | 0,00331                           |
| 6                     | 26  | 0,00121                           |
| 7                     | 16  | 0,00051                           |

Keterangan :

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

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

Proses gelasi menghasilkan gel basah berbentuk partikel bulat seperti yang dilihat pada Gambar 4. Gel CSZ basah yang dihasilkan berwarna putih kekuningan dengan diameter rerata 1,6 mm, berbentuk bulat dengan diameter yang relatif sama (seragam).



**Gambar 4.** Gel CSZ basah hasil proses gelasi

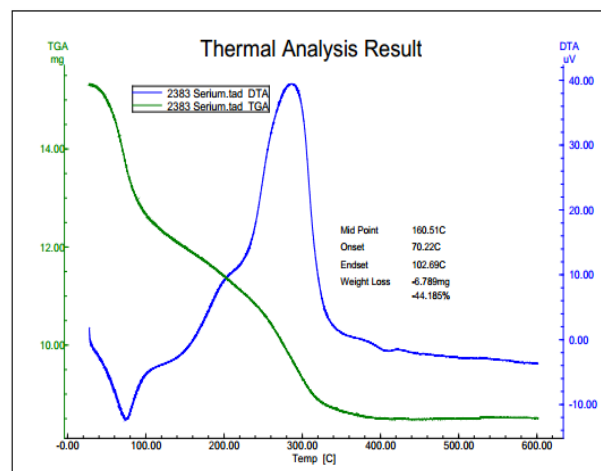
#### Perlakuan Panas

Pada proses pemanasan ini dilakukan tahap demi tahap dengan laju panas yang rendah, hal ini dimaksudkan untuk menghindari kejutan panas yang dapat menyebabkan keretakan/pecah.

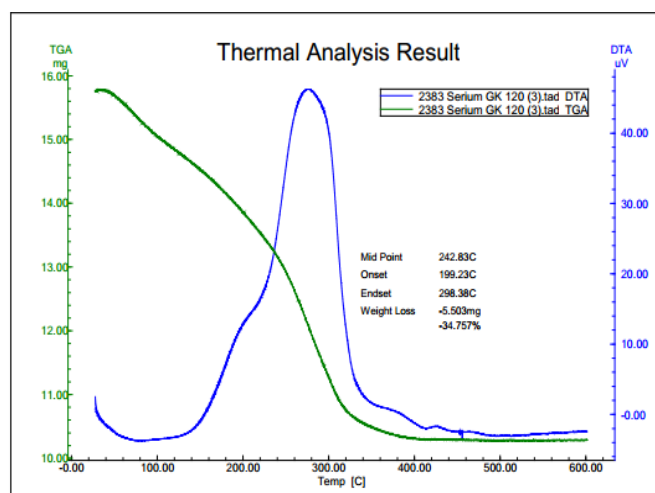
Proses pemanasan dan kalsinasi gel CSZ dapat dijelaskan dengan kurve TGA/DTA pada Gambar 5a, 5b dan 5c dan spektrum IR dari gel CZS dapat dilihat pada Gambar 6. Gambar 5a adalah kurva TGA/DTA gel CSZ basah yang dikeringkan pada suhu kamar tanpa pengeringan vakum. Analisis dengan TGA/DTA kenaikan  $2^\circ\text{C}/\text{menit}$  sampai suhu  $600^\circ\text{C}$ . Gambar 5b menunjukkan hasil TGA/DTA dari gel CSZ kering hasil pemanasan  $120^\circ\text{C}$ . Analisis TGA/DTA pada kecepatan kenaikan suhu  $2^\circ\text{C}/\text{menit}$  sampai suhu  $600^\circ\text{C}$ . Pada Gambar 5c, adalah gambar analisis gel kering hasil pemanasan  $120^\circ\text{C}$ , dianalisis dengan TGA/DTA dengan laju pemanasan  $2^\circ\text{C}$  kemudian ditahan pada suhu  $200^\circ\text{C}$  selama 30 menit dan dilanjutkan pemanasan dengan kenaikan  $2^\circ\text{C}/\text{menit}$  sampai  $600^\circ\text{C}$ . Maksud dari penahanan pada suhu  $200^\circ\text{C}$  selama 30 menit agar kurva TG dan DTA lebih terlihat resolusinya sehingga pola TGA terlihat jelas, kurva yang menunjukkan penurunan berat dan pola DTA yang menunjukkan panas eksotermis/indotermis. Gambar 5c menunjukkan bahwa penurunan berat terbanyak dimulai dari suhu  $50^\circ\text{C}$  hingga  $300^\circ\text{C}$  karena pada suhu tersebut air dan senyawa organik terdekomposisi dan menguap. Pada gel yang belum mengalami pemanasan sampai  $120^\circ\text{C}$ , (Gambar 5a)

terdapat penurunan berat yang drastis sampai 18% pada pemanasan sampai 100°C yang disebabkan penguapan IPA dan sisa-sisa air, sedang pada Gambar 5b dan 5c yang sudah mengalami pemanasan sampai 120°C, tidak terjadi banyak reaksi endotermis. Setelah itu disusul dengan penurunan yang agak landai dari suhu 100-200°C disertai panas eksotermis, dan 200 - 330°C yang lebih eksotermis, kemudian pada 430°C ada sedikit eksotermis. Dari grafik TGA/DTA, terlihat pada suhu dibawah 100°C, isopropil alkohol pada permukaan maupun di badan gel CSZ menguap secara perlahan-lahan. Pada 100°C air bebas dan air terikat menguap, sedangkan pada suhu 200°C hingga 330°C mulai terjadi dekomposisi nitrat, PVA dan bahan organik yang lain. Pada Gambar 6 dan Tabel 4 terlihat puncak-puncak pengamatan dari dekomposisi -OH pada frekuensi 3132 dan 1566 yang terjadi kemungkinan adalah dekomposisi dari alkohol, kemudian dekomposisi THFA pada frekuensi 1111 dan 636. Sedangkan pada frekuensi 1340 adalah merupakan ion NO<sub>3</sub> yang terdapat dalam gel yang berasal dari bahan baku (Ce-Zr)nitrat[17].

Pada pengeringan dan kalsinasi, terjadi penurunan berat dan ukuran (diameter) gel yang cukup besar, karena sebagian besar alkohol (IPA), air bebas, air terikat menguap, dan terjadi dekomposisi bahan-bahan organik maupun anorganik dalam gel membentuk oksida logam Ce dan Zr.

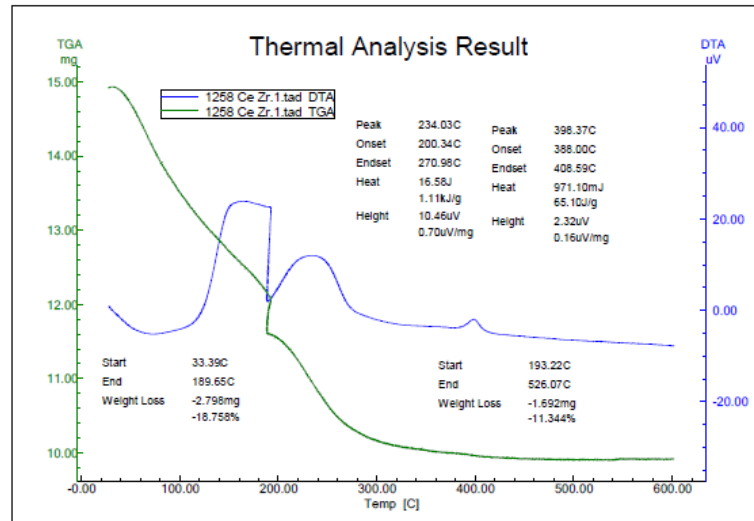


**Gambar 5a.** Kurva TGA/DTA gel CSZ (perbandingan mol 12%) dikeringkan pada suhu kamar kenaikan suhu TGA 2°C/menit sampai 600°C

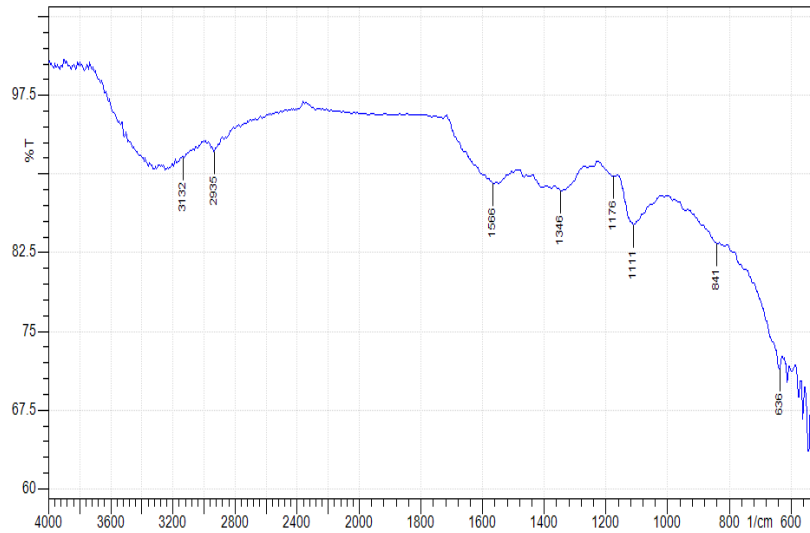


**Gambar 5b.** Kurva TGA/DTA gel CSZ (perbandingan mol 12%) (pengeringan vakum 80°C dipanaskan 120°C) kenaikan suhu TGA 2°C/menit sampai 600°C





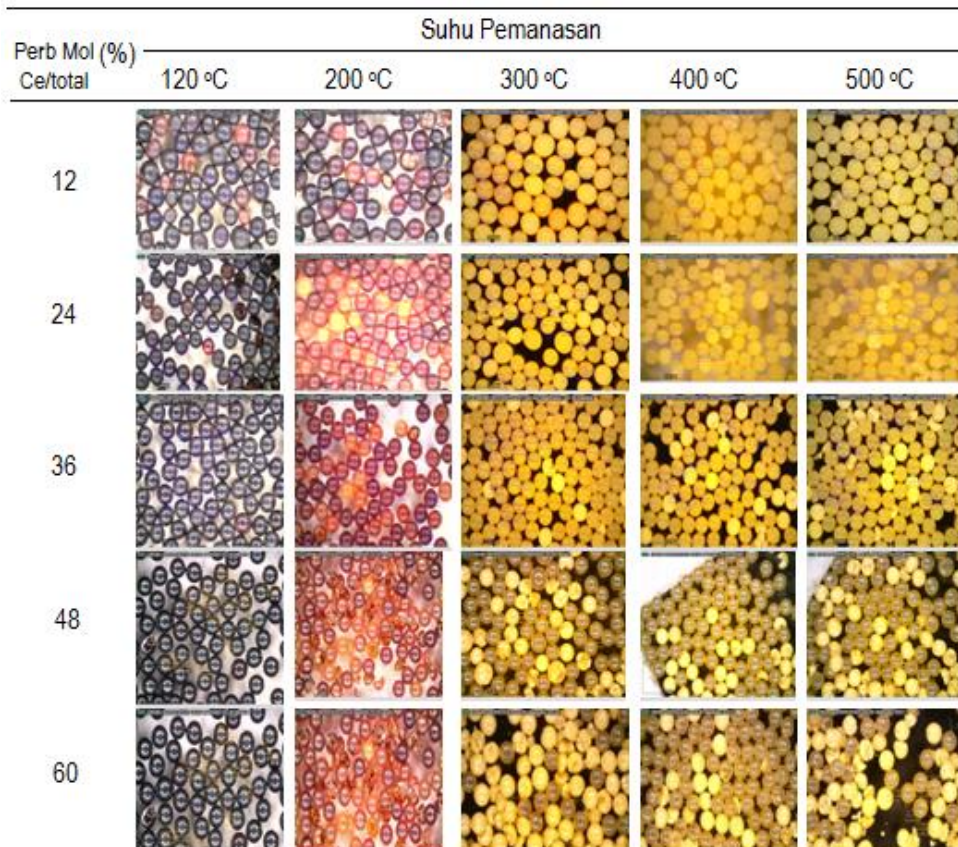
**Gambar 5c.** Kurva TGA/DTA gel CSZ (perbandingan mol 12%) (pengeringan vakum 80°C, dipanaskan 120°C) kenaikan suhu TGA 2°C/menit sampai 600°C dan pemanasan tetap 200°C selama 30 menit.



**Gambar 6.** Spektrum FTIR Gel CSZ(perbandingan mol 12%) hasil pengeringan vakum 80°C

**Tabel 4.** Nilai frekuensi vibrasi gel CSZ hasil pengeringan vakum 80°C

| Frekuensi vibrasi (cm <sup>-1</sup> ) |            | Grup            |
|---------------------------------------|------------|-----------------|
| Referensi                             | pengamatan |                 |
| 3500 <sup>[5]</sup>                   | 3132       | -OH             |
| 1600 <sup>[7]</sup>                   | 1566       | -OH             |
| 1390 <sup>[7]</sup>                   | 1340       | NO <sub>3</sub> |
| 1180 <sup>[6]</sup>                   | 1111       | C-H             |
| 640 <sup>[8]</sup>                    | 636        | C-H             |

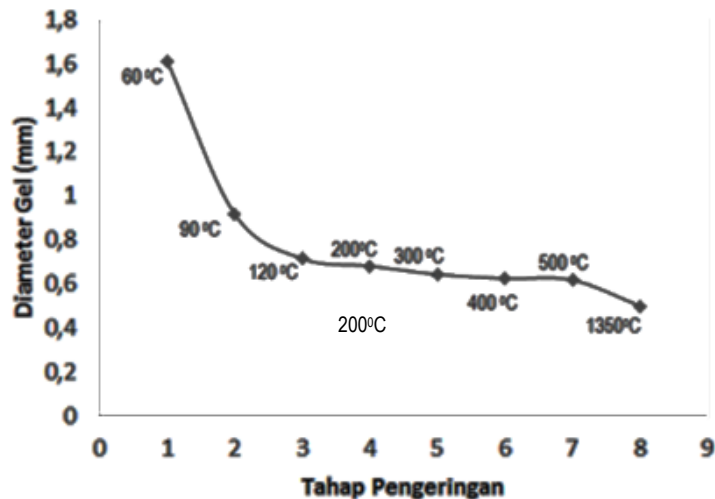


**Gambar 7.** Kondisi fisik gel CSZ konsentrasi total Ce-Zr 0,908 mol, hasil pengamatan mikroskop digital perbesaran 50 x

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 hingga 500°C massa relatif stabil. Total pengurangan massa sampai pada suhu 500°C sebesar 30,09%.

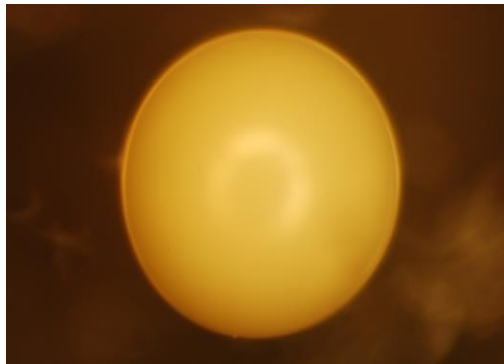
Kondisi fisik gel CSZ variasi perbandingan mol Ce/Zr hasil pengamatan dengan mikroskop digital dapat dilihat pada Gambar 7, bahwa gel hasil perlakuan panas dari suhu 60 hingga suhu 200°C pada semua parameter terlihat bagus yaitu bulat dan tidak retak. Setelah pemanasan dinaikkan menjadi 300°C, gel dengan perbandingan mol Ce/mol total Zr 12% dan 24% masih bagus, namun pada gel perbandingan mol Ce/mol total 36; 48 dan 60% mulai ada beberapa yang retak dan pecah hingga pada pemanasan 500°C. Hal ini disebabkan karena sifat dari logam cerium yang sulit digelasikan dengan metode eksternal, sehingga ketika digelasikan dengan metode eksternal hanya mampu dalam persentase perbandingan mol yang relatif kecil. Pada perbandingan mol Ce/mol total lebih dari 24% butir kristal pada larutan sol (*disperse*) ukurannya besar sehingga pada perbandingan tersebut akan tidak stabil pada proses pemanasan yang akibatnya gel menjadi retak dan pecah [7].

Gambar 8 menunjukkan bahwa penyusutan diameter paling besar terjadi saat gel basah dikeringkan pada suhu 80°C (*rotary evaporator*) yaitu 43,04%. Penyusutan ukuran hingga 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 amonium nitrat yang ada dalam gel.



**Gambar 8.** Penyusutan diameter gel pada proses pengeringan, kalsinasi, sintering

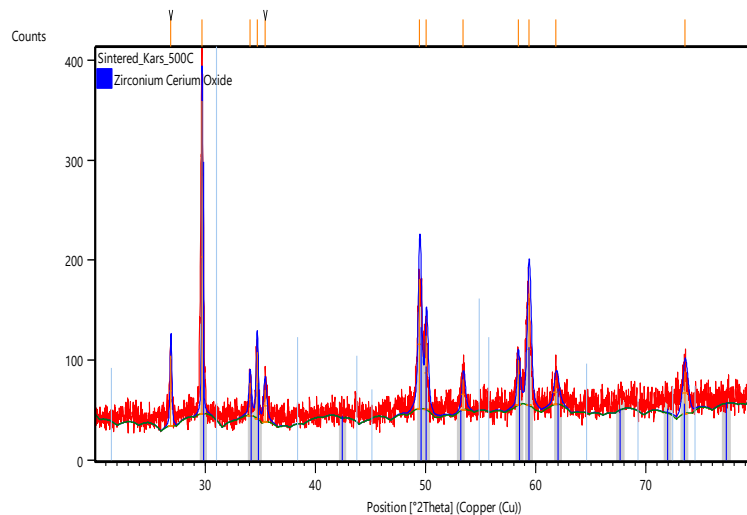
Kondisi fisik gel setelah suhu 500°C hingga proses sintering tetap bagus, bulat dan tidak ada keretakan, hal ini berarti kandungan zat-zat organik sudah cukup rendah. Pada proses pengeringan pada suhu 80°C melalui proses vakum berakibat timbul pori pada permukaan gel, sehingga zat organik maupun non organik yang keluar ketika proses pemanasan dapat melalui pori tersebut sehingga tidak merusak permukaan gel/kernel [6].



**Gambar 9.** Kernel CSZ (perbandingan mol 12%) tersinter, diameter 0,501 mm perbesaran 100x

Gambar 9 menunjukkan kernel tersinter pada suhu 1350°C dengan laju panas 1°C/menit, hasil perbesaran 100x menggunakan mikroskop digital. 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 difraksi dengan data base yang dikeluarkan oleh *Internasional Centre for Diffraction data* berupa *Powder Diffraction File* (PDF).

Berdasarkan difraktogram merah (Gambar10) terdapat beberapa puncak difraksi dengan intensitas yang berbeda beda. Sumbu Y merupakan intensitas yang masuk kedalam pencatat detektor yang dicacah perdetik. Sumbu X menyatakan sudut hamburan  $2\theta$  yang merupakan sudut pergerakan detektor. Menurut pengamatan dari difraktogram pada Gambar 10 intensitas tertinggi adalah puncak  $(Zr-Ce)O_2$  yang terlihat pada sudut  $2\theta$  sebesar  $30,1535^\circ$ . Oleh sebab itu dari data yang tertera pada Gambar 10 dapat disimpulkan kernel CSZ tersebut memiliki kebersesuaian dengan data base ICCD-01-080-0875 yaitu senyawa *Zirconium Cerium Oxide* dengan struktur kristal tetragonal.



**Gambar 10.** Spektrum XRD Kernel CSZ(perbandingan mol 12%) tersinter

## KESIMPULAN

Gel *Ceria Stabilized Zirkoniadapat* difabrikasi melalui proses gelasi eksternal yang dilanjutkan dengan proses *aging*, *washing* (pencucian) dan *drying* (pengeringan), kalsinasi serta *sintering*. Pengurangan massa total kernel terukur sebesar 30,09%, sedangkan penyusutan ukuran diameter terhitung sebesar 60%. Perbandingan mol Ce/total 12 dan 24% gel yang dihasilkan hingga suhu kalsinasi 500°C masih menghasilkan gel/kernel CZS dengan kondisi bulat dengan diameter yang relatif seragam yaitu 1,6 mm berwarna putih kekuningan. Kondisi fisik gel basah Ce/total 12% dan 24% dari proses pengeringan hingga proses sinter pada suhu 1350°C cukup baik dan tidak pecah maupun retak dengan diameter kernel tersinter 0,501mm, dengan demikian diameter kernel CSZ tersinter yang dihasilkan sudah sesuai spesifikasi yang diharapkan. Dari data spectrum XRD disimpulkan senyawa tersebut adalah *zirconium cerium oxide* yang terlihat pada sudut  $2\theta$  sebesar 30,1535° karena mempunyai kebersesuaian dengan *data base* ICCD-01-080-0875 dengan struktur kristal tetragonal. Berdasarkan hasil yang sudah dicapai diameter dan ketahanan pada suhu tinggi sehingga dapat dilakukan proses selanjutnya yaitu pelapisan (*coating*).

## UCAPAN TERIMA KASIH

Kegiatan penelitian ini sangat didukung dan dibantu oleh segenap anggota kelompok Bahan Bakar Reaktor Daya Eksperimental PTBBN Yogyakarta dan Serpong-Tangerang Selatan.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. M. Karol, T. John, and J. Zhao, "Small and Medium sized Reactors ( SMR ): A review of technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 44, pp. 643–656, 2015.
- [2]. M. A. Fütterer *et al.*, "Status of the very high temperature reactor system," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 77, pp. 266–281, 2014.
- [3]. R. D. E. Tahap, I. Proyek, and M. D. Birmano, "Kajian Kebutuhan SDM Reaktor Daya Eksperimental," September, pp. 180–189, 2015.

- [4]. C. Tang, Y. Tang, J. Zhu, Y. Zou, and J. Li, "Design and manufacture of the fuel element for the 10 MW high temperature gas-cooled reactor," vol. 218, pp. 91–102, 2002.
- [5]. R. Sukarsono and Meniek Rahmawati, "Pengaruh Viskositas Sol Dan Presolidifikasi Pada Gelasi Eksternal Dalam Pembuatan Gel Amonium," *Urania*, pp. 69–86, 2017.
- [6]. Sukarsono; M Rachmawati; S R Susilowati; D Husnurrofiq; K Nurwidyaningrum; Ariyani Dewi., "Effect of Sol Concentration, Aging and Drying Process on Cerium Stabilization Zirconium Gel Produced by External Gelation Effect of Sol Concentration, Aging and Drying Process on Cerium Stabilization Zirconium Gel Produced by External Gelation," *Int. Conf. Nucl. Technol. Sci. (ICoNETS 2017) IOP Publ. IOP Conf. Ser. J. Phys. Conf. Ser.*, vol. Series 962, 2018.
- [7]. G. Wang *et al.*, "Preparation of ceria-stabilized zirconia microspheres by external gelation: size control," *J Sol-Gel Technol*, vol. 78, no. 3, pp. 514–522, 2016.
- [8]. G. Wang *et al.*, "A comparative study of small-size ceria–zirconia microspheres fabricated by external and internal gelation Guogao," *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 78, pp. 673–681, 2016.
- [9]. K. Sorochkina, R. Smotraiev, and I. Chepurna, "Zirconium and aluminum oxyhydroxides particles formation during sol–gel process," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 484, pp. 56–61, 2015.
- [10]. M. Li, "Making spherical zirconia particles from inorganic zirconium aqueous sols," *Powder Technol.*, vol. 137, pp. 95–98, 2003.
- [11]. S. Ueta, J. Aihara, K. Sawa, A. Yasuda, M. Honda, and N. Furihata, "Development of high temperature gas-cooled reactor (HTGR) fuel in Japan," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 53, no. 7, pp. 788–793, 2011.
- [12]. Z. Xiangwen *et al.*, "Preparation of spherical fuel elements for HTR-PM INET," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 263, pp. 456–461, 2013.
- [13]. H. Shaochang, M. Jingtao, Z. Xingyu, W. Yang, and Z. Xiangwen, "Largescale production of UO<sub>2</sub> kernels by sol – gel process at INET," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 271, pp. 158–161, 2014.
- [14]. Rongzheng Liu, Malin Liu\*, Youlin Shao, Xiaotong Chen, Jingtao Ma, Bing Liu, "A novel coated-particle design and fluidized-bed chemical vapor deposition preparation method for fuel-element identification in a nuclear reactor", INET, Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, *Particology*, vol 31, pp 35-41, 2017
- [15]. Enhui Zhou, Yadong Zhang, Yuemin Zhao\*, Zhenfu Luo, Chenlong Duan, Xuliang Yang\*, Liang Dong, Bo Zhang., "Collaborative optimization of vibration and gasflow on fluidization quality and fine coal segregation in a vibrated dense medium fluidized bed", *Powder Technology*, vol 322, pp 497- 509, 2017
- [16]. Rongzheng Liu, Malin Liu\*, Jiaying Chang, Youlin Shao, Bing Liu: "An improved design of TRISO particle with porous SiC inner layer by fluidized bed-chemical vapor deposition, An improved design of TRISO particle with porous SiC inner layer by fluidized bed-chemical vapor deposition", INET, Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, *Nuclear Materials*, vol 467, pp 917-926, 2015
- [17]. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle, David L. Bryce : "Spectrometric Identification of Organic Compounds" pp.72-110, 2014