



SKRIPSI - TK 141581

**SINTESA PARTIKEL CAMPURAN CERIA-ZIRCONIA
DENGAN *BATCH HYDROTHERMAL* SEBAGAI
BAHAN PENYIMPAN OKSIGEN**

Gin Gin
NRP. 2313105005
Ardianto
NRP. 2313105034

Dosen Pembimbing
Dr. Siti Machmudah, ST. M. Eng
NIP. 197305121999032001
Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M. Eng
NIP. 195209161980031002

JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2015



FINAL PROJECT - TK 141581

**SYNTHESIS MIXED CERIA ZIRCONIA PARTICLES
BY USING BATCH HYDROTHERMAL AS OXYGEN
STORAGE**

Gin Gin
NRP. 2313105005
Ardianto
NRP. 2313105034

Advisors

Dr. Siti Machmudah, ST. M. Eng
NIP. 197305121999032001
Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M. Eng
NIP. 195209161980031002

CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh November Institute of Technology
Surabaya
2015

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESA PARTIKEL CAMPURAN CERIA DAN ZIRCONIA DENGAN *BATCH HYDROTHERMAL* SEBAGAI BAHAN PENYIMPAN OKSIGEN

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelara Sarjana Teknik pada
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

**GIN GIN
ARDIANTO**

**2313105005
2313105034**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng
(Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng
(Pembimbing II)
3. Dr. Ir. Renanto Handogo, MS, Ph.D
(Penguji I)
4. Dr. Tantular Nurtono, ST, M.Eng
(Penguji II)
5. Dr. Widiyastuti, ST, MT
(Penguji III)

**SURABAYA
JULI 2015**

JURUSAN
TEKNIK KIMIA

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESA PARTIKEL CAMPURAN CERIA DAN ZIRCONIA DENGAN *BATCH HYDROTHERMAL* SEBAGAI BAHAN PENYIMPAN OKSIGEN

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelara Sarjana Teknik pada
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

**GIN GIN
ARDIANTO**

**2313105005
2313105034**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng
(Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng
(Pembimbing II)
3. Dr. Ir. Renanto Handogo, MS, Ph.D
(Penguji I)
4. Dr. Tantular Nurtono, ST, M.Eng
(Penguji II)
5. Dr. Widiyastuti, ST, MT
(Penguji III)

**SURABAYA
JULI 2015**

JURUSAN
TEKNIK KIMIA

Sintesa Partikel Campuran Ceria-Zirconia Oxide dengan *Batch Hydrothermal* sebagai Bahan Penyimpanan Oksigen

Nama : Gin Gin (2313 105 005)
Ardianto (2313 105 034)
Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS
Pembimbing : Dr. Siti Machmudah, ST., M Eng
Prof. Dr. Ir Sugeng Winardi, M Eng

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesa partikel campuran Ceria Zirconia Oxide dengan batch hydrothermal sebagai bahan penyimpanan oksigen. Larutan prekursor yang digunakan yaitu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,06 M dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 0,06 M.

Ekspirimen dilakukan dalam sebuah reaktor yang mempunyai volume 8,8 ml. sintesa partikel di lakukan pada suhu yang bervariasi yaitu 200 °C, 225 °C dan 300 °C dan variasi waktu 1 jam, 2 jam, dan 3 jam. Sintesa campuran partikel ceria-zirconia dilakukan dengan dua metode yaitu metode pertama dengan memproses campuran larutan secara hidrotermal dengan perbandingan Ce : Zr adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 dan 3:1. Metode kedua yaitu dengan mencampur partikel CeO_2 dan ZrO_2 hasil sintesa hidrotermal dengan perbandingan Ce:Zr adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Partikel hasil sintesa selanjutnya akan dianalisa morfologinya dengan menggunakan SEM dan kristalinitasnya menggunakan XRD. Sedangkan kapasitas penyimpanan oksigen pada partikel hasil sintesa akan dianalisa menggunakan TGA.

Hasil dari penelitian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi dari perbandingan mol mempengaruhi terbentuknya partikel semakin tinggi konsentrasi ceria maka partikel yang terbentuk semakin bulat, sedangkan hasil analisa penyimpanan oksigen diketahui pada metode

1 dengan pencampuran mekanik didapatkan pada suhu 300° C dan waktu sintesa 2 jam di peroleh kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 sebesar 6.71%. (1842.34 $\mu\text{mol O}_2/ \text{g}$ sampel). Sedangkan pada metode 2 didapatkan pada suhu 300° C dan waktu sintesa 2 jam diperoleh kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 sebesar 6.26 % (1957.18 $\mu\text{mol O}_2/ \text{g}$ sampel).

Kata kunci : Sintesa, Ceria, Zirconia, Hydrothermal, Penyimpanan Oksigen.

Synthesis Mixed Ceria-Zirconia Particles by using Batch Hydrothermal as Oxygen Storage

Name : Gin Gin (2313105005)
Ardianto (2313105034)
Department : Chemical Engineering FTI-ITS
Advisors : Dr. Siti Machmudah, ST. M Eng
Prof. Dr. Ir Sugeng Winardi, M Eng

ABSTRACT

This research aims to synthesize a mixture of Ceria Zirconia Oxide particles by hydrothermal batch as oxygen storage material. Precursor solution used is Ce (NO₃)₃ 0.06 M and ZrO (NO₃)₂ 0.06 M.

Experiments carried out in a reactor which has volume of 8.8 ml. particle synthesis is done at varying temperatures of 200 °C, 225 °C and 300 °C and variations in time of 1 hour, 2 hours, and 3 hours. Synthesis mixture ceria-zirconia particles carried by two methods: the first method to process the mixture in the hydrothermal solution with a ratio of Ce: Zr is 1: 1, 1: 2, 1: 3, 2: 1 and 3: 1. The second method is by mixing particles of CeO₂ and ZrO₂ hydrothermal synthesis results in the ratio of Ce: Zr is 1: 1, 1: 2, 1: 3, 2: 1, and 3: 1. Particle synthesis results will then be analyzed the morphology by using SEM and XRD crystallinity. While the oxygen storage capacity of the particle synthesis results will be analyzed using a TGA

The results of this study concluded that the concentration of mole ratio influences the particles formation. The higher the concentration of the Ceria's particles, the more spherical particles formed. The results of the oxygen storage analysis in the first method with mechanical mixing show at a temperature of 300 °C and a synthesis time of 2

hours obtained the highest oxygen storage capacity (OSC) in the mole ratio of Ce:Zr = 2:1 by 6.71%. (1842.34 mol O₂/g sample). Whereas the results in second method show at a temperature of 300 °C and a synthesis time of 2 hours obtained the highest oxygen storage capacity (OSC) in the mole ratio of Ce:Zr = 2:1 at 6.26% (1957.18 mol O₂ / g sample).

Keywords: *synthesis, Ceria, Zirconia, Hydrothermal, Oxygen Storage Capacity.*

KATA PENGANTAR

Penulis mengucapkan puji syukur kehadiran Allah SWT. yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul

“Sintesa Partikel Campura Ceria-Zirconia dengan *Batch Hydrothermal* sebagai Bahan Penyimpan Oksigen”

Skripsi ini merupakan syarat kelulusan bagi mahasiswa tahap sarjana di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya. Penulis menyadari laporan ini tidak akan selesai tanpa bantuan dari berbagai pihak. Pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih ke pada :

1. Kedua orang tua serta saudara-saudara kami, atas do'a, bimbingan, perhatian, dan kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng. selaku Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran, atas bimbingan dan saran yang diberikan.
3. Ibu Dr. Siti Machmudah, ST. M.Eng. selaku Dosen Pembimbing atas bimbingan, motivasi, ilmu, dan saran yang telah diberikan. Beliau lah yang memberikan banyak andil dalam penyusunan laporan skripsi ini.
4. Bapak Dr. Ir. Renanto Handogo, MS, Ph.D, Dr. Tantular Nurtono, ST. M.Eng. dan Ibu Dr. Widiyastuti, ST. MT. atas bimbingan dan saran yang diberikan sehingga terselesaikanya skripsi ini .
5. Dosen-dosen Teknik Kimia FTI-ITS yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
6. Rekan-rekan sekerja kami di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran atau *Mixing Crew* dan Bang Farid Indra selaku laboran atas kebersamaan, kepedulian, dan kekompakan yang kelak kami rindukan dan keluarga besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).

7. Mahasiswa lintas jalur angkatan ganjil 2013 yang telah berjuang bersama di kampus ini dan berbagai pihak yang telah membantu proses terselesaikannya skripsi ini.

Penulis menyadari laporan ini tidak luput dari kekurangan maka penulis mengharap saran dan kritik demi kesempurnaannya sehingga dapat bermanfaat bagi pembaca.

Surabaya, Juli 2015

Penyusun

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL

LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK I

ABSTRACT III

KATA PENGANTAR..... V

DAFTAR ISI VI

DAFTAR GAMBAR X

DAFTAR TABEL XIII

BAB I PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang 1

I.2 Rumusan Masalah 3

I.3 Batasan Masalah 3

I.4 Tujuan Penelitian 4

I.5 Manfaat Penelitian 4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Sintesa Hydrothermal 5

II.2. Pelarut Hydrothermal 6

II.3. Zirconia 6

II.4. Cerium (Ce).....	7
II.5. Ceria-Zirconia	8
II.6 Struktur Kristal pada Zirconia	9
II.7 Metode Analisa	10
II.8 Penelitian Terdahulu.....	16
II.9 Aplikasi	19

BAB III METODE PENELITIAN

III.1 Prosedur Percobaan.....	22
III.1.1 Persiapan Larutan Prekursor	22
III.1.2 Sintesa <i>Hydrothermal</i>	22
III.1.3 Kalsinasi Partikel	25
III.2 Analisa	26
III. 3 Peralatan yang Digunakan.....	27
III. 4 Block Diagram	28
III.5 Lokasi Penelitian.....	34

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Pembentukan Partikel Ceria-Zirconia	36
IV.1.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Morfologi Partikel	36
IV.1.2. Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia Terhadap Fase Kristal	39

IV.1.3 Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia pada Terhadap Gugus Fungsi Dari Partikel	43
---	----

IV.2. Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen.....	46
--	----

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

V.1. KESIMPULAN.....	57
----------------------	----

V.2. SARAN.....	58
-----------------	----

DAFTAR PUSTAKA

APPENDIKS

BIODATA PENULIS

DAFTAR TABEL

Tabel II.1 Sifat Fisika Cerium	8
Tabel IV.1 Analisa XRD Diamter Partikel	40
Tabel IV.2 Pengaruh suhu sintesa pada t = 2 jam	47
Tabel IV.3 Pengaruh waktu sintesa pada T = 300 °C.....	48
Tabel IV.4 Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 1 pada T = 300 °C dan t = 2 jam	49
Tabel IV.5. Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 2 pada T = 300 °C dan t = 2 jam	52
Tabel IV.6 Diameter partikel Ce:Zr metode 2 pada T = 300 °C dan t = 2 jam	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1 Bubuk Zirconia Dioxide.....	10
Gambar II.2 Mekanisme reduksi CeO_2-ZrO_2	22
Gambar II.3 Pengukuran Kapasitas Oksigen dengan TG.....	23
Gambar III.1 Peralatan yang digunakan (a) <i>Autoclave Stainless Steel Reactor</i> (b) <i>Furnace</i>	38
Gambar III.2 Block Diagram Sintesa Hydrothermal Ceria dengan variasi suhu dan waktu tetap	39
Gambar III.3 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Zirconia</i> dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan 2).....	40
Gambar III.4 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Ceria</i> dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 3).....	41
Gambar III.5 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Zirconia</i> dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 4).....	42
Gambar III.6 Block Diagram Pencampuran Ceria dan Zirconia dengan Variasi Komposisi atau Metode 1	43
Gambar III.7 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Campuran Ceria-Zirconia</i> dengan Variasi Komposisi atau Metode 2	44
Gambar IV.1 SEM CeO_2, ZrO_2 , Metode 1 (2:1) dan Metode 2 (1:1, 1:2, 2:1)	52
Gambar IV.2 Spektrum XRD $CeO_2 - ZrO_2$ dengan perbandingan mol Ce:Zr =1:1, 1:2 dan 2:1	55

Gambar IV.3 Spektrum XRD $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ dengan perbandingan mol Ce:Zr =1:1, 1:2 dan 2:1	56
Gambar IV.4 FTIR untuk CeO_2 dan ZrO_2	58
Gambar IV.5 FTIR metode 1 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)	60
Gambar IV.6 FTIR metode 1 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)	61
Gambar IV.7 TGA Pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas O_2 terserap pada suhu tinggi	68
Gambar IV.8 TGA pengaruh penambahan zirconia (Ce:Zr = 2:1) terhadap kapasitas O_2 terserap pada suhu tertinggi	74

Biodata Penulis

GIN GIN



Lahir di kota Tasikmalaya 3 Februari 1991. Seteleah lulus dari SMP N 1 dan SMA N 1 Tasikmalaya ia melanjutkan studi D3 di Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung pada tahun 2009. Setelah lulus dari politeknik tersebut ia kemudian mengabdikan ilmunya di PT. Halliburton. Setelah 10 bulan bekerja ia memutuskan untuk melanjutkan studi S1 di jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Pada tahun terakhirnya, penulis mengerjakan Tugas Akhir di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran bersama partnernya, Ardianto dengan judul “Pra Desain Pabrik Semen Magnesium” yang kemudian dilanjutkan dengan skripsi yang berjudul “Sintesa Partikel Campuran Ceria-Zirconia Dengan *Batch Hydrothermal* Sebagai Bahan Penyimpanan Oksigen” di bawah bimbingan Prof.Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng dan Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng.

Nama : Gin Gin

Alamat : Jl. Noenoeng Tisna Saputra 70
Tasikmalaya

No HP : 085781415018

Email : gingin02.c@gmail.com

BIODATA PENULIS



Lahir pada 4 Mei 1991 beberapa tahun kemudian lulus dari MTs Maarif Sukorejo dan MAN 3 Malang selanjutnya melanjutkan ke jenjang pendidikan D3 di POLINEMA jurusan Teknik Kimia setelah lulus D3 sempat bekerja selama 6 bulan kemudian memutuskan untuk melanjutkan kuliah S1 di jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Pada tahun terakhirnya, penulis mengerjakan Tugas Akhir di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran bersama partnernya, Gin Gin dengan judul “Pra Desain Pabrik Semen Magnesium” yang kemudian dilanjutkan dengan skripsi yang berjudul “Sintesa Partikel Campuran Ceria-Zirconia Dengan *Batch Hydrothermal* Sebagai Bahan Penyimpanan Oksigen” di bawah bimbingan Prof.Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng dan Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng

Nama	: Ardianto
Alamat	: Genengan RT 05/ RW 02 Glagahsari Sukorejo Kab Pasuruan
No HP	: 085791000594
Email	: ardianto9195@gmail.com

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Seiring berjalannya waktu saat ini kebutuhan manusia pun semakin bertambah, dan hal ini berbanding lurus dengan perkembangan teknologi yang memenuhinya. Perkembangan teknologi saat ini tumbuh dengan pesat, banyak sekali inovasi baru dibidang teknologi yang dapat mengefektifkan kerja mesin tersebut dan memudahkan kerja manusia. Perkembangan teknologi yang paling pesat kita rasakan pada bidang otomotif karena perannya yang tidak terbantahkan saat ini.

Perkembangan teknologi saat ini pun menuntut untuk penggunaannya yang lebih ramah lingkungan karena sebagaimana kita ketahui saat ini lingkungan mulai tercemar akan polusinya. Terkait akan hal itu pada kendaraan otomotif saat ini sangat diperhatikan gas buang keluarannya.

Pembelajaran terkait katalis dibidang otomotif dimulai sekitar tahun 1970. Pada saat itu ada dua dasar penting tentang katalis otomotif. Pertama, polutan terlarut harus diperkaya katalis logam mulia. Kedua, aktifitas katalis logam mulia harus maksimum dan laju konversi dari polutan dalam gas buang dari mobil harus tercapai sekitar 100% pada titik netralisasi, yang mana tidak berlebihan ataupun tidak kekurangan oksigen pada gas buang (Sugiura, 2003)

Penelitian akan sensor gas buang pada kendaraan bermotor pun saat ini sedang berkembang, dimulai dengan yitria dan zirconia hingga penambahan cerium ion sebagai dopping untuk zirconia itu sendiri. Penambahan ini untuk menstabilkan zirconia pada temperature tinggi dan mampu membuat zirconia menambah kapasitas penyimpanan oksigen didalamnya.

Pada 1977, perusahaan Toyota di Jepang menemukan *three way* katalis dari sebuah mobil katalis ini terdiri dari 3 element, yaitu: Pt, Pd dan Rh dengan alumina sebagai

pendukung dan “ceria” sebagai penyimpan oksigen. Untuk meningkatkan laju konversi dari polutan pada gas buang dari kendaraan komposisi gas buang harus dijaga seminimal mungkin sejumlah stokiometri pada konversi inlet, dimana jumlah rasio udara terhadap bensin harus diperbesar. Cara untuk memperbesarnya adalah dengan komposisi gas buang dari katalis harus diatur dengan menyimpan oksigen ditempat penyimpanan oksigen. Ceria (CeO_2) dianggap sebagai komponen penyimpanan oksigen yang paling cocok.

Dari latar belakang tersebut diketahui bahwa kegunaan partikel CZ (Ceria-Zirconia) sangat penting. Tujuannya untuk membuat emisi gas buang menjadi lebih bersih. Pada tahun 1989 hingga sekarang, sudah banyak sekali kendaraan yang dilengkapi CZ (Hideo, 2002)

Fungsi dari sensor oksigen di sistem injeksi motor standart hanya untuk memberikan informasi hasil pembakaran dari gas buang. Caranya adalah dengan membandingkan oksigen hasil pembakaran dengan oksigen di luar dan hasil perbandingan oksigen ini dikonversikan oleh ZrO_2 menjadi arus listrik. Tegangan inilah yang kemudian dikirim sensor oksigen ke ECU sebagai informasi hasil pembakaran yang terjadi yang terjadi di ruang bakar. Sensor oksigen zirkonia terbuat dari keramik yang dikenal sebagai dioksida zirconium (ZrO_2). Oksida ini dipilih untuk digunakan dalam industri otomotif karena fleksibilitas yang tinggi, tahapan terhadap keausan, dan korosi, serta jumlahnya melimpah, murah dan tidak berbahaya.

Selain untuk sensor oksigen ada manfaat lain dari zirconia sebagai keramik di dunia industry, seperti solid katalis atau oksigen elektrolit untuk fuel cell. Beberapa metode telah dikembangkan untuk memproduksi partikel ini seperti pyrolysis, sol gel, sitrat kompleks, microwave, dan sintesis hydrothermal. Belakangan ini solvothermal maupun superkritis terbukti menguntungkan dalam pembuatan nanopartikel. Satu persatu point penting pada sintesis hydrothermal telah diidentifikasi, partikel

yang baik dari segi morfologi dan ukuran partikel dapat dikendalikan dengan mengatur kondisi operasinya. Nanopartikel zirconia pada sintesa hidrotermal menggunakan precursor zirconium nitrate atau zirconium asetat pada kondisi superkritik air (Hayashi et al, 2009)

I.2 Rumusan Masalah

Dari uraian latar belakang tersebut di atas, dapat diketahui bahwa sintesa partikel ceria zirconia telah banyak dikembangkan dengan berbagai macam metode sintesa dan dengan kondisi operasi yang berbeda disetiap metodenya. Untuk sintesa hidrotermal ceria – zirconia perlu dilakukan lebih lanjut terkait perbandingan mol, suhu sintesa dan waktu sintesa sehingga didapatkan partikel yang terbaik sebagai bahan penyimpan oksigen

I.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini batasan-batasan penelitian yang digunakan adalah

1. Penggunaan larutan $Ce(NO_3)_3$ sebagai prekursor
2. penggunaan Larutan $ZrO(NO_3)_2$ sebagai prekursor
3. Sintesa partikel ceria dan zirconia menggunakan *batch hydrothermal*
4. Pengujian kemampuan campuran ceria-zirconia sebagai bahan penyimpan oksigen menggunakan analisa TG/DTA

I.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian antara lain :

1. Mempelajari pengaruh suhu sintesa, waktu sintesa dan perbandingan mol pada sintesa *hydrothermal* terhadap pembentukan partikel ceria dan zirconia
2. Menguji kemampuan partikel ceria-zirconia sebagai bahan penyimpan oksigen

I.5 Manfaat Penelitian

Dengan melakukan penelitian ini diharapkan dapat mengetahui suhu sintesa, waktu sintesa, dan perbandingan mol yang optimal pada sintesa hidrotermal ceria-zirconia untuk diaplikasikan sebagai bahan penyimpan oksigen. Partikel ceria-zirconia yang dihasilkan dapat diaplikasikan sebagai bahan katalis dalam aplikasi *fuel cell*, katalis pembuatan gas hidrogen dan penyimpan oksigen pada gas buang kendaraan bermotor.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Sintesa Hydrothermal

Sintesa *hydrothermal* merupakan salah satu cara kristalisasi suatu bahan dari larutan dengan kondisi suhu dan tekanan tertentu. (Agustinus,2010). Pertumbuhan partikel dilakukan dalam suatu peralatan yang terdiri dari bejana bertekanan yang disebut *autoclave*, dimana nutrisi yang diberikan terkandung di dalam air. Air berfungsi sebagai reaktan pada kondisi ini, dan mempercepat kinetika reaksi hidrolisis. Sintesa zirconia dengan metode *hydrothermal* dilakukan dengan mencampur suatu prekursor dengan suatu surfaktan, reduktan, dan air dalam *autoclave* pada suhu tinggi. Metode *hydrothermal* mempercayakan kemampuan air dalam meningkatkan tekanan dan suhu sistem untuk menghidrolisa dan melakukan dehidrasi garam. Rendahnya kelarutan oksida logam yang dihasilkan mempercepat tercapainya kondisi supersaturasi. Kenaikan suhu menguntungkan kecepatan dehidrasi, dan juga difusi reaktan dalam air. Untuk mendapatkan kecepatan nukleasi yang tinggi dan mengontrol pertumbuhan, maka parameter yang harus diatur adalah tekanan (P), suhu (T), waktu reaksi, dan konsentrasi prekursor.

Keuntungan dari metode *hydrothermal* adalah partikel yang terbentuk mampu membuat fase partikel yang tidak stabil pada titik leburnya. Metode ini ramah lingkungan dan serbaguna karena tidak melibatkan pelarut organik. Selain itu, bahan yang memiliki tekanan uap tinggi dekat titik lebur juga dapat tumbuh dengan metode *hydrothermal*. Metode ini sangat cocok untuk pembentukan partikel dengan mengontrol komposisi di dalam partikel. Kekurangan dari metode ini meliputi kemustahilan mengamati pertumbuhan partikel dan membutuhkan penanganan yang tidak sederhana.

II.2. Pelarut Hydrothermal

Untuk memahami reaksi *hydrothermal*, sifat pelarut pada kondisi *hydrothermal* harus diketahui dengan baik. Air telah menjadi pelarut utama di alam ini dan jumlahnya pun melimpah serta sifatnya yang luar biasa sebagai media reaksi dibawah kondisi *hydrothermal*. Air menunjukkan karakteristik yang berbeda di bawah kondisi standar, salah satu keuntungan menggunakan pelarut air adalah manfaat lingkungan dan lebih murah daripada pelarut lainnya, serta dapat bertindak sebagai katalis untuk pembentukan bahan yang diinginkan oleh pengaturan kondisi suhu dan tekanan. Keuntungan lainnya adalah bahwa air sangat mudah dipisahkan dari produk. Pelarut *hydrothermal* memiliki sifat yang berbeda diatas 100°C dan di atas 1 atm. (Byrappa, 2001)

II.3. Zirconia

Zirconia berasal dari unsur zirconia (Zr) yang memiliki nomor atom 40 dan berat atom 91,22. Zirconia sebagai oksida murni tidak ditemukan di alam, akan tetapi zirconia biasa ditemukan dalam *baddeleyite* and zircon ($ZrSiO_4$) yang merupakan sumber utama dari material. Dari kedua sumber zirconia tersebut, zircon yang didapat memiliki kemurnian yang rendah, dan harus melalui proses-proses tertentu untuk menghasilkan zirconia. Dalam memproses zirconia dilakukan pemisahan dan penghilangan material-material yang tidak diinginkan serta impurities yang ada, yaitu zircon – silica. Zirconia oxide (Zirconia) murni memiliki titik leleh yang tinggi (2,700° C) dan konduktivitas *thermal* yang rendah. (Fadhilah, 2012)



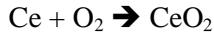
Gambar II.1 Bubuk Zirconia Dioxide

Zirconia atau Zirconia dioksida (ZrO_2) merupakan bahan semikonduktor keramik yang mempunyai sifat tahan korosi, dan sensitif terhadap gas oksigen. Sifat-sifat ini membuat ZrO_2 banyak dipakai sebagai sensor gas oksigen di industri otomotif. Selain itu, Zirconia sebagai oksida murni tidak ditemukan di alam, akan tetapi zirconia biasa ditemukan dalam *baddeleyite* and zircon ($ZrSiO_4$) yang merupakan sumber utama dari material ini. Dari kedua sumber zirconia tersebut, zircon yang didapat memiliki kemurnian yang rendah, dan harus melalui proses-proses tertentu untuk menghasilkan zirconia. Dalam memproses zirconia dapat dilakukan dengan kalsinasi senyawa ZrO_2 karena stabilitas thermalnya tinggi, sehingga pemanasan dapat menjadikan Zirconia itu murni. (Reade, 2012)

II.4. Cerium (Ce)

Cerium adalah suatu unsur kimia dengan symbol Ce dan nomor atom 58. Cerium adalah logam perak, kelompok lantanida, menyerupai besi dalam warna dan kilau tetapi lembut, ceria juga mengoksidasi di udara. Sifat fisik ceria dapat dilihat pada Tabel II.1

Sifat kimia dari cerium adalah mampu bereaksi dengan oksigen (O_2) pada suhu $150^\circ C$ membentuk ceria (IV) oksida :



Aplikasi utama pada ceria (IV) oksida adalah sebagai katalis untuk pembakaran CO dan NO_x pada gas buang kendaraan bermotor. Selain itu bahan ini juga digunakan untuk meningkatkan efisiensi bahan bakar dan menurunkan emisi partikel hidrokarbon.

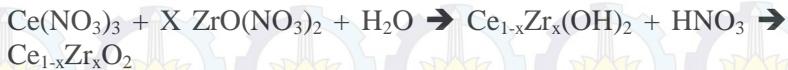
Tabel II.1 Sifat Fisika Cerium

Sifat Fisis Cerium	
<i>Phase</i>	Padatan
Densitas	6,770 g/cm ⁻³
Titik leleh	1068 K, 795°C, 1
Titik didih	3716 K, 3443°C
Panas Penggabungan	6229°F
Panas penguapan	5,46 kJ/mol
Kapasitas panas	398/mol, 26,94 J/mol K

II.5. Ceria-Zirconia

Reaksi yang terjadi antara kedua partikel tersebut melibatkan ceria, zirconia, dan H₂O. Bentuk reaksi yang terjadi adalah :





Ceria Zirconia Oxide ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$) adalah logam campuran zirconia dan ceria terbentuk ke dalam kisi kristal. Zirconia dikombinasikan ke CeO_2 untuk meningkatkan stabilitas termal dari campuran material oksida. Campuran ini memiliki sifat yang unik untuk dapat menyimpan oksigen dalam kisi dari oksida logam. Sehingga hal ini dimanfaatkan untuk perawatan gas buang kendaraan bermotor karena ceria-zirconia dapat menyimpan oksigen selama kondisi pembakaran maksimal. Banyaknya perubahan zirconia menjadi ceria-oxide bergantung pada suhu operasi dan kapasitas penyimpanan oksigen yang ditargetkan. Selain penggunaan sebagai pendukung katalis, campuran ceria-zirconia oksida dapat digunakan pada desulfurisasi gas panas dan digunakan dalam *fuel cell*. Ceria-zirkonia oksida menunjukkan daya tahan terhadap retakan yang tinggi dan kemampuan menyimpan oksigen. (Mempro, 2014).

II.6 Struktur Kristal pada Zirconia

Dalam memahami fase kristal sangat penting guna mengkarakterisasi suatu material. Salah satu alat yang memakai istilah kristalografi dalam mengkarakterisasi suatu bahan adalah XRD (X-ray diffraction). Sehingga untuk menginterpretasi hasil analisis dari alat tersebut memerlukan pengetahuan dasar mengenai kristalografi. Definisi dari kristal sendiri adalah bahan yang terdiri dari unit terstruktur yang identik, tersusun dari satu atau lebih atom yang teratur dan berulang secara periodik dalam tiga dimensi. Keteraturan ini berlanjut sampai ratusan molekul.

Bangunan terkecil dari kristal disebut basis kemudian susunan yang periodik dideskripsikan dengan latis.

Latis adalah susunan tiga dimensi dari titik (titik latis) yang identik dengan sekelilingnya. Sebuah unit sel adalah bagian terkecil dari latis. Seluruh bangunan latis dapat disusun dengan mengulang sebuah unit sel tanpa ada ruang kosong diantaranya. Sebuah unit sel dideskripsikan dengan tiga independen unit vektor yaitu a , b , dan c .

Zirconia adalah material penting yang diaplikasikan pada suhu tinggi. Ada 3 fase kristal yang dapat dijelaskan pada material ini yaitu monoklinik, tetragonal dan kubik. Terbentuknya fase-fase yang berbeda ini dapat dikarenakan suatu proses, zirconia biasanya berfase monoklinik pada suhu ruangan jika diberi suhu tinggi biasanya zirconia berubah fase menjadi tetragonal jika ditambahkan metal seperti kalsium, magnesium yitrium, lanthanum dan ceria pada suhu ruangan. Fase-fase ini menjelaskan kestabilan dari zirconia itu sendiri. Zirconia yang stabil namun tidak sempurna biasanya mengandung satu fase kubik dan biasanya diaplikasikan sebagai sensor oksigen.

II.7 Metode Analisa

II.7.1 Scanning Electromagnetic Microscope (SEM)

Analisa untuk nanopartikel sangat berkaitan dengan alat pembesar atau *microscope*. Sementara *microscope* awalnya hanya mampu melihat untuk benda berukuran di atas 200 nanometer. Oleh sebab itu dibutuhkan mikroskop dengan panjang gelombang pendek, inilah asal muasal diciptakannya *scanning electron microscope*. *Microscope electron* mempunyai panjang gelombang lebih pendek daripada cahaya karena itu mikroskop ini mempunyai kemampuan pembesaran obyek yang lebih tinggi dibanding mikroskop optik.

Fungsi *scanning electron microscope* adalah memindai terfokus balok halus elektron ke sampel. Elektron berinteraksi dengan atom sampel, memproduksi berbagai sinyal yang dapat dideteksi dan yang berisi informasi tentang sampel permukaan topografi dan komposisi. Serangkaian energi elektron terukur dapat dihasilkan yang dianalisis oleh sebuah mikroprosesor yang canggih yang menciptakan gambar tiga dimensi atau spectrum elemen yang unik yang ada dalam sampel dianalisis.

Prinsip operasi *scanning electron microscope* adalah dengan membangkitkan elektron dalam keadaan energi yang lebih rendah, mendorong ejski dan membangkitkan pembentukan lubang elektron dalam struktur elektronik atom. Elektron dari kulit energi, energi luar yang lebih tinggi kemudian mengisi lubang, dan kelebihan energi elektron tersebut dilepaskan dalam bentuk foton sinar-X. Pelepasan sinar-X ini menciptakan garis spektrum yang sangat spesifik untuk setiap elemen. Dengan cara ini data X-ray emisi dapat dianalisis untuk karakterisasi sampel.

Aplikasi dari teknik SEM ini adalah :

1. Topografi : menganalisa permukaan dan teksture (kekerasan, reflektivitas)
2. Morfologi : Menganalisa bentuk dan ukuran dari partikel sampel
3. Komposisi : menganalisa komposisi dari permukaan objek secara kualitatif dan kuantitatif

II.7.2 *Transmission Electron Microscopy (TEM)*

Pada dasarnya *Transmission Electron Microscopy (TEM)* memiliki fungsi yang sama dengan SEM akan tetapi ada perbedaan mendasar dari kedua analisa ini. Perbedaan mendasar dari TEM dan SEM adalah pada cara bagaimana elektron yang ditembakkan oleh pistol elektron mengenai sampel. Pada TEM,

sampel yang disiapkan hasil dari tembusan elektron tersebut yang diolah menjadi gambar. Sedangkan pada SEM sampel tidak ditembus oleh elektron sehingga hanya penggambaran hasil dari tumbukan elektron dengan sampel yang ditangkap oleh detektor dan diolah.

Kelebihan dari TEM dibandingkan SEM adalah

1. Resolusi yang lebih baik yaitu mampu mencapai 0.1-0.2 mm lebih besar dari SEM (1-3 mm)
2. Mampu mendapatkan informasi komposisi dan kristalografi dari bahan uji dengan resolusi yang lebih baik tersebut

II.7.3 *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) atau spektroskopi infra merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada bilangan gelombang $13.000 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

Aplikasi dari analisa ini digunakan untuk analisa kuantitatif, namun lebih sering digunakan untuk analisa pada suatu senyawa, terutama senyawa organik. Setiap serapan pada panjang gelombang tertentu menggambarkan adanya suatu gugus fungsi spesifik.

II.7.4 *X-Ray Diffraction (XRD)*

XRD merupakan metode analisa nondestruktif yang lebih didasarkan pada pengukuran radiasi sinar-X yang terdifraksi oleh bidang kristal ketika terjadi interaksi antara suatu materi dengan radiasi elektromagnetik sinar X. Suatu kristal memiliki kisi kristal tertentu dengan jarak antar bidang kristal. Jarak antar bidang tersebut spesifik sehingga bidang kristal tersebut akan memantulkan radiasi sinar X dengan sudut-sudut tertentu.

Kegunaan dari analisa XRD ini adalah untuk mengetahui bentuk dan ukuran sel satuan kristal dari sudutnya, pendek atau panjang. Sementara untuk analisa kimia XRD dapat dijadikan sebagai analisa untuk mengetahui:

1. Identifikasi atau penentuan jenis kristal, (analisa kualitatif)
2. Menentukan kemurnian relatif dan derajat kristalinitas sampel atau partikel, (analisa kualitatif)
3. Deteksi senyawa baru dan kerusakan oleh suatu perlakuan

II.7.5 Pengukuran Kapasitas Oksigen dengan Thermo-Gravimetry

Metode TGA merupakan prosedur yang cukup banyak dilakukan dalam karakterisasi bahan. Pada prinsipnya metode ini mengukur berkurangnya massa material ketika dipanaskan dari suhu kamar sampai suhu tinggi yang biasanya sekitar 900°C. Alat TGA dilengkapi dengan timbangan mikro didalamnya sehingga secara otomatis berat sampel setiap saat bisa terekam dan disajikan dalam tampilan grafik. (material cerdas, 2009)

Sebenarnya TGA bisa beroperasi dalam kondisi inert dengan mengalirkan gas tertentu seperti nitrogen ataupun helium. Tapi TGA juga bisa beroperasi dalam atmosfer gas non-inert seperti udara dan oksigen yang memungkinkan terjadinya reaksi dengan sampel dengan adanya kenaikan suhu. Sehingga disini TGA juga bisa berfungsi sebagai reaktor untuk menganalisa massa bahan yang bereaksi dalam kondisi operasi tertentu. Salah satu contohnya pada penelitian mencari katalis yang tepat untuk membakar *soot* (partikel karbon yang terkandung dalam asap knalpot mesin disel), yang dilakukan dengan cara *soot* dicampur katalis dimasukkan dalam TGA jika dinaikkan suhunya dan dialirkan udara maka akan terjadi reaksi pembakaran yang akan

menurunkan massa yang terdeteksi oleh TGA. Katalis yang baik tentunya bisa menurunkan suhu reaksi yang signifikan dibandingkan tidak memakai katalis. (material cerdas, 2009)

Penyerapan oksigen pada CeO_2 didasarkan pada reaksi reduksi dan oksidasi. Pada kondisi reaksi reduksi CeO_2 melepas oksigen dengan membentuk CeO_{2-y} dan kembali lagi membentuk CeO_2 pada kondisi reaksi oksidasi. Pada kondisi reduksi, CeO_2 melepas oksigen dan menyebabkan kekosongan oksigen pada kisi CeO_2 . Adanya kekosongan oksigen ini menyebabkan CeO_2 dapat mengikat oksigen kembali. Berikut reaksi reduksi yang terjadi.



R = Pereduksi (N_2 , H_2)

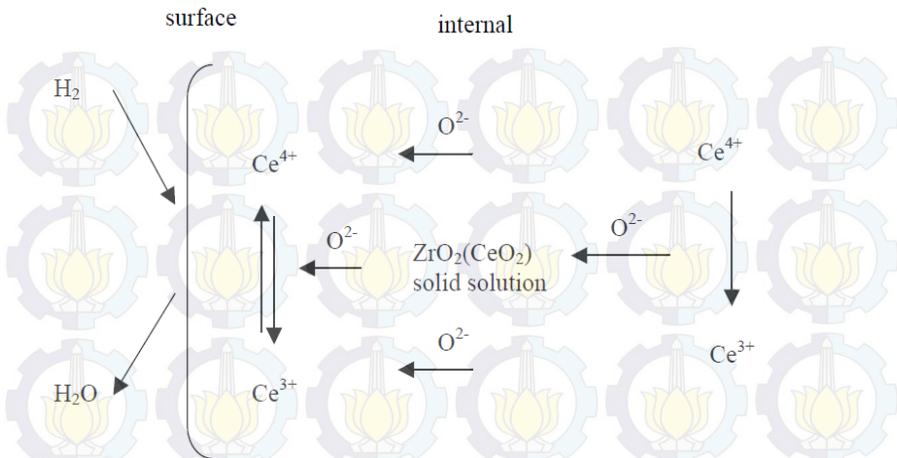
Vo = Kekosongan oksigen

y = jumlah oksigen yang lepas dan tergantung pada suhu

Jika terjadi penambahan Zr^{4+} pada CeO_2 dapat meningkatkan kekosongan oksigen yang tergantung pada perbandingan mol antara ceria dengan zirconia. Berikut reaksi reduksi yang terjadi.

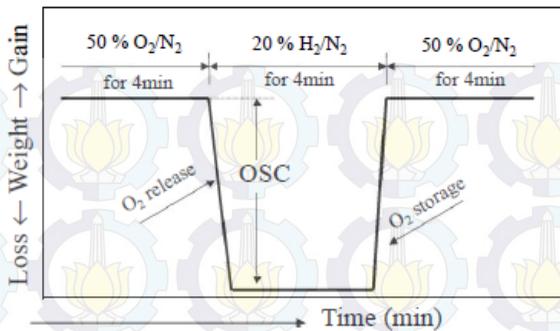


Nilai y' tergantung pada nilai a atau fraksi mol zirconia. Nilai y' tertinggi pada suhu rendah (700 – 900 K) terjadi pada nilai a = 0.5. Nilai y' tertinggi pada suhu tinggi (1300 K) terjadi pada nilai a = 0.2. (Gordon dan Cain, 2004).



Gambar II.2 Mekanisme reduksi CeO₂-ZrO₂

Gambar II.3 di bawah ini menggambarkan pengukuran OSC (Oxygen Storage Capacity) menggunakan *thermo-gravimeter* (TG). Katalis pertama di injeksi aliran umpan 50% O₂/N₂ pada suhu 500 °C dengan waktu 4 menit, kemudian diikuti oleh 20% H₂/N₂ pada suhu 500 °C. Pada proses ini, oksigen yang tersimpan dalam katalis bereaksi dengan H₂ untuk membentuk H₂O, menyebabkan kehilangan berat pada katalis. Dengan pengukuran kehilangan berat, jumlah atom oksigen dapat di hitung untuk mengetahui OSC (*Oxygen Storage Capacity*). (Sakamoto, 2002).



Gambar II.3 Pengukuran Kapasitas Oksigen dengan TG

II.8 Penelitian Terdahulu

Pada tahun 1839, kimiawan dari Jerman Robert Bunsen memasukkan air ke dalam tabung kaca berdinding tebal. Kemudian dipanaskan pada suhu di atas 200°C dan tekanan di atas 100 bar. Partikel Barium Karbonat dan Stronsium Karbonat menunjukkan bahwa mereka dapat tumbuh di bawah kondisi tersebut. Ini pendapat pertama bahwa air dapat menjadi media pelarut pada proses hidrotermal.

Nigatake (2009) melakukan penelitian mengenai pengaruh pH terhadap pembentukan nanopartikel dengan menggunakan *hydrothermal flow reaction* dengan mencampurkan larutan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, dan $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ pada konsentrasi 0.1 M dan 85% KOH sebagai larutan prekursor pada konsentrasi 0.1 M pada suhu operasi 400°C . Percobaan dilakukan dengan menambahkan *potassium hydroxide* (KOH) kepada larutan prekursor awal. Dan didapati bahwa pH tidak berpengaruh pada konversi Zr, akan tetapi berpengaruh pada yttrium, semakin tinggi pH konversi yttrium yang didapatkan semakin besar.

Katalis memainkan peran vital dalam industri yang mana pembuatan katalis ini menjadi peran yang dominan pada penelitian belakangan ini dan dilanjutkan oleh Dering (2004).

Katalis yang diinginkan harus memiliki luas permukaan yang besar dimana luas yang menyebabkan kontak pun semakin besar. Percobaan bertujuan untuk membuat partikel logam kecil namun memiliki luas permukaan yang besar. Metodenya dengan impregnasi logam pada oksida, untuk mencapai langkah ini tahap yang dilakukan adalah logam dilarutkan dalam air, dimana permukaan diisi dengan hidroksida, dan hidroksida ini memiliki kemampuan protonasi dan deprotonasi yang akan menentukan logam yang dapat menempel pada oksida. Akibat proton dan deprotonasi ini perubahan pH menjadi penting pada katalis. Variable yang digunakan adalah luas permukaan dan luas beban dan pengaruhnya terhadap pH. Didapatkan kesimpulan bahwa kemampuan menempel dari logam ditentukan oleh pH.

Behbani (2012) melakukan penelitian sintesis nanopartikel zirconia dari zirconia komersial dengan metode hidrotermal. Behbani menggunakan komersial zirconia (ZrO_2 , China) dan larutan NaOH (merck, Germany). Komersial zirconia dicampur dengan 10 M larutan NaOH dan diaduk dengan magnetik stirrer. Campuran tersebut dipindahkan ke dalam 100 ml reaktor bertekanan tinggi dengan suhu $150^\circ C$ selama 85 jam. Setelah proses hydrothermal selesai, produk yang berupa sol gel diendapkan dan disentrifugasi. Fase semi padatan dicuci menggunakan HCl untuk menghilangkan ion OH^- . Kemudian padatan ini dikeringkan sebelum dianalisa. Dari hasil analisa XRD menunjukkan bahwa kristal komersial zirconia berbentuk monoklinik setelah dilakukan proses hydrothermal. Sedangkan fraksi fase molar dari produk didapatkan 72% kubik dan tetragonal, 28% berbentuk monoklinik. Untuk analisa XRD, TEM, dan SEM diperoleh ukuran partikel dari produk sekitar 15-30 nm.

Penelitian juga dilakukan oleh Damyanova dkk (2008) terhadap partikel nanokomposit ceria-zirconia dengan mengamati luas permukaan partikel dan sistem redoks dari partikel tersebut. Percobaan menggunakan metode batch dimana mengamati

pengaruh kalsinasi terhadap luas permukaan dari partikel, waktu sintesa ditetapkan dan suhu sintesa dilakukan dengan berbagai suhu. Hasil yang didapatkan adalah suhu kalsinasi mempengaruhi luas permukaan dari partikel serta ikatan redoks hasil nano komposit ini berinteraksi lebih baik daripada pada ceria ataupun zirconia saja.

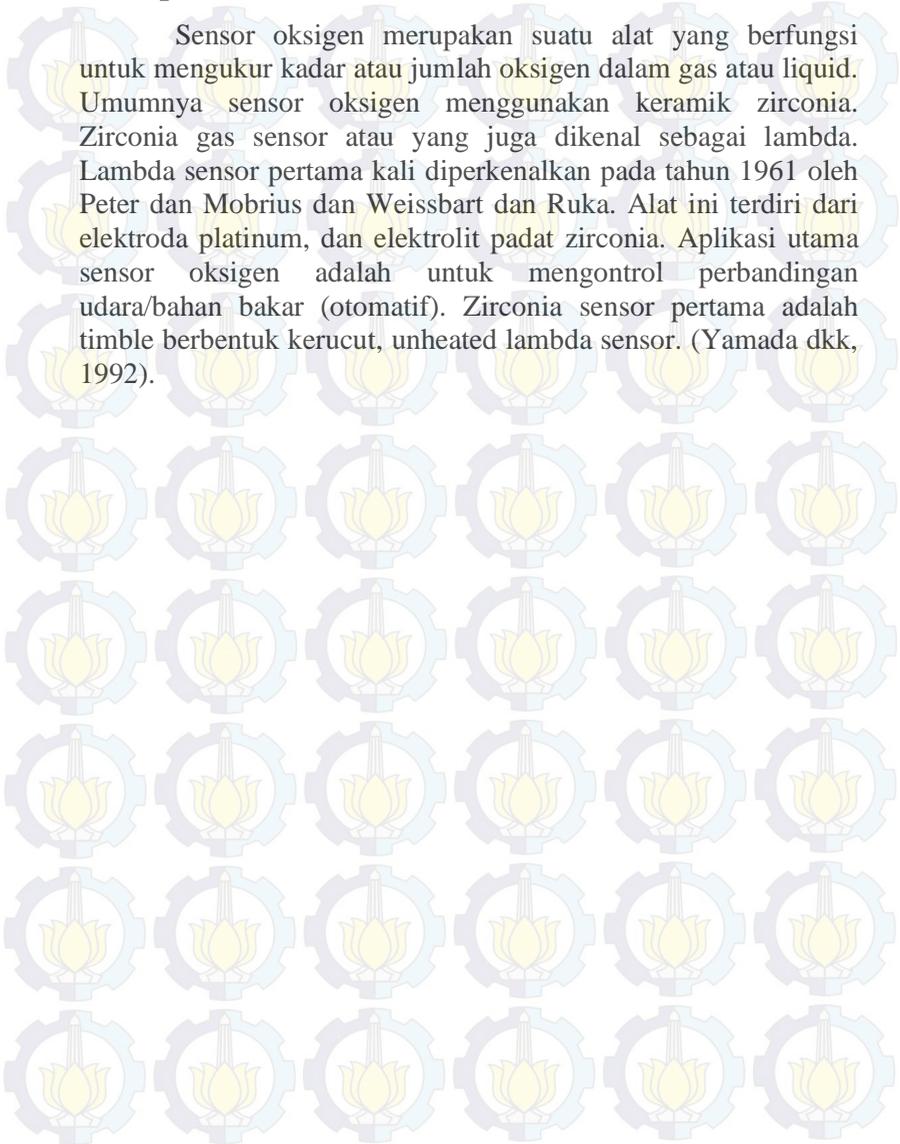
Ridwani dkk (2012) melakukan penelitian sintesa partikel makropori Zirconia dengan metode batch hydrothermal. Dilanjutkan oleh proses kalsinasi untuk menghasilkan partikel macropori zirconia. Pada penelitian ini partikel ceria-zirkonia dapat dibuat dengan cara sintesa *batch hydrothermal* pada suhu 150-200 °C. pada penelitian ini gugus fungsi partikel dipengaruhi oleh suhu, semakin tinggi suhu gugus fungsi akan lebih besar terbentuknya partikel Zr-O-Zr dan CeO₂.

Campuran ceria-zirkonia telah digunakan sebagai bahan pembuatan katalis untuk mereduksi gas CO NO_x dan hidrokarbon dari hasil pembakaran pada kendaraan karena kemampuan penyimpanan oksigen yang baik. Sobukawa semenjak tahun 1990an melakukan penelitian terkait Ceria-Zirkonia sebagai oksigen *storage*. Zirconia ini sebagai doping yang menyebabkan peningkatan kapasitas oksigen *storage*. Pengembangan telah dilakukan sebanyak tiga kali dimana pada metode barunya pengembangan ditingkatkan terhadap stabilitas termalnya. Metode ini dengan konsep “Difusi Barrier” dimana penambahan alumina sebagai penghalang difusi dari penghambat koagulasi Ceria-Zirkonia terhadap Alumina pada suhu tinggi.

Nagai (2002) melakukan penelitian tentang analisa struktur campuran ceria-zirkonia sebagai penyimpan oksigen pada katalis automotif. Hasilnya kemampuan menyimpan oksigen meningkat dengan penambahan homogenitas dari atom ceria dan zirconia dalam campuran CeO₂-ZrO₂. Pada campuran atom Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ memiliki nilai kapasitas oksigen yang tinggi dari sampel CeO₂-ZrO₂ yang dilakukan.

II.9 Aplikasi

Sensor oksigen merupakan suatu alat yang berfungsi untuk mengukur kadar atau jumlah oksigen dalam gas atau liquid. Umumnya sensor oksigen menggunakan keramik zirconia. Zirconia gas sensor atau yang juga dikenal sebagai lambda. Lambda sensor pertama kali diperkenalkan pada tahun 1961 oleh Peter dan Mobrius dan Weissbart dan Ruka. Alat ini terdiri dari elektroda platinum, dan elektrolit padat zirconia. Aplikasi utama sensor oksigen adalah untuk mengontrol perbandingan udara/bahan bakar (otomatif). Zirconia sensor pertama adalah timble berbentuk kerucut, unheated lambda sensor. (Yamada dkk, 1992).





(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB III

METODE PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk sintesa campuran ceria-zirconia oxide dengan menggunakan *batch hydrothermal* sebagai bahan penyimpan oksigen. Larutan prekursor yang digunakan adalah $ZrO(NO_3)_2$ untuk membuat zirconia oxide dan $Ce(NO_3)_3$ untuk membuat ceria oxide dengan konsentrasi 0,06 M. Ceria oxide dan zirconia akan dicampurkan sehingga menghasilkan campuran ceria-zirconia oxide. Untuk membuat partikel dilakukan beberapa percobaan, antara lain :

1. Sintesa *hydrothermal* larutan prekursor yaitu larutan $Ce(NO_3)_3$ (0,06 M) dengan variasi suhu (200 °C, 250 °C, dan 300 °C) dengan waktu sintesa 2 jam.
2. Sintesa *hydrothermal* larutan $ZrO(NO_3)_2$ (0,06 M) dengan variasi suhu (200 °C, 250 °C dan 300 °C) dengan waktu sintesa 2 jam.
3. Sintesa *hydrothermal* larutan prekursor yaitu larutan $Ce(NO_3)_3$ (0,06 M) dengan variasi waktu (1 jam dan 3 jam) dengan suhu hasil dari percobaan 1.
4. Sintesa *hydrothermal* larutan prekursor yaitu larutan $ZrO(NO_3)_2$ (0,06 M) dengan variasi waktu (1 jam dan 3 jam) dengan suhu hasil dari percobaan 2.
5. Membuat campuran ceria-zirconia dari hasil sintesa percobaan 3 dan 4 secara mekanik dengan perbandingan mol Ceria dengan Zirconia yaitu 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 dan 3:1 yang kemudian disebut Metode 1.
6. Sintesa *hydrothermal* campuran larutan $Ce(NO_3)_3$ (0,06 M) dan $ZrO(NO_3)_2$ (0,06 M) dengan perbandingan 1:1, 1:2, 1:3 2:1 dan 3:1 pada suhu dan waktu sintesa yang optimal hasil percobaan 1 sampai 4 yang kemudian disebut metode 2.

III.1 Prosedur Percobaan

Percobaan ini dibagi menjadi 4 tahap, yaitu:

1. Persiapan larutan prekursor
2. Sintesa partikel
3. Kalsinasi
4. Pencampuran ceria dan zirconia

III.1.1 Persiapan Larutan Prekursor

Membuat dua larutan prekursor, yaitu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,06 M dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 0,06 M dengan menggunakan aquadest sebagai pelarut. Larutan prekursor ini yang akan disintesa pada kondisi hidrotermal dan menghasilkan ceria oxide dan zirconia oxide.

III.1.2 Sintesa *Hydrothermal*

III.1.2.1 Sintesa *Hydrothermal* Ceria dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan1)

Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 4 dan 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace berkisar antara 200°C , 250°C , dan 300°C selama 2 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar 60°C selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih suhu sintesa yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada percobaan selanjutnya.

III.1.2.2 Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan 2)

Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 4 dan 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $ZrO(NO_3)_2$. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace berkisar antara $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$, dan $300^{\circ}C$ selama 2 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar $60^{\circ}C$ selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih suhu sintesa yang menghasilkan penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada percobaan selanjutnya.

III.1.2.3 Sintesa *Hydrothermal* Ceria dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 3)

Dari hasil analisa percobaan 1 maka didapatkan suhu yang menghasilkan partikel paling baik. Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $Ce(NO_3)_3$. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace menggunakan hasil dari percobaan 1 selama 1 jam dan 3 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar

60°C selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih waktu sintesa yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada sintesa campuran ceria-zirconia oksida selanjutnya dan kemudian partikel akan dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD.

III.1.2.4 Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 4)

Dari hasil analisa percobaan 2 maka didapatkan suhu yang menghasilkan partikel paling baik. Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $ZrO(NO_3)_2$. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace menggunakan hasil dari percobaan 2 selama 1 jam dan 3 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar 60°C selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih waktu sintesa yang menghasilkan kapasitas oksigen terserap atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada sintesa campuran ceria-zirconia oksida selanjutnya dan akan kemudian partikel dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD..

III.1.2.5 Sintesa *Hydrothermal* Campuran Ceria-Zirconia dengan Variasi Komposisi (Percobaan 6)

Dari hasil analisa percobaan 1 sampai 4 maka didapatkan suhu dan waktu yang menghasilkan partikel paling baik. Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch

dalam suatu *autoclave* reaktor yang berukuran 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $ZrO(NO_3)_2$ dan 0,06 M larutan $Ce(NO_3)_3$ dengan perbandingan mol 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar $60^\circ C$ selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih perbandingan mol Ce:Zr yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik dan kemudian partikel akan dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD.

III.1.3 Kalsinasi Partikel

Partikel ceria oxide-zirconia oxide dan pencampuran ceria-zirkonia oxide hasil pengeringan selanjutnya dikalsinasi pada suhu $900^\circ C$ selama 6 jam. Kalsinasi itu sendiri didefinisikan sebagai pengerjaan partikel pada suhu tinggi tetapi masih di bawah titik leleh tanpa disertai penambahan reagen dengan maksud untuk mengubah senyawa dalam konsentrat. Berikut keuntungan dengan dilakukanya kalsinasi :

1. Pelepasan air bebas (H_2O) dan terikat (OH) yang berlangsung sekitar suhu $100^\circ C$ hingga $300^\circ C$.
2. Pada suhu lebih tinggi, sekitar $800^\circ C$ struktur Kristal akan terbentuk, dimana pada kondisi ini ikatan diantara partikel serbuk belum kuat dan mudah lepas.
3. Pada suhu $900^\circ C$ struktur yang terbentuk akan menjadi tetragonal dimana struktur ini akan kuat dan tidak mudah lepas untuk partikel serbuk.

III.1.4 Pencampuran Ceria dan Zirconia dengan Variasi Komposisi (Percobaan 5)

Dari hasil analisa TGA, FTIR, SEM dan XRD percobaan 3 dan 4 akan di pilih untuk melakukan pencampuran ceria dan zirconia dengan perbandingan mol Ceria dengan Zirconia yaitu 1:1 , 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Pencampuran dilakukan secara mekanik yaitu dengan cara ditumbuk setelah ceria dan zirconia dicampur. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih perbandingan mol Ce:Zr yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik dan kemudian partikel akan dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD.

III.2 Analisa

III.2.1 Analisa Partikel

Partikel yang dihasilkan melalui metode *Hydrothermal* diamati menggunakan SEM (scanning electron microscope) untuk analisa morfologinya dan XRD (*X-ray Diffraction*) untuk analisa kemurnian dan derajat kristalnya, serta FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk. Dengan analisis tersebut dapat diketahui pengaruh suhu dan waktu sintesa terhadap morfologi, kristalinitas, dan gugus fungsi yang terbentuk dari partikel.

III.2.2 Analisa Pengukuran Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Partikel yang dihasilkan melalui pencampuran ceria dan zirconia akan diamati menggunakan TGA untuk mengetahui kapasitas penyimpanan oksigen (*Oxygen Storage Capacity*) dalam campuran ceria-zirconia. Dari pengukuran ini dapat diketahui pengaruh kondisi operasi terhadap kemampuan penyimpanan oksigen. Pada pengukuran kapasitas penyimpanan oksigen dilakukan dengan dua tahapan yang pertama dengan memanaskan

sampel partikel dari temperatur $32^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$ dengan mengalirkan gas N_2 , pada alat disetting kenaikan temperatur $20^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. Setelah tercapai suhu 500°C , kemudian pada tahap ke dua dialirkan gas O_2 dari suhu $32^{\circ} - 100^{\circ}\text{C}$ dengan kenaikan temperature $2^{\circ}\text{C}/\text{menit}$.

III. 3 Peralatan yang Digunakan

1. *Autoclave Stainless Steel Reactor* sebagai tempat larutan Prekursor dan proses Hydrothermal dengan ukuran 8 ml dan 5 ml (akico, Jpg).
2. *Furnace* Digunakan sebagai dapur pemanasan untuk sintesa, furnace mampu memanaskan hingga 1300°C .
Spesifikasi Furnace :
Merek : Linn High Term VMK 1600
Daya : 3500 W
3. *Temperature Controller* sebagai pengatur suhu di dalam furnace



(a)

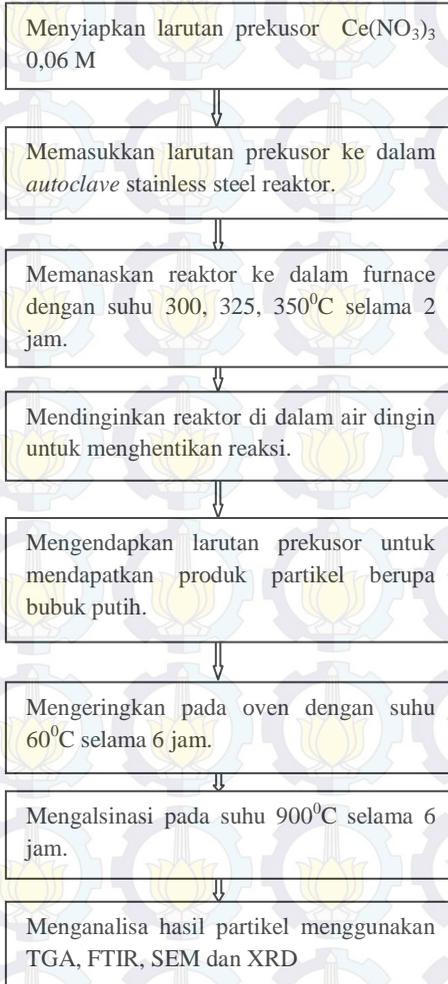


(b)

Gambar III.1 Peralatan yang digunakan (a) *Autoclave Stainless Steel Reactor* (b) *Furnace*

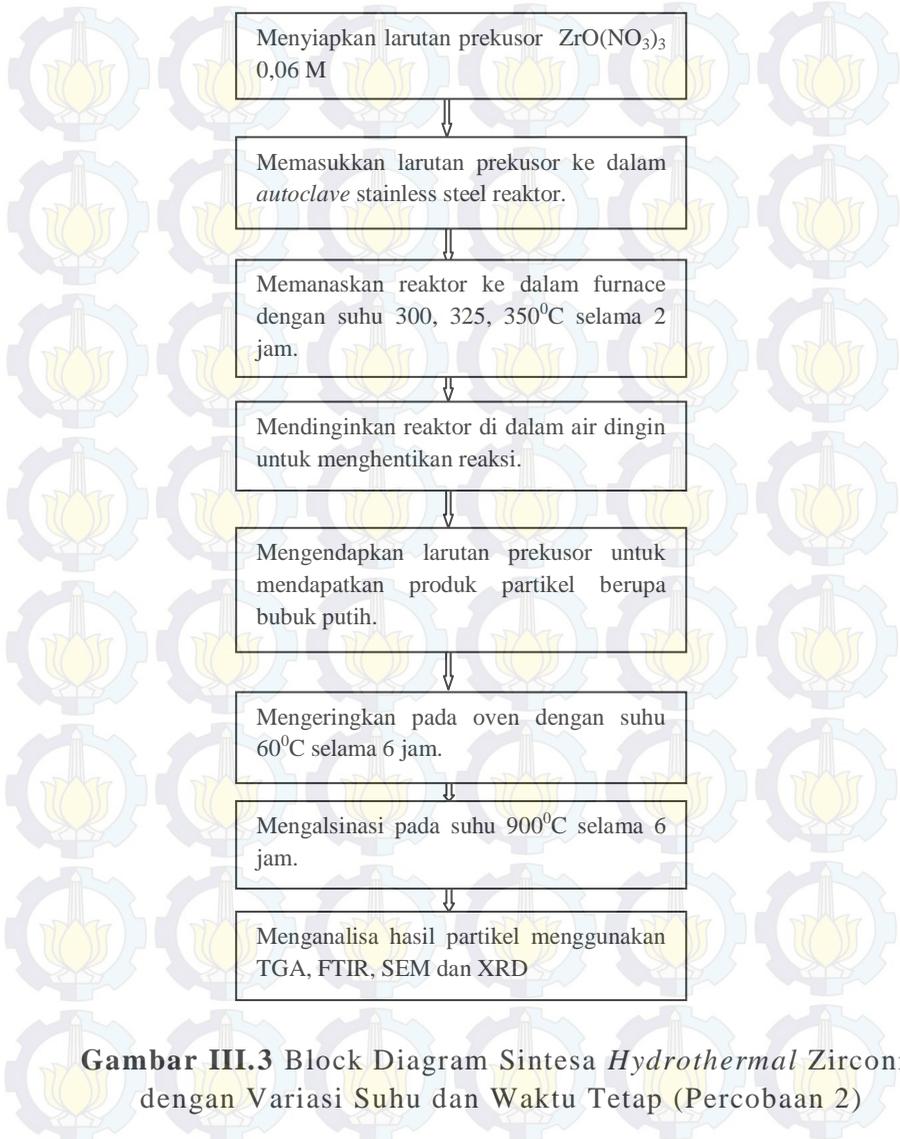
III. 4 Block Diagram

Percobaan 1



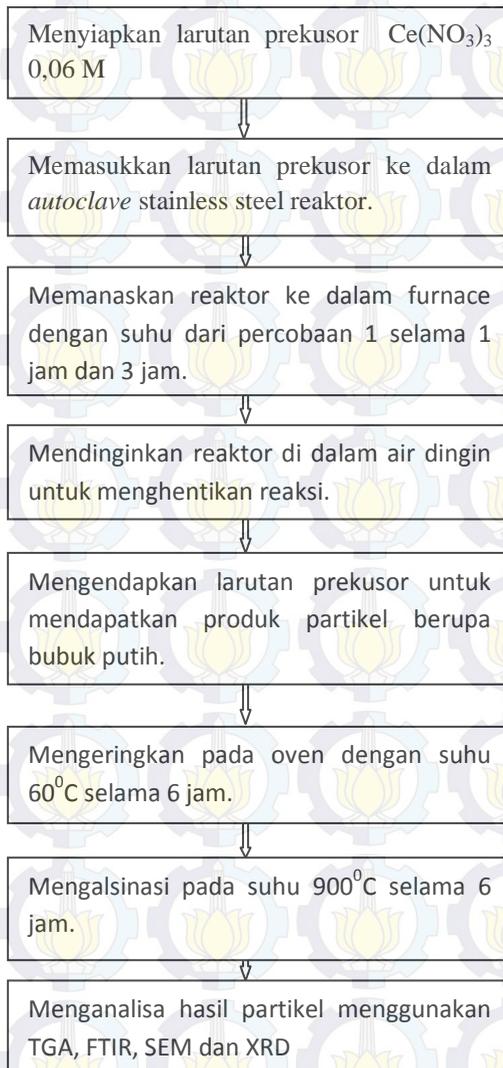
Gambar III.2 Block Diagram Sintesa Hydrothermal Ceria dengan variasi suhu dan waktu tetap

Percobaan 2



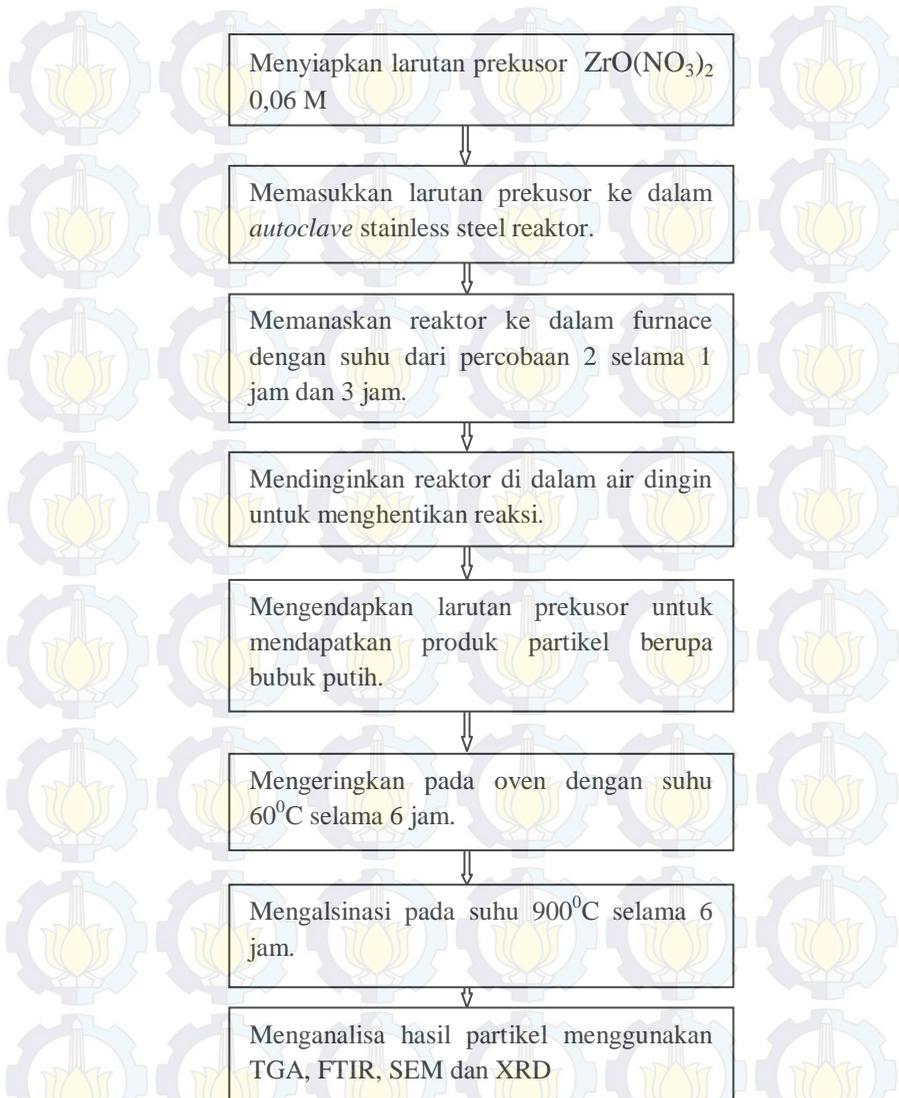
Gambar III.3 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan 2)

Percobaan 3



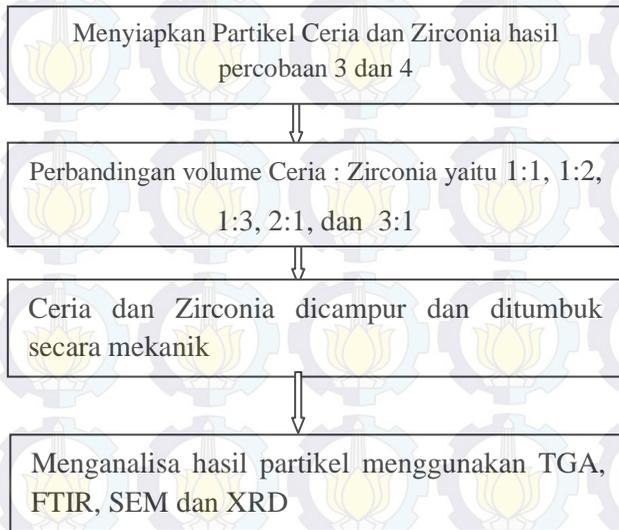
Gambar III.4 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Ceria dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 3)

Percobaan 4



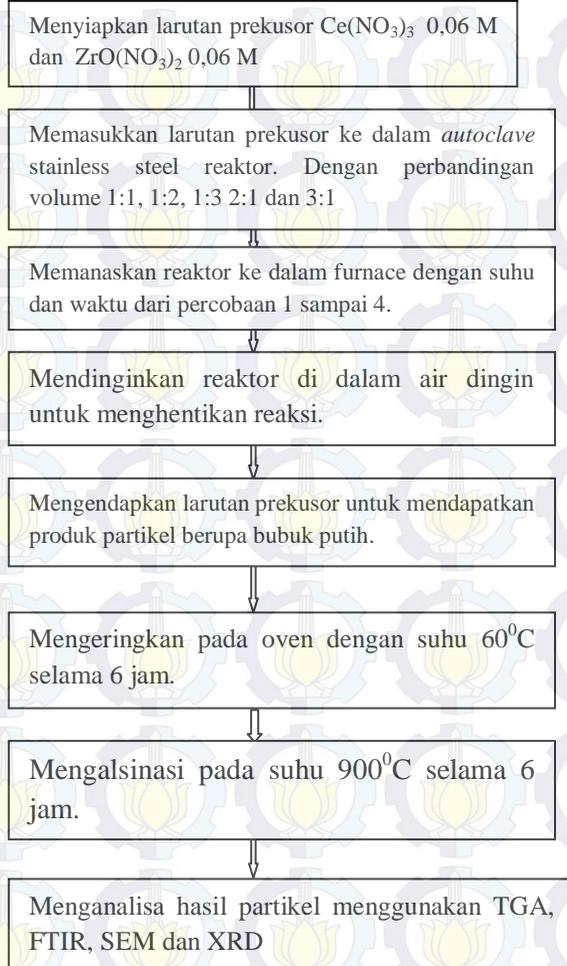
Gambar III.5 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 4)

Percobaan 5



Gambar III.6 Block Diagram Pencampuran Ceria dan Zirconia dengan Variasi Komposisi atau Metode 1

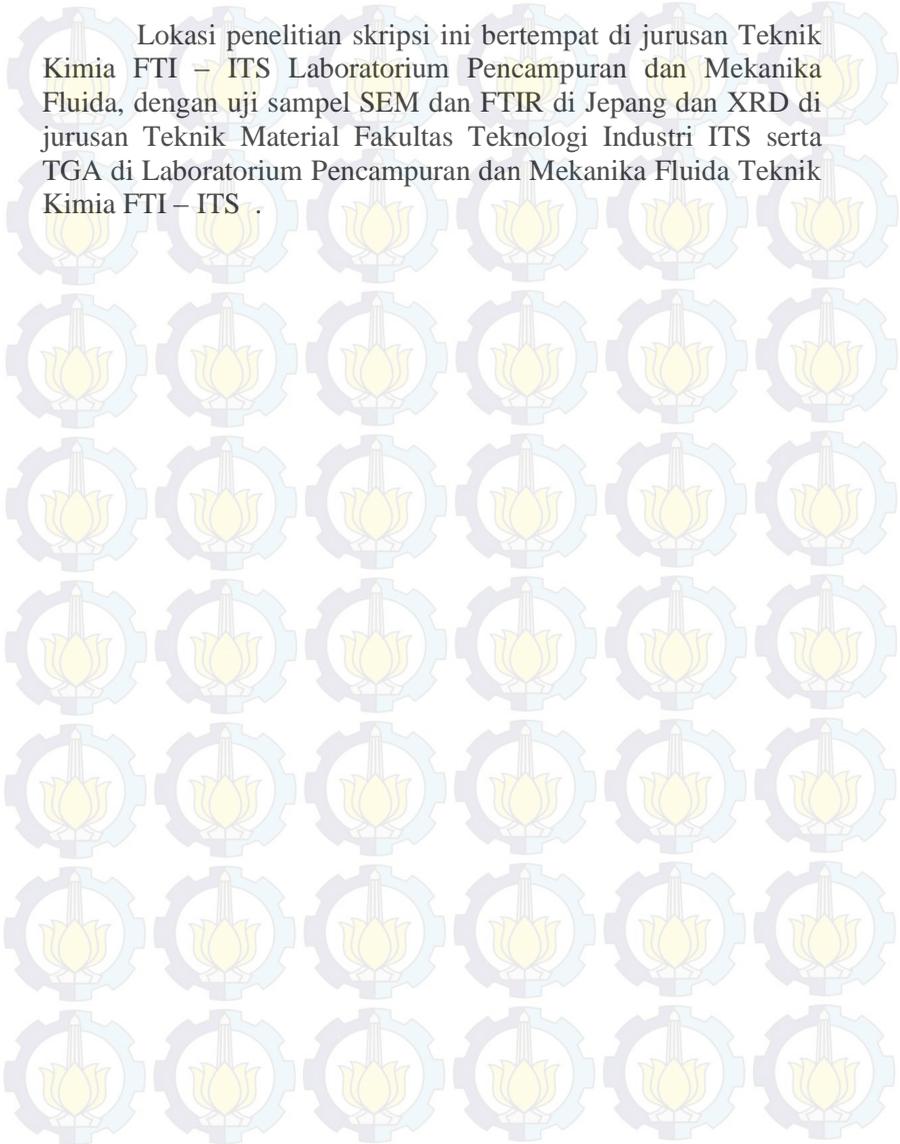
Percobaan 6



Gambar III.7 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Campuran Ceria-Zirconia dengan Variasi Komposisi atau Metode 2

III.5 Lokasi Penelitian

Lokasi penelitian skripsi ini bertempat di jurusan Teknik Kimia FTI – ITS Laboratorium Pencampuran dan Mekanika Fluida, dengan uji sampel SEM dan FTIR di Jepang dan XRD di jurusan Teknik Material Fakultas Teknologi Industri ITS serta TGA di Laboratorium Pencampuran dan Mekanika Fluida Teknik Kimia FTI – ITS .



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesa partikel nanokomposit ceria – zirconia dengan proses *Batch Hydrothermal* sebagai penyimpan oksigen. Dalam penelitian ini diamati bentuk morfologi, struktur partikel nanokomposit, dan kemampuan partikel ceria-zirconia untuk menyimpan oksigen, selain itu juga mengamati pengaruh kondisi operasi pada partikel. Variabel penelitian ini antara lain adalah temperatur, waktu sintesa dan perbandingan mol. Suhu sintesa pada 200°C, 250 °C, 300°C, dan waktu sintesa adalah 1, 2, 3 jam. Sedangkan untuk perbandingan mol untuk ceria : zirconia adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Sementara jenis larutan prekursor yang digunakan adalah $ZrO(NO_3)_2$ dan $Ce(NO_3)_3$. Pada penelitian ini terdapat 2 metode untuk pembuatan partikel ceria-zirconia, metode pertama dengan melakukan sintesa *hydrothermal* dari masing-masing prekursor kemudian partikel CeO_2 dan ZrO_2 yang didapatkan dilakukan pencampuran secara mekanik dengan variasi perbandingan mol. sedangkan pada metode kedua pencampuran dilakukan pada saat sintesa *hydrothermal* dengan mencampurkan kedua prekursor dengan variasi perbandingan mol yang sudah ditentukan.

Berdasarkan variabel yang telah dilakukan, maka pembahasan hasil penelitian ini dapat dibagi menjadi beberapa poin pilar, antara lain:

1. Pembuatan partikel ceria-zirconia dan partikel nanokomposit ceria-zirconia dengan prekursor $ZrO(NO_3)_2$ dan $Ce(NO_3)_3$ menggunakan variasi suhu dan waktu sintesa sehingga dapat diketahui pengaruh kondisi operasi terhadap pembentukan partikel.

2. Pembuatan partikel ceria – zirconia dengan variasi perbandingan mol untuk mengetahui kemampuan penyimpanan oksigen.
3. Pembuatan partikel nanokomposit ceria-zirconia dengan variasi perbandingan mol larutan prekursor $ZrO(NO_3)_2$ dan $Ce(NO_3)_3$ untuk mengetahui kemampuan penyimpanan oksigen.

Dari hasil sintesa yang dilakukan pada eksperimen tersebut, selanjutnya dilakukan analisa *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui morfologi partikel, dan analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui kristanilitas. *Scanning Electron Microscope* (SEM) juga biasa digunakan untuk mengetahui konsentrasi internal dari partikel. Selain itu juga dilakukan analisa *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi pada partikel tersebut.

IV.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Pembentukan Partikel Ceria-Zirconia

Pada tahap ini pengujian dilakukan dengan membandingkan hasil dari variasi pencampuran perbandingan mol dari partikel ceria-zirconia pada metode pertama, pencampuran tersebut dilakukan secara mekanik, sedangkan pada metode kedua pencampuran dilakukan pada sintesa *hydrothermal* dengan variasi perbandingan mol. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui bentuk partikel yang dihasilkan dari variasi konsentrasi.

IV.1.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Morfologi Partikel

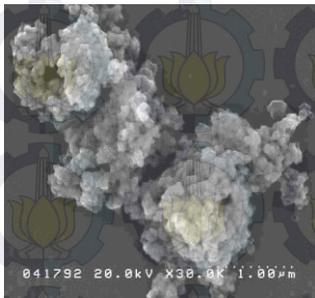
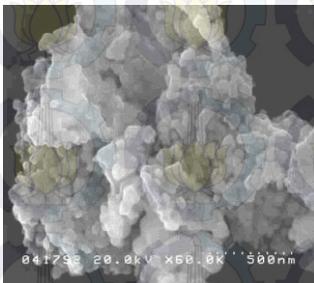
Untuk mendeskripsikan pengaruh konsentrasi terhadap partikel ceria-zirconia dilakukan analisa SEM pada CeO_2 murni, Metode 1 dan metode 2 dengan perbandingan mol Ce:Zr = 1:1,

1:2, dan 2:1 pada suhu sintesa 300 °C dan waktu sintesa 2 jam. Dari Gambar IV.1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi Ceria partikel yang terbentuk semakin bulat.

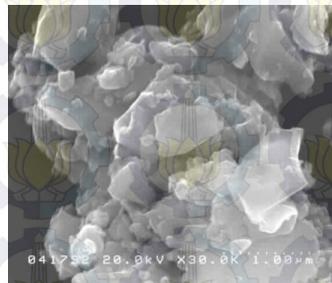
Perhitungan diameter partikel didasari dengan mengansumsi bentuk partikel berbentuk *sphere* dengan diameter ekivalensi. Diameter ekivalensi sendiri menganggap bentuk partikel *sphere* merata, atau bentuk bulat sempurna, perhitunganya menganggap diameter terpanjang dari partikel itu. Perhitungan dari diameter partikel menggunakan aplikasi imagemif dengan diameter yang ditarik terpanjang dari tiap partikel dengan merata-ratakan diameternya.

Dari perhitungan tersebut didapatkan bahwa partikel dengan perbandingan mol ceria tinggi yaitu perbandingan Ce:Zr = 2:1 pada metode 2 didapatkan diameter yang paling kecil yaitu 76 nm. Hal ini disebabkan karena CeO₂ murni juga memiliki diameter yang hampir sama yaitu 80 nm. Sementara untuk perbandingan 1:1 dan 1:2 pada metode 2 didapatkan diameter partikel berturut-turut 168 dan 98 nm.

Untuk metode 1 analisa SEM dilakukan pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1. Pada metode 1 hanya terjadi pencampuran secara mekanik antara partikel Ceria oxide dan Zirconia oxide hasil sintesa pada suhu sintesa 300 °C dan waktu sintesa 2 jam. Didapatkan diameter partikel yang lebih besar dibandingkan dengan CeO₂ murni yaitu 113 nm. Hal ini disebabkan adanya pengaruh Zirconia yang ditambahkan. Terlihat pada Gambar IV.1 terdapat partikel dengan ukuran lebih kecil dan bentuk bulat yang menandakan partikel Ceria Oxide dan partikel dengan ukuran lebih besar dan tidak bulat yang menandakan Zirconia Oxide.

 CeO_2  ZrO_2 

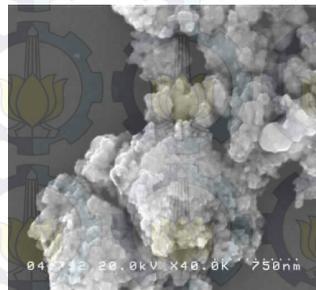
Metode 1 Ce:Zr = 2:1



Metode 2 Ce:Zr = 1:1



Metode 2 Ce:Zr = 1:2



Metode 2 Ce:Zr = 2:1

Gambar IV.1 SEM CeO_2 , ZrO_2 , Metode 1 (2:1) dan Metode 2 (1:1, 1:2, 2:1)

IV.1.2. Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia Terhadap Fase Kristal

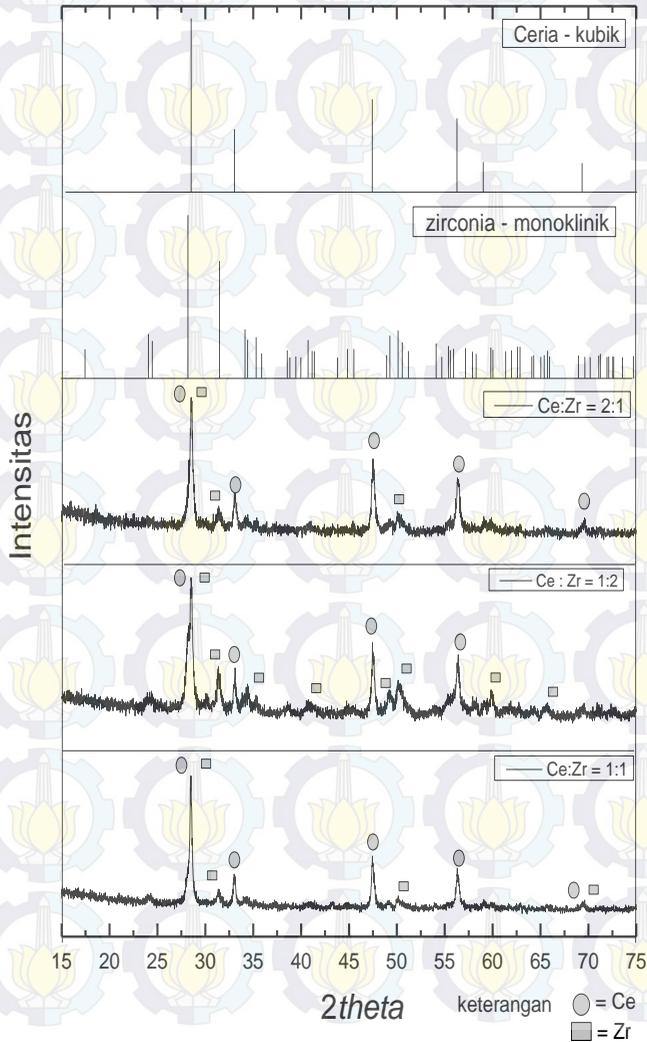
Pengujian kedua dari metode ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi terhadap pembentukan fase Kristal dari partikel. Pengujian fase Kristal dilakukan dengan menggunakan analisa *X-Ray Diffraction* (XRD).

Analisa XRD dilakukan untuk prekursor $\text{CeO}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dengan perbandingan mol 1:1, 1:2 dan 2:1. Sintesa dilakukan pada temperature $300\text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu 2 jam. Pada metode 1, hasil XRD untuk ketiga sampel ditunjukkan pada Gambar IV.2. Dari spektrum XRD tersebut dapat dilihat bahwa hasil partikel yang terbentuk berupa kristal dan menyerupai *reference* dari ceria dan zirconia yang memiliki fase kristal kubik untuk ceria dan fase kristal monoklinik untuk zirconia. Hasil spektrum XRD untuk partikel yang disintesa menggunakan metode 2 dapat dilihat pada Gambar IV.3 menunjukkan bahwa struktur kristal dari partikel sudah terbentuk didapatkan pada sampel dengan perbandingan Ce:Zr = 1:1. Perbandingan dengan *reference* JCPDS menunjukkan bahwa partikel yang terbentuk dari prekursor dengan perbandingan Ce:Zr = 2:1 mempunyai spektrum yang mirip dengan komposisi $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$. Sehingga dapat diperkirakan bahwa komposisi partikel $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ sudah terbentuk.

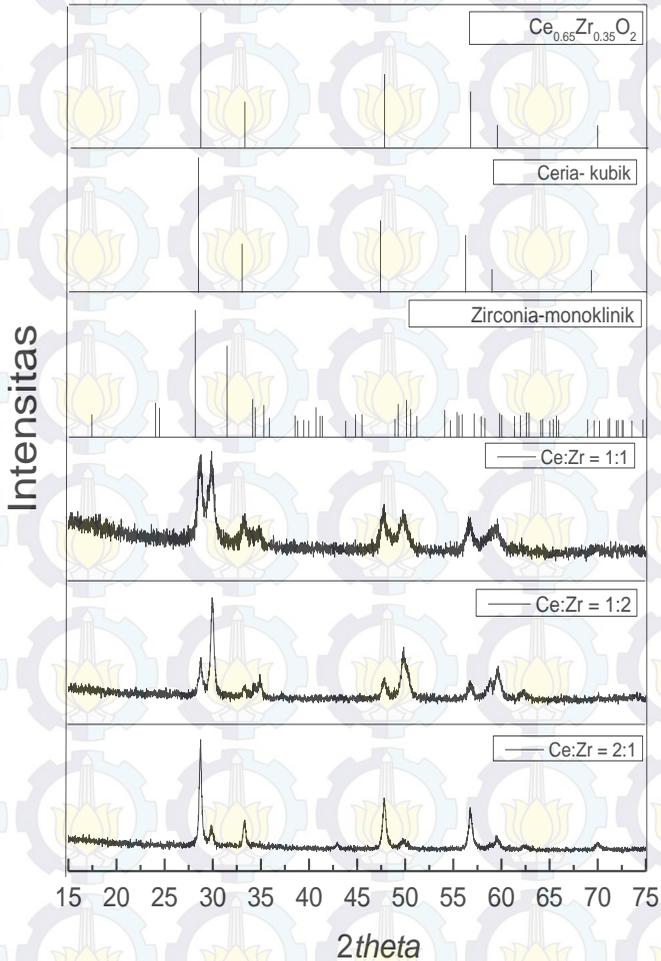
Sementara dari kedua hasil XRD tersebut bisa ditentukan diameter kristal dari partikel tersebut. Hasil perhitungan *scherrer law* didapatkan bahwa diameter kristal pada metode 1 dengan perbandingan mol 1:1 lebih besar dari pada diametr kristal yang lain sedangkan pada metode 2 diameter kristal yang paling besar pada partikel yang terbentuk dari prekursor dengan perbandingan 2:1, seperti terlihat pada Tabel IV.1.

Tabel IV.1 Analisa XRD Diamter Partikel

No	Sampel	Diameter Kristal (nm)	Yield (%) pembentukan partikel
1	CeO ₂ (T=300°C, t= 2 jam)	20.36	40,03
2	ZrO ₂ (T=300°C, t= 2 jam)	15.16	30.89
3	Metode 1 (T=300°C, t= 2 jam)	Ce:Zr = 1:1	24.33
4		Ce:Zr = 1:2	18.58
5		Ce:Zr = 2:1	20.36
6	Metode 2 (T=300°C, t= 2 jam)	Ce:Zr = 1:1	13.14
7		Ce:Zr = 1:2	16.15
8		Ce:Zr = 2:1	24.34
			16,92
			32,47
			41,11



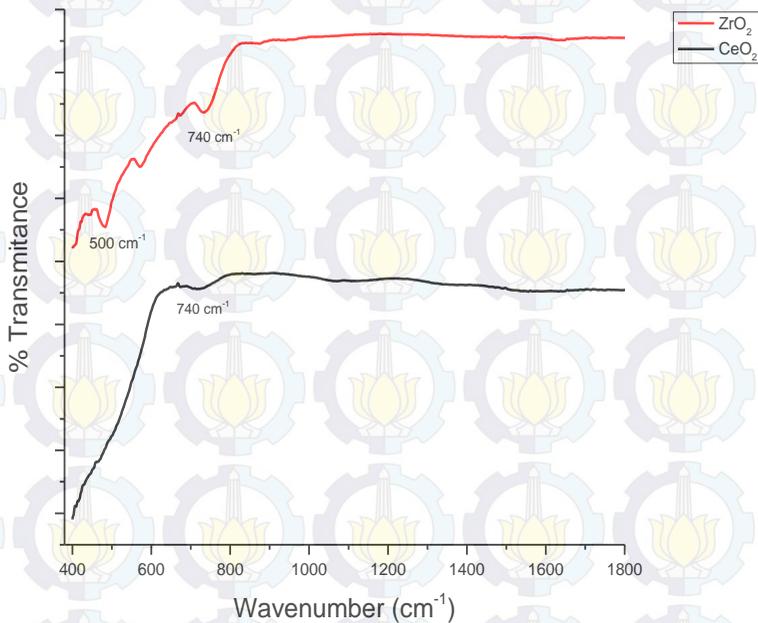
Gambar IV.2 Spektrum XRD CeO₂ – ZrO₂ dengan perbandingan mol Ce:Zr = 1:1, 1:2 dan 2:1



Gambar IV.3 Spektrum XRD $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ dengan perbandingan mol Ce:Zr = 1:1, 1:2 dan 2:1

IV.1.3 Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia pada Terhadap Gugus Fungsi Dari Partikel

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi terhadap pembentukan gugus fungsi maka dilakukan analisa FTIR terhadap CeO_2 murni dan ZrO_2 murni sebagai pembanding. Hasil analisa FTIR CeO_2 dan ZrO_2 hasil sintesa hirotermal ditunjukkan pada Gambar IV.4.

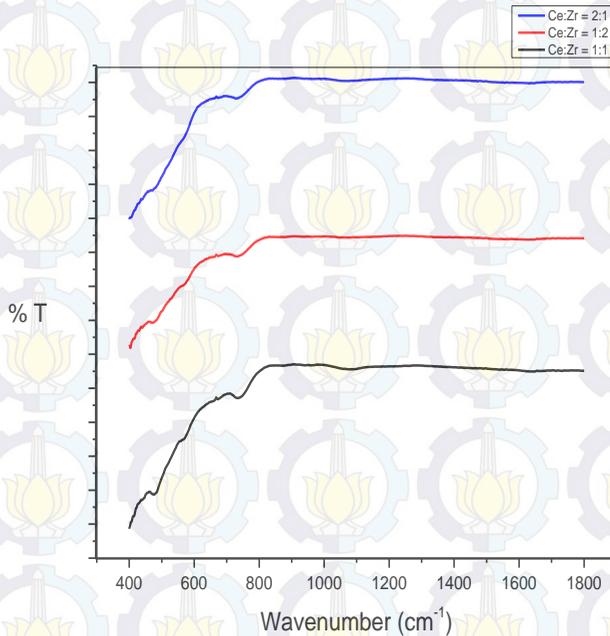


Gambar IV.4 FTIR untuk CeO_2 dan ZrO_2

Pada Gambar IV.4 menunjukkan ZrO_2 murni terlihat puncak pada panjang gelombang 740 cm^{-1} menunjukkan ikatan Zr-O untuk monoklinik ZrO_2 . Pada panjang gelombang 500 cm^{-1} menunjukkan ikatan Zr-O untuk tetragonal ZrO_2 . Untuk Gambar IV.4 menunjukkan CeO_2 murni terlihat puncak pada panjang gelombang 740 cm^{-1} . Ini menunjukkan ikatan Ce-O yang mendekati literatur pada panjang gelombang $600-750\text{ cm}^{-1}$ (Muruganatham et al,2012).

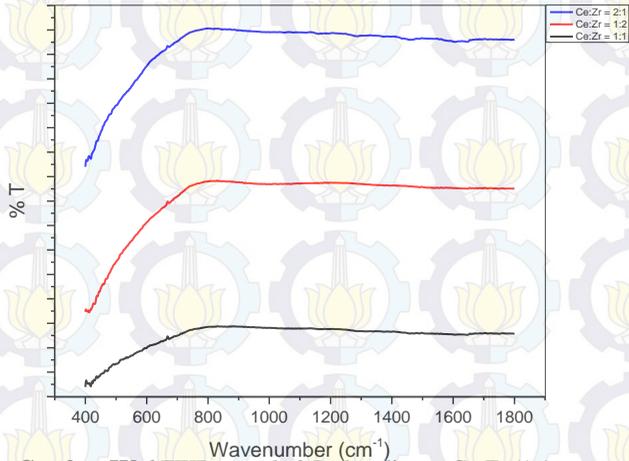
Untuk sampel metode 1 dengan berbagai perbandingan mol yang telah ditentukan dilakukan analisa FTIR untuk mengetahui pengaruh konsentrasi. Hasil yang didapat ditunjukkan pada Gambar IV.5. Karakteristik pada metode 1 masih terlihat pada masing-masing komponen. Ini menandakan komposit antara CeO_2 dengan ZrO_2 belum terjadi dengan sempurna.

Karakteristik semakin terlihat jika jumlah mol CeO_2 atau ZrO_2 semakin dominan. Semakin tinggi konsentrasi pada CeO_2 , hasil analisa FTIR menyamai CeO_2 murni. Seperti yang ditunjukkan pada Ce:Zr = 2:1. Konsentrasi ZrO_2 semakin tinggi menghasilkan grafik yang mendekati ZrO_2 murni dapat dilihat pada Ce:Zr = 1:2.



Gambar IV.5 FTIR metode 1 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)

Pengaruh konsentrasi terhadap gugus fungsi partiel pada metode 2 ditunjukkan pada Gambar IV.6 hasil FTIR. Ikatan Ce-O dan Zr-O sudah tidak terlihat seperti pada metode 1, hal ini menunjukkan terjadinya komposit Ce-O-Zr pada proses *hydrothermal* antara prekursor $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dengan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Pengaruh konsentrasi hampir tidak terlihat pada hasil FTIR metode 2. Semua gambar menunjukkan karakteristik yang sama.



Gambar IV.6 FTIR metode 2 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)

IV.2. Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Variabel penelitian ini antara lain adalah temperatur, waktu sintesa dan perbandingan mol. Variabel suhu adalah pada 200°C, 250 °C, 300°C, dan waktu sintesa adalah 1, 2, 3 jam. Sedangkan untuk perbandingan mol untuk ceria : zirconia adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi yang optimal dalam kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) dilakukan analisa TGA.

IV.2.1 Pengaruh Suhu Sintesa Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Analisa TGA (Thermal Gravimetry Analysys) hasil sintesa *hydrothermal* CeO₂ dan ZrO₂ dengan variasi suhu sintesa 200 °C, 250 °C dan 300 °C pada waktu 2 jam dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui suhu sintesa terbaik pada pembentukan

partikel terhadap kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC).

Pada analisa TGA, tahap awal sampel yang dimasukkan ke dalam suatu *pan* dialirkan gas N₂ sampai suhu 500 °C ini bertujuan untuk mengkondisikan sampel dalam kondisi pelepasan oksigen (*reduction*). Kemudian setelah itu sampel dialirkan gas O₂ pada suhu ruang sampai 100 °C untuk mengkondisikan sampel dalam kondisi penyerapan oksigen (*oxydation*).

Tabel IV.2 Pengaruh suhu sintesa pada t = 2 jam

Sampel	Suhu (°C)	OSC	
		$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	%O ₂ terserap
CeO ₂	200	112,66	0,36
CeO ₂	250	1210,26	3,87
CeO ₂	300	1738,63	5,56
ZrO ₂	200	702,56	2,24
ZrO ₂	250	938,17	3
ZrO ₂	300	1084,87	3,47

Pada Tabel IV.2 menunjukkan kapasitas penyimpanan terserap (OSC) pada sampel CeO₂ dan ZrO₂ dengan variasi suhu sintesa dan waktu sintesa selama 2 jam. Pada tabel di atas menunjukkan semakin tinggi suhu sintesa, OSC yang didapatkan semakin tinggi baik itu pada sampel CeO₂ maupun ZrO₂. Berdasarkan Zhang et al (2006) besarnya kapasitas penyimpanan oksigen dipengaruhi oleh semakin besar luas area dan semakin kecil ukuran partikel. Berdasarkan penelitian Mazaheri et al (2009) pada sintesa bubuk CeO₂ nano kristal, semakin tinggi suhu kalsinasi, luas area yang didapat semakin besar dan diameter semakin kecil.

OSC tertinggi didapatkan pada hasil sintesa CeO_2 dan ZrO_2 pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu 2 jam dengan OSC masing-masing 5,56% ($1738,63\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$) dan 3,47% ($1084,87\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$). Hasil ini menunjukkan partikel CeO_2 lebih baik dalam kemampuan menyimpan oksigen dibandingkan dengan partikel ZrO_2 . Berdasarkan Mazaheri et al (2009) partikel CeO_2 mempunyai bilangan *redox* $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ yang mempunyai kemampuan menukar oksigen.

IV.2.2 Pengaruh Waktu Sintesa Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Setelah suhu terbaik didapat yaitu pada $300\text{ }^\circ\text{C}$ dilakukan analisa TGA untuk partikel hasil sintesa dengan waktu sintesa 1, 2, dan 3 jam pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$. Hasil TGA yang didapat ditunjukkan pada tabel IV.3 di bawah ini.

Tabel IV.3 Pengaruh waktu sintesa pada $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$

Sampel	Waktu (jam)	OSC	
		$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	% O_2 terserap
CeO_2	1	993,34	3,18
CeO_2	2	1738,63	5,56
CeO_2	3	1480,80	4,74
ZrO_2	1	266,03	0,85
ZrO_2	2	1084,87	3
ZrO_2	3	274,8	0,88

Dari Tabel IV.3 didapatkan waktu terbaik yaitu waktu sintesa 2 jam baik itu CeO_2 maupun ZrO_2 dengan kapasitas penyerapan masing-masing 5,56% ($1738,63\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$) dan 3,47% ($1084,87\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$). Hal ini disebabkan

karena semakin lama waktu sintesa partikel yang terbentuk semakin besar dan luas permukaan semakin kecil.

IV.2.3 Pengaruh Kosentrasi Ceria dan Zirconia Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Hasil sintesa CeO_2 dan ZrO_2 pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu 2 jam dilakukan pencampuran secara mekanik untuk mendapatkan campuran partikel ceria-zirconia. Pencampuran dilakukan berdasarkan perbandingan mol dengan perbandingan $\text{Ce}:\text{Zr} = 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, \text{ dan } 3:1$. Hasil pencampuran mekanik ini dilakukan analisa TGA untuk mengetahui perbandingan mol terbaik dalam kemampuan menyimpan oksigen. Hasil TGA yang didapat ditunjukkan pada Tabel IV.4 di bawah ini.

Tabel IV.4 Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 1 pada $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ dan $t = 2$ jam

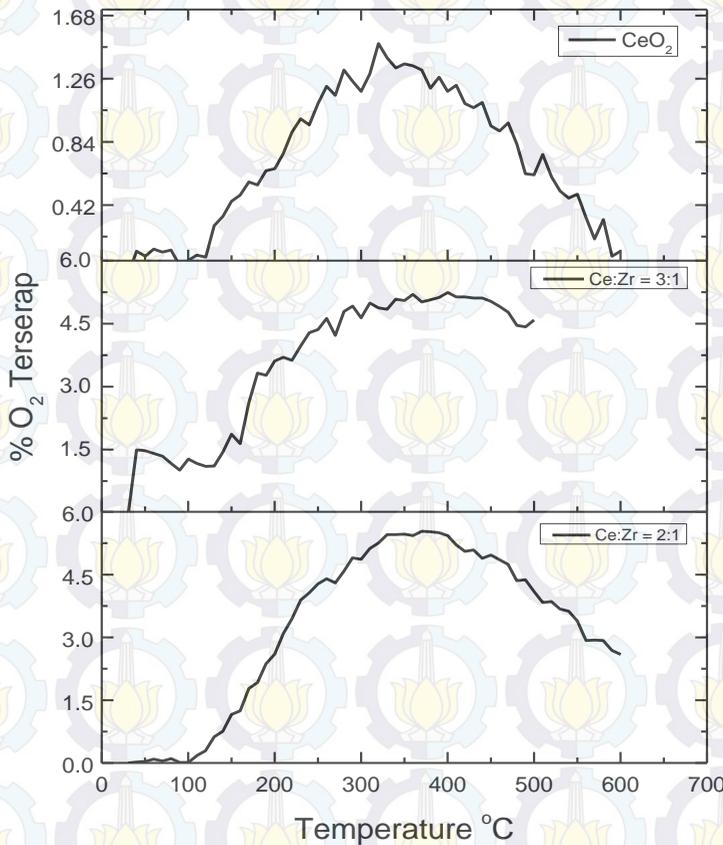
Perbandingan Ce:Zr	OSC	
	$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	% O ₂ terserap
1 : 1	639,01	2,04
1 : 2	358,83	1,15
1 : 3	1150,22	3,68
2 : 1	2100,56	6,72
3 : 1	1842,34	5,89

Metode 1 hanya terjadi pencampuran mekanik, sehingga antara ceria dan zirconia tidak terbentuk komposit. Sehingga penyerapan oksigen dipengaruhi oleh CeO_2 murni dan ZrO_2 murni. Pada pembahasan sebelumnya CeO_2 lebih baik dalam penyerapan oksigen dibandingkan dengan ZrO_2 . Pada tabel IV.4 terlihat kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi terjadi pada konsentrasi CeO_2 tinggi. Hal ini terlihat pada perbandingan

2:1 dan 3:1. Dari Tabel IV.3 didapatkan perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dengan OSC tertinggi dengan nilai 6,72 % (1842,34 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).

Untuk melihat konsentrasi CeO_2 terbaik yang ditambahkan pada metode 1 dilakukan analisa TGA pada suhu tinggi. Hasil ditunjukkan pada Gambar IV.7 perbandingan Ce:Zr = 2:1 memiliki kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) lebih besar dibandingkan dengan Ce:Zr = 3:1. Hal ini menunjukkan dari metode 1, perbandingan mol yang optimal antara ceria oxide dengan zirconia oxide yaitu pada saat Ce:Zr = 2:1.

Untuk melihat pengaruh Zirconia, dilakukan analisa TGA CeO_2 pada suhu tinggi. Pada CeO_2 murni OSC mengalami penurunan pada saat 350°C . Hal ini menunjukkan CeO_2 murni mempunyai keterbatasan menyimpan oksigen pada suhu tinggi. Terlihat antara Ce:Zr = 2:1 dan Ce:Zr = 3:1 menunjukkan karakteristik grafik yang sama. Kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) dari suhu 32°C sampai 400°C menunjukkan kenaikan. Namun terjadi penurunan OSC setelah suhu 400°C . Hal ini menunjukkan penambahan Zirconia pada partikel Ceria Oxide meningkatkan kemampuan menyimpan oksigen pada suhu tinggi.



Gambar IV.7 TGA Pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas O₂ terserap pada suhu tinggi

Berbeda dengan metode 1, pada metode 2 ini kedua prekursor $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dicampur berdasarkan

perbandingan mol kemudian dilakukan sintesa hidrotermal. Diharapkan metode 2 ini menghasilkan campuran komposit ceria-zirconia ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$). Zhang et al (2009) menunjukkan perbandingan Ce/Zr mempengaruhi komposisi fasa. Kandungan ceria tinggi mempunyai fasa kubik dimana fasa tersebut merupakan fasa yang paling stabil untuk partikel ceria sedangkan kandungan zirconia tinggi mempunyai fasa tetragonal. Pengaruh perbandingan mol terhadap kapasitas penyimpanan oksigen dilakukan analisa TGA, seperti yang ditunjukkan pada Tabel IV.5 di bawah ini.

Tabel IV.5. Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 2 pada $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ dan $t = 2\text{ jam}$

Perbandingan Ce:Zr	OSC	
	$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	% O_2 terserap
1 : 1	1064,67	3,41 %
1 : 2	1229,42	3,93 %
1 : 3	894,76	2,86 %
2 : 1	1957,18	6,26 %
3 : 1	1088,96	3,48 %

Dari tabel IV.5 didapatkan perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 ($Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$) dengan OSC tertinggi dengan nilai 6,26% (1957,18 $\mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$). Berdasarkan pembahasan sebelumnya, besarnya kapasitas penyimpanan oksigen dipengaruhi oleh semakin kecilnya ukuran partikel dan semakin besar luas area. Kaspar dan Fornasiero (2007) menyebutkan tingginya kandungan zirconia menurunkan luas area. Terlihat pada perbandingan Ce:Zr = 1:3 mempunyai OSC terendah.

Berdasarkan analisa SEM diameter partikel menunjukkan pengaruh terhadap nilai OSC. Pada Tabel IV.6 di bawah ini terlihat semakin kecil diameter, OSC yang didapat meningkat. Terlihat pada Ce:Zr = 2:1 mempunyai diameter terkecil yaitu 76

nm dengan OSC tertinggi yaitu 6,26 % (1957,18 μ mol O₂/g sampel).

Tabel IV.6 Diameter partikel Ce:Zr metode 2 pada T = 300 °C dan t = 2 jam

Perbandingan Ce : Zr	Diameter partikel (nm)	% O terserap ²
1 : 1	162	3,41 %
1 : 2	98	3,93 %
2 : 1	76	6,26 %

Untuk melihat kemampuan partikel yang dihasilkan pada metode 2 dalam menyimpan oksigen pada suhu tinggi, maka dilakukan analisa TGA pada suhu 600 °C. Sampel yang diuji adalah sampel CeO₂ murni dengan suhu dan waktu sintesa berturut-turut 300 °C dan 2 jam dan partikel yang dihasilkan pada metode 2 dengan perbandingan mol 2:1 pada suhu 200 °C, 250 °C, dan 300 °C dan waktu sintesa 2 jam.

Pada CeO₂ murni terjadi peningkatan OSC dari suhu kamar 32°C sampai suhu 350°C dengan nilai 1,358 % (424,54 μ mol O₂/gsampel). Kemudian OSC menurun dengan meningkatnya suhu analisa. Hal ini menandakan CeO₂ mempunyai batas kemampuan dalam menyimpan oksigen pada suhu tinggi.

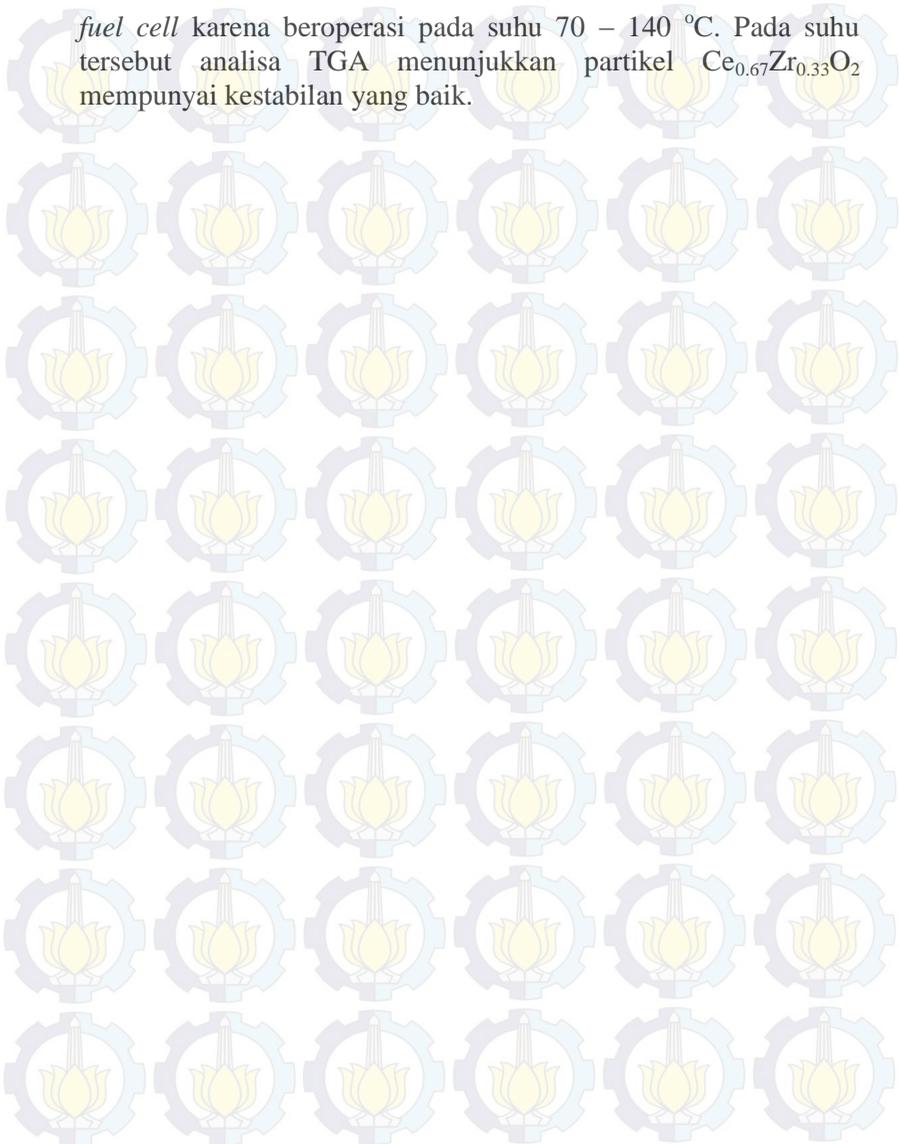
Zirconia ditambahkan kedalam CeO₂ untuk meningkatkan kemampuan menyimpan oksigen pada suhu tinggi. Terlihat pada Ce:Zr = 2:1 dengan suhu sintesa 200 °C, 250 °C dan 300 °C menunjukkan peningkatan kemampuan menyimpan oksigen pada suhu yang lebih tinggi dibandingkan dengan CeO₂ murni. Ini menunjukkan campuran ceria-zirconia mampu menyimpan oksigen pada suhu tinggi dibandingkan dengan CeO₂ murni. Selain meningkatkan kestabilan pada suhu tinggi campuran ceria-zirconia juga menunjukkan kemampuan menyimpan oksigen lebih

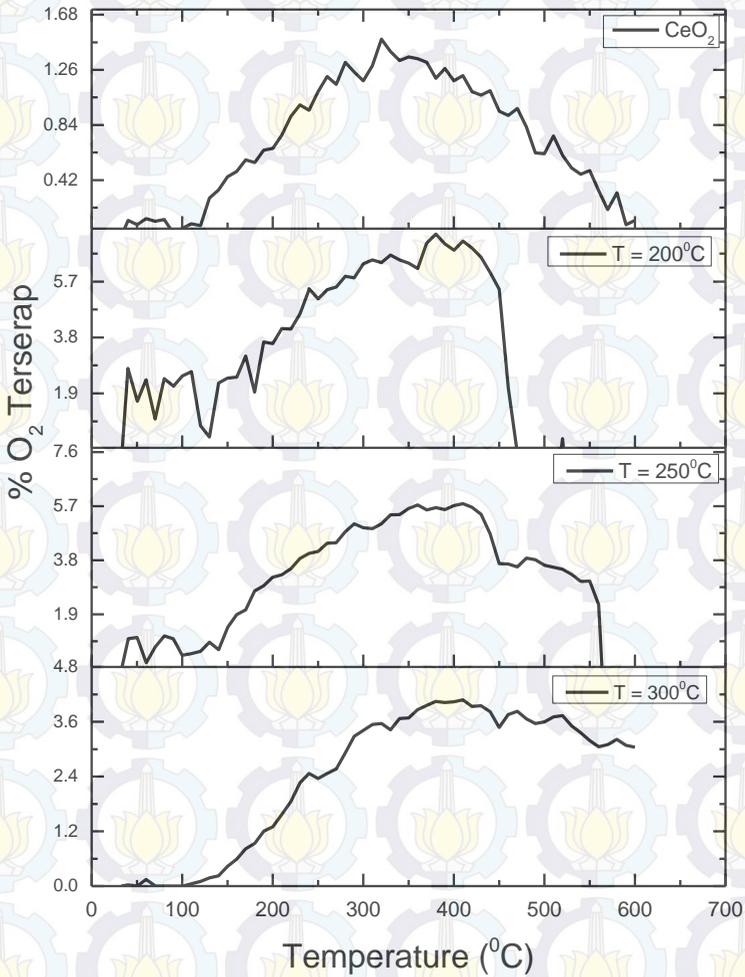
besar pada suhu tinggi dibandingkan dengan CeO_2 murni. Hal ini terlihat pada Gambar IV.8.

Pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dan suhu sintesa 200 °C terjadi peningkatan nilai OSC sampai 7,3% (2286,02 $\mu\text{mol O}_2/\text{gsampel}$) dari suhu kamar sampai suhu 380 °C. Kemudian setelah suhu naik dari 380 °C terjadi penurunan nilai OSC yang signifikan. Hal ini juga terjadi pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dan suhu sintesa 250 °C. Nilai OSC meningkat sampai 5,78 % (1808,56 $\mu\text{mol O}_2/\text{gsampel}$) dari suhu kamar sampai suhu 410 °C. Kemudian setelah suhu naik dari 410 °C terjadi penurunan nilai OSC. Hal ini menunjukkan partikel Ce:Zr = 2:1 dengan suhu sintesa 200 °C dan 250 °C mempunyai kestabilan yang buruk pada suhu tinggi terhadap kapasitas penyimpanan oksigen. Berbeda dengan partikel pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dan suhu sintesa 300°C OSC meningkat dengan nilai 3,83 % (1196,43 $\mu\text{mol O}_2/\text{gsampel}$) dari suhu kamar sampai suhu 490 °C. Setelah suhu 490 °C terjadi penurunan kemampuan menyimpan oksigen. Namun penurunan OSC tidak signifikan dan terlihat stabil. Ini menandakan pada suhu sintesa 300 °C lebih stabil dalam penyerapan oksigen pada suhu tinggi. Hal ini menunjukkan semakin tinggi suhu sintesa hidrotermal dapat meningkatkan kestabilan ikatan antara Ceria dengan Zirconia.

Partikel ceria-zirconia yang dihasilkan dapat diaplikasikan sebagai bahan katalis dalam aplikasi *fuel cell*, katalis pembuatan gas hidrogen dan penyimpan oksigen pada gas buang kendaraan bermotor. Berdasarkan hasil analisa TGA, partikel $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ dengan suhu sintesa 300 °C dan waktu sintesa 2 jam stabil pada suhu 32 - 490 °C. Partikel yang terbentuk masih belum memenuhi untuk diaplikasikan sebagai bahan *catalytic converter* pada gas buang kendaraan bermotor, karena alat tersebut beroperasi pada suhu 350 – 900 °C. Pada aplikasi *fuel cell*, partikel $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ memenuhi syarat jika diaplikasikan sebagai bahan baku katalis pada *hydrogen-oxygen*

fuel cell karena beroperasi pada suhu 70 – 140 °C. Pada suhu tersebut analisa TGA menunjukkan partikel $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ mempunyai kestabilan yang baik.





Gambar IV.8 TGA pengaruh penambahan zirconia ($\text{Ce}:\text{Zr} = 2:1$) terhadap kapasitas O_2 terserap pada suhu tertinggi

DAFTAR PUSTAKA

- Behbahani, A., Rowshanzamir, S., and Esmaleifar (2012). Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles From Commercial Zirconia. *Procedia Engineering* , 42:908-917.
- Byrppa, K. (2001). *Handbook of Hydrothermal Energy*. USA: Noyes Publication.
- Chelliah , Muruganantham. Rayappan, J. B. B., & Krishnan, U.M. (2012). Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydroxide Mediated Approach. *Journal of Applied Sciences*, 12: 1734-1737.
- Damyanova, S., Pawelec, B., Arishtirova, K., Martinez Huerta, M.V., & Fierro, J.L.G. (2008). Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides. *Applied Catalysis A: General*, 337: 86–96.
- Fathalilou, Mohammad., & Jalilpour, Marzieh. (2012). Effect of aging time and calcination temperature on the cerium oxide nanoparticles synthesis via reverse coprecipitation method. *International Journal of the Physical Sciences* , 7:944-948.
- Ferreira, H. S. Pepe, I., & Silva, D.F.A. (2009). A Spectroscopic Study of Au/CexZr1-xO2 Catalysts. *Brazilian Journal of Physics* , Vol.39 no.1a.
- Lambrou, P.S., Costa, C.N., Christou, S.Y., & Efstathiou, A.M. (2004). Dynamics of oxygen storage and release on commercial aged Pd-Rh three-way catalysts and their characterization by transient experiments. *Applied Catalysis B: Enviromental* , 54:237-250.
- Lashtabeg, Anna., Drennan, J., Knibbe, R., Bradley, L.J., & Lu, Q.G. (2009). Synthesis and characterisation of

macroporous Yttria Stabilised Zirconia (YSZ) using polystyrene spheres as templates. *Microporous and Mesoporous Materials* , 117:395-401.

Material Cerdas. (2009). *material cerdas*. Retrieved 06 26, 2015, from <https://materialcerdas.wordpress.com/alat-karakterisasi/thermo-gravimetric-analyzer-tga/>

Mazaheri, Mehdi., Tabrizi, S.A., Aminzare, M., & Sadrnezhad, S.K. (2009). Synthesis of CeO₂ Nanocrystalline Powder by Precipitation Method. *ECERS Conference, Krakow* , 655

Mempro. (2012, Januari 26). Retrieved 2015, from <http://mempro.com/ceria/zirconia.html>.

Nagai, Yasutaka., Nonaka, T., Suda, A., & Sugiura, M. (2002). Structure Analysis of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides as Oxygen Storage in Automotive Catalysts. *R&D Review of Toyota CRDL* ,37: 20-27

Reade. (2012, Januari 26). *www.reamde.com*. Retrieved 2015

Ridwani, Z.L. dan Prastuti, O. P. (2012). Sintesa Partikel Makropori Zirconia dengan Menggunakan Batch Hydrothermal. *ITS Skripsi*.

Rodica, Z., Urda, A., Cruceanu, A., & Angelescu, E. (2004). Effect of The Modification With Sn, Zr, And Ce On The Physico-Chemical And Catalytic Performance Of H-ZSM-5 Zeolite. *Analele Univesitatii din Bucuresti* , 1-11:325-332.

Sakamoto, Yoshiyuki., Yoshimi, Kizaki., & Motohiro, Tomoyoshi. (2002). New Direct Evaluation Of Oxygen Storage/Release Capacity on Milisecond Time Scale. *R&D Review of Toyota CRDL* , 37:14-19

Sobukawa, Hideo. (2002). Development of Ceria Zirconia Solid Solutions And Future Trends. *R&D Review of Toyota* , 37:1-5

Yaakob, Zahira and Pudukudy, Zahira. (2014). Catalytic aspect of Ceria-Zirconia solid solution: Part-I An update in the synthesis, properties and chemical reactions of ceria zirconia solid solution. *Der Pharma Chemica* , 6(1):188-216.

Yamada, H. K., Hayakawa, N., Kami, Y., & Kawai, T. (1992). Universal Air-Fuel Ratio Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor and Further Applications. *SAE Technical Paper Japan*.

Zhang, Feng., Chen, C.H., Hanson, J.C., Robinson, R.D., Herman, I.P., & Chan, S.W., (2006). Phases in Ceria-Zirconia Binary Oxide $(1-x) \text{CeO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ Nanoparticles : The effect of Particle Size. *The American Ceramic Society* , 89:1028-1036.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

V.1. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Partikel Ceria Oxide, Zirconia Oxide dan Ceria Zirconia Oxide dapat dibuat dengan cara *batch hydrothermal*.
2. Semakin tinggi konsentrasi Ceria partikel terbentuk semakin bulat dan diameter partikel semakin kecil.
3. Gugus fungsi karakteristik pada metode 1 untuk campuran Ce:Zr masih terlihat masing-masing komponen. Sedangkan untuk metode 2 sudah tidak terlihat, hal ini menunjukkan terjadinya komposit partikel Ce-Zr-O.
4. Kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) semakin tinggi dengan kenaikan suhu sintesa CeO_2 dan ZrO_2 yaitu pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu sintesa 2 jam dengan nilai OSC masing-masing 5,56% (1738,63 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel) dan 3,47% (1084,87 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).
5. Kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi didapat pada waktu sintesa 2 jam.
6. Metode 1 hanya terjadi pencampuran mekanik, sehingga antara ceria dan zirconia tidak terbentuk komposit. Sehingga penyerapan oksigen dipengaruhi oleh CeO_2 murni dan ZrO_2 murni. Kapasitas penyimpanan (OSC) tertinggi didapat pada konsentrasi CeO_2 tinggi dengan perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dengan nilai 6,72 % (1842,34 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).
7. Pengaruh penambahan Zirconia pada metode 1 meningkatkan kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) dan kestabilan pada kondisi suhu tinggi.

8. Pada metode 2 OSC tertinggi didapatkan pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dengan nilai 6,26 % (1957,18 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).
9. Semakin kecil diameter partikel, nilai kapasitas penyimpanan oksigen semakin tinggi (OSC).
10. Penambahan Zirconia pada metode 2 yang menghasilkan partikel Ce-Zr-O meningkatkan kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) dan kestabilan pada kondisi suhu tinggi.

V.2. SARAN

1. Menggunakan gas H_2 pada analisa TGA untuk melihat jumlah oksigen yang bereaksi dengan H_2 pada partikel Ceria-Zirconia.
2. Memperbanyak variable waktu untuk mendapatkan waktu yang optimum dan mengetahui pengaruh waktu terhadap karakteristik partikel yang terbentuk, misalnya: 1, 1.5, 2, 2.5, dan 3 jam.

APPENDIKS

1. Perhitungan Yield dari Hasil Analisa

$$\text{Yield} = \frac{\text{Massa Terbentuk}}{\text{Massa Masuk}} \times 100 \%$$

Tabel A.1 Perhitungan Massa Masuk

Prekursor	Volume(ml)	Konsentrasi (M)	mol	Massa (gr)
Ce(NO ₃) ₃	4	0.06	0.00024	0.064142
Ce(NO ₃) ₃	7.04	0.06	0.0004224	0.112891
ZrO(NO ₃) ₂	4	0.06	0.00024	0.103733
ZrO(NO ₃) ₂	7.04	0.06	0.0004224	0.18257

Tabel A.2 Perhitungan Yield CeO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
200	2	0.0233	0.064142	36,32
250	2	0.0217	0.064142	33,83
300	2	0.0452	0.112891	40,03

Tabel A.3 Perhitungan Yield ZrO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
200	2	0.0287	0.103733	27.67
250	2	0.0294	0.103733	28.34
300	2	0.0564	0.18257	30.89

Tabel A.4 Perhitungan Yield CeO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
300	1	0.0218	0.112891	19.31
300	3	0.0216	0.112891	19.13

Tabel A.5 Perhitungan Yield ZrO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
300	1	0.0337	0.103733	32.49
300	3	0.0292	0.103733	28.15

Perbandingan	Nama Prekursor	Volume (ml)	Konsentrasi (M)	Mol	Masa (g)
1 : 1	Ce(NO ₃) ₃	3.52	0.06	0.0002112	0.147
	ZrO(NO ₃) ₂	3.52	0.06	0.0002112	
1 : 2	Ce(NO ₃) ₃	1.333333	0.06	8E-05	0.09
	ZrO(NO ₃) ₂	2.666666	0.06	0.00016	
1 : 3	Ce(NO ₃) ₃	1	0.06	0.00006	0.094
	ZrO(NO ₃) ₂	3	0.06	0.00018	
2 : 1	Ce(NO ₃) ₃	2.666666	0.06	0.00016	0.0773
	ZrO(NO ₃) ₂	1.333333	0.06	8E-05	
3 : 1	Ce(NO ₃) ₃	3	0.06	0.00018	0.074
	ZrO(NO ₃) ₂	1	0.06	0.00006	

Tabel A.6 Perhitungan Massa Masuk Metode 2 Suhu 300 °C

Tabel A.7 Perhitungan Yield Metode 2 Suhu 300 °C

Perbandingan Ce:Zr	Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
	T (°C)	T (jam)			
1 : 1	300	2	0.025	0.147	16,92
1 : 2	300	2	0.0294	0.09	32,47
1 : 3	300	2	0.0265	0.094	28,24
2 : 1	300	2	0.0318	0.0773	41,11
3 : 1	300	2	0.0327	0.074	44,16

2. Perhitungan Kapasitas Oksigen Terserap (*Oxygen Storage Capacity*)

$$\% \text{ O}_2 \text{ terserap} = \frac{\text{Massa akhir} - \text{Massa awal}}{\text{Massa awal}} \times 100 \%$$

$$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sample} = \frac{\text{Massa akhir} - \text{Massa awal}}{\text{Massa awal} \times 1000}$$

Tabel A.12 Kapasitas O₂ Terserap Untuk CeO₂ dan ZrO₂

Sampel	Suhu	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
CeO ₂	200	1.930008	1.936966	0.36	112.66
CeO ₂	250	1.632397	1.695617	3.87	1210.26
CeO ₂	300	0.462721	0.488465	5.56	1738.63
ZrO ₂	200	1.078821	1.103075	2.25	702.56
ZrO ₂	250	1.784681	1.83826	3.00	938.17
ZrO ₂	300	1.766689	1.828021	3.47	1084.86

Tabel A.13 Kapasitas O₂ Terserap Untuk CeO₂ dan ZrO₂

Sampel	Waktu (jam)	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
CeO ₂	1	1.685576	1.739155	3.18	993.34
CeO ₂	3	0.606259	0.634987	4.74	1480.80
ZrO ₂	1	2.70893	2.731991	0.85	266.03
ZrO ₂	3	4.420053	4.45892	0.88	274.79

Tabel A.14 Kapasitas O₂ Terserap Untuk Metode 1 Suhu 300 °C dan Waktu 2 jam

Perbandingan Ce: Zr	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
1 : 1	2.331497	2.376228	1.92	599.55
1 : 2	1.376533	1.392339	1.15	358.83
1 : 3	1.12564	1.163512	3.36	1051.40
2 : 1	0.671368	0.716496	6.72	2100.56
3 : 1	0.756159	0.806457	6.65	2078.67

Tabel A.15 Kapasitas O₂ Terserap Untuk Metode 2 Suhu 300 °C dan Waktu 2 jam

Perbandingan Ce: Zr	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
1 : 1	1.027032	1.062022	3.41	1064.66
1 : 2	0.924746	0.961127	3.93	1229.42
1 : 3	1.395617	1.435577	2.86	894.76
2 : 1	0.814211	0.865205	6.26	1957.18
3 : 1	1.383491	1.431701	3.48	1088.96

3. Perhitungan Diameter Kristal dari Analisa XRD (X-Ray Diffraction)

$$D = K \frac{\lambda}{B \cos \theta b}$$

Keterangan :

D : diameter kristal

λ : panjang gelombang sinar x yang digunakan

θb : sudut bragg

B : FWHM (Full Width Half Maximum) satu puncak tertinggi

K : Konstanta material (0.9)

Tabel A.16 Perhitungan diameter kristal

No	variabel	K	lamda (nm)	B (rad)	tetaB (rad)	cos teta B	diameter (nm)	
1	metode 1	Ce:Zr = 1:1	0.9	0.156406	0.005969	0.25	0.97	24.33
2		Ce:Zr = 1:2	0.9	0.156406	0.007815	0.25	0.97	18.58
3		Ce:Zr = 2:1	0.9	0.156406	0.007135	0.25	0.97	20.36
4	metode 2	Ce:Zr = 1:1	0.9	0.156406	0.011054	0.25	0.97	13.14
5		Ce:Zr = 1:2	0.9	0.156406	0.009024	0.26	0.97	16.15
6		Ce:Zr = 2:1	0.9	0.156406	0.005969	0.25	0.97	24.34
7	CeO ₂	0.9	0.156406	0.007135	0.25	0.97	20.36	
8	ZrO ₂	0.9	0.156406	0.009572	0.25	0.97	15.16	

Sintesa Partikel Campuran Ceria-Zirconia Oxide dengan *Batch Hydrothermal* sebagai Bahan Penyimpanan Oksigen

Nama : Gin Gin (2313 105 005)
Ardianto (2313 105 034)
Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS
Pembimbing : Dr. Siti Machmudah, ST., M Eng
Prof. Dr. Ir Sugeng Winardi, M Eng

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesa partikel campuran Ceria Zirconia Oxide dengan batch hydrothermal sebagai bahan penyimpanan oksigen. Larutan prekursor yang digunakan yaitu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,06 M dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 0,06 M.

Ekspirimen dilakukan dalam sebuah reaktor yang mempunyai volume 8,8 ml. sintesa partikel di lakukan pada suhu yang bervariasi yaitu 200 °C, 225 °C dan 300 °C dan variasi waktu 1 jam, 2 jam, dan 3 jam. Sintesa campuran partikel ceria-zirconia dilakukan dengan dua metode yaitu metode pertama dengan memproses campuran larutan secara hidrotermal dengan perbandingan Ce : Zr adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 dan 3:1. Metode kedua yaitu dengan mencampur partikel CeO_2 dan ZrO_2 hasil sintesa hidrotermal dengan perbandingan Ce:Zr adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Partikel hasil sintesa selanjutnya akan dianalisa morfologinya dengan menggunakan SEM dan kristalinitasnya menggunakan XRD. Sedangkan kapasitas penyimpanan oksigen pada partikel hasil sintesa akan dianalisa menggunakan TGA.

Hasil dari penelitian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi dari perbandingan mol mempengaruhi terbentuknya partikel semakin tinggi konsentrasi ceria maka partikel yang terbentuk semakin bulat, sedangkan hasil analisa penyimpanan oksigen diketahui pada metode

1 dengan pencampuran mekanik didapatkan pada suhu 300°C dan waktu sintesa 2 jam di peroleh kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 sebesar 6.71%. ($1842.34\ \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel). Sedangkan pada metode 2 didapatkan pada suhu 300°C dan waktu sintesa 2 jam diperoleh kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 sebesar 6.26 % ($1957.18\ \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).

Kata kunci : Sintesa, Ceria, Zirconia, Hydrothermal, Penyimpanan Oksigen.

Synthesis Mixed Ceria-Zirconia Particles by using Batch Hydrothermal as Oxygen Storage

Name : Gin Gin (2313105005)
Ardianto (2313105034)
Department : Chemical Engineering FTI-ITS
Advisors : Dr. Siti Machmudah, ST. M Eng
Prof. Dr. Ir Sugeng Winardi, M Eng

ABSTRACT

This research aims to synthesize a mixture of Ceria Zirconia Oxide particles by hydrothermal batch as oxygen storage material. Precursor solution used is Ce (NO₃)₃ 0.06 M and ZrO (NO₃)₂ 0.06 M.

Experiments carried out in a reactor which has volume of 8.8 ml. particle synthesis is done at varying temperatures of 200 °C, 225 °C and 300 °C and variations in time of 1 hour, 2 hours, and 3 hours. Synthesis mixture ceria-zirconia particles carried by two methods: the first method to process the mixture in the hydrothermal solution with a ratio of Ce: Zr is 1: 1, 1: 2, 1: 3, 2: 1 and 3: 1. The second method is by mixing particles of CeO₂ and ZrO₂ hydrothermal synthesis results in the ratio of Ce: Zr is 1: 1, 1: 2, 1: 3, 2: 1, and 3: 1. Particle synthesis results will then be analyzed the morphology by using SEM and XRD crystallinity. While the oxygen storage capacity of the particle synthesis results will be analyzed using a TGA

The results of this study concluded that the concentration of mole ratio influences the particles formation. The higher the concentration of the Ceria's particles, the more spherical particles formed. The results of the oxygen storage analysis in the first method with mechanical mixing show at a temperature of 300 °C and a synthesis time of 2

hours obtained the highest oxygen storage capacity (OSC) in the mole ratio of Ce:Zr = 2:1 by 6.71%. (1842.34 mol O₂/g sample). Whereas the results in second method show at a temperature of 300 °C and a synthesis time of 2 hours obtained the highest oxygen storage capacity (OSC) in the mole ratio of Ce:Zr = 2:1 at 6.26% (1957.18 mol O₂ / g sample).

Keywords: synthesis, Ceria, Zirconia, Hydrothermal, Oxygen Storage Capacity.

KATA PENGANTAR

Penulis mengucapkan puji syukur kehadirat Allah SWT. yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul

“Sintesa Partikel Campura Ceria-Zirconia dengan *Batch Hydrothermal* sebagai Bahan Penyimpan Oksigen”

Skripsi ini merupakan syarat kelulusan bagi mahasiswa tahap sarjana di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya. Penulis menyadari laporan ini tidak akan selesai tanpa bantuan dari berbagai pihak. Pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih ke pada :

1. Kedua orang tua serta saudara-saudara kami, atas do'a, bimbingan, perhatian, dan kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng. selaku Dosen Pembimbing dan Kepala Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran, atas bimbingan dan saran yang diberikan.
3. Ibu Dr. Siti Machmudah, ST. M.Eng. selaku Dosen Pembimbing atas bimbingan, motivasi, ilmu, dan saran yang telah diberikan. Beliau lah yang memberikan banyak andil dalam penyusunan laporan skripsi ini.
4. Bapak Dr. Ir. Renanto Handogo, MS, Ph.D, Dr. Tantular Nurtono, ST. M.Eng. dan Ibu Dr. Widiyastuti, ST. MT. atas bimbingan dan saran yang diberikan sehingga terselesaikanya skripsi ini .
5. Dosen-dosen Teknik Kimia FTI-ITS yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
6. Rekan-rekan sekerja kami di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran atau *Mixing Crew* dan Bang Farid Indra selaku laboran atas kebersamaan, kepedulian, dan kekompakan yang kelak kami rindukan dan keluarga besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).

7. Mahasiswa lintas jalur angkatan ganjil 2013 yang telah berjuang bersama di kampus ini dan berbagai pihak yang telah membantu proses terselesaikannya skripsi ini.

Penulis menyadari laporan ini tidak luput dari kekurangan maka penulis mengharap saran dan kritik demi kesempurnaannya sehingga dapat bermanfaat bagi pembaca.

Surabaya, Juli 2015

Penyusun

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL

LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK I

ABSTRACT III

KATA PENGANTAR..... V

DAFTAR ISI VI

DAFTAR GAMBAR X

DAFTAR TABEL XIII

BAB I PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang 1

I.2 Rumusan Masalah 3

I.3 Batasan Masalah 3

I.4 Tujuan Penelitian 4

I.5 Manfaat Penelitian 4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Sintesa Hydrothermal 5

II.2. Pelarut Hydrothermal 6

II.3. Zirconia 6

II.4. Cerium (Ce).....	7
II.5. Ceria-Zirconia	8
II.6 Struktur Kristal pada Zirconia	9
II.7 Metode Analisa	10
II.8 Penelitian Terdahulu.....	16
II.9 Aplikasi	19

BAB III METODE PENELITIAN

III.1 Prosedur Percobaan.....	22
III.1.1 Persiapan Larutan Prekursor	22
III.1.2 Sintesa <i>Hydrothermal</i>	22
III.1.3 Kalsinasi Partikel	25
III.2 Analisa	26
III. 3 Peralatan yang Digunakan.....	27
III. 4 Block Diagram	28
III.5 Lokasi Penelitian.....	34

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Pembentukan Partikel Ceria-Zirconia	36
IV.1.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Morfologi Partikel	36
IV.1.2. Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia Terhadap Fase Kristal	39

IV.1.3 Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia pada Terhadap Gugus Fungsi Dari Partikel	43
---	----

IV.2. Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen.....	46
--	----

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

V.1. KESIMPULAN.....	57
----------------------	----

V.2. SARAN.....	58
-----------------	----

DAFTAR PUSTAKA

APPENDIKS

BIODATA PENULIS

DAFTAR TABEL

Tabel II.1 Sifat Fisika Cerium	8
Tabel IV.1 Analisa XRD Diamter Partikel	40
Tabel IV.2 Pengaruh suhu sintesa pada $t = 2$ jam	47
Tabel IV.3 Pengaruh waktu sintesa pada $T = 300$ °C.....	48
Tabel IV.4 Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 1 pada $T = 300$ °C dan $t = 2$ jam	49
Tabel IV.5. Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 2 pada $T = 300$ °C dan $t = 2$ jam	52
Tabel IV.6 Diameter partikel Ce:Zr metode 2 pada $T = 300$ °C dan $t = 2$ jam	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1 Bubuk Zirconia Dioxide.....	10
Gambar II.2 Mekanisme reduksi CeO_2-ZrO_2	22
Gambar II.3 Pengukuran Kapasitas Oksigen dengan TG.....	23
Gambar III.1 Peralatan yang digunakan (a) <i>Autoclave Stainless Steel Reactor</i> (b) <i>Furnace</i>	38
Gambar III.2 Block Diagram Sintesa Hydrothermal Ceria dengan variasi suhu dan waktu tetap	39
Gambar III.3 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Zirconia</i> dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan 2).....	40
Gambar III.4 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Ceria</i> dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 3).....	41
Gambar III.5 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Zirconia</i> dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 4).....	42
Gambar III.6 Block Diagram Pencampuran Ceria dan Zirconia dengan Variasi Komposisi atau Metode 1	43
Gambar III.7 Block Diagram Sintesa <i>Hydrothermal Campuran Ceria-Zirconia</i> dengan Variasi Komposisi atau Metode 2	44
Gambar IV.1 SEM CeO_2, ZrO_2 , Metode 1 (2:1) dan Metode 2 (1:1, 1:2, 2:1)	52
Gambar IV.2 Spektrum XRD $CeO_2 - ZrO_2$ dengan perbandingan mol Ce:Zr =1:1, 1:2 dan 2:1	55

Gambar IV.3 Spektrum XRD $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ dengan perbandingan mol Ce:Zr =1:1, 1:2 dan 2:1	56
Gambar IV.4 FTIR untuk CeO_2 dan ZrO_2	58
Gambar IV.5 FTIR metode 1 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)	60
Gambar IV.6 FTIR metode 1 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)	61
Gambar IV.7 TGA Pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas O_2 terserap pada suhu tinggi	68
Gambar IV.8 TGA pengaruh penambahan zirconia (Ce:Zr = 2:1) terhadap kapasitas O_2 terserap pada suhu tertinggi	74

Biodata Penulis

GIN GIN



Lahir di kota Tasikmalaya 3 Februari 1991. Seteleah lulus dari SMP N 1 dan SMA N 1 Tasikmalaya ia melanjutkan studi D3 di Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung pada tahun 2009. Setelah lulus dari politeknik tersebut ia kemudian mengabdikan ilmunya di PT. Halliburton. Setelah 10 bulan bekerja ia memutuskan untuk melanjutkan studi S1 di jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Pada tahun terakhirnya, penulis mengerjakan Tugas Akhir di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran bersama partnernya, Ardianto dengan judul “Pra Desain Pabrik Semen Magnesium” yang kemudian dilanjutkan dengan skripsi yang berjudul “Sintesa Partikel Campuran Ceria-Zirconia Dengan *Batch Hydrothermal* Sebagai Bahan Penyimpanan Oksigen” di bawah bimbingan Prof.Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng dan Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng.

Nama : Gin Gin

Alamat : Jl. Noenoeng Tisna Saputra 70
Tasikmalaya

No HP : 085781415018

Email : gingin02.c@gmail.com

BIODATA PENULIS



Lahir pada 4 Mei 1991 beberapa tahun kemudian lulus dari MTs Maarif Sukorejo dan MAN 3 Malang selanjutnya melanjutkan ke jenjang pendidikan D3 di POLINEMA jurusan Teknik Kimia setelah lulus D3 sempat bekerja selama 6 bulan kemudian memutuskan untuk melanjutkan kuliah S1 di jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Pada tahun terakhirnya, penulis mengerjakan Tugas Akhir di Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran bersama partnernya, Gin Gin dengan judul “Pra Desain Pabrik Semen Magnesium” yang kemudian dilanjutkan dengan skripsi yang berjudul “Sintesa Partikel Campuran Ceria-Zirconia Dengan *Batch Hydrothermal* Sebagai Bahan Penyimpanan Oksigen” di bawah bimbingan Prof.Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng dan Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng

Nama	: Ardianto
Alamat	: Genengan RT 05/ RW 02 Glagahsari Sukorejo Kab Pasuruan
No HP	: 085791000594
Email	: ardianto9195@gmail.com

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Seiring berjalannya waktu saat ini kebutuhan manusia pun semakin bertambah, dan hal ini berbanding lurus dengan perkembangan teknologi yang memenuhinya. Perkembangan teknologi saat ini tumbuh dengan pesat, banyak sekali inovasi baru dibidang teknologi yang dapat mengefektifkan kerja mesin tersebut dan memudahkan kerja manusia. Perkembangan teknologi yang paling pesat kita rasakan pada bidang otomotif karena perannya yang tidak terbantahkan saat ini.

Perkembangan teknologi saat ini pun menuntut untuk penggunaannya yang lebih ramah lingkungan karena sebagaimana kita ketahui saat ini lingkungan mulai tercemar akan polusinya. Terkait akan hal itu pada kendaraan otomotif saat ini sangat diperhatikan gas buang keluarannya.

Pembelajaran terkait katalis dibidang otomotif dimulai sekitar tahun 1970. Pada saat itu ada dua dasar penting tentang katalis otomotif. Pertama, polutan terlarut harus diperkaya katalis logam mulia. Kedua, aktifitas katalis logam mulia harus maksimum dan laju konversi dari polutan dalam gas buang dari mobil harus tercapai sekitar 100% pada titik netralisasi, yang mana tidak berlebihan ataupun tidak kekurangan oksigen pada gas buang (Sugiura, 2003)

Penelitian akan sensor gas buang pada kendaraan bermotor pun saat ini sedang berkembang, dimulai dengan yitria dan zirconia hingga penambahan cerium ion sebagai dopping untuk zirconia itu sendiri. Penambahan ini untuk menstabilkan zirconia pada temperature tinggi dan mampu membuat zirconia menambah kapasitas penyimpanan oksigen didalamnya.

Pada 1977, perusahaan Toyota di Jepang menemukan *three way* katalis dari sebuah mobil katalis ini terdiri dari 3 element, yaitu: Pt, Pd dan Rh dengan alumina sebagai

pendukung dan “ceria” sebagai penyimpan oksigen. Untuk meningkatkan laju konversi dari polutan pada gas buang dari kendaraan komposisi gas buang harus dijaga seminimal mungkin sejumlah stokiometri pada konversi inlet, dimana jumlah rasio udara terhadap bensin harus diperbesar. Cara untuk memperbesarnya adalah dengan komposisi gas buang dari katalis harus diatur dengan menyimpan oksigen ditempat penyimpanan oksigen. Ceria (CeO_2) dianggap sebagai komponen penyimpanan oksigen yang paling cocok.

Dari latar belakang tersebut diketahui bahwa kegunaan partikel CZ (Ceria-Zirconia) sangat penting. Tujuannya untuk membuat emisi gas buang menjadi lebih bersih. Pada tahun 1989 hingga sekarang, sudah banyak sekali kendaraan yang dilengkapi CZ (Hideo, 2002)

Fungsi dari sensor oksigen di sistem injeksi motor standart hanya untuk memberikan informasi hasil pembakaran dari gas buang. Caranya adalah dengan membandingkan oksigen hasil pembakaran dengan oksigen di luar dan hasil perbandingan oksigen ini dikonversikan oleh ZrO_2 menjadi arus listrik. Tegangan inilah yang kemudian dikirim sensor oksigen ke ECU sebagai informasi hasil pembakaran yang terjadi yang terjadi di ruang bakar. Sensor oksigen zirkonia terbuat dari keramik yang dikenal sebagai dioksida zirconium (ZrO_2). Oksida ini dipilih untuk digunakan dalam industri otomotif karena fleksibilitas yang tinggi, tahapan terhadap keausan, dan korosi, serta jumlahnya melimpah, murah dan tidak berbahaya.

Selain untuk sensor oksigen ada manfaat lain dari zirconia sebagai keramik di dunia industry, seperti solid katalis atau oksigen elektrolit untuk fuel cell. Beberapa metode telah dikembangkan untuk memproduksi partikel ini seperti pyrolisis, sol gel, sitrat kompleks, microwave, dan sintesis hydrothermal. Belakangan ini solvothermal maupun superkritis terbukti menguntungkan dalam pembuatan nanopartikel. Satu persatu point penting pada sintesis hydrothermal telah diidentifikasi, partikel

yang baik dari segi morfologi dan ukuran partikel dapat dikendalikan dengan mengatur kondisi operasinya. Nanopartikel zirconia pada sintesa hidrotermal menggunakan precursor zirconium nitrate atau zirconium asetat pada kondisi superkritis air (Hayashi et al, 2009)

I.2 Rumusan Masalah

Dari uraian latar belakang tersebut di atas, dapat diketahui bahwa sintesia partikel ceria zirconia telah banyak dikembangkan dengan berbagai macam metode sintesa dan dengan kondisi operasi yang berbeda disetiap metodenya. Untuk sintesa hidrotermal ceria – zirconia perlu dilakukan lebih lanjut terkait perbandingan mol, suhu sintesa dan waktu sintesa sehingga didapatkan partikel yang terbaik sebagai bahan penyimpan oksigen

I.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini batasan-batasan penelitian yang digunakan adalah

1. Penggunaan larutan $Ce(NO_3)_3$ sebagai prekursor
2. penggunaan Larutan $ZrO(NO_3)_2$ sebagai prekursor
3. Sintesa partikel ceria dan zirconia menggunakan *batch hydrothermal*
4. Pengujian kemampuan campuran ceria-zirconia sebagai bahan penyimpan oksigen menggunakan analisa TG/DTA

I.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian antara lain :

1. Mempelajari pengaruh suhu sintesa, waktu sintesa dan perbandingan mol pada sintesa *hydrothermal* terhadap pembentukan partikel ceria dan zirconia
2. Menguji kemampuan partikel ceria-zirconia sebagai bahan penyimpan oksigen

I.5 Manfaat Penelitian

Dengan melakukan penelitian ini diharapkan dapat mengetahui suhu sintesa, waktu sintesa, dan perbandingan mol yang optimal pada sintesa hidrotermal ceria-zirconia untuk diaplikasikan sebagai bahan penyimpan oksigen. Partikel ceria-zirconia yang dihasilkan dapat diaplikasikan sebagai bahan katalis dalam aplikasi *fuel cell*, katalis pembuatan gas hidrogen dan penyimpan oksigen pada gas buang kendaraan bermotor.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Sintesa Hydrothermal

Sintesa *hydrothermal* merupakan salah satu cara kristalisasi suatu bahan dari larutan dengan kondisi suhu dan tekanan tertentu. (Agustinus,2010). Pertumbuhan partikel dilakukan dalam suatu peralatan yang terdiri dari bejana bertekanan yang disebut *autoclave*, dimana nutrisi yang diberikan terkandung di dalam air. Air berfungsi sebagai reaktan pada kondisi ini, dan mempercepat kinetika reaksi hidrolisis. Sintesa zirconia dengan metode *hydrothermal* dilakukan dengan mencampur suatu prekursor dengan suatu surfaktan, reduktan, dan air dalam *autoclave* pada suhu tinggi. Metode *hydrothermal* mempercayakan kemampuan air dalam meningkatkan tekanan dan suhu sistem untuk menghidrolisa dan melakukan dehidrasi garam. Rendahnya kelarutan oksida logam yang dihasilkan mempercepat tercapainya kondisi supersaturasi. Kenaikan suhu menguntungkan kecepatan dehidrasi, dan juga difusi reaktan dalam air. Untuk mendapatkan kecepatan nukleasi yang tinggi dan mengontrol pertumbuhan, maka parameter yang harus diatur adalah tekanan (P), suhu (T), waktu reaksi, dan konsentrasi prekursor.

Keuntungan dari metode *hydrothermal* adalah partikel yang terbentuk mampu membuat fase partikel yang tidak stabil pada titik leburnya. Metode ini ramah lingkungan dan serbaguna karena tidak melibatkan pelarut organik. Selain itu, bahan yang memiliki tekanan uap tinggi dekat titik lebur juga dapat tumbuh dengan metode *hydrothermal*. Metode ini sangat cocok untuk pembentukan partikel dengan mengontrol komposisi di dalam partikel. Kekurangan dari metode ini meliputi kemustahilan mengamati pertumbuhan partikel dan membutuhkan penanganan yang tidak sederhana.

II.2. Pelarut Hydrothermal

Untuk memahami reaksi *hydrothermal*, sifat pelarut pada kondisi *hydrothermal* harus diketahui dengan baik. Air telah menjadi pelarut utama di alam ini dan jumlahnya pun melimpah serta sifatnya yang luar biasa sebagai media reaksi dibawah kondisi *hydrothermal*. Air menunjukkan karakteristik yang berbeda di bawah kondisi standar, salah satu keuntungan menggunakan pelarut air adalah manfaat lingkungan dan lebih murah daripada pelarut lainnya, serta dapat bertindak sebagai katalis untuk pembentukan bahan yang diinginkan oleh pengaturan kondisi suhu dan tekanan. Keuntungan lainnya adalah bahwa air sangat mudah dipisahkan dari produk. Pelarut *hydrothermal* memiliki sifat yang berbeda diatas 100°C dan di atas 1 atm. (Byrappa, 2001)

II.3. Zirconia

Zirconia berasal dari unsur zirconia (Zr) yang memiliki nomor atom 40 dan berat atom 91,22. Zirconia sebagai oksida murni tidak ditemukan di alam, akan tetapi zirconia biasa ditemukan dalam *baddeleyite* and zircon ($ZrSiO_4$) yang merupakan sumber utama dari material. Dari kedua sumber zirconia tersebut, zircon yang didapat memiliki kemurnian yang rendah, dan harus melalui proses-proses tertentu untuk menghasilkan zirconia. Dalam memproses zirconia dilakukan pemisahan dan penghilangan material-material yang tidak diinginkan serta impurities yang ada, yaitu zircon – silica. Zirconia oxide (Zirconia) murni memiliki titik leleh yang tinggi (2,700° C) dan konduktivitas *thermal* yang rendah.(Fadhilah, 2012)



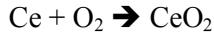
Gambar II.1 Bubuk Zirconia Dioxide

Zirconia atau Zirconia dioksida (ZrO_2) merupakan bahan semikonduktor keramik yang mempunyai sifat tahan korosi, dan sensitif terhadap gas oksigen. Sifat-sifat ini membuat ZrO_2 banyak dipakai sebagai sensor gas oksigen di industri otomotif. Selain itu, Zirconia sebagai oksida murni tidak ditemukan di alam, akan tetapi zirconia biasa ditemukan dalam *baddeleyite* and zircon ($ZrSiO_4$) yang merupakan sumber utama dari material ini. Dari kedua sumber zirconia tersebut, zircon yang didapat memiliki kemurnian yang rendah, dan harus melalui proses-proses tertentu untuk menghasilkan zirconia. Dalam memproses zirconia dapat dilakukan dengan kalsinasi senyawa ZrO_2 karena stabilitas thermalnya tinggi, sehingga pemanasan dapat menjadikan Zirconia itu murni. (Reade, 2012)

II.4. Cerium (Ce)

Cerium adalah suatu unsur kimia dengan symbol Ce dan nomor atom 58. Cerium adalah logam perak, kelompok lantanida, menyerupai besi dalam warna dan kilau tetapi lembut, ceria juga mengoksidasi di udara. Sifat fisik ceria dapat dilihat pada Tabel II.1

Sifat kimia dari cerium adalah mampu bereaksi dengan oksigen (O_2) pada suhu $150^\circ C$ membentuk ceria (IV) oksida :



Aplikasi utama pada ceria (IV) oksida adalah sebagai katalis untuk pembakaran CO dan NO_x pada gas buang kendaraan bermotor. Selain itu bahan ini juga digunakan untuk meningkatkan efisiensi bahan bakar dan menurunkan emisi partikel hidrokarbon.

Tabel II.1 Sifat Fisika Cerium

Sifat Fisis Cerium	
<i>Phase</i>	Padatan
Densitas	6,770 g/cm ³
Titik leleh	1068 K, 795°C, 1
Titik didih	3716 K, 3443°C
Panas Penggabungan	6229°F
Panas penguapan	5,46 kJ/mol
Kapasitas panas	398/mol, 26,94 J/mol K

II.5. Ceria-Zirconia

Reaksi yang terjadi antara kedua partikel tersebut melibatkan ceria, zirconia, dan H₂O. Bentuk reaksi yang terjadi adalah :





Ceria Zirconia Oxide ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$) adalah logam campuran zirconia dan ceria terbentuk ke dalam kisi kristal. Zirconia dikombinasikan ke CeO_2 untuk meningkatkan stabilitas termal dari campuran material oksida. Campuran ini memiliki sifat yang unik untuk dapat menyimpan oksigen dalam kisi dari oksida logam. Sehingga hal ini dimanfaatkan untuk perawatan gas buang kendaraan bermotor karena ceria-zirconia dapat menyimpan oksigen selama kondisi pembakaran maksimal. Banyaknya perubahan zirconia menjadi ceria-oxide bergantung pada suhu operasi dan kapasitas penyimpanan oksigen yang ditargetkan. Selain penggunaan sebagai pendukung katalis, campuran ceria-zirconia oksida dapat digunakan pada desulfurisasi gas panas dan digunakan dalam *fuel cell*. Ceria-zirkonia oksida menunjukkan daya tahan terhadap retakan yang tinggi dan kemampuan menyimpan oksigen. (Mempro, 2014).

II.6 Struktur Kristal pada Zirconia

Dalam memahami fase kristal sangat penting guna mengkarakterisasi suatu material. Salah satu alat yang memakai istilah kristalografi dalam mengkarakterisasi suatu bahan adalah XRD (X-ray diffraction). Sehingga untuk menginterpretasi hasil analisis dari alat tersebut memerlukan pengetahuan dasar mengenai kristalografi. Definisi dari kristal sendiri adalah bahan yang terdiri dari unit terstruktur yang identik, tersusun dari satu atau lebih atom yang teratur dan berulang secara periodik dalam tiga dimensi. Keteraturan ini berlanjut sampai ratusan molekul.

Bangunan terkecil dari kristal disebut basis kemudian susunan yang periodik dideskripsikan dengan latris.

Latis adalah susunan tiga dimensi dari titik (titik latis) yang identik dengan sekelilingnya. Sebuah unit sel adalah bagian terkecil dari latis. Seluruh bangunan latis dapat disusun dengan mengulang sebuah unit sel tanpa ada ruang kosong diantaranya. Sebuah unit sel dideskripsikan dengan tiga independen unit vektor yaitu a , b , dan c .

Zirconia adalah material penting yang diaplikasikan pada suhu tinggi. Ada 3 fase kristal yang dapat dijelaskan pada material ini yaitu monoklinik, tetragonal dan kubik. Terbentuknya fase-fase yang berbeda ini dapat dikarenakan suatu proses, zirconia biasanya berfase monoklinik pada suhu ruangan jika diberi suhu tinggi biasanya zirconia berubah fase menjadi tetragonal jika ditambahkan metal seperti kalsium, magnesium yitrium, lanthanum dan ceria pada suhu ruangan. Fase-fase ini menjelaskan kestabilan dari zirconia itu sendiri. Zirconia yang stabil namun tidak sempurna biasanya mengandung satu fase kubik dan biasanya diaplikasikan sebagai sensor oksigen.

II.7 Metode Analisa

II.7.1 *Scanning Electromagnetic Microscope (SEM)*

Analisa untuk nanopartikel sangat berkaitan dengan alat pembesar atau *microscope*. Sementara *microscope* awalnya hanya mampu melihat untuk benda berukuran di atas 200 nanometer. Oleh sebab itu dibutuhkan mikroskop dengan panjang gelombang pendek, inilah asal muasal diciptakannya *scanning electron microscope*. *Microscope electron* mempunyai panjang gelombang lebih pendek daripada cahaya karena itu mikroskop ini mempunyai kemampuan pembesaran obyek yang lebih tinggi dibanding mikroskop optik.

Fungsi *scanning electron microscope* adalah memindai terfokus balok halus elektron ke sampel. Elektron berinteraksi dengan atom sampel, memproduksi berbagai sinyal yang dapat dideteksi dan yang berisi informasi tentang sampel permukaan topografi dan komposisi, Serangkaian energi elektron terukur dapat dihasilkan yang dianalisis oleh sebuah mikroprosesor yang canggih yang menciptakan gambar tiga dimensi atau spectrum elemen yang unik yang ada dalam sampel dianalisis.

Prinsip operasi *scanning electron microscope* adalah dengan membangkitkan elektron dalam keadaan energi yang lebih rendah, mendorong ejski dan membangkitkan pembentukan lubang elektron dalam struktur elektronik atom. Elektron dari kulit energi, energi luar yang lebih tinggi kemudian mengisi lubang, dan kelebihan energi elektron tersebut dilepaskan dalam bentuk foton sinar-X. Pelepasan sinar-X ini menciptakan garis spektrum yang sangat spesifik untuk setiap elemen. Dengan cara ini data X-ray emisi dapat dianalisis untuk karakterisasi sampel.

Aplikasi dari teknik SEM ini adalah :

1. Topografi : menganalisa permukaan dan teksture (kekerasan, reflektivitas)
2. Morfologi : Menganalisa bentuk dan ukuran dari partikel sampel
3. Komposisi : menganalisa komposisi dari permukaan objek secara kualitatif dan kuantitatif

II.7.2 *Transmission Electron Microscopy (TEM)*

Pada dasarnya *Transmission Electron Microscopy (TEM)* memiliki fungsi yang sama dengan SEM akan tetapi ada perbedaan mendasar dari kedua analisa ini. Perbedaan mendasar dari TEM dan SEM adalah pada cara bagaimana elektron yang ditembakkan oleh pistol elektron mengenai sampel. Pada TEM,

sampel yang disiapkan hasil dari tembusan elektron tersebut yang diolah menjadi gambar. Sedangkan pada SEM sampel tidak ditembus oleh elektron sehingga hanya penggambaran hasil dari tumbukan elektron dengan sampel yang ditangkap oleh detektor dan diolah.

Kelebihan dari TEM dibandingkan SEM adalah

1. Resolusi yang lebih baik yaitu mampu mencapai 0.1-0.2 mm lebih besar dari SEM (1-3 mm)
2. Mampu mendapatkan informasi komposisi dan kristalografi dari bahan uji dengan resolusi yang lebih baik tersebut

II.7.3 *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) atau spektroskopi infra merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada bilangan gelombang $13.000 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

Aplikasi dari analisa ini digunakan untuk analisa kuantitatif, namun lebih sering digunakan untuk analisa pada suatu senyawa, terutama senyawa organik. Setiap serapan pada panjang gelombang tertentu menggambarkan adanya suatu gugus fungsi spesifik.

II.7.4 *X-Ray Diffraction (XRD)*

XRD merupakan metode analisa nondestruktif yang lebih didasarkan pada pengukuran radiasi sina-X yang terdifraksi oleh bidang kristal ketika terjadi interaksi antara suatu materi dengan radiasi elektromagnetik sinar X. Suatu kristal memiliki kisi kristal tertentu dengan jarak antar bidang kristal. Jarak antar bidang tersebut spesifik sehingga bidang kristal tersebut akan memantulkan radiasi sinar X dengan sudut-sudut tertentu.

Kegunaan dari analisa XRD ini adalah untuk mengetahui bentuk dan ukuran sel satuan kristal dari sudutnya, pendek atau panjang. Sementara untuk analisa kimia XRD dapat dijadikan sebagai analisa untuk mengetahui:

1. Identifikasi atau penentuan jenis kristal, (analisa kualitatif)
2. Menentukan kemurnian relatif dan derajat kristalinitas sampel atau partikel, (analisa kualitatif)
3. Deteksi senyawa baru dan kerusakan oleh suatu perlakuan

II.7.5 Pengukuran Kapasitas Oksigen dengan Thermo-Gravimetry

Metode TGA merupakan prosedur yang cukup banyak dilakukan dalam karakterisasi bahan. Pada prinsipnya metode ini mengukur berkurangnya massa material ketika dipanaskan dari suhu kamar sampai suhu tinggi yang biasanya sekitar 900°C. Alat TGA dilengkapi dengan timbangan mikro didalamnya sehingga secara otomatis berat sampel setiap saat bisa terekam dan disajikan dalam tampilan grafik. (material cerdas, 2009)

Sebenarnya TGA bisa beroperasi dalam kondisi inert dengan mengalirkan gas tertentu seperti nitrogen ataupun helium. Tapi TGA juga bisa beroperasi dalam atmosfer gas non-inert seperti udara dan oksigen yang memungkinkan terjadinya reaksi dengan sampel dengan adanya kenaikan suhu. Sehingga disini TGA juga bisa berfungsi sebagai reaktor untuk menganalisa massa bahan yang bereaksi dalam kondisi operasi tertentu. Salah satu contohnya pada penelitian mencari katalis yang tepat untuk membakar *soot* (partikel karbon yang terkandung dalam asap knalpot mesin disel), yang dilakukan dengan cara *soot* dicampur katalis dimasukkan dalam TGA jika dinaikkan suhunya dan dialirkan udara maka akan terjadi reaksi pembakaran yang akan

menurunkan massa yang terdeteksi oleh TGA. Katalis yang baik tentunya bisa menurunkan suhu reaksi yang signifikan dibandingkan tidak memakai katalis. (material cerdas, 2009)

Penyerapan oksigen pada CeO_2 didasarkan pada reaksi reduksi dan oksidasi. Pada kondisi reaksi reduksi CeO_2 melepas oksigen dengan membentuk CeO_{2-y} dan kembali lagi membentuk CeO_2 pada kondisi reaksi oksidasi. Pada kondisi reduksi, CeO_2 melepas oksigen dan menyebabkan kekosongan oksigen pada kisi CeO_2 . Adanya kekosongan oksigen ini menyebabkan CeO_2 dapat mengikat oksigen kembali. Berikut reaksi reduksi yang terjadi.



R = Pereduksi (N_2 , H_2)

Vo = Kekosongan oksigen

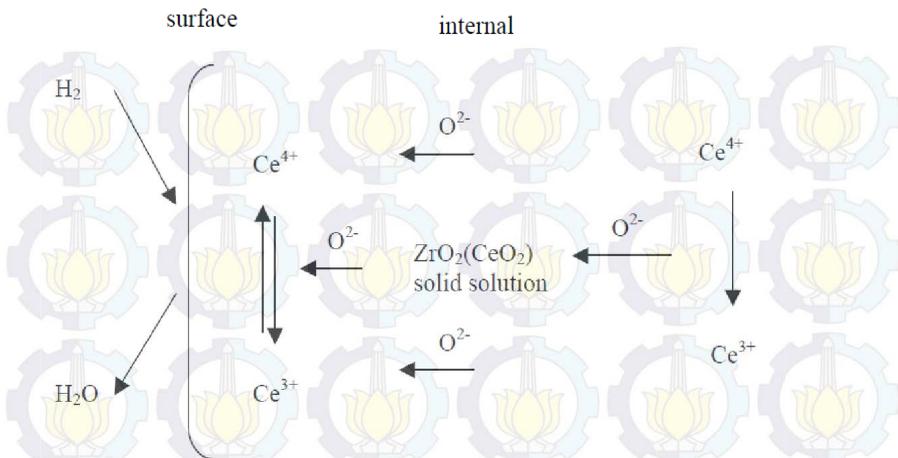
y = jumlah oksigen yang lepas dan tergantung pada suhu

Jika terjadi penambahan Zr^{4+} pada CeO_2 dapat meningkatkan kekosongan oksigen yang tergantung pada perbandingan mol antara ceria dengan zirconia. Berikut reaksi reduksi yang terjadi.



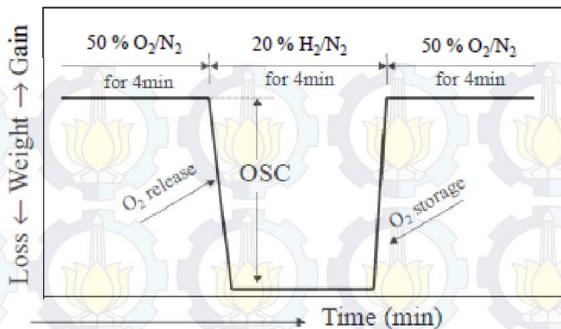
Nilai y' tergantung pada nilai a atau fraksi mol zirconia.

Nilai y' tertinggi pada suhu rendah (700 – 900 K) terjadi pada nilai a = 0.5. Nilai y' tertinggi pada suhu tinggi (1300 K) terjadi pada nilai a = 0.2. (Gordon dan Cain, 2004).



Gambar II.2 Mekanisme reduksi $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Gambar II.3 di bawah ini menggambarkan pengukuran OSC (Oxygen Storage Capacity) menggunakan *thermo-gravimeter* (TG). Katalis pertama di injeksi aliran umpan 50% O_2/N_2 pada suhu 500 °C dengan waktu 4 menit, kemudian diikuti oleh 20% H_2/N_2 pada suhu 500 °C. Pada proses ini, oksigen yang tersimpan dalam katalis bereaksi dengan H_2 untuk membentuk H_2O , menyebabkan kehilangan berat pada katalis. Dengan pengukuran kehilangan berat, jumlah atom oksigen dapat di hitung untuk mengetahui OSC (*Oxygen Storage Capacity*). (Sakamoto, 2002).



Gambar II.3 Pengukuran Kapasitas Oksigen dengan TG

II.8 Penelitian Terdahulu

Pada tahun 1839, kimiawan dari Jerman Robert Bunsen memasukkan air ke dalam tabung kaca berdinding tebal. Kemudian dipanaskan pada suhu di atas 200 °C dan tekanan di atas 100 bar. Partikel Barium Karbonat dan Stronsium Karbonat menunjukkan bahwa mereka dapat tumbuh di bawah kondisi tersebut. Ini pendapat pertama bahwa air dapat menjadi media pelarut pada proses hidrotermal.

Nigatake (2009) melakukan penelitian mengenai pengaruh pH terhadap pembentukan nanopartikel dengan menggunakan *hydrothermal flow reaction* dengan mencampurkan larutan ZrO(NO₃)₂, dan Y(NO₃)₃ pada konsentrasi 0.1 M dan 85% KOH sebagai larutan prekursor pada konsentrasi 0.1 M pada suhu operasi 400°C. Percobaan dilakukan dengan menambahkan *potassium hydroxide* (KOH) kepada larutan prekursor awal. Dan didapati bahwa pH tidak berpengaruh pada konversi Zr, akan tetapi berpengaruh pada yttrium, semakin tinggi pH konversi yttrium yang didapatkan semakin besar.

Katalis memainkan peran vital dalam industri yang mana pembuatan katalis ini menjadi peran yang dominan pada penelitian belakangan ini dan dilanjutkan oleh Dering (2004).

Katalis yang diinginkan harus memiliki luas permukaan yang besar dimana luas yang menyebabkan kontak pun semakin besar. Percobaan bertujuan untuk membuat partikel logam kecil namun memiliki luas permukaan yang besar. Metodenya dengan impregnasi logam pada oksida, untuk mencapai langkah ini tahap yang dilakukan adalah logam dilarutkan dalam air, dimana permukaan diisi dengan hidroksida, dan hidroksida ini memiliki kemampuan protonasi dan deprotonasi yang akan menentukan logam yang dapat menempel pada oksida. Akibat proton dan deprotonasi ini perubahan pH menjadi penting pada katalis. Variable yang digunakan adalah luas permukaan dan luas beban dan pengaruhnya terhadap pH. Didapatkan kesimpulan bahwa kemampuan menempel dari logam ditentukan oleh pH.

Behbani (2012) melakukan penelitian sintesis nanopartikel zirconia dari zirconia komersial dengan metode hidrotermal. Behbani menggunakan komersial zirconia (ZrO_2 , China) dan larutan NaOH (merck, Germany). Komersial zirconia dicampur dengan 10 M larutan NaOH dan diaduk dengan magnetik stirrer. Campuran tersebut dipindahkan ke dalam 100 ml reaktor bertekanan tinggi dengan suhu $150^{\circ}C$ selama 85 jam. Setelah proses hydrothermal selesai, produk yang berupa sol gel diendapkan dan disentrifugasi. Fase semi padatan dicuci menggunakan HCl untuk menghilangkan ion OH^- . Kemudian padatan ini dikeringkan sebelum dianalisa. Dari hasil analisa XRD menunjukkan bahwa kristal komersial zirconia berbentuk monoklinik setelah dilakukan proses hydrothermal. Sedangkan fraksi fase molar dari produk didapatkan 72% kubik dan tetragonal, 28% berbentuk monoklinik. Untuk analisa XRD, TEM, dan SEM diperoleh ukuran partikel dari produk sekitar 15-30 nm.

Penelitian juga dilakukan oleh Damyanova dkk (2008) terhadap partikel nanokomposit ceria-zirconia dengan mengamati luas permukaan partikel dan sistem redoks dari partikel tersebut. Percobaan menggunakan metode batch dimana mengamati

pengaruh kalsinasi terhadap luas permukaan dari partikel, waktu sintesa ditetapkan dan suhu sintesa dilakukan dengan berbagai suhu. Hasil yang didapatkan adalah suhu kalsinasi mempengaruhi luas permukaan dari partikel serta ikatan redoks hasil nano komposit ini berinteraksi lebih baik daripada pada ceria ataupun zirconia saja.

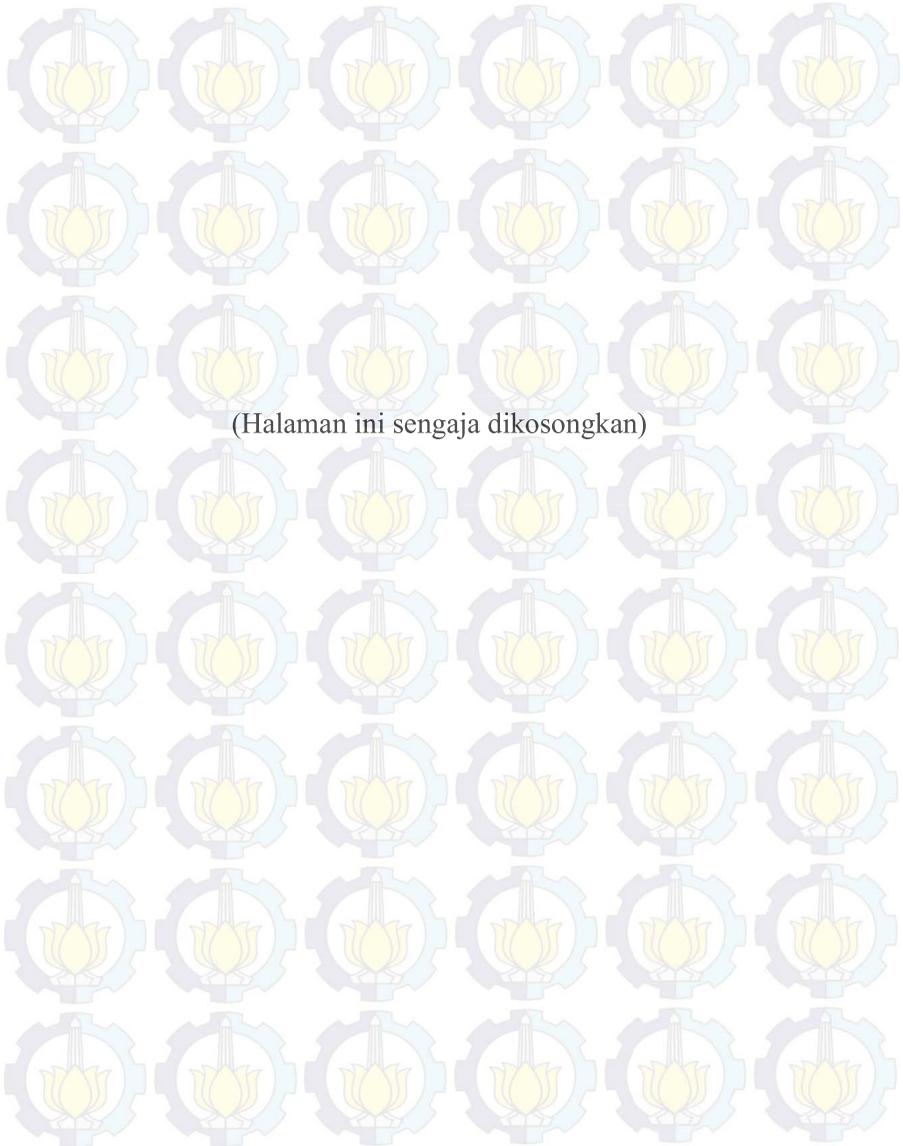
Ridwani dkk (2012) melakukan penelitian sintesa partikel makropori Zirconia dengan metode batch hydrothermal. Dilanjutkan oleh proses kalsinasi untuk menghasilkan partikel macropori zirconia. Pada penelitian ini partikel ceria-zirkonia dapat dibuat dengan cara sintesa *batch hydrothermal* pada suhu 150-200 °C. pada penelitian ini gugus fungsi partikel dipengaruhi oleh suhu, semakin tinggi suhu gugus fungsi akan lebih besar terbentuknya partikel Zr-O-Zr dan CeO₂.

Campuran ceria-zirkonia telah digunakan sebagai bahan pembuatan katalis untuk mereduksi gas CO NO_x dan hidrokarbon dari hasil pembakaran pada kendaraan karena kemampuan penyimpanan oksigen yang baik. Sobukawa semenjak tahun 1990an melakukan penelitian terkait Ceria-Zirkonia sebagai oksigen *storage*. Zirconia ini sebagai doping yang menyebabkan peningkatan kapasitas oksigen *storage*. Pengembangan telah dilakukan sebanyak tiga kali dimana pada metode barunya pengembangan ditingkatkan terhadap stabilitas termalnya. Metode ini dengan konsep “Difusi Barrier” dimana penambahan alumina sebagai penghalang difusi dari penghambat koagulasi Ceria-Zirkonia terhadap Alumina pada suhu tinggi.

Nagai (2002) melakukan penelitian tentang analisa struktur campuran ceria-zirkonia sebagai penyimpan oksigen pada katalis automotif. Hasilnya kemampuan menyimpan oksigen meningkat dengan penambahan homogenitas dari atom ceria dan zirconia dalam campuran CeO₂-ZrO₂. Pada campuran atom Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ memiliki nilai kapasitas oksigen yang tinggi dari sampel CeO₂-ZrO₂ yang dilakukan.

II.9 Aplikasi

Sensor oksigen merupakan suatu alat yang berfungsi untuk mengukur kadar atau jumlah oksigen dalam gas atau liquid. Umumnya sensor oksigen menggunakan keramik zirconia. Zirconia gas sensor atau yang juga dikenal sebagai lambda. Lambda sensor pertama kali diperkenalkan pada tahun 1961 oleh Peter dan Mobrius dan Weissbart dan Ruka. Alat ini terdiri dari elektroda platinum, dan elektrolit padat zirconia. Aplikasi utama sensor oksigen adalah untuk mengontrol perbandingan udara/bahan bakar (otomatif). Zirconia sensor pertama adalah timble berbentuk kerucut, unheated lambda sensor. (Yamada dkk, 1992).



BAB III

METODE PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk sintesa campuran ceria-zirconia oxide dengan menggunakan *batch hydrothermal* sebagai bahan penyimpan oksigen. Larutan prekursor yang digunakan adalah $ZrO(NO_3)_2$ untuk membuat zirconia oxide dan $Ce(NO_3)_3$ untuk membuat ceria oxide dengan konsentrasi 0,06 M. Ceria oxide dan zirconia akan dicampurkan sehingga menghasilkan campuran ceria-zirconia oxide. Untuk membuat partikel dilakukan beberapa percobaan, antara lain :

1. Sintesa *hydrothermal* larutan prekursor yaitu larutan $Ce(NO_3)_3$ (0,06 M) dengan variasi suhu (200 °C, 250 °C, dan 300 °C) dengan waktu sintesa 2 jam.
2. Sintesa *hydrothermal* larutan $ZrO(NO_3)_2$ (0,06 M) dengan variasi suhu (200 °C, 250 °C dan 300 °C) dengan waktu sintesa 2 jam.
3. Sintesa *hydrothermal* larutan prekursor yaitu larutan $Ce(NO_3)_3$ (0,06 M) dengan variasi waktu (1 jam dan 3 jam) dengan suhu hasil dari percobaan 1.
4. Sintesa *hydrothermal* larutan prekursor yaitu larutan $ZrO(NO_3)_2$ (0,06 M) dengan variasi waktu (1 jam dan 3 jam) dengan suhu hasil dari percobaan 2.
5. Membuat campuran ceria-zirconia dari hasil sintesa percobaan 3 dan 4 secara mekanik dengan perbandingan mol Ceria dengan Zirconia yaitu 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 dan 3:1 yang kemudian disebut Metode 1.
6. Sintesa *hydrothermal* campuran larutan $Ce(NO_3)_3$ (0,06 M) dan $ZrO(NO_3)_2$ (0,06 M) dengan perbandingan 1:1, 1:2, 1:3 2:1 dan 3:1 pada suhu dan waktu sintesa yang optimal hasil percobaan 1 sampai 4 yang kemudian disebut metode 2.

III.1 Prosedur Percobaan

Percobaan ini dibagi menjadi 4 tahap, yaitu:

1. Persiapan larutan prekursor
2. Sintesa partikel
3. Kalsinasi
4. Pencampuran ceria dan zirconia

III.1.1 Persiapan Larutan Prekursor

Membuat dua larutan prekursor, yaitu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,06 M dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 0,06 M dengan menggunakan aquadest sebagai pelarut. Larutan prekursor ini yang akan disintesa pada kondisi hidrotermal dan menghasilkan ceria oxide dan zirconia oxide.

III.1.2 Sintesa *Hydrothermal*

III.1.2.1 Sintesa *Hydrothermal* Ceria dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan1)

Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 4 dan 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. *Furnace* dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace berkisar antara 200°C , 250°C , dan 300°C selama 2 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar 60°C selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih suhu sintesa yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada percobaan selanjutnya.

III.1.2.2 Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan 2)

Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 4 dan 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $ZrO(NO_3)_2$. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace berkisar antara $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$, dan $300^{\circ}C$ selama 2 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar $60^{\circ}C$ selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih suhu sintesa yang menghasilkan penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada percobaan selanjutnya.

III.1.2.3 Sintesa *Hydrothermal* Ceria dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 3)

Dari hasil analisa percobaan 1 maka didapatkan suhu yang menghasilkan partikel paling baik. Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $Ce(NO_3)_3$. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace menggunakan hasil dari percobaan 1 selama 1 jam dan 3 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar

60°C selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih waktu sintesa yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada sintesa campuran ceria-zirconia oksida selanjutnya dan kemudian partikel akan dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD.

III.1.2.4 Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 4)

Dari hasil analisa percobaan 2 maka didapatkan suhu yang menghasilkan partikel paling baik. Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch dalam suatu autoclave reaktor yang berukuran 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $ZrO(NO_3)_2$. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Suhu yang digunakan dalam furnace menggunakan hasil dari percobaan 2 selama 1 jam dan 3 jam. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar 60°C selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih waktu sintesa yang menghasilkan kapasitas oksigen terserap atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik untuk digunakan pada sintesa campuran ceria-zirconia oksida selanjutnya dan akan kemudian partikel dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD..

III.1.2.5 Sintesa *Hydrothermal* Campuran Ceria-Zirconia dengan Variasi Komposisi (Percobaan 6)

Dari hasil analisa percobaan 1 sampai 4 maka didapatkan suhu dan waktu yang menghasilkan partikel paling baik. Dalam eksperimen ini sintesa *hydrothermal* dilakukan secara batch

dalam suatu *autoclave* reaktor yang berukuran 8,8 mL. Furnace digunakan untuk memanaskan reaktor yang sudah diisi dengan larutan prekursor yaitu campuran 0,06 M larutan $ZrO(NO_3)_2$ dan 0,06 M larutan $Ce(NO_3)_3$ dengan perbandingan mol 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Furnace dilengkapi dengan *temperature controller* sebagai pengontrol suhu. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin untuk menghentikan reaksi. Setelah sintesa selesai campuran dibiarkan selama beberapa jam untuk mengendapkan produk. Hasil produk yang berupa koloid dikeringkan pada oven dengan suhu sekitar $60^\circ C$ selama 6 jam. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih perbandingan mol Ce:Zr yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik dan kemudian partikel akan dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD.

III.1.3 Kalsinasi Partikel

Partikel ceria oxide-zirconia oxide dan pencampuran ceria-zirkonia oxide hasil pengeringan selanjutnya dikalsinasi pada suhu $900^\circ C$ selama 6 jam. Kalsinasi itu sendiri didefinisikan sebagai pengerjaan partikel pada suhu tinggi tetapi masih di bawah titik leleh tanpa disertai penambahan reagen dengan maksud untuk mengubah senyawa dalam konsentrat. Berikut keuntungan dengan dilakukanya kalsinasi :

1. Pelepasan air bebas (H_2O) dan terikat (OH) yang berlangsung sekitar suhu $100^\circ C$ hingga $300^\circ C$.
2. Pada suhu lebih tinggi, sekitar $800^\circ C$ struktur Kristal akan terbentuk, dimana pada kondisi ini ikatan diantara partikel serbuk belum kuat dan mudah lepas.
3. Pada suhu $900^\circ C$ struktur yang terbentuk akan menjadi tetragonal dimana struktur ini akan kuat dan tidak mudah lepas untuk partikel serbuk.

III.1.4 Pencampuran Ceria dan Zirconia dengan Variasi Komposisi (Percobaan 5)

Dari hasil analisa TGA, FTIR, SEM dan XRD percobaan 3 dan 4 akan di pilih untuk melakukan pencampuran ceria dan zirconia dengan perbandingan mol Ceria dengan Zirconia yaitu 1:1 , 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Pencampuran dilakukan secara mekanik yaitu dengan cara ditumbuk setelah ceria dan zirconia dicampur. Hasil dari percobaan ini akan dilakukan analisa TGA setelah proses kalsinasi yang nantinya akan dipilih perbandingan mol Ce:Zr yang menghasilkan kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) paling baik dan kemudian partikel akan dilakukan analisa FTIR, SEM dan XRD.

III.2 Analisa

III.2.1 Analisa Partikel

Partikel yang dihasilkan melalui metode *Hydrothermal* diamati menggunakan SEM (scanning electron microscope) untuk analisa morfologinya dan XRD (*X-ray Diffraction*) untuk analisa kemurnian dan derajat kristalnya, serta FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk. Dengan analisis tersebut dapat diketahui pengaruh suhu dan waktu sintesa terhadap morfologi, kristalinitas, dan gugus fungsi yang terbentuk dari partikel.

III.2.2 Analisa Pengukuran Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Partikel yang dihasilkan melalui pencampuran ceria dan zirconia akan diamati menggunakan TGA untuk mengetahui kapasitas penyimpanan oksigen (*Oxygen Storage Capacity*) dalam campuran ceria-zirconia. Dari pengukuran ini dapat diketahui pengaruh kondisi operasi terhadap kemampuan penyimpanan oksigen. Pada pengukuran kapasitas penyimpanan oksigen dilakukan dengan dua tahapan yang pertama dengan memanaskan

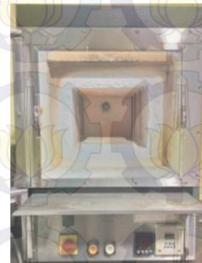
sampel partikel dari temperatur $32^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$ dengan mengalirkan gas N_2 , pada alat disetting kenaikan temperatur $20^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. Setelah tercapai suhu 500°C , kemudian pada tahap ke dua dialirkan gas O_2 dari suhu $32^{\circ} - 100^{\circ}\text{C}$ dengan kenaikan temperature $2^{\circ}\text{C}/\text{menit}$.

III. 3 Peralatan yang Digunakan

1. *Autoclave Stainless Steel Reactor*
sebagai tempat larutan Prekursor dan proses Hydrothermal dengan ukuran 8 ml dan 5 ml (akico, Jpg).
2. *Furnace*
Digunakan sebagai dapur pemanasan untuk sintesa, furnace mampu memanaskan hingga 1300°C .
Spesifikasi Furnace :
Merek : Linn High Term VMK 1600
Daya : 3500 W
3. *Temperature Controller*
sebagai pengatur suhu di dalam furnace



(a)

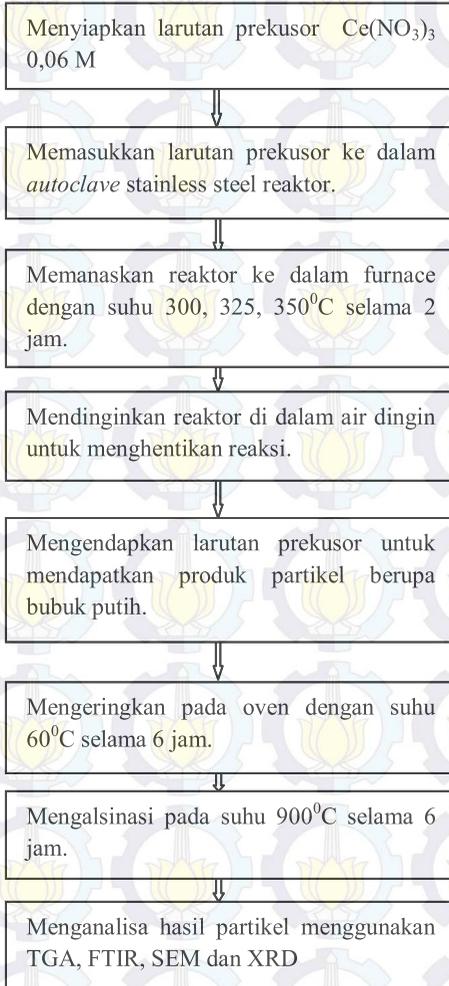


(b)

Gambar III.1 Peralatan yang digunakan (a) *Autoclave Stainless Steel Reactor* (b) *Furnace*

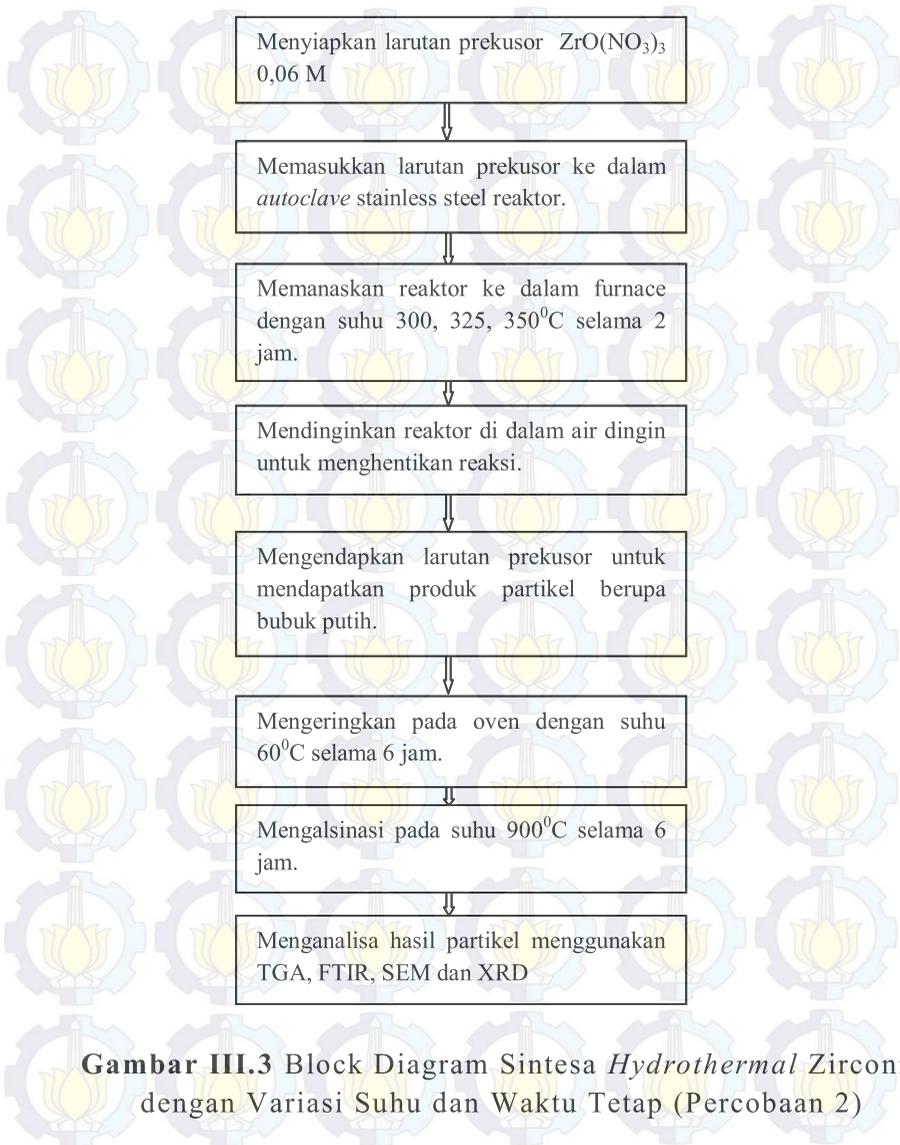
III. 4 Block Diagram

Percobaan 1



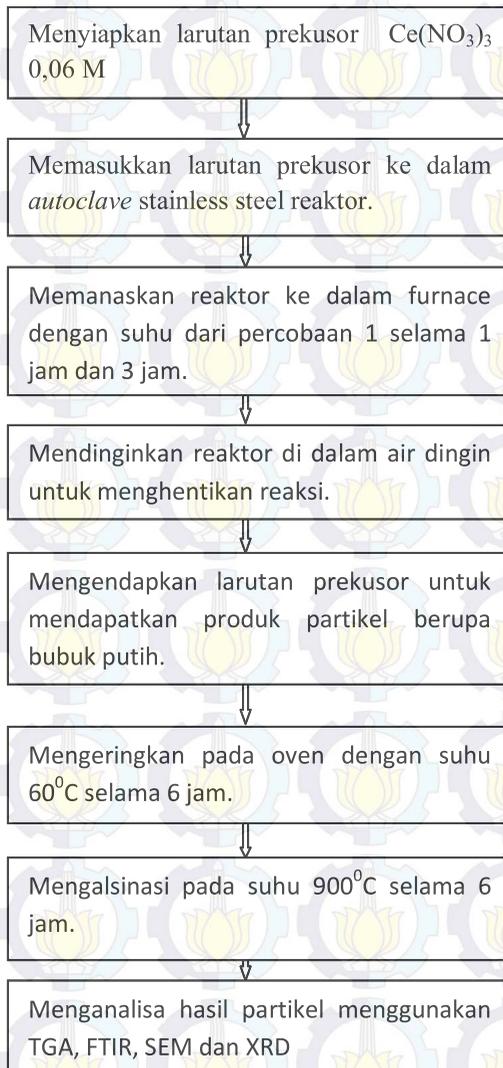
Gambar III.2 Block Diagram Sintesa Hydrothermal Ceria dengan variasi suhu dan waktu tetap

Percobaan 2



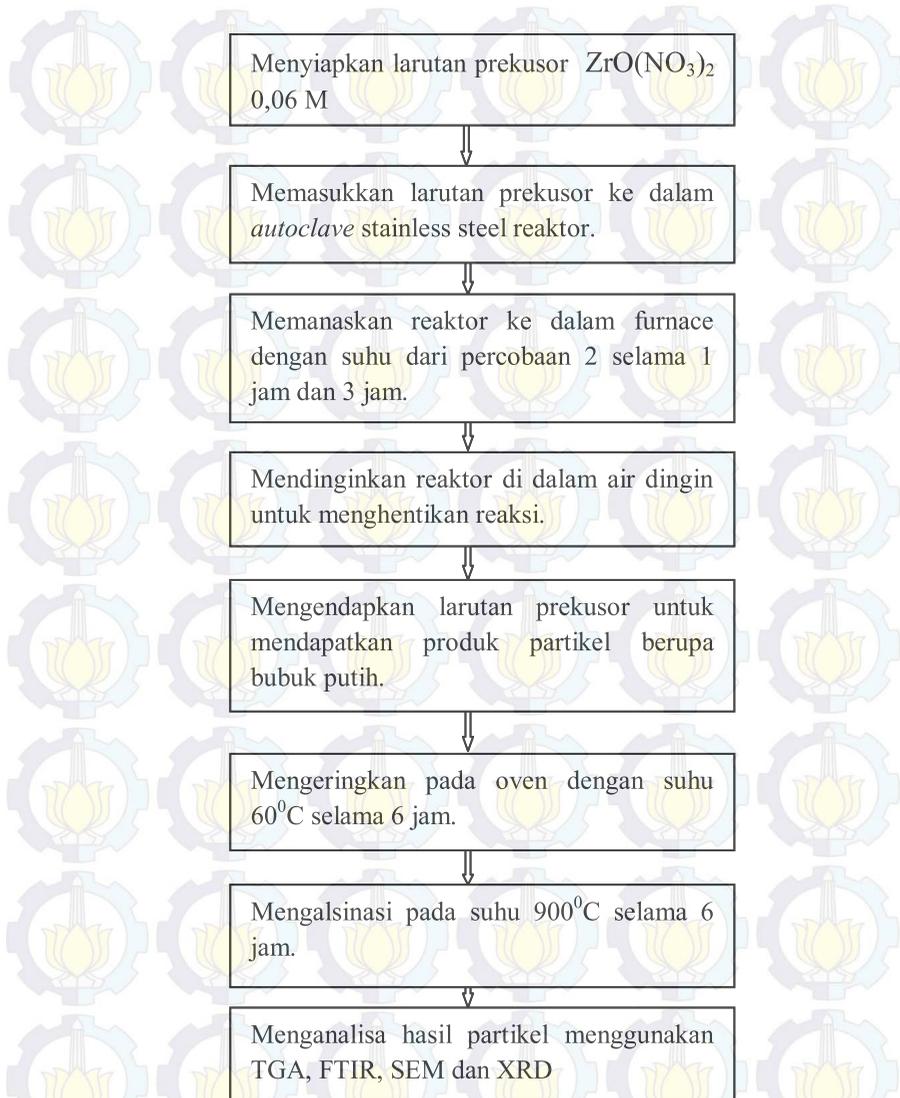
Gambar III.3 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Suhu dan Waktu Tetap (Percobaan 2)

Percobaan 3

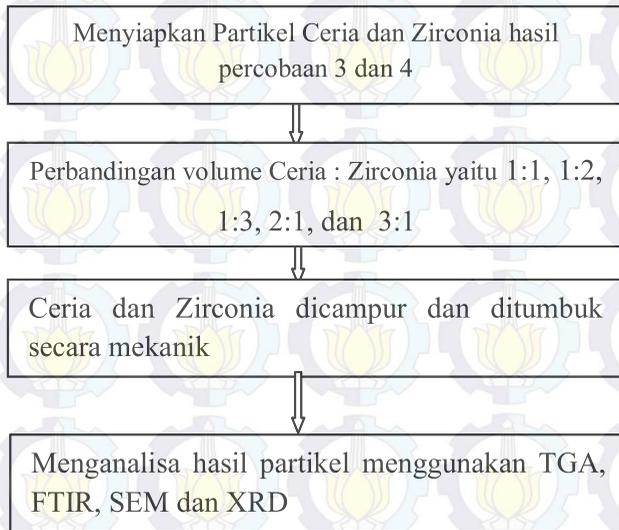


Gambar III.4 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Ceria dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 3)

Percobaan 4



Gambar III.5 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Zirconia dengan Variasi Waktu dan Suhu Tetap (Percobaan 4)

Percobaan 5

Gambar III.6 Block Diagram Pencampuran Ceria dan Zirconia dengan Variasi Komposisi atau Metode 1

Percobaan 6

Menyiapkan larutan prekursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,06 M dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 0,06 M

Memasukkan larutan prekursor ke dalam *autoclave* stainless steel reaktor. Dengan perbandingan volume 1:1, 1:2, 1:3 2:1 dan 3:1

Memanaskan reaktor ke dalam furnace dengan suhu dan waktu dari percobaan 1 sampai 4.

Mendinginkan reaktor di dalam air dingin untuk menghentikan reaksi.

Mengendapkan larutan prekursor untuk mendapatkan produk partikel berupa bubuk putih.

Mengeringkan pada oven dengan suhu 60°C selama 6 jam.

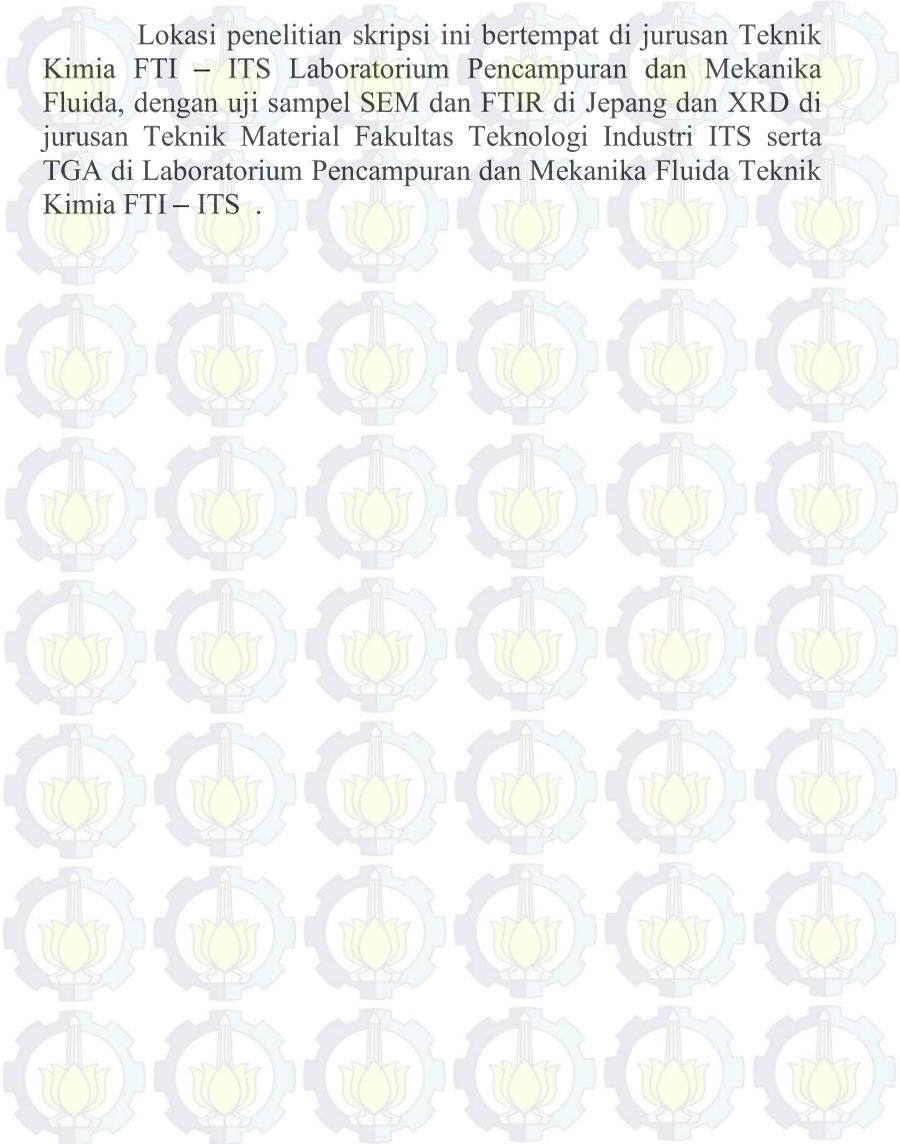
Mengalsinasi pada suhu 900°C selama 6 jam.

Menganalisa hasil partikel menggunakan TGA, FTIR, SEM dan XRD

Gambar III.7 Block Diagram Sintesa *Hydrothermal* Campuran Ceria-Zirconia dengan Variasi Komposisi atau Metode 2

III.5 Lokasi Penelitian

Lokasi penelitian skripsi ini bertempat di jurusan Teknik Kimia FTI – ITS Laboratorium Pencampuran dan Mekanika Fluida, dengan uji sampel SEM dan FTIR di Jepang dan XRD di jurusan Teknik Material Fakultas Teknologi Industri ITS serta TGA di Laboratorium Pencampuran dan Mekanika Fluida Teknik Kimia FTI – ITS .



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesa partikel nanokomposit ceria – zirconia dengan proses *Batch Hydrothermal* sebagai penyimpan oksigen. Dalam penelitian ini diamati bentuk morfologi, struktur partikel nanokomposit, dan kemampuan partikel ceria-zirconia untuk menyimpan oksigen, selain itu juga mengamati pengaruh kondisi operasi pada partikel. Variabel penelitian ini antara lain adalah temperatur, waktu sintesa dan perbandingan mol. Suhu sintesa pada 200°C, 250 °C, 300°C, dan waktu sintesa adalah 1, 2, 3 jam. Sedangkan untuk perbandingan mol untuk ceria : zirconia adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Sementara jenis larutan prekursor yang digunakan adalah $ZrO(NO_3)_2$ dan $Ce(NO_3)_3$. Pada penelitian ini terdapat 2 metode untuk pembuatan partikel ceria-zirconia, metode pertama dengan melakukan sintesa *hydrothermal* dari masing-masing prekursor kemudian partikel CeO_2 dan ZrO_2 yang didapatkan dilakukan pencampuran secara mekanik dengan variasi perbandingan mol. sedangkan pada metode kedua pencampuran dilakukan pada saat sintesa *hydrothermal* dengan mencampurkan kedua prekursor dengan variasi perbandingan mol yang sudah ditentukan.

Berdasarkan variabel yang telah dilakukan, maka pembahasan hasil penelitian ini dapat dibagi menjadi beberapa poin pilar, antara lain:

1. Pembuatan partikel ceria-zirconia dan partikel nanokomposit ceria-zirconia dengan prekursor $ZrO(NO_3)_2$ dan $Ce(NO_3)_3$ menggunakan variasi suhu dan waktu sintesa sehingga dapat diketahui pengaruh kondisi operasi terhadap pembentukan partikel.

2. Pembuatan partikel ceria – zirconia dengan variasi perbandingan mol untuk mengetahui kemampuan penyimpanan oksigen.
3. Pembuatan partikel nanokomposit ceria-zirconia dengan variasi perbandingan mol larutan prekursor $ZrO(NO_3)_2$ dan $Ce(NO_3)_3$ untuk mengetahui kemampuan penyimpanan oksigen.

Dari hasil sintesa yang dilakukan pada eksperimen tersebut, selanjutnya dilakukan analisa *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui morfologi partikel, dan analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui kristanilitas. *Scanning Electron Microscope* (SEM) juga biasa digunakan untuk mengetahui konsentrasi internal dari partikel. Selain itu juga dilakukan analisa *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi pada partikel tersebut.

IV.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Pembentukan Partikel Ceria-Zirconia

Pada tahap ini pengujian dilakukan dengan membandingkan hasil dari variasi pencampuran perbandingan mol dari partikel ceria-zirconia pada metode pertama, pencampuran tersebut dilakukan secara mekanik, sedangkan pada metode kedua pencampuran dilakukan pada sintesa *hydrothermal* dengan variasi perbandingan mol. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui bentuk partikel yang dihasilkan dari variasi konsentrasi.

IV.1.1. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Morfologi Partikel

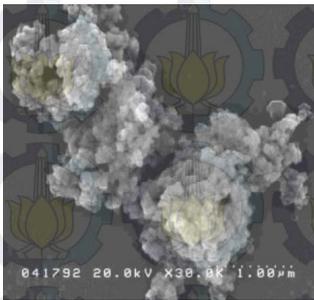
Untuk mendeskripsikan pengaruh konsentrasi terhadap partikel ceria-zirconia dilakukan analisa SEM pada CeO_2 murni, Metode 1 dan metode 2 dengan perbandingan mol Ce:Zr = 1:1,

1:2, dan 2:1 pada suhu sintesa 300 °C dan waktu sintesa 2 jam. Dari Gambar IV.1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi Ceria partikel yang terbentuk semakin bulat.

Perhitungan diameter partikel didasari dengan mengansumsi bentuk partikel berbentuk *sphere* dengan diameter ekivalensi. Diameter ekivalensi sendiri menganggap bentuk partikel *sphere* merata, atau bentuk bulat sempurna, perhitunganya menganggap diameter terpanjang dari partikel itu. Perhitungan dari diameter partikel menggunakan aplikasi imagemif dengan diameter yang ditarik terpanjang dari tiap partikel dengan merata-ratakan diameternya.

Dari perhitungan tersebut didapatkan bahwa partikel dengan perbandingan mol ceria tinggi yaitu perbandingan Ce:Zr = 2:1 pada metode 2 didapatkan diameter yang paling kecil yaitu 76 nm. Hal ini disebabkan karena CeO₂ murni juga memiliki diameter yang hampir sama yaitu 80 nm. Sementara untuk perbandingan 1:1 dan 1:2 pada metode 2 didapatkan diameter partikel berturut-turut 168 dan 98 nm.

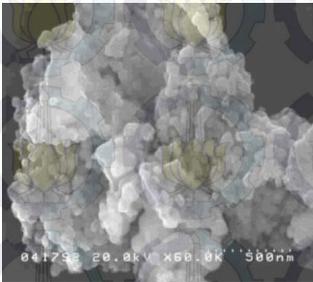
Untuk metode 1 analisa SEM dilakukan pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1. Pada metode 1 hanya terjadi pencampuran secara mekanik antara partikel Ceria oxide dan Zirconia oxide hasil sintesa pada suhu sintesa 300 °C dan waktu sintesa 2 jam. Didapatkan diameter partikel yang lebih besar dibandingkan dengan CeO₂ murni yaitu 113 nm. Hal ini disebabkan adanya pengaruh Zirconia yang ditambahkan. Terlihat pada Gambar IV.1 terdapat partikel dengan ukuran lebih kecil dan bentuk bulat yang menandakan partikel Ceria Oxide dan partikel dengan ukuran lebih besar dan tidak bulat yang menandakan Zirconia Oxide.



CeO₂



ZrO₂



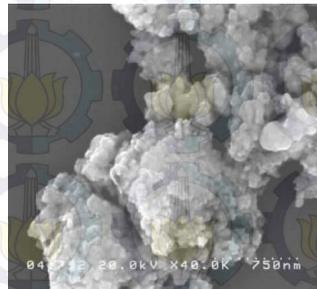
Metode 1 Ce:Zr = 2:1



Metode 2 Ce:Zr = 1:1



Metode 2 Ce:Zr = 1:2



Metode 2 Ce:Zr = 2:1

Gambar IV.1 SEM CeO₂, ZrO₂, Metode 1 (2:1) dan Metode 2 (1:1, 1:2, 2:1)

IV.1.2. Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia Terhadap Fase Kristal

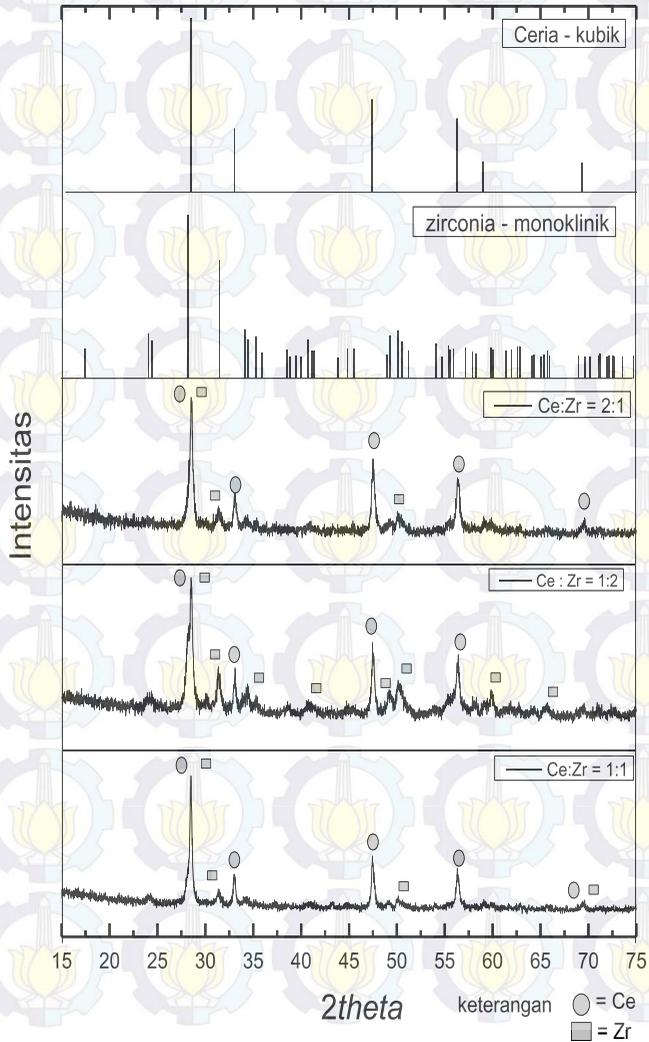
Pengujian kedua dari metode ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi terhadap pembentukan fase Kristal dari partikel. Pengujian fase Kristal dilakukan dengan menggunakan analisa *X-Ray Diffraction* (XRD).

Analisa XRD dilakukan untuk prekursor $\text{CeO}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dengan perbandingan mol 1:1, 1:2 dan 2:1. Sintesa dilakukan pada temperature $300\text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu 2 jam. Pada metode 1, hasil XRD untuk ketiga sampel ditunjukkan pada Gambar IV.2. Dari spektrum XRD tersebut dapat dilihat bahwa hasil partikel yang terbentuk berupa kristal dan menyerupai *reference* dari ceria dan zirconia yang memiliki fase kristal kubik untuk ceria dan fase kristal monoklinik untuk zirconia. Hasil spektrum XRD untuk partikel yang disintesa menggunakan metode 2 dapat dilihat pada Gambar IV.3 menunjukkan bahwa struktur kristal dari partikel sudah terbentuk didapatkan pada sampel dengan perbandingan Ce:Zr = 1:1. Perbandingan dengan *reference* JCPDS menunjukkan bahwa partikel yang terbentuk dari prekursor dengan perbandingan Ce:Zr = 2:1 mempunyai spektrum yang mirip dengan komposisi $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$. Sehingga dapat diperkirakan bahwa komposisi partikel $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ sudah terbentuk.

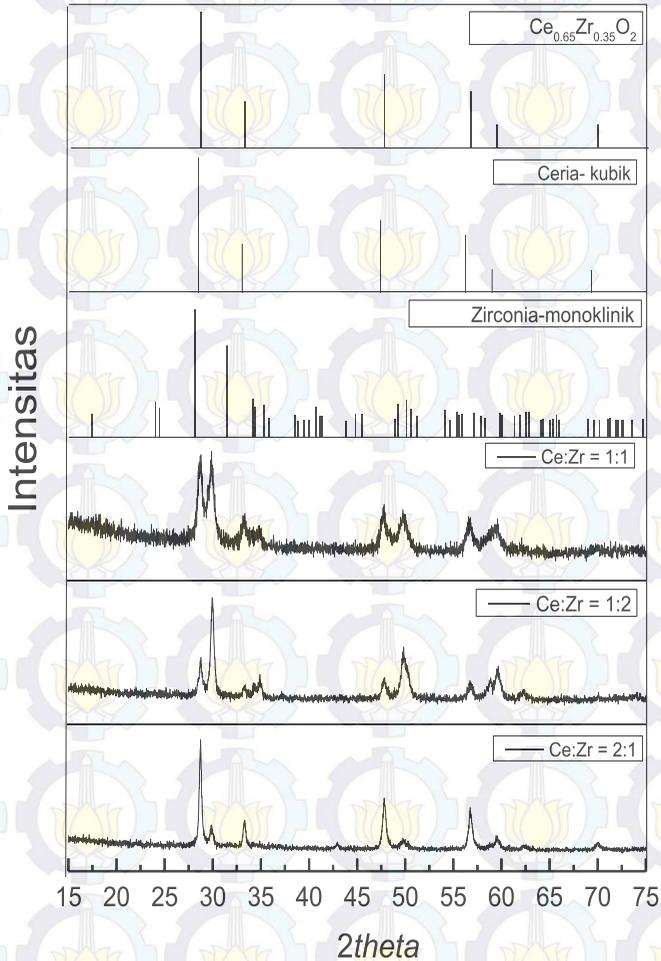
Sementara dari kedua hasil XRD tersebut bisa ditentukan diameter kristal dari partikel tersebut. Hasil perhitungan *scherrer law* didapatkan bahwa diameter kristal pada metode 1 dengan perbandingan mol 1:1 lebih besar dari pada diameter kristal yang lain sedangkan pada metode 2 diameter kristal yang paling besar pada partikel yang terbentuk dari prekursor dengan perbandingan 2:1, seperti terlihat pada Tabel IV.1.

Tabel IV.1 Analisa XRD Diamter Partikel

No	Sampel	Diameter Kristal (nm)	Yield (%) pembentukan partikel
1	CeO ₂ (T=300°C, t= 2 jam)	20.36	40,03
2	ZrO ₂ (T=300°C, t= 2 jam)	15.16	30.89
3	Metode 1 (T=300°C, t= 2 jam)	Ce:Zr = 1:1	24.33
4		Ce:Zr = 1:2	18.58
5		Ce:Zr = 2:1	20.36
6	Metode 2 (T=300°C, t= 2 jam)	Ce:Zr = 1:1	13.14
7		Ce:Zr = 1:2	16.15
8		Ce:Zr = 2:1	24.34



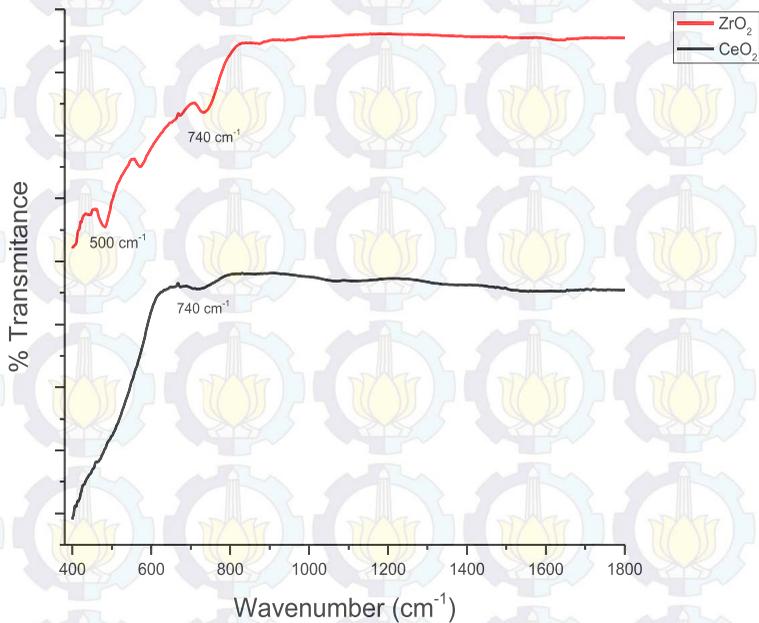
Gambar IV.2 Spektrum XRD CeO₂ – ZrO₂ dengan perbandingan mol Ce:Zr = 1:1, 1:2 dan 2:1



Gambar IV.3 Spektrum XRD $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ dengan perbandingan mol Ce:Zr = 1:1, 1:2 dan 2:1

IV.1.3 Pengaruh Konsentrasi Ceria dan Zirconia pada Terhadap Gugus Fungsi Dari Partikel

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi terhadap pembentukan gugus fungsi maka dilakukan analisa FTIR terhadap CeO_2 murni dan ZrO_2 murni sebagai pembandingan. Hasil analisa FTIR CeO_2 dan ZrO_2 hasil sintesa hirotermal ditunjukkan pada Gambar IV.4.

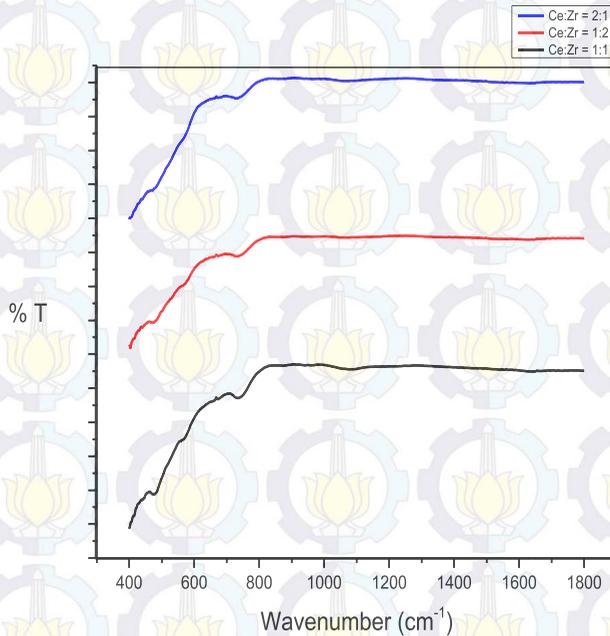


Gambar IV.4 FTIR untuk CeO_2 dan ZrO_2

Pada Gambar IV.4 menunjukkan ZrO_2 murni terlihat puncak pada panjang gelombang 740 cm^{-1} menunjukkan ikatan Zr-O untuk monoklinik ZrO_2 . Pada panjang gelombang 500 cm^{-1} menunjukkan ikatan Zr-O untuk tetragonal ZrO_2 . Untuk Gambar IV.4 menunjukkan CeO_2 murni terlihat puncak pada panjang gelombang 740 cm^{-1} . Ini menunjukkan ikatan Ce-O yang mendekati literatur pada panjang gelombang $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (Muruganatham et al,2012).

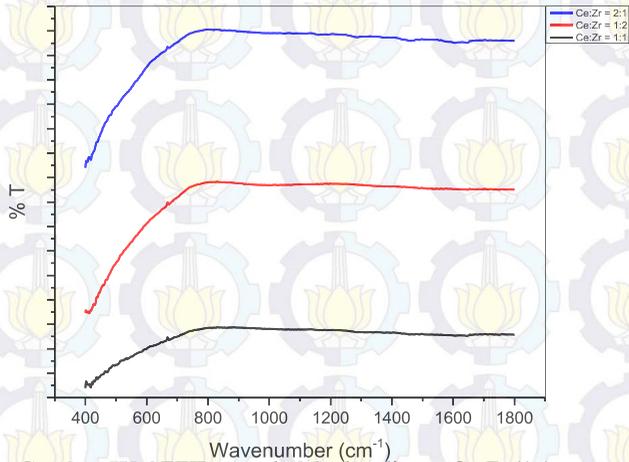
Untuk sampel metode 1 dengan berbagai perbandingan mol yang telah ditentukan dilakukan analisa FTIR untuk mengetahui pengaruh konsentrasi. Hasil yang didapat ditunjukkan pada Gambar IV.5. Karakteristik pada metode 1 masih terlihat pada masing-masing komponen. Ini menandakan komposit antara CeO_2 dengan ZrO_2 belum terjadi dengan sempurna.

Karakteristik semakin terlihat jika jumlah mol CeO_2 atau ZrO_2 semakin dominan. Semakin tinggi konsentrasi pada CeO_2 , hasil analisa FTIR menyamai CeO_2 murni. Seperti yang ditunjukkan pada Ce:Zr = 2:1. Konsentrasi ZrO_2 semakin tinggi menghasilkan grafik yang mendekati ZrO_2 murni dapat dilihat pada Ce:Zr = 1:2.



Gambar IV.5 FTIR metode 1 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)

Pengaruh konsentrasi terhadap gugus fungsi partiel pada metode 2 ditunjukkan pada Gambar IV.6 hasil FTIR. Ikatan Ce-O dan Zr-O sudah tidak terlihat seperti pada metode 1, hal ini menunjukkan terjadinya komposit Ce-O-Zr pada proses *hydrothermal* antara prekursor $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dengan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Pengaruh konsentrasi hampir tidak terlihat pada hasil FTIR metode 2. Semua gambar menunjukkan karakteristik yang sama.



Gambar IV.6 FTIR metode 2 Perbandingan Ce:Zr (1:1, 1:2, 2:1)

IV.2. Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Variabel penelitian ini antara lain adalah temperatur, waktu sintesa dan perbandingan mol. Variabel suhu adalah pada 200°C, 250 °C, 300°C, dan waktu sintesa adalah 1, 2, 3 jam. Sedangkan untuk perbandingan mol untuk ceria : zirconia adalah 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1. Untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi yang optimal dalam kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC) dilakukan analisa TGA.

IV.2.1 Pengaruh Suhu Sintesa Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Analisa TGA (Thermal Gravimetry Analysys) hasil sintesa *hydrothermal* CeO₂ dan ZrO₂ dengan variasi suhu sintesa 200 °C, 250 °C dan 300 °C pada waktu 2 jam dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui suhu sintesa terbaik pada pembentukan

partikel terhadap kapasitas penyimpanan oksigen atau *Oxygen Storage Capacity* (OSC).

Pada analisa TGA, tahap awal sampel yang dimasukkan ke dalam suatu *pan* dialirkan gas N₂ sampai suhu 500 °C ini bertujuan untuk mengkondisikan sampel dalam kondisi pelepasan oksigen (*reduction*). Kemudian setelah itu sampel dialirkan gas O₂ pada suhu ruang sampai 100 °C untuk mengkondisikan sampel dalam kondisi penyerapan oksigen (*oxydation*).

Tabel IV.2 Pengaruh suhu sintesa pada t = 2 jam

Sampel	Suhu (°C)	OSC	
		$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	%O ₂ terserap
CeO ₂	200	112,66	0,36
CeO ₂	250	1210,26	3,87
CeO ₂	300	1738,63	5,56
ZrO ₂	200	702,56	2,24
ZrO ₂	250	938,17	3
ZrO ₂	300	1084,87	3,47

Pada Tabel IV.2 menunjukkan kapasitas penyimpanan terserap (OSC) pada sampel CeO₂ dan ZrO₂ dengan variasi suhu sintesa dan waktu sintesa selama 2 jam. Pada tabel di atas menunjukkan semakin tinggi suhu sintesa, OSC yang didapatkan semakin tinggi baik itu pada sampel CeO₂ maupun ZrO₂. Berdasarkan Zhang et al (2006) besarnya kapasitas penyimpanan oksigen dipengaruhi oleh semakin besar luas area dan semakin kecil ukuran partikel. Berdasarkan penelitian Mazaheri et al (2009) pada sintesa bubuk CeO₂ nano kristal, semakin tinggi suhu kalsinasi, luas area yang didapat semakin besar dan diameter semakin kecil.

OSC tertinggi didapatkan pada hasil sintesa CeO_2 dan ZrO_2 pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu 2 jam dengan OSC masing-masing 5,56% ($1738,63\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$) dan 3,47% ($1084,87\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$). Hasil ini menunjukkan partikel CeO_2 lebih baik dalam kemampuan menyimpan oksigen dibandingkan dengan partikel ZrO_2 . Berdasarkan Mazaheri et al (2009) partikel CeO_2 mempunyai bilangan *redox* $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ yang mempunyai kemampuan menukar oksigen.

IV.2.2 Pengaruh Waktu Sintesa Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Setelah suhu terbaik didapat yaitu pada $300\text{ }^\circ\text{C}$ dilakukan analisa TGA untuk partikel hasil sintesa dengan waktu sintesa 1, 2, dan 3 jam pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$. Hasil TGA yang didapat ditunjukkan pada tabel IV.3 di bawah ini.

Tabel IV.3 Pengaruh waktu sintesa pada $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$

Sampel	Waktu (jam)	OSC	
		$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	% O_2 terserap
CeO_2	1	993,34	3,18
CeO_2	2	1738,63	5,56
CeO_2	3	1480,80	4,74
ZrO_2	1	266,03	0,85
ZrO_2	2	1084,87	3
ZrO_2	3	274,8	0,88

Dari Tabel IV.3 didapatkan waktu terbaik yaitu waktu sintesa 2 jam baik itu CeO_2 maupun ZrO_2 dengan kapasitas penyerapan masing-masing 5,56% ($1738,63\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$) dan 3,47% ($1084,87\ \mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$). Hal ini disebabkan

karena semakin lama waktu sintesa partikel yang terbentuk semakin besar dan luas permukaan semakin kecil.

IV.2.3 Pengaruh Kosentrasi Ceria dan Zirconia Terhadap Kapasitas Penyimpanan Oksigen

Hasil sintesa CeO_2 dan ZrO_2 pada suhu 300°C dan waktu 2 jam dilakukan pencampuran secara mekanik untuk mendapatkan campuran partikel ceria-zirconia. Pencampuran dilakukan berdasarkan perbandingan mol dengan perbandingan $\text{Ce}:\text{Zr} = 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, \text{ dan } 3:1$. Hasil pencampuran mekanik ini dilakukan analisa TGA untuk mengetahui perbandingan mol terbaik dalam kemampuan menyimpan oksigen. Hasil TGA yang didapat ditunjukkan pada Tabel IV.4 di bawah ini.

Tabel IV.4 Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 1 pada $T = 300^\circ\text{C}$ dan $t = 2$ jam

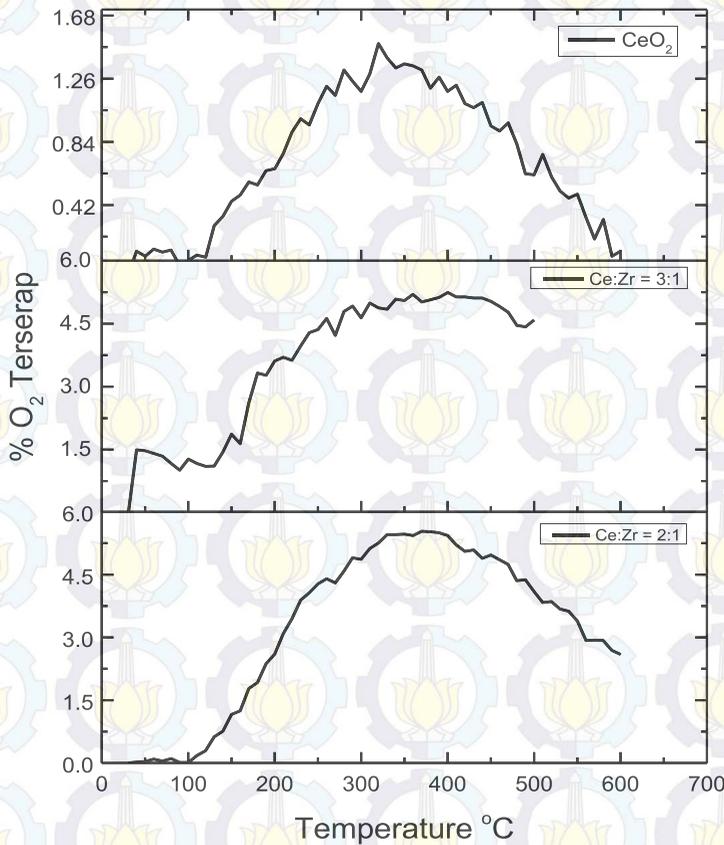
Perbandingan Ce:Zr	OSC	
	$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	% O ₂ terserap
1 : 1	639,01	2,04
1 : 2	358,83	1,15
1 : 3	1150,22	3,68
2 : 1	2100,56	6,72
3 : 1	1842,34	5,89

Metode 1 hanya terjadi pencampuran mekanik, sehingga antara ceria dan zirconia tidak terbentuk komposit. Sehingga penyerapan oksigen dipengaruhi oleh CeO_2 murni dan ZrO_2 murni. Pada pembahasan sebelumnya CeO_2 lebih baik dalam penyerapan oksigen dibandingkan dengan ZrO_2 . Pada tabel IV.4 terlihat kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi terjadi pada konsentrasi CeO_2 tinggi. Hal ini terlihat pada perbandingan

2:1 dan 3:1. Dari Tabel IV.3 didapatkan perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dengan OSC tertinggi dengan nilai 6,72 % (1842,34 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).

Untuk melihat konsentrasi CeO_2 terbaik yang ditambahkan pada metode 1 dilakukan analisa TGA pada suhu tinggi. Hasil ditunjukkan pada Gambar IV.7 perbandingan Ce:Zr = 2:1 memiliki kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) lebih besar dibandingkan dengan Ce:Zr = 3:1. Hal ini menunjukkan dari metode 1, perbandingan mol yang optimal antara ceria oxide dengan zirconia oxide yaitu pada saat Ce:Zr = 2:1.

Untuk melihat pengaruh Zirconia, dilakukan analisa TGA CeO_2 pada suhu tinggi. Pada CeO_2 murni OSC mengalami penurunan pada saat 350°C . Hal ini menunjukkan CeO_2 murni mempunyai keterbatasan menyimpan oksigen pada suhu tinggi. Terlihat antara Ce:Zr = 2:1 dan Ce:Zr = 3:1 menunjukkan karakteristik grafik yang sama. Kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) dari suhu 32°C sampai 400°C menunjukkan kenaikan. Namun terjadi penurunan OSC setelah suhu 400°C . Hal ini menunjukkan penambahan Zirconia pada partikel Ceria Oxide meningkatkan kemampuan menyimpan oksigen pada suhu tinggi.



Gambar IV.7 TGA Pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas O₂ terserap pada suhu tinggi

Berbeda dengan metode 1, pada metode 2 ini kedua prekursor $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dicampur berdasarkan

perbandingan mol kemudian dilakukan sintesa hidrotermal. Diharapkan metode 2 ini menghasilkan campuran komposit ceria-zirconia ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$). Zhang et al (2009) menunjukkan perbandingan Ce/Zr mempengaruhi komposisi fasa. Kandungan ceria tinggi mempunyai fasa kubik dimana fasa tersebut merupakan fasa yang paling stabil untuk partikel ceria sedangkan kandungan zirconia tinggi mempunyai fasa tetragonal. Pengaruh perbandingan mol terhadap kapasitas penyimpanan oksigen dilakukan analisa TGA, seperti yang ditunjukkan pada Tabel IV.5 di bawah ini.

Tabel IV.5. Pengaruh konsentrasi Ce:Zr metode 2 pada $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ dan $t = 2$ jam

Perbandingan Ce:Zr	OSC	
	$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sampel}$	% O_2 terserap
1 : 1	1064,67	3,41 %
1 : 2	1229,42	3,93 %
1 : 3	894,76	2,86 %
2 : 1	1957,18	6,26 %
3 : 1	1088,96	3,48 %

Dari tabel IV.5 didapatkan perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 ($Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$) dengan OSC tertinggi dengan nilai 6,26% (1957,18 $\mu\text{mol O}_2/\text{g sampel}$). Berdasarkan pembahasan sebelumnya, besarnya kapasitas penyimpanan oksigen dipengaruhi oleh semakin kecilnya ukuran partikel dan semakin besar luas area. Kaspar dan Fornasiero (2007) menyebutkan tingginya kandungan zirconia menurunkan luas area. Terlihat pada perbandingan Ce:Zr = 1:3 mempunyai OSC terendah.

Berdasarkan analisa SEM diameter partikel menunjukkan pengaruh terhadap nilai OSC. Pada Tabel IV.6 di bawah ini terlihat semakin kecil diameter, OSC yang didapat meningkat. Terlihat pada Ce:Zr = 2:1 mempunyai diameter terkecil yaitu 76

nm dengan OSC tertinggi yaitu 6,26 % (1957,18 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).

Tabel IV.6 Diameter partikel Ce:Zr metode 2 pada
T = 300 °C dan t = 2 jam

Perbandingan Ce : Zr	Diameter partikel (nm)	% O terserap ²
1 : 1	162	3,41 %
1 : 2	98	3,93 %
2 : 1	76	6,26 %

Untuk melihat kemampuan partikel yang dihasilkan pada metode 2 dalam menyimpan oksigen pada suhu tinggi, maka dilakukan analisa TGA pada suhu 600 °C. Sampel yang diuji adalah sampel CeO_2 murni dengan suhu dan waktu sintesa berturut-turut 300 °C dan 2 jam dan partikel yang dihasilkan pada metode 2 dengan perbandingan mol 2:1 pada suhu 200 °C, 250 °C, dan 300 °C dan waktu sintesa 2 jam.

Pada CeO_2 murni terjadi peningkatan OSC dari suhu kamar 32°C sampai suhu 350°C dengan nilai 1,358 % (424,54 $\mu\text{mol O}_2/\text{gsampel}$). Kemudian OSC menurun dengan meningkatnya suhu analisa. Hal ini menandakan CeO_2 mempunyai batas kemampuan dalam menyimpan oksigen pada suhu tinggi.

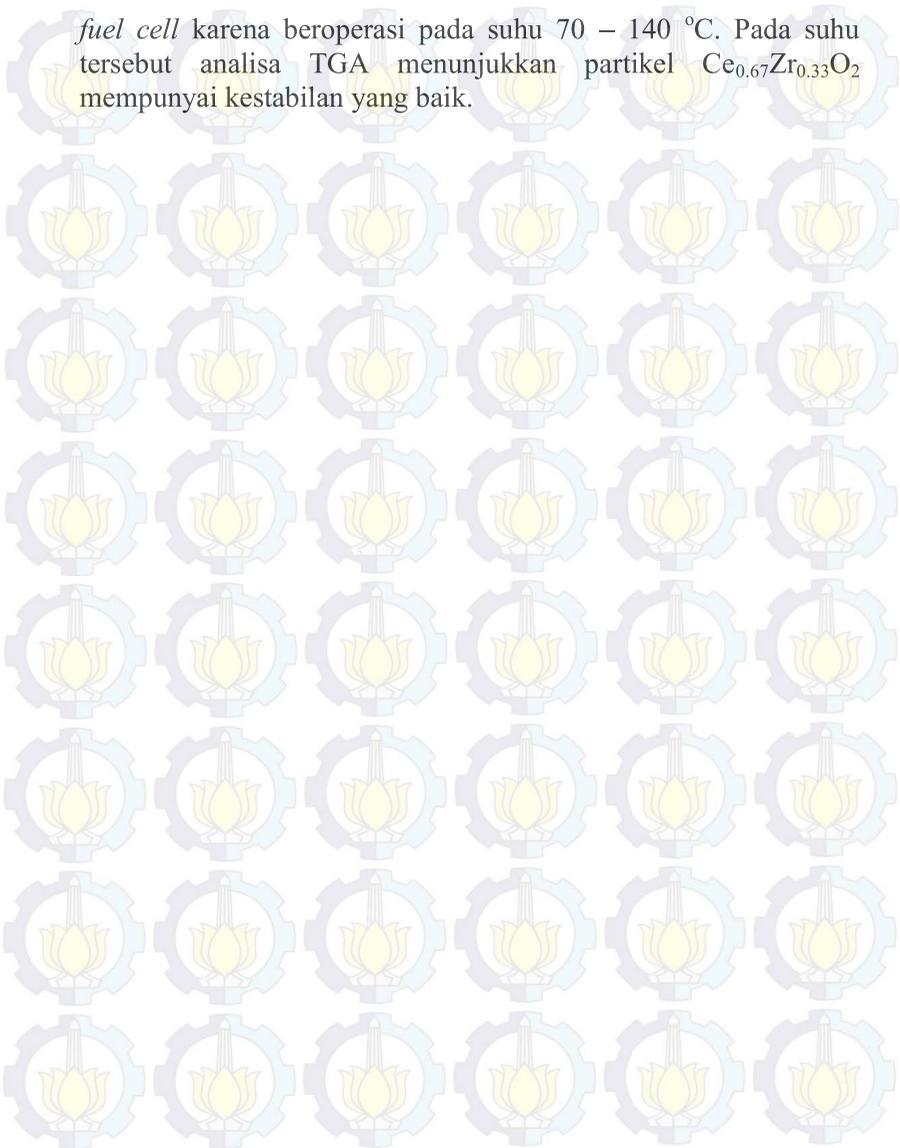
Zirconia ditambahkan kedalam CeO_2 untuk meningkatkan kemampuan menyimpan oksigen pada suhu tinggi. Terlihat pada Ce:Zr = 2:1 dengan suhu sintesa 200 °C, 250 °C dan 300 °C menunjukkan peningkatan kemampuan menyimpan oksigen pada suhu yang lebih tinggi dibandingkan dengan CeO_2 murni. Ini menunjukkan campuran ceria-zirconia mampu menyimpan oksigen pada suhu tinggi dibandingkan dengan CeO_2 murni. Selain meningkatkan kestabilan pada suhu tinggi campuran ceria-zirconia juga menunjukkan kemampuan menyimpan oksigen lebih

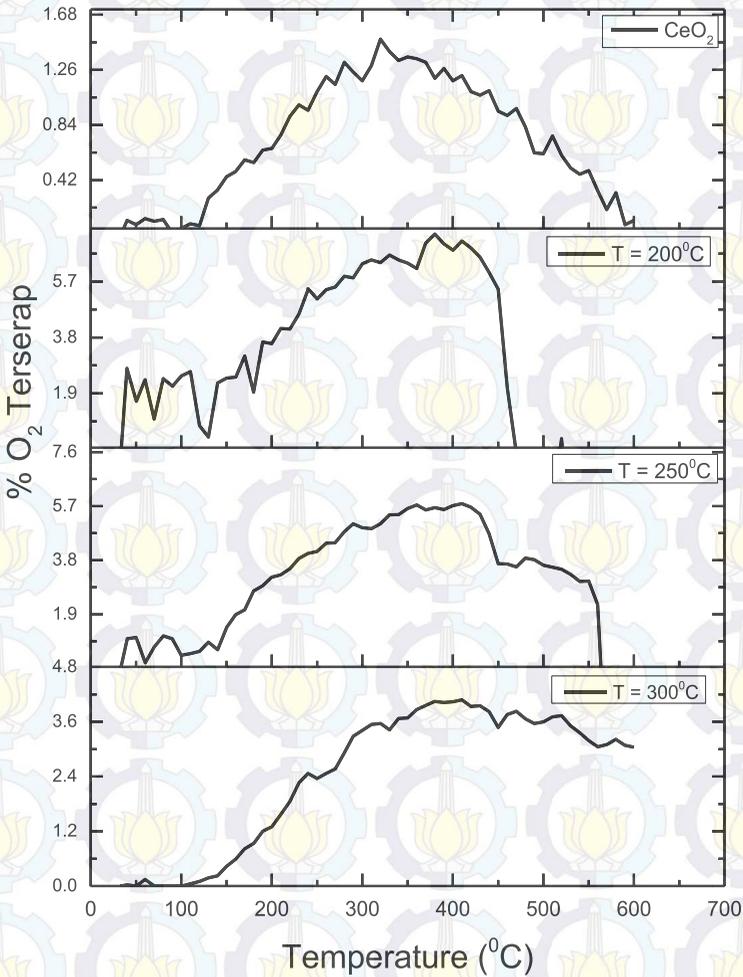
besar pada suhu tinggi dibandingkan dengan CeO_2 murni. Hal ini terlihat pada Gambar IV.8.

Pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dan suhu sintesa 200 °C terjadi peningkatan nilai OSC sampai 7,3% (2286,02 $\mu\text{mol O}_2/\text{gsampel}$) dari suhu kamar sampai suhu 380 °C. Kemudian setelah suhu naik dari 380 °C terjadi penurunan nilai OSC yang signifikan. Hal ini juga terjadi pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dan suhu sintesa 250 °C. Nilai OSC meningkat sampai 5,78 % (1808,56 $\mu\text{mol O}_2/\text{gsampel}$) dari suhu kamar sampai suhu 410 °C. Kemudian setelah suhu naik dari 410 °C terjadi penurunan nilai OSC. Hal ini menunjukkan partikel Ce:Zr = 2:1 dengan suhu sintesa 200 °C dan 250 °C mempunyai kestabilan yang buruk pada suhu tinggi terhadap kapasitas penyimpanan oksigen. Berbeda dengan partikel pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dan suhu sintesa 300°C OSC meningkat dengan nilai 3,83 % (1196,43 $\mu\text{mol O}_2/\text{gsampel}$) dari suhu kamar sampai suhu 490 °C. Setelah suhu 490 °C terjadi penurunan kemampuan menyimpan oksigen. Namun penurunan OSC tidak signifikan dan terlihat stabil. Ini menandakan pada suhu sintesa 300 °C lebih stabil dalam penyerapan oksigen pada suhu tinggi. Hal ini menunjukkan semakin tinggi suhu sintesa hidrotermal dapat meningkatkan kestabilan ikatan antara Ceria dengan Zirconia.

Partikel ceria-zirconia yang dihasilkan dapat diaplikasikan sebagai bahan katalis dalam aplikasi *fuel cell*, katalis pembuatan gas hidrogen dan penyimpan oksigen pada gas buang kendaraan bermotor. Berdasarkan hasil analisa TGA, partikel $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ dengan suhu sintesa 300 °C dan waktu sintesa 2 jam stabil pada suhu 32 - 490 °C. Partikel yang terbentuk masih belum memenuhi untuk diaplikasikan sebagai bahan *catalytic converter* pada gas buang kendaraan bermotor, karena alat tersebut beroperasi pada suhu 350 – 900 °C. Pada aplikasi *fuel cell*, partikel $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ memenuhi syarat jika diaplikasikan sebagai bahan baku katalis pada *hydrogen-oxygen*

fuel cell karena beroperasi pada suhu 70 – 140 °C. Pada suhu tersebut analisa TGA menunjukkan partikel $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ mempunyai kestabilan yang baik.





Gambar IV.8 TGA pengaruh penambahan zirconia (Ce:Zr = 2:1) terhadap kapasitas O₂ terserap pada suhu tertinggi

DAFTAR PUSTAKA

- Behbahani, A., Rowshanzamir, S., and Esmaleifar (2012). Hydrothermal Synthesis of Zirconia Nanoparticles From Commercial Zirconia. *Procedia Engineering* , 42:908-917.
- Byrppa, K. (2001). *Handbook of Hydrothermal Energy*. USA: Noyes Publication.
- Chelliah , Muruganantham. Rayappan, J. B. B., & Krishnan, U.M. (2012). Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydroxide Mediated Approach. *Journal of Applied Sciences*, 12: 1734-1737.
- Damyanova, S., Pawelec, B., Arishtirova, K., Martinez Huerta, M.V., & Fierro, J.L.G. (2008). Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides. *Applied Catalysis A: General*, 337: 86–96.
- Fathalilou, Mohammad., & Jalilpour, Marzieh. (2012). Effect of aging time and calcination temperature on the cerium oxide nanoparticles synthesis via reverse coprecipitation method. *International Journal of the Physical Sciences* , 7:944-948.
- Ferreira, H. S. Pepe, I., & Silva, D.F.A. (2009). A Spectroscopic Study of Au/CexZr1-xO2 Catalysts. *Brazilian Journal of Physics* , Vol.39 no.1a.
- Lambrou, P.S., Costa, C.N., Christou, S.Y., & Efstathiou, A.M. (2004). Dynamics of oxygen storage and release on commercial aged Pd-Rh three-way catalysts and their characterization by transient experiments. *Applied Catalysis B: Enviromental* , 54:237-250.
- Lashtabeg, Anna., Drennan, J., Knibbe, R., Bradley, L.J., & Lu, Q.G. (2009). Synthesis and characterisation of

macroporous Yttria Stabilised Zirconia (YSZ) using polystyrene spheres as templates. *Microporous and Mesoporous Materials* , 117:395-401.

Material Cerdas. (2009). *material cerdas*. Retrieved 06 26, 2015, from <https://materialcerdas.wordpress.com/alat-karakterisasi/thermo-gravimetric-analyzer-tga/>

Mazaheri, Mehdi., Tabrizi, S.A., Aminzare, M., & Sadrnezhad, S.K. (2009). Synthesis of CeO₂ Nanocrystalline Powder by Precipitation Method. *ECERS Conference, Krakow* , 655

Mempro. (2012, Januari 26). Retrieved 2015, from <http://mempro.com/ceria/zirconia.html>.

Nagai, Yasutaka., Nonaka, T., Suda, A., & Sugiura, M. (2002). Structure Analysis of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides as Oxygen Storage in Automotive Catalysts. *R&D Review of Toyota CRDL* ,37: 20-27

Reade. (2012, Januari 26). *www.reamde.com*. Retrieved 2015

Ridwani, Z.L. dan Prastuti, O. P. (2012). Sintesa Partikel Makropori Zirconia dengan Menggunakan Batch Hydrothermal. *ITS Skripsi*.

Rodica, Z., Urda, A., Cruceanu, A., & Angelescu, E. (2004). Effect of The Modification With Sn, Zr, And Ce On The Physico-Chemical And Catalytic Performance Of H-ZSM-5 Zeolite. *Analele Univesitatii din Bucuresti* , 1-11:325-332.

Sakamoto, Yoshiyuki., Yoshimi, Kizaki., & Motohiro, Tomoyoshi. (2002). New Direct Evaluation Of Oxygen Storage/Release Capacity on Milisecond Time Scale. *R&D Review of Toyota CRDL* , 37:14-19

Sobukawa, Hideo. (2002). Development of Ceria Zirconia Solid Solutions And Future Trands. *R&D Review of Toyota* , 37:1-5

Yaakob, Zahira and Pudukudy, Zahira. (2014). Catalytic aspect of Ceria-Zirconia solid solution: Part-I An update in the synthesis, properties and chemical reactions of cera zirconia solid solution. *Der Pharma Chemica* , 6(1):188-216.

Yamada, H. K., Hayakawa, N., Kami, Y., & Kawai, T. (1992). Universal Air-Fuel Ratio Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor and Futher Applications. *SAE Technical Paper Japan*.

Zhang, Feng., Chen, C.H., Hanson, J.C., Robinson, R.D., Herman, I.P., & Chan, S.W., (2006). Phases in Ceria-Zirconia Binary Oxide (1-x) CeO₂-xZrO₂ Nanoparticles : The effect of Particle Size. *The American Ceramic Society* , 89:1028-1036.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

V.1. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Partikel Ceria Oxide, Zirconia Oxide dan Ceria Zirconia Oxide dapat dibuat dengan cara *batch hydrothermal*.
2. Semakin tinggi konsentrasi Ceria partikel terbentuk semakin bulat dan diameter partikel semakin kecil.
3. Gugus fungsi karakteristik pada metode 1 untuk campuran Ce:Zr masih terlihat masing-masing komponen. Sedangkan untuk metode 2 sudah tidak terlihat, hal ini menunjukkan terjadinya komposit partikel Ce-Zr-O.
4. Kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) semakin tinggi dengan kenaikan suhu sintesa CeO_2 dan ZrO_2 yaitu pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu sintesa 2 jam dengan nilai OSC masing-masing 5,56% (1738,63 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel) dan 3,47% (1084,87 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).
5. Kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) tertinggi didapat pada waktu sintesa 2 jam.
6. Metode 1 hanya terjadi pencampuran mekanik, sehingga antara ceria dan zirconia tidak terbentuk komposit. Sehingga penyerapan oksigen dipengaruhi oleh CeO_2 murni dan ZrO_2 murni. Kapasitas penyimpanan (OSC) tertinggi didapat pada konsentrasi CeO_2 tinggi dengan perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dengan nilai 6,72 % (1842,34 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).
7. Pengaruh penambahan Zirconia pada metode 1 meningkatkan kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) dan kestabilan pada kondisi suhu tinggi.

8. Pada metode 2 OSC tertinggi didapatkan pada perbandingan mol Ce:Zr = 2:1 dengan nilai 6,26 % (1957,18 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ sampel).
9. Semakin kecil diameter partikel, nilai kapasitas penyimpanan oksigen semakin tinggi (OSC).
10. Penambahan Zirconia pada metode 2 yang menghasilkan partikel Ce-Zr-O meningkatkan kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) dan kestabilan pada kondisi suhu tinggi.

V.2. SARAN

1. Menggunakan gas H_2 pada analisa TGA untuk melihat jumlah oksigen yang bereaksi dengan H_2 pada partikel Ceria-Zirconia.
2. Memperbanyak variable waktu untuk mendapatkan waktu yang optimum dan mengetahui pengaruh waktu terhadap karakteristik partikel yang terbentuk, misalnya: 1, 1.5, 2, 2.5, dan 3 jam.

APPENDIKS

1. Perhitungan Yield dari Hasil Analisa

$$\text{Yield} = \frac{\text{Massa Terbentuk}}{\text{Massa Masuk}} \times 100 \%$$

Tabel A.1 Perhitungan Massa Masuk

Prekursor	Volume(ml)	Konsentrasi (M)	mol	Massa (gr)
Ce(NO ₃) ₃	4	0.06	0.00024	0.064142
Ce(NO ₃) ₃	7.04	0.06	0.0004224	0.112891
ZrO(NO ₃) ₂	4	0.06	0.00024	0.103733
ZrO(NO ₃) ₂	7.04	0.06	0.0004224	0.18257

Tabel A.2 Perhitungan Yield CeO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
200	2	0.0233	0.064142	36,32
250	2	0.0217	0.064142	33,83
300	2	0.0452	0.112891	40,03

Tabel A.3 Perhitungan Yield ZrO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
200	2	0.0287	0.103733	27.67
250	2	0.0294	0.103733	28.34
300	2	0.0564	0.18257	30.89

Tabel A.4 Perhitungan Yield CeO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
300	1	0.0218	0.112891	19.31
300	3	0.0216	0.112891	19.13

Tabel A.5 Perhitungan Yield ZrO₂

Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
T (°C)	T (jam)			
300	1	0.0337	0.103733	32.49
300	3	0.0292	0.103733	28.15

Perbandingan	Nama Prekursor	Volume (ml)	Konsentrasi (M)	Mol	Masa (g)
1 : 1	Ce(NO ₃) ₃	3.52	0.06	0.0002112	0.147
	ZrO(NO ₃) ₂	3.52	0.06	0.0002112	
1 : 2	Ce(NO ₃) ₃	1.333333	0.06	8E-05	0.09
	ZrO(NO ₃) ₂	2.666666	0.06	0.00016	
1 : 3	Ce(NO ₃) ₃	1	0.06	0.00006	0.094
	ZrO(NO ₃) ₂	3	0.06	0.00018	
2 : 1	Ce(NO ₃) ₃	2.666666	0.06	0.00016	0.0773
	ZrO(NO ₃) ₂	1.333333	0.06	8E-05	
3 : 1	Ce(NO ₃) ₃	3	0.06	0.00018	0.074
	ZrO(NO ₃) ₂	1	0.06	0.00006	

Tabel A.6 Perhitungan Massa Masuk Metode 2 Suhu 300 °C

Tabel A.7 Perhitungan Yield Metode 2 Suhu 300 °C

Perbandingan Ce:Zr	Variable		Berat partikel produk (g)	Berat partikel masuk (g)	YIELD (%)
	T (°C)	T (jam)			
1 : 1	300	2	0.025	0.147	16,92
1 : 2	300	2	0.0294	0.09	32,47
1 : 3	300	2	0.0265	0.094	28,24
2 : 1	300	2	0.0318	0.0773	41,11
3 : 1	300	2	0.0327	0.074	44,16

2. Perhitungan Kapasitas Oksigen Terserap (*Oxygen Storage Capacity*)

$$\% \text{O}_2 \text{ terserap} = \frac{\text{Massa akhir} - \text{Massa awal}}{\text{Massa awal}} \times 100 \%$$

$$\mu\text{mol O}_2 / \text{g sample} = \frac{\text{Massa akhir} - \text{Massa awal}}{\text{Massa awal} \times 1000}$$

Tabel A.12 Kapasitas O₂ Terserap Untuk CeO₂ dan ZrO₂

Sampel	Suhu	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
CeO ₂	200	1.930008	1.936966	0.36	112.66
CeO ₂	250	1.632397	1.695617	3.87	1210.26
CeO ₂	300	0.462721	0.488465	5.56	1738.63
ZrO ₂	200	1.078821	1.103075	2.25	702.56
ZrO ₂	250	1.784681	1.83826	3.00	938.17
ZrO ₂	300	1.766689	1.828021	3.47	1084.86

Tabel A.13 Kapasitas O₂ Terserap Untuk CeO₂ dan ZrO₂

Sampel	Waktu (jam)	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
CeO ₂	1	1.685576	1.739155	3.18	993.34
CeO ₂	3	0.606259	0.634987	4.74	1480.80
ZrO ₂	1	2.70893	2.731991	0.85	266.03
ZrO ₂	3	4.420053	4.45892	0.88	274.79

Tabel A.14 Kapasitas O₂ Terserap Untuk Metode 1 Suhu 300 °C dan Waktu 2 jam

Perbandingan Ce: Zr	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
1 : 1	2.331497	2.376228	1.92	599.55
1 : 2	1.376533	1.392339	1.15	358.83
1 : 3	1.12564	1.163512	3.36	1051.40
2 : 1	0.671368	0.716496	6.72	2100.56
3 : 1	0.756159	0.806457	6.65	2078.67

Tabel A.15 Kapasitas O₂ Terserap Untuk Metode 2 Suhu 300 °C dan Waktu 2 jam

Perbandingan Ce: Zr	Masa Awal	Masa Akhir	% O ₂ terserap	μmol O ₂ / g sample
1 : 1	1.027032	1.062022	3.41	1064.66
1 : 2	0.924746	0.961127	3.93	1229.42
1 : 3	1.395617	1.435577	2.86	894.76
2 : 1	0.814211	0.865205	6.26	1957.18
3 : 1	1.383491	1.431701	3.48	1088.96

3. Perhitungan Diameter Kristal dari Analisa XRD (X-Ray Diffraction)

$$D = K \frac{\lambda}{B \cos \theta b}$$

Keterangan :

D : diameter kristal

λ : panjang gelombang sinar x yang digunakan

θb : sudut bragg

B : FWHM (Full Width Half Maximum) satu puncak tertinggi

K : Konstanta material (0.9)

Tabel A.16 Perhitungan diameter kristal

No	variabel	K	lamda (nm)	B (rad)	tetaB (rad)	cos teta B	diameter (nm)	
1	metode 1	Ce:Zr = 1:1	0.9	0.156406	0.005969	0.25	0.97	24.33
2		Ce:Zr = 1:2	0.9	0.156406	0.007815	0.25	0.97	18.58
3		Ce:Zr = 2:1	0.9	0.156406	0.007135	0.25	0.97	20.36
4	metode 2	Ce:Zr = 1:1	0.9	0.156406	0.011054	0.25	0.97	13.14
5		Ce:Zr = 1:2	0.9	0.156406	0.009024	0.26	0.97	16.15
6		Ce:Zr = 2:1	0.9	0.156406	0.005969	0.25	0.97	24.34
7	CeO ₂	0.9	0.156406	0.007135	0.25	0.97	20.36	
8	ZrO ₂	0.9	0.156406	0.009572	0.25	0.97	15.16	