a review

Solid Stated : principles and Methode

Sari Safitri Febriani¹, Tika Yolanda², Visca Alisia Arianti², Rahadian Zainul²

¹Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Padang, Indonesia

²Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Padang, Indonesia

³Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Padang, Indonesia

⁴Physical Chemistry Laboratory, FMIPA, Universitas Negeri Padang, Indonesia

*E-mail : sarifebriani896@gmail.com, Tikayolanda96@gmail.com,
viscaalisia96@gmail.com, rahadianzmsiphd@yahoo.com,

Abstrak : Metode keadaan padat (Solid Stated) merupakan suatu cara yang dilakukan dengan mereaksikan padatan dengan padatan lainnya dengan suhu yang tinggi. Metode ini dapat digunakan untuk mensintesis material baik organik maupun anorganik. Sintesis material adalah suatu integrasi beberapa material untuk menghasilkan material baru. Pada metode solid stated terdapat beberapa langkah dalam mensintesis material yaitu penggerusan sampel, kompaksi sampel, kalsinasi sampel, sintering sampel, dan terakhir sampel dikarakterisasi.

Keyword: *Solid stated, Sintesis Material, Metode.*

1. Pendahuluan

Semakin berkembangnya zaman, semakin banyak metode yang digunakan dalam mensintesis suatu material. Salah satu metode yang sering digunakan adalah metode *solid stated*. Metode keadaan padat (*Solid Stated*) merupakan suatu teknik yang digunakan dalam penyediaan padatan polikristalin. Polikristalin merupakan padatan Kristal disintesis secara langsung dari pereaksi-pereaksinya yang berwujud padat⁽⁴⁹⁾. Teknik ini menggunakan suhu yang tinggi bahkan mencapai 1000°C hingga 1500 °C, hal ini dilakukan karena pada kenyataannya padatan tidak akan bereaksi pada suhu kamar, tetapi pada suhu tinggi padatan juga akan mengalami laju reaksi yang tinggi pula.

Sintesis material merupakan suatu integrasi beberapa material untuk menghasilkan material baru⁽⁴⁹⁾. Material ini dapat berupa senyawa organik maupun anorganik. Salah satu contoh sintesis material menggunakan metode solid stated adalah sintesis piezoelektrik BNT-BT dengan menambahkan SrTiO₃.

2. Metode

Bagan 1. Fishbone dari metode *solid stated*

Berdasarkan fishbone di atas metode dari *solid stated* ini adalah mereaksikan padatan dengan padatan lainnya dengan suhu yang tinggi. Sintesis material menggunakan metode *solid stated*^(49; 55-79) ada beberapa langkah yang harus dilewati yaitu mulai dari penimbangan sampel, penggerusan sampel, kompaksi sampel, kalsinasi sampel, sintering sampel dan karakterisasi sampel. Langkah pertama yaitu penimbangan sampel, hal ini bertujuan untuk mendapatkan perbandingan suatu zat dengan zat yang lain sesuai dengan takaran yang ditentukan agar didapatkan hasil yang tepat. Proses penimbangan sampel dapat menggunakan neraca, seperti neraca digital. Langkah selanjutnya dari metode *solid stated* ini adalah penggerusan sampel, ini dilakukan untuk homogenisasi bahan dan membuat semua bahan dasar tercampur. Proses ini dilakukan menggunakan mortal dan pestel dan juga dapat menggunakan *bar mill* jika jumlah sampel yang diperlukan besar.

Selanjutnya adalah proses kompaksi sampel, yang bertujuan untuk untuk memperkecil rongga antara bahan yang masih ada pada saat dilakukan penggerusan.

Kompaksi dilakukan menggunakan alat *hydraulic press* dengan memberikan tekanan yang besar yaitu 5000 psi. Setelah selesai dikompaksi selanjutnya sampel akan dikalsinasi agar kontaminan-kontaminan dari luar selama proses transportasi sampel saat penimbangan, penggerusan dan kompaksi sampel menguap⁽¹¹⁰⁾. Setelah itu sampel akan disintering, proses ini berlangsung pada suhu 1000°C. Pada sintering sampel ini terjadi proses kimia antara bahan dasar sehingga menghasilkan kualitas bahan yang lebih tinggi. Jika proses sintering sudah selesai maka langkah selanjutnya yaitu Karakterisasi sampel⁽⁴⁹⁾. Hal ini dilakukan untuk menentukan konstanta dielektri, temperatur curie dan frekuensi dari bahan. Karakterisasi sampel dapat dilakukan menggunakan alat LCR (*inductor capasitor resistor*) dan STA (*simultaneous thermal analysis*)⁽⁸⁰⁻⁹⁵⁾

Gambar 1. Neraca Digital⁽⁹⁶⁾

Gambar di atas merupakan contoh dari neraca yaitu neraca digital yang dapat digunakan dalam metode solid stated pada proses penimbangan sampel.

Gambar 2. Mortal dan pestel⁽⁹⁶⁾

Gambar 2 merupakan alat yang digunakan dalam proses penggerusan metode solid stated yaitu mortal dan pestel. Alat ini dapat digunakan jika jumlah sampel sedikit.

Gambar 3. *Bar mill*⁽⁹⁷⁾

Gambar 3 ini juga digunakan dalam proses penggerusan, tetapi dalam jumlah yang besar. Nama alat ini adalah *bar mill* .

Gambar 4. *hydraulic press*⁽⁹⁸⁾

Nama alat pada gambar 4 adalah hydraulic press , alat ini digunakan pada saat proses kompaksi sampel dalam metode solid stated

Bagan 2. Roadmap penggunaan metode *solid stated*

Berdasarkan roadmap di atas dapat diketahui bahwa metode *solid stated* sudah digunakan dalam sintesis beberapa material. Pada tahun 1972 sudah digunakan metode untuk sintesis kaolit, brucit dan BaCO. Pada tahun 1995 juga sudah digunakan Lithium Cyanoco Baltates dengan metode sintesis solid stated. Pada tahun 2002 digunakan metode *solid stated* pada sintesis BaZrO₃, sedangkan pada tahun 2006 dan 2008 digunakan pada Baterai Lithium dan sintesis nanomaterial. Pada tahun 2009 metode *solid stated* digunakan pada sintesis Karbon Mesopori dan YBCO. Pada tahun 2013 ke atas metode *solid stated* sudah mulai berkembang, hal ini dikarenakan metode ini digunakan pada material kristal.

3. Pembahasan

Gambar 5. Skema partikel-partikel yang bereaksi dalam reaksi *solid stated*, ilustrasi reaksi antara A dan B membentuk C. (a) sebelum bereaksi, (b) setelah bereaksi⁽⁹⁹⁾

Skema di atas merupakan contoh keadaan campuran reaksi yang sudah diperbesar beberapa kali, pada gambar 1(a) partikel A dan partikel B membentuk campuran reaksi yang terdiri dari partikel-partikel oksida-oksida komponennya, pada gambar masih terlihat ruang kosong yang memisahkan antara partikel A dan B, namun ada beberapa partikel A dan B yang mengalami kontak permukaan dari kristal. Reaksi antara oksida-oksida biner ini terjadi dengan adanya migrasi ion-ion antara oksida-oksida murni melalui kontak permukaan tadi membentuk oksida terner dengan struktur yang baru. Sedangkan pada gambar 1(b) terlihat partikel C yang merupakan oksida terner yang terbentuk dari partikel A dan B setelah bereaksi dengan kontak permukaan kristal.

Metode keadaan padat (*solid stated*) merupakan metode yang paling banyak digunakan dalam sintesis senyawa anorganik. Hal ini dikarenakan metodenya yang sederhana dan tidak banyak menggunakan prekursor. Metode *solid stated* ini merupakan suatu cara yang dilakukan dengan mereaksikan padatan dengan padatan lainnya dengan suhu yang tinggi.^(100; 101)

Pada tahun 1972 metode *solid stated* sudah digunakan untuk mensintesis senyawa Kaolinit, Brucite dan BaCO. Pada penelitian tahun 1972 metode solid stated ini dapat membandingkan kinetika reaksi *solid state* isothermal berdasarkan persamaan klasik untuk analisis proses nukleasi dan pertumbuhan. Metode ini juga dapat mempermudah ketika data tidak cocok dengan persamaan reaksi yang umum digunakan, contohnya dekomposisi BaCO. Pada proses sintesisnya dibutuhkan tekanan dan suhu yang tinggi.⁽⁵³⁾

Pada tahun 1995 metode *Solid Stated* juga digunakan untuk mensintesis senyawa Lithium Cyanocobaltates. Proses sintesis senyawa Lithium Cyanocobaltates ini membutuhkan kapasitas yang tinggi agar dapat mengikat dioksida secara reversibel. Reversibel yaitu proses yang dapat balik tanpa menghasilkan energi. Pada sintesis ini polimer koordinasi lithium penthacyanocobaltate $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot 4\text{DMF}$ (1,DMF = N,N-dimethylformamide) dan $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{DMF}$ telah disintesis dan dikarakterisasi secara struktural. Kedua senyawa

bereaksi secara reversible dengan O_2 . Pada prosesnya membutuhkan suhu yang telah ditentukan⁽⁵⁴⁾

Pada tahun 2002, metode *solid stated* juga digunakan pada sintesis $BaZrO_3$ menggunakan prekursor Nitrat. Penggunaan teknik reaksi *solid-stated* yang dimodifikasi menggunakan prekursor nitrat yang mengarah ke fase Barium Metazirkonat murni yang sukses pada temperatur rendah (sekitar $800^{\circ}C$) bubuk dengan partikel ukuran submikro dapat disintering pada densitas mendekati $1600^{\circ}C/6jam$. Selanjutnya karakterisasi sangat penting pada penggunaan $BaZrO_3$ sebagai bahan target untuk deposisi film tipis dan sebagai bahan wadah, hal ini dikarenakan stabilitas struktural dan integritas materialnya yang luar biasa⁽⁵¹⁾

Pada tahun 2008 suatu sintesis material nanostruktural yang meliputi nanopartikel, nanotube dan komposit nanopartikel. Dengan berkembangnya suatu nanoteknologi yang digunakan oleh peneliti dan bangsawan. Sehingga pada nanopartikel memiliki sifat atau fungsi yang berbeda dari material sejenis yang berukuran besar. Proses sintesis nanopartikel dapat dilakukan secara fisika maupun kimia. Proses fisika tidak dapat mengetahui reaksi kimia hanya dapat memecahkan material yang ukuran besar menjadi ukuran nanometer serta penggabungan material yang berukuran sangat kecil. Sedangkan pada proses kimia dapat melibatkan sejumlah material awal sehingga dapat membentuk material yang lain yang berukuran nanometer. Prinsip kerja dalam metode ini melibatkan larutan polimer dengan air yang menghasilkan molekul polimer yang tinggi. Dalam melakukan pemanasan yang secara perlahan suhu dinaikan untuk menghindari pertemuan antar molekul.⁽¹⁰²⁾

Pada tahun 2009 ini ada dua contoh sintesis material yang menggunakan metode solid stated yaitu Sintesis *Solid Stated* Karbon Mesopori dan Sintesis dan Karakterisasi YBCO Skala Nano. Pada sintesis karbon mesopori metode solid-stated merupakan metode sederhana yang hanya menggunakan phytylocyanines logam. Sebelumnya tahun 1999 sudah banyak bahan karbon mesopori yang telah disintesis menggunakan teknik replika terbalik, yang didasarkan pada impregnasi silikat mesopori dengan prekursor karbon larut atau cairan. Namun, metode ini tidak dapat ditingkatkan ke skala yang lebih besar. Oleh karena itu pengembangan metode sintesis yang menggunakan prosedur sederhana adalah pilihan yang terbaik untuk mensintesis karbon mesopori. Beberapa rute sintesis untuk bahan karbon mesopori menggunakan grafit phytylocyanines logam. Rute dari sintesis ini yaitu penimbangan, penggerusan, kompaksi, kalsinasi, sintering dan karakterisasi⁽⁴⁸⁾

Sedangkan pada Sintesis dan Karakterisasi YBCO Skala Nano. Suatu aplikasi superkonduktor ukuran nano dalam industry sangat prospektif pada masa-masa mendatang. Terutama dalam bidang industry tenaga listrik. Sintesis dan karakterisasi *bulk* superkonduktor sistem YBCO skala mikro dari precursor non stokiometri dan superkonduktor skala nano disintesis dari YBCO. Dimana pada metode ini superkonduktor skala nano disintesis dari superkonduktor sistem YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$)⁽¹¹¹⁾. Oksida penyusun, yaitu Y_2O_3 , $BaCO_3$, dan CuO ditimbang kemudian dicampurkan dengan media ethanol menggunakan magnetic steering sebagai pengaduk, lalu dilakukan proses kalsinasi pada $T_k = 900^{\circ}C$ selama 5 jam, prekursor hasil dari kalsinasi ini digerus. Proses selanjutnya hasil penggerusan disintering dengan suhu dan waktu yang divariasikan. Kemudian dikarakterisasi secara kualitatif dan kuantitatif dengan teknik difraksi sinar-x metode Rietveld. Setelah melewati beberapa langkah tersebut baru didapatkan superkonduktor dalam skala nano.

Pada tahun 2013 metode *solid stated* digunakan pada kimia kristal perovskite hybrid $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}^{(103)}$ untuk aplikasi sel surya. Biasanya metode *solid stated* digunakan untuk mensintesis material⁽¹⁰⁴⁾. Hasil dari sintesis tersebut digunakan untuk mereaksikan suatu padatan dengan padatan lainnya. Seiring dengan berkembangnya waktu sekarang hasil dari sintesis material menggunakan metode solid state dapat diaplikasikan pada sel surya. Untuk perangkat sel surya berdasarkan metode *solid stated* memegang janji biaya produksi yang efektif meskipun kinerja perangkat belum tercapai. Pada penggunaan metode ini kristal perovskite hybrid $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}$ melewati proses penimbangan, penggerusan, kompaksi, kalsinasi, sintering⁽⁵²⁾

Pada tahun 2017 dilakukan sintesis dan penerapan karbon mesopori didunia global. Mesopori berkembang melalui prekursor yang berupa sukrosa. Sukrosa adalah memiliki sifat kelarutan yang sangat baik dalam larutan air sehingga dinilai cukup kooperatif ketika direaksikan dengan molekul atau material pencetak pori. Ukuran pori dan luas permukaan karbon mesopori dapat dikontrol selama sintesis⁽¹⁰⁴⁾. Metode sintesis mesopori yang terkenal dengan cetakan . Dimana metoda cetakan ini merupakan contoh metoda *solid stated*. Cetakan terbagi menjadi dua yaitu cetakan padat (hard template) dan cetakan lunak (soft template). Dalam beberapa penelitian menyatakan bahwa cetakan lunak sangat susah untuk mendapatkan struktur yang diinginkan sedang cetakan padat sangat mudah untuk mendapatkan struktur yang diinginkan ,jadi di beberapa tahun ini menggunakan cetakan padat dalam mensintesis mesopori. Sesuai dengan metode *solid stated*, dalam proses sintesis mesopori melewati langkah-langkah yang sesuai seperti yang dijabarkan pada *fishbone*⁽¹⁰⁷⁾. Dimana langkahnya yaitu memulai dari penimbangan mesopori, penggerusan, kompaksi, kalsinasi dan sintering mesopori. Pada proses sintering menggunakan suhu yang tinggi⁽⁴⁷⁾.

Pada tahun 2019 dan tahun selanjutnya, metode *solid stated* ini dapat digunakan dalam mensintesis intan/berlian. Metode ini dapat dilakukan pada intan/berlian karena biasanya dalam mensintesis intan/berlian ini digunakan metode *vapor deposition*⁽¹¹⁶⁾. Metode *vapor deposition* ini juga menggunakan suhu dan tekanan yang sangat tinggi. Penggunaan suhu yang sama-sama tinggi dengan metode *solid stated*, maka dalam sintesis intan/berlian untuk kedepannya dapat digunakan juga metode *solid stated*. Metode ini juga lebih sederhana jika digunakan dalam mensintesis berlian^(1-46; 105).

A. Tipe-tipe material padat

Beberapa bentuk yang dapat diadopsi oleh padatan dan kegunaan bentuk itu dijelaskan sebagai berikut:

- a) Kristal tunggal: bentuk ini biasanya dipilih untuk keperluan karakterisasi struktur dan sifat.
- b) Serbuk polikristalin (kristalinitas tinggi): serbuk polikristalin sering digunakan untuk karakterisasi struktur dan sifat bila kristal tunggal tidak mungkin didapatkan. Tipe serbuk ini juga disukai untuk produksi di industri maupun dalam aplikasi tertentu.

- c) Serbuk polikristalin (dengan luas permukaan besar): serbuk ini diinginkan untuk reaksi lebih lanjut dan aplikasi tertentu seperti katalisis dan bahan elektroda.
- d) Amorf (gelas): amorf tidak memiliki keteraturan translasi berorde panjang dan umumnya digunakan untuk aplikasi yang memerlukan keunggulan sifat optis dan konduktor ionik.
- e) Film-tipis: film tipis digunakan secara luas dalam mikroelektronik dan telekomunikasi

B. Macam-macam metoda solid stated

- 1) Metode Keramik, yaitu suatu metoda reaksi antar padatan yang secara langsung menghasilkan produk akhir. Pada dasarnya reaksi ini tidak melibatkan dekomposisi bahan.

Beberapa contoh reaksi dari metode keramik adalah sebagai berikut :

- a) Dekomposisi, yaitu reaksi kimia dimana senyawa tunggal terurai menjadi dua atau lebih unsur atau senyawa baru

Contoh :

- b) Kombinasi, yaitu reaksi sintesis, dua atau lebih senyawa kimia sederhana bergabung untuk membentuk produk yang lebih kompleks.

Contoh : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5 (\text{s}) + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7(\text{s})}$

- c) Metatesis, yaitu reaksi pertukaran pasangan ion dari dua elektrolit. Pada reaksi ini, setidaknya satu produk reaksi akan membentuk endapan, gas atau elektrolit lemah.

Contohnya :

- d) Adisi, yaitu reaksi penggabungan dua atau lebih molekul menjadi sebuah molekul yang lebih besar dengan disertai berkurangnya ikatan rangkap dari salah satu molekul yang bereaksi akibat adanya penggabungan⁽¹⁰⁶⁾

Contoh :

- 2) Metode formation of perovskite, yaitu struktur susunan kristal ion secara alami akan stabil bila ikatan kuat diantara ion-ion dan bila jari-jari ion pembentuk tersebut pada daerah yang sesuai.

Contoh reaksi perovskite :

Sintesis barium titanate

- 3) Metode Spinel

C. Faktor yang mempengaruhi metode solid stated

Dalam menggunakan metode solid stated ditentukan oleh tiga faktor yaitu :

- Luas kontak padatan pereaksi
Pereaksi yang memiliki luas permukaan besar diperlukan untuk memaksimalkan jalannya reaksi. Cara untuk memaksimalkan luas kontak tersebut adalah dengan membuat pelet dari campuran-campuran pereaksi.
- Laju difusi
Peningkatan laju difusi dapat dilakukan dengan menaikkan suhu reaksi dan memasukkan defek. Defek dapat dimasukkan dengan memulai reaksi dengan reagen yang terdekomposisi dulu sebelum atau selama bereaksi, misalnya nitrat atau karbonat.
- Laju nukleasi fasa produk

Peningkatan laju nukleasi fasa produk dapat dilakukan dengan menggunakan reaktan yang memiliki struktur kristal mirip dengan struktur kristal produk (reaksi topotaktik dan epitaktik)

D. Keuntungan dan Kelemahan dari Metode Solid Stated

Keuntungan dari metode solid stated adalah :

- a) Metodenya sederhana
Yaitu melewati proses penimbangan, penggerusan, kompaksi, kalsinasi, sintering, karakterisasi.
- b) Tidak memerlukan banyak prekursor
Dalam metode ini hanya menggunakan satu atau dua prekursor saja.

Kelemahan dari metode ini adalah :

- a) Membutuhkan temperatur tinggi
Pada metode ini membutuhkan temperatur yang tinggi untuk mereaksikan suatu zat padat dengan zat padat lainnya. Jika tidak maka proses laju reaksi akan lambat atau bahkan tidak terjadi.
- b) Waktu reaksi sangat panjang
Dalam mereaksikan zat dibutuhkan waktu yang sangat panjang dalam metode ini, hal ini disebabkan karena untuk mencapai suhu yang tinggi membutuhkan waktu yang lama.
- c) Produk tidak homogen dalam komposisi
Pada metode ini biasanya ada beberapa produk hasil reaksi yang tidak tercampur dengan baik atau homogen.
- d) Fasa dapat terdekomposisi pada temperatur tinggi
Hal ini disebabkan karena ada beberapa senyawa yang memiliki titik didih yang rendah jika mengalami pemanasan dengan temperatur yang tinggi maka senyawa itu dapat terdekomposisi.

4. Kesimpulan

Solid stated merupakan suatu metode yang digunakan untuk mensintesis senyawa anorganik maupun organik. *Solid stated* juga mempunyai keuntungan yaitu metodenya sederhana dan tidak banyak menggunakan prekursor, sedangkan kelemahan dari metode ini diantaranya reaksi harus berlangsung pada temperatur tinggi yaitu 1000°C hingga 1500 °C, jika temperatur rendah dari itu maka laju reaksi akan rendah. *Solid Stated* sudah digunakan untuk berbagai macam senyawa anorganik, hal ini dibuktikan sudah adanya penelitian yang menggunakan metode ini baik dari tahun 1972 sampai pada saat sekarang ini.

Reference

1. Baker PA, Catledge SA, Harris SB, Ham KJ, Chen WC, et al. 2018. Computational Predictions and Microwave Plasma Synthesis of Superhard Boron-Carbon Materials. *Materials* 11
2. Basso L, Gorrini F, Cazzanelli M, Bazzanella N, Bifone A, Miotello A. 2018. An all-optical single-step process for production of nanometric-sized fluorescent diamonds. *Nanoscale* 10:5738-44
3. Bonnet R, Farre C, Valera L, Vossier L, Leon F, et al. 2018. Highly labeled methylene blue-ds DNA silica nanoparticles for signal enhancement of immunoassays: application to the sensitive detection of bacteria in human platelet concentrates. *The Analyst* 143:2293-303
4. Buessen FL, Hering M, Reuther J, Trebst S. 2018. Quantum Spin Liquids in Frustrated Spin-1 Diamond Antiferromagnets. *Physical review letters* 120:057201
5. Bundaleska N, Tsyganov D, Dias A, Felizardo E, Henriques J, et al. 2018. Microwave plasma enabled synthesis of free standing carbon nanostructures at atmospheric pressure conditions. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 20:13810-24
6. Bykov M, Bykova E, Aprilis G, Glazyrin K, Koemets E, et al. 2018. Fe-N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains. *Nature communications* 9:2756
7. Bykov M, Bykova E, Koemets E, Fedotenko T, Aprilis G, et al. 2018. High-Pressure Synthesis of a Nitrogen-Rich Inclusion Compound $\text{ReN}_8 \times \text{N}_2$ with Conjugated Polymeric Nitrogen Chains. *Angewandte Chemie* 57:9048-53
8. Cai J, Zhou M, Liu Y, Savall A, Groenen Serrano K. 2018. Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate. *Chemosphere* 204:163-9
9. Cai P, Mao X, Zhao J, Luo L. 2018. Ribosome biogenesis protein Urb2 regulates hematopoietic stem cells development via P53 pathway in zebrafish. *Biochemical and biophysical research communications* 497:776-82
10. Calo E, Gu B, Bowen ME, Aryan F, Zalc A, et al. 2018. Tissue-selective effects of nucleolar stress and rDNA damage in developmental disorders. *Nature* 554:112-7
11. Chakraborty A, Uechi T, Nakajima Y, Gazda HT, O'Donohue MF, et al. 2018. Cross talk between TP53 and c-Myc in the pathophysiology of Diamond-Blackfan anemia: Evidence from RPL11-deficient in vivo and in vitro models. *Biochemical and biophysical research communications* 495:1839-45
12. Chen M, Shu J, Mao HK, Xie X, Hemley RJ. 2003. Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100:14651-4
13. Chen X, Bu X, Wang Y, Lin Q, Feng P. 2018. Charge- and Size-Complementary Multimetal-Induced Morphology and Phase Control in Zeolite-Type Metal Chalcogenides. *Chemistry* 24:10812-9
14. Darensbourg DJ, Adams MJ, Yarbrough JC, Phelps AL. 2003. Synthesis and structural characterization of double metal cyanides of iron and zinc: catalyst precursors for the copolymerization of carbon dioxide and epoxides. *Inorganic chemistry* 42:7809-18
15. Gebbie MA, Ishiwata H, McQuade PJ, Petrak V, Taylor A, et al. 2018. Experimental measurement of the diamond nucleation landscape reveals classical and nonclassical

- features. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 115:8284-9
16. Gieshoff T, Trieu V, Heijl J, Waldvogel SR. 2018. Direct electrochemical generation of organic carbonates by dehydrogenative coupling. *Beilstein journal of organic chemistry* 14:1578-82
 17. Guan J, Daljeet R, Kieran A, Song Y. 2018. Pressure-induced amorphization and reactivity of solid dimethyl acetylene probed by in situ FTIR and Raman spectroscopy. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 30:224004
 18. Haffner A, Hatz AK, Moudrakovski I, Lotsch BV, Johrendt D. 2018. Fast Sodium-Ion Conductivity in Supertetrahedral Phosphidosilicates. *Angewandte Chemie* 57:6155-60
 19. Hanessian S, Yang Y, Giroux S, Mascitti V, Ma J, Raeppl F. 2003. Application of conformation design in acyclic stereoselection: total synthesis of borrelidin as the crystalline benzene solvate. *Journal of the American Chemical Society* 125:13784-92
 20. Konar S, Zangrando E, Drew MG, Ribas J, Chaudhuri NR. 2004. Synthesis, structural analysis, and magnetic behaviour of three fumarate bridged coordination polymers: five-fold interpenetrated diamond-like net of NiII, sheets of NiII and CoII. *Dalton transactions*:260-6
 21. Laniel D, Dewaele A, Garbarino G. 2018. High Pressure and High Temperature Synthesis of the Iron Pernitride FeN₂. *Inorganic chemistry* 57:6245-51
 22. Laniel D, Weck G, Loubeyre P. 2018. Direct Reaction of Nitrogen and Lithium up to 75 GPa: Synthesis of the Li₃N, LiN, LiN₂, and LiN₅ Compounds. *Inorganic chemistry* 57:10685-93
 23. Li J, Cao K, Li J, Liu M, Zhang S, et al. 2018. Synthesis and Ceramic Conversion of a New Organodecaborane Preceramic Polymer with High-Ceramic-Yield. *Molecules* 23
 24. Li S, Bandy JA, Hamers RJ. 2018. Enhanced Photocatalytic Activity of Diamond Thin Films Using Embedded Ag Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces* 10:5395-403
 25. Lou Z, Chen Q, Zhang Y, Wang W, Qian Y. 2003. Diamond formation by reduction of carbon dioxide at low temperatures. *Journal of the American Chemical Society* 125:9302-3
 26. Ma BQ, Sun HL, Gao S. 2003. The design and synthesis of a non-centric diamond-like network based NH₄⁺ ion. *Chemical communications*:2164-5
 27. Moreno AJ, Lo Verso F. 2018. Computational investigation of microgels: synthesis and effect of the microstructure on the deswelling behavior. *Soft matter* 14:7083-96
 28. Pandolfi S, Renero-Lecuna C, Le Godec Y, Baptiste B, Menguy N, et al. 2018. Nature of Hexagonal Silicon Forming via High-Pressure Synthesis: Nanostructured Hexagonal 4H Polytype. *Nano letters*
 29. Purdy AP, Butcher RJ, Yesinowski JP, Fischer SA, Gunlycke D, Chaloux BL. 2018. Synthesis and Structure of Sn₁₄Cl₆(CH₂SiMe₃)₁₂: Toward Nanoclusters of 4-Coordinate alpha-Sn. *Inorganic chemistry* 57:4921-5
 30. Ronca A, Ronca S, Forte G, Zeppetelli S, Gloria A, et al. 2018. Synthesis and characterization of divinyl-fumarate poly-epsilon-caprolactone for scaffolds with controlled architectures. *Journal of tissue engineering and regenerative medicine* 12:e523-e31

31. Sankaran KJ, Panda K, Hsieh PY, Pobedinskas P, Park JY, et al. 2018. Low Temperature Synthesis of Lithium-Doped Nanocrystalline Diamond Films with Enhanced Field Electron Emission Properties. *Nanomaterials* 8
32. Shiraki K, Tsuchiya T, Ono S. 2003. Structural refinements of high-pressure phases in germanium dioxide. *Acta crystallographica. Section B, Structural science* 59:701-8
33. Sung HJ, Han WH, Lee IH, Chang KJ. 2018. Superconducting Open-Framework Allotrope of Silicon at Ambient Pressure. *Physical review letters* 120:157001
34. Tamerius AD, Clarke SM, Gu M, Walsh JPS, Esters M, et al. 2018. Discovery of Cu₃Pb. *Angewandte Chemie* 57:12809-13
35. Terrones M, Terrones H. 2003. The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 361:2789-806
36. Tsubota T, Morioka A, Osoekawa Y, Nakao M. 2018. Direct Synthesis of Graphene Layer Covered Micro Channel on Diamond Surface Using Ni Wire. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 18:4418-22
37. Walsh JPS, Freedman DE. 2018. High-Pressure Synthesis: A New Frontier in the Search for Next-Generation Intermetallic Compounds. *Accounts of chemical research* 51:1315-23
38. Wang AJ, Zhang KX, Gao YL, Weng AZ, Wang LY, et al. 2018. Synthesis and bioactivity studies of sex pheromone analogs of the diamond back moth, *Plutella xylostella*. *Pest management science*
39. Wang T, Handschuh-Wang S, Huang L, Zhang L, Jiang X, et al. 2018. Controlling Directional Liquid Motion on Micro- and Nanocrystalline Diamond/beta-SiC Composite Gradient Films. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 34:1419-28
40. Wang Y, Jiang SQ, Goncharov AF, Gorelli FA, Chen XJ, et al. 2018. Synthesis and Raman spectroscopy of a layered SiS₂ phase at high pressures. *The Journal of chemical physics* 148:014503
41. Wilts BD, Saranathan V. 2018. A Literal Elytral Rainbow: Tunable Structural Colors Using Single Diamond Biophotonic Crystals in *Pachyrrhynchus congestus* Weevils. *Small*:e1802328
42. Yamamoto T, Riehl B, Naba K, Nakahara K, Wiebe A, et al. 2018. A solvent-directed stereoselective and electrocatalytic synthesis of diisoeugenol. *Chemical communications* 54:2771-3
43. Yang P, Huang N, Leng YX, Chen JY, Fu RK, et al. 2003. Activation of platelets adhered on amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition (PIII-D). *Biomaterials* 24:2821-9
44. Ye R, Han X, Kosynkin DV, Li Y, Zhang C, et al. 2018. Laser-Induced Conversion of Teflon into Fluorinated Nanodiamonds or Fluorinated Graphene. *ACS nano* 12:1083-8
45. Zerr A, Miede G, Riedel R. 2003. Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th₃P₄ structure. *Nature materials* 2:185-9
46. Zheng Q, Polanco CA, Du MH, Lindsay LR, Chi M, et al. 2018. Antisite Pairs Suppress the Thermal Conductivity of BAs. *Physical review letters* 121:105901
47. Ulfa M. 2017. Mesoporous Carbon in the Global World. *Jurnal Kimia Dan Pendidikan Kimia* Vol 2, No 1:54-65
48. Ohta N, Takada K, Zhang L, Ma R, Osada M, Sasaki T. 2009. Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification.

49. Uchi Delfia AM, Syahfandi Ahda. 2014. Pengaruh Penambahan SrTiO_3 Pada Struktur dan Sifat Listrik Bahan Piezoelektrik BNT-BT.
50. Ohta N, Takada K, Zhang L, Ma R, Osada M, Sasaki T. 2006. Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification.
51. Azad AM, Subramaniam S. 2002. Synthesis Of BaZrO_3 by A Solid-state Reaction Technique Using Nitrate Prekursors. *Matirial research bulletin* Vol.37:85-97
52. Baikie T, Fang Y, Kadro JM, Schreyer M, Wei F, et al. 2013. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications†.
53. SHARP JDHaJH. 1972. Method of Comparing Solid-state Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO_3 . *Journal of The American Ceramic Society* Vol. 55, No. 2
54. Ramprasad D, Guido P. Pez BHT, Markley TJ, Pearlstein RM. 1995. Solid State Lithium Cyanocobaltates with a High Capacity for Reversible Dioxygen Binding: Synthesis, Reactivity, and Structures. *American Chemical Society* Vol. 117, No. 43, 1995
55. Al-Tannak NF. 2018. UHPLC-UV Method for Simultaneous Determination of Perindopril Arginine and Indapamide Hemihydrate in Combined Dosage Form: A Stability-Indicating Assay Method. *Scientia pharmaceutica* 86
56. Aziz HA, Puat NNA, Alazaiza MYD, Hung YT. 2018. Poultry Slaughterhouse Wastewater Treatment Using Submerged Fibers in an Attached Growth Sequential Batch Reactor. *International journal of environmental research and public health* 15
57. Brockmann JG, Broering DC, Raza SM, Rasheed W, Hashmi SK, et al. 2018. Solid organ transplantation following allogeneic haematopoietic cell transplantation: experience from a referral organ transplantation center and systematic review of literature. *Bone marrow transplantation*
58. Czigany Z, Scherer MN, Pratschke J, Guba M, Nadalin S, et al. 2018. Technical Aspects of Orthotopic Liver Transplantation-a Survey-Based Study Within the Eurotransplant, Swisstransplant, Scandiatransplant, and British Transplantation Society Networks. *Journal of gastrointestinal surgery : official journal of the Society for Surgery of the Alimentary Tract*
59. De Feo G, De Gisi S, De Vita S, Notarnicola M. 2018. Sustainability assessment of alternative end-uses for disused areas based on multi-criteria decision-making method. *The Science of the total environment* 631-632:142-52
60. Defois C, Ratel J, Garrait G, Denis S, Le Goff O, et al. 2018. Food Chemicals Disrupt Human Gut Microbiota Activity And Impact Intestinal Homeostasis As Revealed By In Vitro Systems. *Scientific reports* 8:11006
61. Garrudo-Guirado MI, Blanco-Flores A, Toledo-Jaldin HP, Sanchez-Mendieta V, Vilchis-Nestor AR. 2018. Reuse of sustainable materials for xylenol orange dye and copper (II) ion ammoniacal removal. *Journal of environmental management* 206:920-8
62. Hu EM, Zhang A, Silverman SG, Pedrosa I, Wang ZJ, et al. 2018. Multi-institutional analysis of CT and MRI reports evaluating indeterminate renal masses: comparison to a national survey investigating desired report elements. *Abdominal radiology*
63. Itou H, Kovtunen VA, Rajagopal KR. 2018. On the states of stress and strain adjacent to a crack in a strain-limiting viscoelastic body. *Mathematics and mechanics of solids : MMS* 23:433-44

64. Jendrzewska I, Zajdel P, Pietrasik E, Barsova Z, Goryczka T. 2018. Application of X-ray powder diffraction and differential scanning calorimetry for identification of counterfeit drugs. *Monatshefte fur chemie* 149:977-85
65. Jing D, Song S, Pan Y, Wang X. 2018. Optimal fractal tree-like microchannel networks with slip for laminar-flow-modified Murray's law. *Beilstein journal of nanotechnology* 9:482-9
66. Jo Y, Benoist DM, Ameerally A, Drake MA. 2018. Sensory and chemical properties of Gouda cheese. *Journal of dairy science* 101:1967-89
67. Khaled SA, Alexander MR, Irvine DJ, Wildman RD, Wallace MJ, et al. 2018. Extrusion 3D Printing of Paracetamol Tablets from a Single Formulation with Tunable Release Profiles Through Control of Tablet Geometry. *AAPS PharmSciTech*
68. Li Y, Luo W, Lu J, Zhang X, Li S, et al. 2018. Effects of digestion time in anaerobic digestion on subsequent digestate composting. *Bioresource technology* 267:117-25
69. Lozanov VV, Baklanova NI, Bulina NV, Titov AT. 2018. New Ablation-Resistant Material Candidate for Hypersonic Applications: Synthesis, Composition, and Oxidation Resistance of HfIr₃-Based Solid Solution. *ACS applied materials & interfaces* 10:13062-72
70. Ludasi K, Sovany T, Laczkovich O, Hopp B, Smausz T, Regdon G, Jr. 2018. Unique laser coding technology to fight falsified medicines. *European journal of pharmaceutical sciences : official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences* 123:1-9
71. Montoya P, Henao K, Perez G, Salazar CA, Calderon J. 2018. Assessment of the moisturizing properties of a magnetic mask containing iron oxide particles. *Journal of cosmetic dermatology*
72. Nakanuma Y, Jang KT, Fukushima N, Furukawa T, Hong SM, et al. 2018. A statement by the Japan-Korea expert pathologists for future clinicopathological and molecular analyses toward consensus building of intraductal papillary neoplasm of the bile duct through several opinions at the present stage. *Journal of hepato-biliary-pancreatic sciences* 25:181-7
73. Nowak S, Winter M. 2018. The Role of Cations on the Performance of Lithium Ion Batteries: A Quantitative Analytical Approach. *Accounts of chemical research* 51:265-72
74. Ogata M, Phan T, Fukuda T. 2018. Antiviral Therapy for the Treatment of HHV-6-Associated Syndromes after Transplantation. *American journal of transplantation : official journal of the American Society of Transplantation and the American Society of Transplant Surgeons*
75. Poppinga D, Delfs B, Meyners J, Langner F, Giesen U, et al. 2018. Determination of the active volumes of solid-state photon-beam dosimetry detectors using the PTB proton microbeam. *Medical physics* 45:3340-8
76. Rezaeeyan H, Shahrabi S, McKee TD, Saki N. 2018. The expression of CD markers in solid tumors: Significance in metastasis and prognostic value. *Histology and histopathology*:11981
77. Tuncer Vural A, Karatas Togral A, Kirnap M, Gulec AT, Haberal M. 2018. Skin Cancer Risk Awareness and Sun-Protective Behavior Among Solid-Organ Transplant Recipients. *Experimental and clinical transplantation : official journal of the Middle East Society for Organ Transplantation* 16 Suppl 1:203-7

78. Zainul R. 2016. Effect of Temperature and Particle Motion against the ability of ZnO Semiconductor Photocatalyst in Humic Acid. <https://doi.org/10.31227/osf.io/wnygb>
79. Zwiener L, Girsdsies F, Schlogl R, Frei E. 2018. Investigations of Cu/Zn Oxalates from Aqueous Solution: Single Phase Precursors and Beyond. *Chemistry*
80. Missotten JA, Michiels J, Ovyne A, De Smet S, Dierick NA. 2010. Fermented liquid feed for pigs. *Archives of animal nutrition* 64:437-66
81. Garnero C, Zoppi A, Genovese D, Longhi M. 2010. Studies on trimethoprim:hydroxypropyl-beta-cyclodextrin: aggregate and complex formation. *Carbohydrate research* 345:2550-6
82. Gautam V, Thapar R, Sharma M. 2010. Biomedical waste management: incineration vs. environmental safety. *Indian journal of medical microbiology* 28:191-2
83. Marsh GM, Youk AO, Morfeld P, Collins JJ, Symons JM. 2010. Incomplete follow-up in the National Cancer Institute's formaldehyde worker study and the impact on subsequent reanalyses and causal evaluations. *Regulatory toxicology and pharmacology : RTP* 58:233-6
84. Dillon JE, Slanetz PJ. 2010. Teaching evidence-based imaging in the radiology clerkship using the ACR appropriateness criteria. *Academic radiology* 17:912-6
85. Marciniak B, Stawny M, Danikiewicz W, Spolnik G, Jaroszkiewicz E, Needham M. 2010. Identification of radiolysis products of solid thiamphenicol. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 53:826-32
86. Gemmei-Ide M, Ohya A, Kitano H. 2010. Thermally latent water in a polymer matrix. *The journal of physical chemistry. B* 114:4310-2
87. Quétel CR, Vassileva E, Petrov I, Chakarova K, Hadjiivanov KI. 2010. First results on Fe solid-phase extraction from coastal seawater using anatase TiO₂ nano-particles. *Analytical and bioanalytical chemistry* 396:2349-61
88. Nakkeeran E, Subramanian R, Umesh-Kumar S. 2010. Purification of polygalacturonase from solid-state cultures of *Aspergillus carbonarius*. *Journal of bioscience and bioengineering* 109:101-6
89. Aps JK. 2010. Flemish general dental practitioners' knowledge of dental radiology. *Dento maxillo facial radiology* 39:113-8
90. Chung SS, Lau KY, Zhang C. 2010. Measuring bulky waste arisings in Hong Kong. *Waste management* 30:737-43
91. Jaenish R. 2010. Virus, development and pluripotent stem cells - an interview with Rudolf Jaenisch. *The International journal of developmental biology* 54:1597-607
92. Wirth R, Bauer JM, Willschrei HP, Volkert D, Sieber CC. 2010. Prevalence of percutaneous endoscopic gastrostomy in nursing home residents--a nationwide survey in Germany. *Gerontology* 56:371-7
93. Qian F, Wang H. 2010. Study of the filtration performance of a plain wave fabric filter using response surface methodology. *Journal of hazardous materials* 176:559-68
94. Joo S, Kim KH, Kim HC, Chung TD. 2010. A portable microfluidic flow cytometer based on simultaneous detection of impedance and fluorescence. *Biosensors & bioelectronics* 25:1509-15
95. Sattler UG, Hirschhaeuser F, Mueller-Klieser WF. 2010. Manipulation of glycolysis in malignant tumors: fantasy or therapy? *Current medicinal chemistry* 17:96-108
96. <http://chanif93.blogspot.com/2013/07/peralatan-laboratorium-dan-fungsinya.html>
97. <http://www.ballmillfactory.com/grinding-plant/rod-mill.html>

98. <https://www.kawanlama.com/hydraulic-press-machine-100t-w-ac.html>
99. Ismunandar. 2006. Padatan Oksida Logam : Struktur, sintesis dan sifat-sifatnya. *Bandung ITB*
100. Rahadian Z. 2015. Disain dan Modifikasi Kolektor dan Reflektor Cahaya pada Panel Sel Surya Al/Cu₂O-Gel Na₂SO₄. *Research Report*
101. Mawardi M, Deyundha D, Zainul R, P RZ. 2018. Characterization of PCC Cement by Addition of Napa Soil from Subdistrict Sarilamak 50 Kota District as Alternative Additional Material for Semen Padang. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 335
102. Zainul R, Oktavia B, Dewata I, Efendi J. 2018. Thermal and Surface Evaluation on The Process of Forming a Cu₂O/CuO Semiconductor Photocatalyst on a Thin Copper Plate. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 335
103. Anwar M, Munaf E, Kosela S, Wibowo W, Zainul R. 2015. Study of Pb(II) biosorption from aqueous solution using immobilized Spirogyra subsalsa biomass *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7(11):715-722
104. Kurniawati D, Zein, R., Chaidir, Z., & Aziz, H. 2018. The Study of Blocking Agent on Lengkek (Euphoria Logan Lour) Fruit Shell and Seed for Adsorption of Pb (II) from Aqueous Solution. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 335, No. 1, p. 012032)*. IOP Publishing.
105. Spear KE. 1989. Diamond-Ceramic Coating of the Future. *j.Am.Ceram.Soc.* 72[2]
106. H., Sanjaya, H., & Zainul, R. (2016, August 30). Synthesis and Electrical Properties of ZnOITO and Al-ITO thin Film by Spin Coating Technique Through Sol Gel Process. <https://doi.org/10.31227/osf.io/unrt4>
107. M., Sanjaya, H., & Zainul, R. (2015, December 30). Characterization of napa soil and adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using on column method. <https://doi.org/10.31227/osf.io/t8fh9>
108. Zainul, R., Oktavia, B., Dewata, I., & efendi, j. (2017, February 4). Studi Dinamika Molekular dan Kinetika Reaksi pada Pembelahan Molekul Air untuk Produksi Gas Hidrogen. <https://doi.org/10.31227/osf.io/876s3>
109. M., Yani, S. R., & Zainul, R. (2017, September 4). Aktivasi Tanah Napa dan Pengaruhnya Terhadap Adsorpsi Ion Timbal (II)/ Pb²⁺. <https://doi.org/10.31227/osf.io/ps523>
110. Chaidir, z., Fadjria, N., A., & Zainul, R. (2016, December 5). Isolation And Molecular Identification Of Freshwater Microalgae In Maninjau Lake West Sumatera. <https://doi.org/10.31227/osf.io/nbcuf>
111. Anhar, A., Sumarmin, R., & Zainul, R. (2016, August 30). Measurement of Glycemic Index of West Sumatera Local Rice Genotypes for Healthy Food Selection. <https://doi.org/10.31227/osf.io/tgy8h>
112. Zainul, R., & Dewata, I. (2015, December 29). Determination of pH-BOD-COD and degradation in batang arau watersheds at Padang city. <https://doi.org/10.31227/osf.io/efdzt>
113. Zainul, R. (2016, December 18). Design and Modification of Copper Oxide Electrodes for Improving Conversion Coefficient Indoors Lights (PV-Cell) Photocells. <https://doi.org/10.31227/osf.io/pgn84>

114. Zainul, R. (2016, September 24). Determination of the half-life and the quantum yield of ZnO semiconductor photocatalyst in humic acid. <https://doi.org/10.31227/osf.io/e8a9x>
115. Zainul, R., Alif, A., Aziz, H., Arief, S., Dradjad, S., & Munaf, E. (2015). Design of photovoltaic cell with copper oxide electrode by using indoor lights. *Research Journal Of Pharmaceutical Biological And Chemical Sciences*, 6(4), 353-361
116. chaidir, z., Zainul, R., Nurakhbari, D., & Salim, M. (2016, September 24). Optimization of Spirulina Platensis Culture for Antioxidant Production. <https://doi.org/10.17605/OSF.IO/FD6E4>
117. Zainul, R., Alif, A., Aziz, H., & Arief, S. (2015). Disain Geometri Reaktor Fotosel Cahaya Ruang. *Jurnal Riset Kimia*, 8(2), 131.
118. Zainul, R., Alif, A., Aziz, H., Arief, S., & Darajat, S. (2015). Modifikasi dan Karakteristik IV Sel Fotovoltaik Cu₂O/Cu-Gel Na₂SO₄ Melalui Iluminasi Lampu Neon. *Eksakta*, 2, 50.
119. Kurniawati, D., Zein, R., Chaidir, Z., & Aziz, H. (2018, April). The Study of Blocking Agent on Lengken (Euphoria Logan Lour) Fruit Shell and Seed for Adsorption of Pb (II) from Aqueous Solution. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 335, No. 1, p. 012032). IOP Publishing.