

DOKUMEN HKI/PATEN

KARYA CIPTA

JUDUL

Teknologi Material Maju : Prinsip Dasar Dan Aspek
Rekayasa

Pencipta :

Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., M.Si.

UNIVERSITAS NEGERI PADANG

TAHUN 2018

Teknologi Material Maju : Prinsip Dasar Dan Aspek Rekayasa

Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., M.Si.
Universitas Negeri Padang

1. SOL GEL : PRINCIPLE AND TECHNIQUE

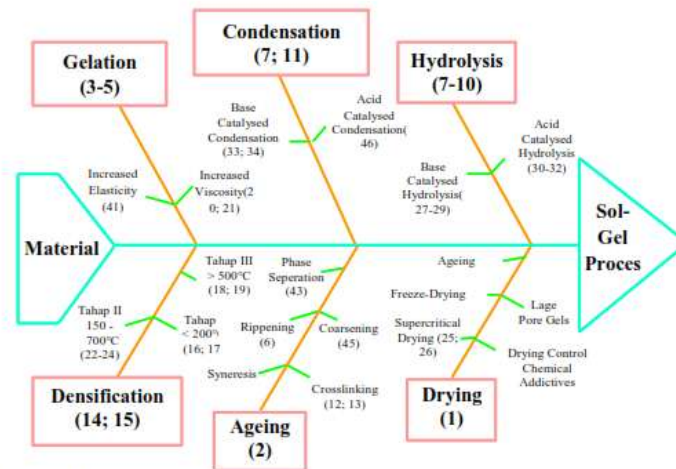
Metode sol gel merupakan salah satu metoda sintesis nanopartikel yang menerapkan 2 tahapan fasa penting yaitu sol dan gel. Tujuan review ini adalah untuk mengetahui prinsip dan teknik pada proses pembuatan sol gel. Prinsip metoda sintesis dengan teknik sol gel ini adalah pembentukan senyawa awal (prekursor) yang terdiri dari garam-garam organik atau senyawa metal organik, terjadinya polimerisasi larutan, terbentuknya, dan membutuhkan proses pengeringan dan kalsinasi untuk menghilangkan senyawa organik serta membentuk material anorganik berupa oksida. Beberapa material yang dihasilkan dengan menggunakan metode sol gel ini adalah *ceramic fibers, thin film coating, monolithic ceramics and glasses.*

Pendahuluan

Dalam pembuatan material(49) terdapat beberapa metode yang dapat digunakan, salah satunya adalah dengan metode sol gel(14; 50-54). Metode sol gel ini banyak digunakan dalam pembuatan keramik(2; 4; 6; 16; 55-66) dan material gelas(67-69). Dengan menggunakan metode sol gel ini akan memungkinkan membentuk ukuran partikel skala nano(70-74) sekaligus membentuk penampakan morfologi yang homogen (1; 75). Sol merupakan suatu suspensi koloid dimana fasa terdispersinya berupa zat padat dan pendispersinya berupa zat cair. Sedangkan gel merupakan suatu zat yang memiliki pori semirigid yang terdiri dari jaringan kontinu dalam tiga dimensi yang terbentuk dari rantai polimer(76-78)

Metode

Pada proses sol gel dapat menghasilkan material dengan kemurnian dan kekuatan yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode lain. Proses sol gel berlangsung dalam beberapa tahapan yang dapat dilihat pada *fishbone* di bawah ini.



Bagan 1. FishBone sol-gel

Hasil dan Pembahasan

a. Sejarah penggunaan metode sol gel

Sol-gel merupakan suatu istilah yang umum digunakan untuk menggambarkan preparasi material keramik melalui beberapa tahapan yang meliputi pembuatan sol, gelasi sol, dan penghilangan fasa cair. Sol merupakan suatu suspensi koloid dimana fasa terdispersinya berupa zat padat yang masih mengalami *Brownian motion* (gerak Brownian) atau *diffusion Brownian* (difusi Brownian) dan pendispersinya berupa zat cair. Sedangkan gel merupakan suatu zat yang memiliki pori semirigid yang terdiri dari jaringan kontinu dalam tiga dimensi yang terbentuk dari rantai polimer. Metode sol-gel merupakan metode yang digunakan untuk membuat suatu material padat dari nonpartikel atau molekul yang berukuran kecil terutama digunakan untuk fabrikasi dari oksida logam seperti silikon(Si)(79) dan titanium(Ti)(80).

Pada tahun 1950, metode sol-gel dikembangkan untuk membuat bubuk radioaktif dari UO₂ dan ThO₂ untuk bahan bakar nuklir. Dengan menggunakan metode sol-gel

ini akan menghasilkan baham bakar tanpa generasi debu dalam jumlah besar. Pada tahun 2000 metode sol gel digunakan pada pembuatan keramik kordierit(36). Penggunaan metode polimerisasi sol gel, khususnya pembuatan elektrokераmik multi komponen sangat menguntungkan dari segi material yang dihasilkan. Keuntungan penggunaan metode sol gel dalam pembuatan keramik ini akan menghasilkan homogenitas dan kemurnian yang tinggi, prosesnya juga berlangsung pada suhu rendah. Faktor yang mempengaruhi proses sol menjadi gel adalah pH, perbandingan air, alkoksida, jenis pelarut dan konsentrasi, serta suhu dari alkoksida.

Pada tahun 2007, metoda sol-gel digunakan untuk mensintesa Nanokristal Mesopori(40) TiO_2 . Sintesis TiO_2 menggunakan alkohol sebagai pelarut dan juga *block polymer*. TiCl_4 digunakan sebagai prekursor yang lebih mudah didapatkan dibandingkan titanium alkoksida. Larutan akan bersifat asam karena adanya HCl(81) akibat reaksi TiCl_4 dengan alkohol. Karakteristik *self assembly* dari *block copolymer* akan menghasilkan nanokristal TiO_2 (82) dengan struktur mesopori.

Pada tahun 2011, metode sol-gel digunakan untuk sintesis nanokomposit TiO_2/CNT (37) sebagai material fotokatalis yang disintesis menggunakan metode sol gel melalui pendispersian TiO_2 merk komersial pada CNT. Struktur kristal dan morfologi lapisan tipis nanokomposit TiO_2/CNT dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM. Tahun 2012, metoda sol-gel digunakan untuk sintesa oksida $\text{Bi}_2\text{FexV}_{1-x}\text{O}_{5,5-3x/2}$ (42). Oksida BIFEVOX disintesis menggunakan metode SSR maupun dengan metode SG merupakan oksida berwarna coklat. Pola XRD oksida yang disintesis menggunakan metode SSR menunjukkan bahwa intensitas puncak cenderung turun dengan kenaikan konsentrasi ion besi. Pada metode SG pola XRD-nya masih menunjukkan adanya ketidakmurnian pada oksida BIFEVOX, yaitu masih adanya fasa BiVO_4 dan $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ sebagai fasa sekunder. Perbedaan oksida BIFEVOX yang disintesis menggunakan metode SSR dan SG adalah kehomogenan oksida yan dihasilkan. Pada tahun 2013, metode sol-gel digunakan untuk sintesis LiFePO_4/C (47) sebagai material katoda baterai sekunder litium. Bahan pembentuk LiFePO_4 adalah serbuk Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Asam sitrat digunakan sebagai sumber karbon pada material katoda LiFePO_4 . Parameter yang

diukur pada sintesis LiFePO_4/C adalah nilai keasaman (pH), suhu dan waktu sinter. Metode sintesis sol-gel menawarkan keuntungan menghasilkan ukuran partikel yang optimum dan menjaga kemurnian fasa. Pada sintesis LiFePO_4/C ini menggunakan pelarut berupa akuades sehingga menghasilkan partikel dengan morfologi yang baik dan homogen.

Selanjutnya tahun 2014, penggunaan metode sol-gel berkembang pada sintesis Barium M-heksaferit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (39). Tahap awal pembuatan ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) adalah membuat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yang dilarutkan dalam HNO_3 14,7 M dan diaduk selama 45 menit pada suhu 70°C sehingga diperoleh larutan ferit nitrat yang berwarna merah bening. Pada waktu yang sama serbuk BaCO_3 (83) dilarutkan dalam HNO_3 8 M, ditambah H_2O dan diaduk selama 90 menit, sehingga diperoleh larutan barium nitrat yang berwarna bening. Kedua larutan dicampurkan pada suhu tertentu sehingga diperoleh sol Ba-Fe. Untuk menghasilkan gel makan sol Ba-Fe dikeringkan selama 7 hari. Kalsinasi pada suhu 600°C , teridentifikasi adanya tiga fasa yaitu BaFe_2O_4 , α Fe_2O_3 dan γ Fe_2O_3 . Sedangkan pada suhu 700 - 800°C sudah mulai terjadi transformasi fasa dan $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sudah dapat diamati meskipun tidak dominan dan akan mencapai fasa akhir pada suhu 1100°C . Tujuan dari kalsinasi pada sintesis $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ini adalah agar kation-kation penyusun fasa saling berikatan satu sama lain membentuk kristal.

Pembentukan Barium M-Heksaferit dipengaruhi oleh suhu dan waktu kalsinasi. Metode sol-gel terbukti mampu menghasilkan serbuk Barium M-Heksaferit. Pada tahun 2015, berkembang sintesis Zeolit X (44) pada metode sol gel. Zeolit adalah suatu material anorganik yang berpori berupa kristalin dengan struktur tetrahedral pada kerangka tiga dimensi dari SiO_4 dan AlO_4 yang dihubungkan satu sama lain dengan berbagi atom oksigen untuk membentuk intrakristalin. Sedangkan Zeolit X merupakan salah satu tipe zeolit. Zeolit X memiliki diameter a-cage (supercage) 13 \AA dan diameter kerangka sodalit $6,6 \text{ \AA}$ dengan diameter pori $7,4 \text{ \AA}$ membentuk struktur tiga dimensi dan rasio $2 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$. Zeolit X yang disintesis melalui metode sol gel menggunakan bahan sintesis yaitu dari *water glass* sebagai sumber *silica* (84-87) dengan komposisi molar $4,5 \text{ Na}_2\text{O}$ (88); Al_2O_3 ; 3 SiO_2 ; $315 \text{ H}_2\text{O}$ (81) dan dari

bahan alam sebagai sumber silica, dengan derajat kristalinitas dan kemurnian yang tinggi serta sintesis dilakukan satu tahap. Dalam sintesis zeolit X, terlebih dahulu dilakukan preparasi dan pencucian dengan menggunakan HCl 1M. Penggunaan HCl berfungsi untuk menghilangkan logam oksida dan non logam(89).

Seiring perkembangan zaman pada tahun 2016, metode sol-gel digunakan untuk sintesis nanopartikel PbS(48; 90). PbS ini dipreparasi dengan bahan yaitu SDS (0,05 mmol, 99,0%) dan EDTA (0,2 mmol, 99,0%) yang dilarutkan ke dalam 100 ml aquadenim yang telah dipanaskan dengan *magnetic stirrer* selama 3-5 menit dan diukur pH larutan tersebut. Kemudian tambahkan NH₄OH, Pb(CH₃COOH) serta 20 ml NH₄S lalu *distirrer*, setelah homogen larutan didiamkan hingga mencapai suhu kamar dan disaring. Selanjutnya di oven selama 2-3 jam pada suhu 120°C dan dilakukan variasi konsentrasi EDTA. Dengan EDTA sebagai *capping agent* yang memiliki struktur yang baik dan menunjukkan kecenderungan meningkatkan ukuran partikel dan memperkecil energi celah pita PbS.

Pada tahun 2017, metode sol-gel digunakan untuk mensintesis serbuk ZrSiO₄(35; 91). Zirkon(52; 57; 92-96) merupakan material dalam industri keramik, yang diaplikasikan pada industri keamanan nuklir, mikroelektronik, proteksi lapisan dan bahan pengecoran logam. Zirkon memiliki gabungan senyawa zirkonia (ZrO₂) dan silica (SiO₂). Zirkon dapat dengan mudah dipisahkan dengan mineral berat karena nonkonduktor dan nonmagnetik. Pada sintesis zirkon, fase gel dihasilkan dari hidrolisis dan kondensasi dari reaksi metal prekursor alkoksida, dan kemudian dirubah menjadi xerogel dengan cara pengeringan. Untuk mendapatkan kehomogenan molekul, pada prekursor dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* di atas *hotplate stirrer ceramic*. Pada suhu 100°C, gel yang tersuspensi membentuk gel yang homogen, dan dilakukan pencucian sebanyak 15 kali pada pH 7 dengan tujuan membuang mineral pengotor. Gel yang telah mengendap akan dikeringkan sehingga menghasilkan serbuk ZrSiO₄ dan dilakukan pengujian XRF.

Pada tahun 2018 metode sol-gel berkembang pada sintesis Lithium Mangan Oksida Spinel (LiMn₂O₄)(38). Dengan serangkaian *silicon*(97-99) melalui proses sol gel, hasil XRD menunjukkan bahwa sampel *silicon* yang didoping dapat

mempertahankan struktur spinel dari LiMn_2O_4 . *Doping*(100; 101) *silicon* ini menggunakan silicon dengan tetraethoxysilan sebagai dopannya. Tahap awalnya yaitu lithium hidroksida stoikiometrik dan asam sitrat dilarutkan dalam air. Kemudian tambahkan larutan mangan asetat dan lauratan campuran TEOS, larutan etanol(66; 76; 102) ke dalam larutan yang tadi pada suhu 50°C . Untuk menyelidiki pengaruh konten *doping* Si pada kristal dari LiMn_2O_4 dapat dilakukan pengujian XRD(103; 104).

Dengan kemajuan teknologi yang semakin pesat setiap tahunnya, memungkinkan metode sol-gel ini digunakan pada pembuatan rompi anti peluru tembakan senapan dengan kaliber yang besar. Hal ini dikarenakan melalui metode sol ini mampu menghasilkan partikel dengan ukuran nano. Selain itu metode sol-gel ini juga dapat diterapkan untuk membuat mesin keramik pada mobil.

Metode sol gel terus berkembang dan yang dihasilkan sangat banyak mulai dari serbuk hingga padatan yang keras, secara umum metode sintesis nanopartikel ini melibatkan larutan sebagai medianya mengalami perubahan fasa menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan gel (koloid tetapi mempunyai fraksi soloid yang lebih besar daripada sol)(105-111).

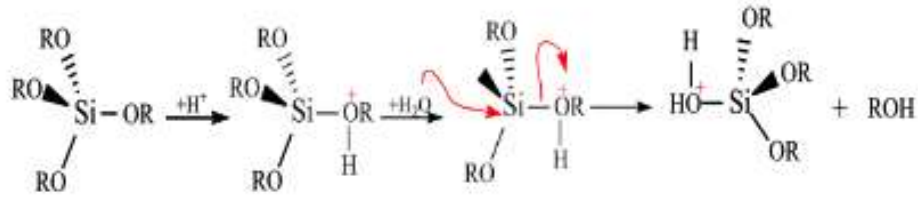
b. Tahapan proses sol gel

Pada umumnya, tahapan proses sol gel terbagi atas tiga bagian, yaitu hidrolisis, kondensasi alkohol, dan kondensasi air. Ada juga beberapa sumber yang mengatakan bahwasanya tahapan proses sol gel itu terbagi atas empat tahap, yaitu hidrolisis, kondensasi, *aging* atau pematangan, dan drying atau pengeringan(179-190).

1. Hidrolisis

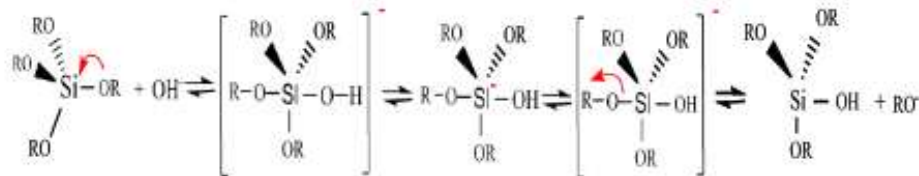
Pada tahap hidrolisis terjadi reaksi penggantian gugus alkoksida(107; 112; 113) –OR oleh gugus karboksil –OH. Hidrolisis ini dapat terjadi dalam kondisi asam dan basa. Pada kondisi asam, gugus alkoksida akan terprotonasi dengan cepat. Misalnya, dengan menggunakan Tetraethyl orthosilicate(114) atau biasa disingkat dengan TEOS(115) yang merupakan alkoksida dari silikon, menyebabkan alkoksidanya akan

lebih mudah diserang oleh H₂O. Hal ini dikarenakan TEOS tersebut akan mengambil kerapatan dari atom silikon yang mengakibatkan alkoksidanya bersifat elektrofilik. Proses tahapan sol gel dalam kondisi asam ini berjalan sesuai mekanisme SN-2 yang menghasilkan formasi *penta-coordinate transition state*. Mekanisme hidrolisis pada kondisi asam dapat dilihat pada reaksi di bawah ini :



Gambar 1. Mekanisme hidrolisis pada kondisi asam(8)

Dengan konsentrasi katalis yang sama, ternyata alkoksida silikon pada kondisi basa akan terprotonasi lebih lama dibandingkan dengan alkoksida silikon pada kondisi asam yang disebabkan oleh kecenderungan oksigen alkoksida untuk menolak gugus -OH. Mekanisme hidrolisis pada kondisi basa dapat dilihat pada reaksi di bawah ini :



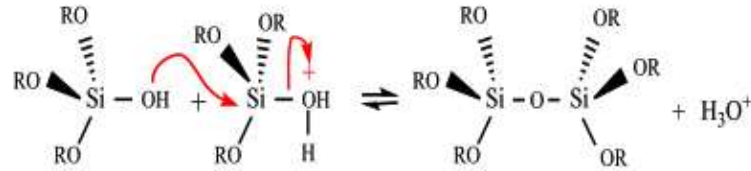
Gambar 2. Mekanisme hidrolisis pada kondisi basa(8)

2. Kondensasi

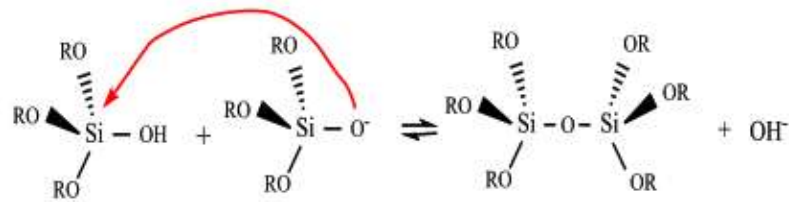
Umumnya reaksi kondensasi ini akan terjadi sebelum reaksi hidrolisis selesai. Molekul yang sudah terhidrolisis akan membentuk ikatan siloksan (Si-O-Si), dua logam yang digabungkan melalui rantai oksigen(72; 91; 116). Reaksi kondensasi ini terbagi menjadi dua bagian, yaitu kondensasi dalam suasana asam dan kondensasi dalam kondisi basa. Pada kondisi asam silanol akan terprotonasi yang

menyebabkan silikon lebih elektrofilik sehingga lebih mudah diserang oleh nukleofilik.

Pada kondisi basa nukleofilik akan menyerang silanol yang terdeprotonasi pada asam silika netral menghasilkan ikatan siloksan. Mekanisme kondensasi dalam suasana asam dan basa dapat dilihat pada reaksi di bawah ini :



Gambar 3. Mekanisme kondensasi dalam suasana asam(46)



Gambar 4. Mekanisme kondensasi dalam suasana basa(46)

3. Aging (pematangan)

Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut di dalam larutan. Fase cair yang masih mengandung partikel padat dan menggumpal akan terus bereaksi dan akan mengembun saat gel mengering. Gel yang dihasilkan sangat fleksibel. Gel tersebut akan semakin kental yang disebabkan oleh kelompok-kelompok cabang disampingnya yang mengembun. Hal ini menyebabkan cairan yang terdapat di dalam gel akan diserap oleh kolompok-kelompok cabang tersebut sehingga gel mengalami penyusutan. Proses ini akan terus berlanjut selama di dalam gel masih terdapat fleksibilitas(2).

4. Drying (pengeringan)

Fase cair atau pelarut yang tersisa perlu dihilangkan atau dibuang melalui proses *drying*(1; 2; 25; 26; 94; 117; 118) atau pengeringan yang disertai dengan penyusutan dan densifikasi. Ketika cairan dikeluarkan dari gel, ada beberapa hal yang mungkin

terjadi. Apabila cairan dalam gel digantikan oleh udara maka akan terjadi perubahan besar pada struktur jaringan. Jika gel dikeringkan dengan penguapan maka jaringan gel akan runtuh dan menghasilkan *xerogel*(119; 120). Jika pengeringan terjadi pada kondisi superkritis, maka struktur jaringan dapat dipertahankan, dan akan membentuk gel dengan pori-pori(121) yang besar yang disebut *aerogel*(25; 26; 122; 123). Pada proses penghapusan sisa pelarut tersebut sangat dipengaruhi oleh distribusi porositas dalam gel tersebut.

Proses *drying* ini dilakukan dengan cara menguapkan larutan . untuk mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi maka cairan tidak didinginkan. Untuk mendukung polikondensasi lebih lanjut dan untuk meningkatkan sifat mekanik serta stabilitas struktural gel, maka diperlukan proses pembakaran melalui tahap sintering akhir, densifikasi, dan pertumbuhan butir. Untuk mendapatkan suatu prekursor(124-129) sol dengan kualitas yang baik, maka prekursor sol tersebut diletakkan di atas substrat yang akan menghasilkan sebuah film(105; 130-132) misalnya dengan *dip-coating*(133; 134) atau *spin coating*(135; 136) dengan cara dilemparkan ke dalam sebuah wadah yang sesuai dengan bentuk atau model yang kita inginkan misalnya keramik, gelas, dan *aerogels* . Metode sol gel ini dapat diterapkan dalam bidang optik, elektronik, energi, ruang, biosensor(137-141), serta obat.

c. Penerapan sol gel

Ada banyak produk-produk yang dapat dihasilkan melalui metode sol-gel ini. Para ilmuwan telah menggunakan metode ini untuk membuat bahan-bahan atau material yang ringan dan beberapa karamik yang paling sulit. Aplikasi sol-gel ini paling banyak pada pembuatan film tipis(94; 112; 142-144) yang dapat diproduksi di atas sepotong substrat dengan *spin-coating* atau *dip-coating*.

1. Film tipis dan serat

Dengan mengatur viskositas suatu larutan dalam suatu kisaran yang tepat, maka kita dapat menarik serat(13; 145-154) optik dan serat keramik tahan api yang dapat digunakan untuk sensor serat optik dan insulasi termal. Sehingga banyak ditemukan

bahan keramik, baik dari kaca maupun dari kristal yang digunakan dalam berbagai bentuk dari komponen dalam keadaan padat seperti film, pelapis dan serat.

2. Serbuk nanoscale

Melalui presipitasi kita dapat membuat bubuk keramik ultrahalus(155; 156) dan seragam Bubuk dengan komposisi tunggal dan ganda dibuat dengan ukuran partikel skala nano yang dapat diaplikasikan pada gigi dan biomedis. Serbuk komposit(60; 121; 157-162) digunakan sebagai agrokimia dan herbisida. Bubuk abasif digunakan dalam berbagai *finishing* operasi. Metode sol-gel ini juga dapat digunakan untuk sintesis zeolit. Dengan metode sol-gel, elemen logam atau logam oksida akan mudah dimasukkan ke dalam produk atau hasil akhir dan sol silikat. Pruduk lain yang dapat dibuat dengan metode sol-gel ini termasuk berbagai membrane keramik untuk *microfiltration*(163; 164), *ultrafiltration*, *nanofiltration*, *pervaporation*, dan *reverse osmosis*.

3. Opto-mechanical

Melalui rute sol-gel, dapat dibuat unsur optik makroskopis, komponen optik(70; 73; 74; 110; 113; 165-171) aktif serta cermin(172) luas area panas, lensa, dan pemisah berkas dengan cepat dan biaya yang dibutuhkan lebih rendah(173). 4. Obat Alumina(92; 174; 175) yang yang dibuat menggunakan proses sol-gel dapat digunakan sebagai pembawa obat dan juga sebagai penyembuh luka. Ada beberapa keunggulan dari teknik(91; 92; 134; 145; 157; 167; 176) sol gel diantaranya homogenitas hasil yang tinggi, senyawa yang dihasilkan memiliki kemurnian yang tinggi, dan suhu yang digunakan relatif rendah(177). Diantara keunggulan dari teknik sol gel tadi, ada juga beberapa kelemahan dari teknik sol gel antara lain, prekursor yang digunakan mahal, waktu yang dibutuhkan lama, dan menghasilkan zat sisa berupa hidroksil dan karbon(178).

Kesimpulan

Berdasarkan literatur dapat disimpulkan bahwa proses sol gel merupakan metode sintesis nanopartikel dengan menggunakan dua tahapan fase yaitu sol dan gel. Sol merupakan suatu suspensi koloid dimana fasa terdispersinya berupa zat padat dan

pendispersinya berupa zat cair. Sedangkan gel merupakan suatu zat yang memiliki pori semirigid yang terdiri dari jaringan kontinu dalam tiga dimensi yang terbentuk dari rantai polimer Metode sol gel akan menghasilkan suatu material berupa keramik, gelas. Dengan menggunakan metode sol gel ini akan memungkinkan membentuk ukuran partikel skala nano sekaligus membentuk penampakan morfologi yang homogen.

5. Referensi

1. Zemtsova EG, Arbenin AY, Yuditceva NM, Valiev RZ, Orekhov EV, Smirnov VM. 2017. Bioactive Coating with Two-Layer Hierarchy of Relief Obtained by Sol-Gel Method with Shock Drying and Osteoblast Response of Its Structure. *Nanomaterials* 7
2. Ben-Arfa BA, Salvado IM, Ferreira JM, Pullar RC. 2017. Novel route for rapid sol-gel synthesis of hydroxyapatite, avoiding ageing and using fast drying with a 50-fold to 200-fold reduction in process time. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 70:796-804
3. Mercade-Prieto R, Gunasekaran S. 2009. Alkali cold gelation of whey proteins. Part I: sol-gel-sol(-gel) transitions. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 25:5785-92
4. Pannier A, Mkandawire M, Soltmann U, Pompe W, Bottcher H. 2012. Biological activity and mechanical stability of sol-gel-based biofilters using the freeze-gelation technique for immobilization of *Rhodococcus ruber*. *Applied microbiology and biotechnology* 93:1755-67
5. Holder AJ, Badiei N, Hawkins K, Wright C, Williams PR, Curtis DJ. 2018. Control of collagen gel mechanical properties through manipulation of gelation conditions near the sol-gel transition. *Soft matter* 14:574-80
6. Zaidi NA, Tahir MW, Vellekoop MJ, Lang W. 2018. Design of Novel Ceramic Preconcentrator and Integration in Gas Chromatographic System for Detection of Ethylene Gas from Ripening Bananas. *Sensors* 18
7. Zhao YH, Zhang KC, Wang ZW, Huang P, Zhu K, et al. 2017. Comprehensive Study of Sol-Gel versus Hydrolysis-Condensation Methods To Prepare ZnO Films: Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces* 9:26234-41
8. Escobar S, Bernal C, Mesa M. 2015. Relationship between sol-gel conditions and enzyme stability: a case study with beta-galactosidase/silica biocatalyst for whey hydrolysis. *Journal of biomaterials science. Polymer edition* 26:1126-38
9. Donato RK, Lavorgna M, Musto P, Donato KZ, Jager A, et al. 2015. The role of ether-functionalized ionic liquids in the sol-gel process: effects on the initial alkoxide hydrolysis steps. *Journal of colloid and interface science* 447:77-84
10. Ozyilmaz E, Sayin S, Arslan M, Yilmaz M. 2014. Improving catalytic hydrolysis reaction efficiency of sol-gel-encapsulated *Candida rugosa* lipase with magnetic beta-cyclodextrin nanoparticles. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* 113:182-9

11. Du T, Li H, Sant G, Bauchy M. 2018. New insights into the sol-gel condensation of silica by reactive molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics* 148:234504
12. Wu J, Yuan J, Ye B, Wu Y, Xu Z, et al. 2018. Dual-Responsive Core Crosslinking Glycopolymer-Drug Conjugates Nanoparticles for Precise Hepatocarcinoma Therapy. *Frontiers in pharmacology* 9:663
13. Wu X, Liu A, Wang W, Ye R. 2018. Improved mechanical properties and thermal-stability of collagen fiber based film by crosslinking with casein, keratin or SPI: Effect of crosslinking process and concentrations of proteins. *International journal of biological macromolecules* 109:1319-28
14. Yang M, Liu W, Jiang C, He S, Xie Y, Wang Z. 2018. Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with fluorinated TiO₂ sol by a green and one-step sol-gel process. *Carbohydrate polymers* 197:75-82
15. Xia W, Wu H, Xue P, Zhu X. 2018. Microstructural, Magnetic, and Optical Properties of Pr-Doped Perovskite Manganite La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel Process. *Nanoscale research letters* 13:135
16. Chen QZ, Li Y, Jin LY, Quinn JM, Komesaroff PA. 2010. A new sol-gel process for producing Na(2)O-containing bioactive glass ceramics. *Acta biomaterialia* 6:4143-53
17. Asaro F, Benedetti A, Freris I, Riello P, Savko N. 2010. Evolution of the nonionic inverse microemulsion-acid-TEOS system during the synthesis of nanosized silica via the sol-gel process. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26:12917-25
18. He H, Xiao D, He J, Li H, He H, et al. 2014. Preparation of a core-shell magnetic ion-imprinted polymer via a sol-gel process for selective extraction of Cu(II) from herbal medicines. *The Analyst* 139:2459-66
19. Chang YC, Lee CY, Chiu HT. 2014. Porous inorganic materials from living porogens: channel-like TiO₂ from yeast-assisted sol-gel process. *ACS applied materials & interfaces* 6:31-5
20. Otsuka T, Maeda T, Hotta A. 2014. Effects of salt concentrations of the aqueous peptide-amphiphile solutions on the sol-gel transitions, the gelation speed, and the gel characteristics. *The journal of physical chemistry. B* 118:11537-45
21. Li X, Kong X, Wang X, Shi S, Guo G, et al. 2010. Gel-sol-gel thermo-gelation behavior study of chitosan-inorganic phosphate solutions. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics : official journal of Arbeitsgemeinschaft fur Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V* 75:388-92
22. Shang MY, Cao LH, Liu M, Luo X, Ren HB, et al. 2013. [Study on the preparation and properties of novel silica microporous antireflective coating by sol-gel process]. *Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu* 33:872-6
23. Seeni Meera KM, Murali Sankar R, Jaisankar SN, Mandal AB. 2013. Physicochemical studies on polyurethane/siloxane cross-linked films for hydrophobic surfaces by the sol-gel process. *The journal of physical chemistry. B* 117:2682-94
24. Rezaei A, Mohammadi MR. 2013. In vitro study of hydroxyapatite/polycaprolactone (HA/PCL) nanocomposite synthesized by an in situ sol-gel process. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 33:390-6
25. Kersen U, Keiski R. 2005. Characterization of La₂Mo₂O₉ aerogels synthesized by the sol-gel chemistry and high-temperature supercritical drying. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 5:1734-6
- 26.** Kong Y, Jiang G, Fan M, Shen X, Cui S, Russell AG. 2014. A new aerogel based CO₂ adsorbent developed using a simple sol-gel method along with supercritical drying. *Chemical communications* 50:12158-61

Solid Stated : principles and Methode

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 . Teknik ini menggunakan suhu yang tinggi bahkan mencapai 1000 (49) °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. °C hingga 1500

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.

Metode

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 . Setelah itu sampel akan disintering, proses ini berlangsung pada suhu 1000 (110) 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 o (49) . Hal ini dilakukan untuk menentukan konstanta dielektri, temperatur curie dan frekuensi dari bahan. Karakterisasi sampel dapat dilakukan menggunakan alat LCR (*inductor capacitor resistor*) dan STA (*simultaneous thermal analysis*). (80-95)



Gambar 1. Neraca Digital (96)

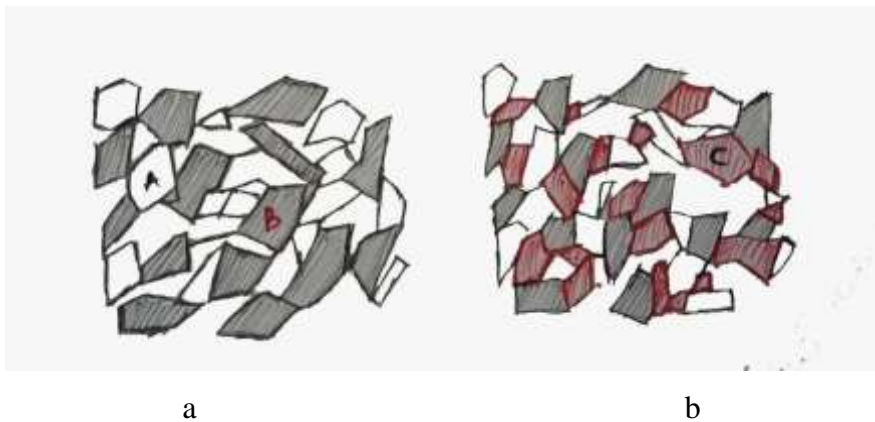
Gambar di atas merupakan contoh dari neraca yaitu neraca digital yang dapat digunakan dalam metode solid stated pada proses penimbangan sampel.



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.

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 O₂. Pada prosesnya membutuhkan suhu yang telah ditentukan (54)

Pada tahun 2002, metode *solid stated* juga digunakan pada sintesis BaZrO₃ 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 C) bubuk

dengan partikel ukuran submikro dapat disintering pada densitas mendekati 1600 0 C/6jam. Selanjutnya karakterisasi sangat penting pada penggunaan BaZrO₃ sebagai bahan target untuk deposisi film tipis dan sebagai bahan wadah, hal ini dikarenakan stabilitas struktural dan integritas materialnya yang luar biasa 0 (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 phthalocyanines 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 phthalocyanines 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 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). 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 $T_k = 900^\circ\text{C}$ 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. (111)

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 di dunia 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. 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* (104) . Dimana langkahnya yaitu memulai dari penimbangan mesopori, penggerusan, kompaksi, kalsinasi dan sintering mesopori. Pada proses sintering menggunakan suhu yang tinggi (107) (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* . 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 (116) (1-46; 105) .

Tipe-tipe material padat

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

- b) Kristal tunggal: bentuk ini biasanya dipilih untuk keperluan karakterisasi struktur dan sifat.
- c) 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.
- d) Serbuk polikristalin (dengan luas permukaan besar): serbuk ini diinginkan untuk reaksi lebih lanjut dan aplikasi tertentu seperti katalisis dan bahan elektroda.

- e) Amorf (gelas): amorf tidak memiliki keteraturan translasi berorde panjang dan umumnya digunakan untuk aplikasi yang memerlukan keunggulan sifat optis dan konduktor ionik.
- f) Film-tipis: film tipis digunakan secara luas dalam mikroelektronik dan telekomunikasi

Faktor yang mempengaruhi metode solid stated

Dalam menggunakan metode solid stated ditentukan oleh tiga faktor yaitu :

- a. 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.
- b. 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.
- c. 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)

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.

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