

Optimasi Sintesis Nanopartikel ZnO dengan Metode Hidrotermal

Optimization of ZnO Nanoparticle Synthesis using the Hydrothermal Method

Rolan Rusli^{1,*}, Ganjar Firmansyah², Rosniar³, Restu Harisma Damayanti⁴

¹Laboratorium Penelitian dan Pengembangan Kefarmasian "Farmaka Tropis",

Fakultas Farmasi, Universitas Mulawarman, Samarinda, Kalimantan Timur, Indonesia

²Pranata Laboratorium Kimia Farmasi, Fakultas Farmasi, Universitas Mulawarman, Samarinda, Indonesia

³SMA Negeri 6 Baubau, Sulawesi Tenggara, Indonesia

⁴Politeknik Kesehatan Baubau, Sulawesi Tenggara, Indonesia

*Email Korespondensi: rolan@farmasi.unmul.ac.id

Abstrak

ZnO merupakan material anorganik yang memiliki banyak manfaat, salah satunya dalam bidang farmasi. Selama ini sintesis material anorganik dilakukan menggunakan suhu yang tinggi. Penelitian dilakukan untuk mensintesis material ZnO pada suhu rendah. Metode sintesis material ZnO dilakukan dengan menggunakan hidrotermal pada suhu 180°C selama 24 jam kemudian dibakar pada suhu 300, 600, dan 900°C selama 6 jam. Senyawa hasil sintesis pada 180°C diperoleh senyawa $[Zn(urea)_3](NO_3)_2$ yang terurai menjadi senyawa nanopartikel ZnO pada 300°C hingga 900°C. ZnO hasil sintesis pada suhu 300, 600, dan 900°C memiliki struktur heksagonal, grup ruang $P6_3/m$ dengan parameter kisi $a=b=3,25 \text{ \AA}$ dan $c=5,21 \text{ \AA}$ serta memiliki sudut $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$. ZnO hasil sintesis memiliki ukuran nanopartikel dengan rentang 172-455 nm.

Kata Kunci: ZnO, hidrotermal, sintesis, nanopartikel, struktur heksagonal

Abstract

ZnO is an inorganic material that has many benefits, one of which is in the pharmaceutical field. So far, the synthesis of inorganic materials has been carried out using high temperatures. Research was carried out to synthesize ZnO using hydrothermal at 180°C for 24 hours then burned at temperatures of 300, 600, and 900°C for 6 hours. The compound resulting from synthesis at 180°C was obtained by the compound $[Zn(urea)_3](NO_3)_2$ which decomposed into ZnO nanoparticle compounds at 300°C to 900°C. ZnO synthesized at temperatures of 300, 600, and 900°C has a hexagonal structure, space group $P6_3/m$ with lattice parameters $a=b=3.25 \text{ \AA}$ and $c=5.21 \text{ \AA}$ and $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$. The synthesized ZnO has a nanoparticle size in the range of 172-455 nm.

Keywords: ZnO, hydrothermal, synthesis, nanoparticle, hexagonal structure

Diterima: 07 November 2022

Disetujui: 27 Februari 2024

DOI: <https://doi.org/10.25026/jsk.v6i1.1529>



Copyright (c) 2024, Jurnal Sains dan Kesehatan (J. Sains Kes.).
Published by Faculty of Pharmacy, University of Mulawarman, Samarinda, Indonesia.
This is an Open Access article under the CC-BY-NC License.

Cara Sitasi:

Rusli, R., Firmansyah, G., Rosniar, R., Damayanti, R. H., 2024. Optimasi Sintesis Nanopartikel ZnO dengan Metode Hidrotermal. *J. Sains Kes.*, 6(1). 116-124. DOI: <https://doi.org/10.25026/jsk.v6i1.1529>

1 Pendahuluan

Nano-oksida banyak digunakan dalam berbagai industri dan dunia kesehatan, seperti pada bidang kosmetik [1-5]. Penggunaan nano oksida pada bidang kosmetik karena pada umumnya oksida ini selain memiliki manfaat pengobatan pada kulit juga memiliki kemampuan dalam menyerap sinar UV [6-9]. ZnO merupakan material padat berwarna putih yang memiliki kestabilan termal dan kimia yang baik [10, 11]. Karena sifat material ZnO tersebut maka material ini banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang. Beberapa pemanfaatan ZnO adalah sebagai katalis, tabir surya, material elektronik, dan lain-lain [12-16]. Selain itu nanopartikel ZnO menunjukkan aktivitas antibakteri, pengantar obat, biosensing, dan pengobatan kanker [17-23]. ZnO memiliki sifat *bio-safe* atau tidak toksik, sehingga banyak diaplikasikan dalam penggunaan dunia farmasi [24-26].

Sintesis ZnO dapat dilakukan dengan berbagai metode, diantaranya metode reaksi kimia padat dan sol gel [27-30]. Pada penelitian ini dilakukan sintesis ZnO dengan menggunakan metode hidrotermal. Penelitian ini dijelaskan mengenai mekanisme pembentukan ZnO melalui metode hidrotermal.

2 Metode Penelitian

Ditimbang $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Smartlab A-3386, Analytical Reagent/AR Grade), Urea GR For Analysis (Merck), dan Cetyltrimethylammonium bromide/CTAB (Himedia, Molecular Biology/MB grade), dengan perbandingan mol 1:3:1. $Zn(NO_3)_2$ dan urea masing-masing dilarutkan dalam aquadest kemudian dicampurkan dan ditambahkan CTAB, sambil dipanaskan $\pm 60^\circ C$ dan diaduk hingga larut dan diperoleh larutan jernih. Larutan kemudian dimasukkan dalam teflon hidrotermal hingga 60% dari volume teflon dan ditutup rapat dalam *bomb* hidrotermal, kemudian dioven pada $180^\circ C$ selama 24 jam. Hasilnya kemudian disaring menggunakan kertas saring Whatman No 42.

Padatan yang diperoleh dikeringkan dianalisis dengan XRD (Bruker) menggunakan radiasi sinar-Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0,1541$ nm) dengan rentang *scan* $2\theta = 5-90^\circ$, FTIR (Perkin-Elmer UATR Spectrum Two) dengan rentang bilangan gelombang $400-4000$ cm^{-1} , Simultaneous TGA-DSC menggunakan NEXTA STA (Hitachi STA200RV with Real View Sample Observation) menggunakan pan platina (Pt) serta gas N_2 dengan laju 100 mL/menit.

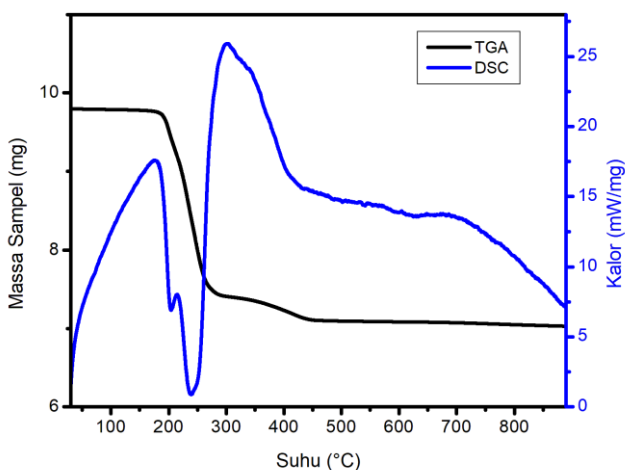
Padatan hasil hidrotermal dibakar di furnace secara bertingkat pada $300^\circ C$, $600^\circ C$ dan $900^\circ C$ selama 6 jam. Padatan hasil pembakaran kemudian dikarakterisasi

menggunakan XRD, FTIR, TGA-DSC, dan SEM (JEOL JSM-6510LA) pada perbesaran 10.000 \times .

Pola difraksi sinar-X dianalisis dengan metode Le Bail menggunakan *software Rietica* [31-37]. Analisis ukuran partikel dilakukan dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer [38-40], yaitu $D=0.9\lambda/\beta \cos \theta$, dimana D adalah diameter partikel; λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan; β adalah FWHM (*full width at half maximum*) (lebar penuh pada setengah maksimum); dan θ adalah sudut difraksi.

3 Hasil dan Pembahasan

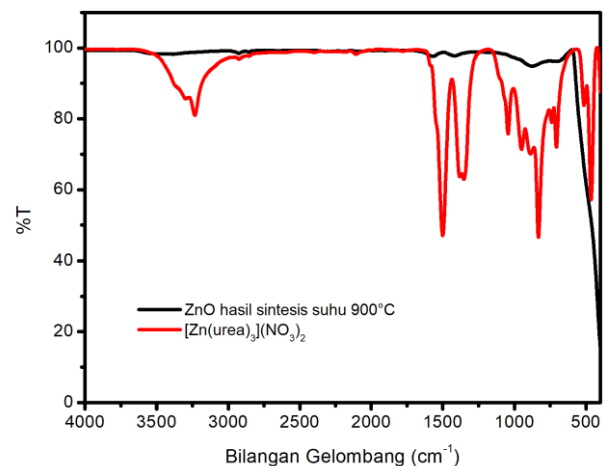
Pada penelitian ini digunakan TGA yang mengukur massa sampel dengan adanya pemanasan. Penggunaan TGA ini bertujuan untuk mengetahui perubahan massa dari sampel dengan adanya pemanasan seperti dekomposisi, kadar air, dan lain-lain [41]. Sedangkan DSC digunakan untuk mengetahui perubahan kalor dari pemanasan sampel tersebut sehingga kalor dekomposisi, reaksi oksidasi, suhu transisi fasa, dan lain-lain dapat diketahui dengan menggunakan teknik ini [41]. Hasil pengukuran spektrum DSC-TGA dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektrum DSC-TGA $[Zn(urea)_3](NO_3)_2$.

Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa hasil spektrum TGA menunjukkan bahwa kompleks Zn-organik yang terbentuk dari sintesis dengan hidrotermal stabil hingga suhu 180 °C. Pada suhu di atas 180 °C, terlihat mulai

terjadi dekomposisi Senyawa $[Zn(urea)_3](NO_3)_2$ yang terbentuk hingga suhu 280 °C. Dekomposisi ini terkonfirmasi dengan spektrum DSC, yaitu terlihat adanya puncak eksotermal pada 200°C dan 250°C. Puncak tersebut menunjukkan adanya dekomposisi atau kehilangan massa urea dari senyawa $[Zn(urea)_3](NO_3)_2$. Di atas suhu 280 °C terlihat adanya kehilangan massa yang kecil, yang diduga merupakan kehilangan massa atau perubahan ion NO_3^- menjadi NO_2 yang terjadi hingga suhu sekitar 450°C, hingga terbentuk ZnO murni pada suhu 450 °C tersebut. Walaupun pada suhu 300°C sudah diperoleh ZnO, seperti terlihat pada pola difraksi sinar-X serbuk dari ZnO hasil sintesis (Gambar 4). Terbentuknya senyawa $[Zn(urea)_3](NO_3)_2$ ini terkonfirmasi pula melalui spektrum FTIR pada Gambar 2.

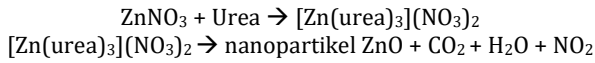


Gambar 2. Spektrum FTIR $[Zn(urea)_3](NO_3)_2$ dan ZnO hasil sintesis pada suhu 900°C

Hasil analisis FTIR diperoleh puncak serapan pada bilangan gelombang 1499,29 cm^{-1} yang merupakan serapan dari *stretching* gugus N-O [42] pada ion NO_3^- , dan bilangan gelombang 3234,27 cm^{-1} yang merupakan serapan dari *stretching* gugus N-H [42] pada urea serta 1352,10 cm^{-1} yang merupakan serapan dari *stretching* gugus C-N [42] pada urea. Pada Gambar 2, puncak serapan *stretching* ikatan Zn-O dengan bilangan gelombang 466 cm^{-1} [43, 44] tidak teramati pada spektrum FTIR untuk senyawa ZnO hasil sintesis. Hal ini diduga karena diperoleh senyawa nanopartikel ZnO

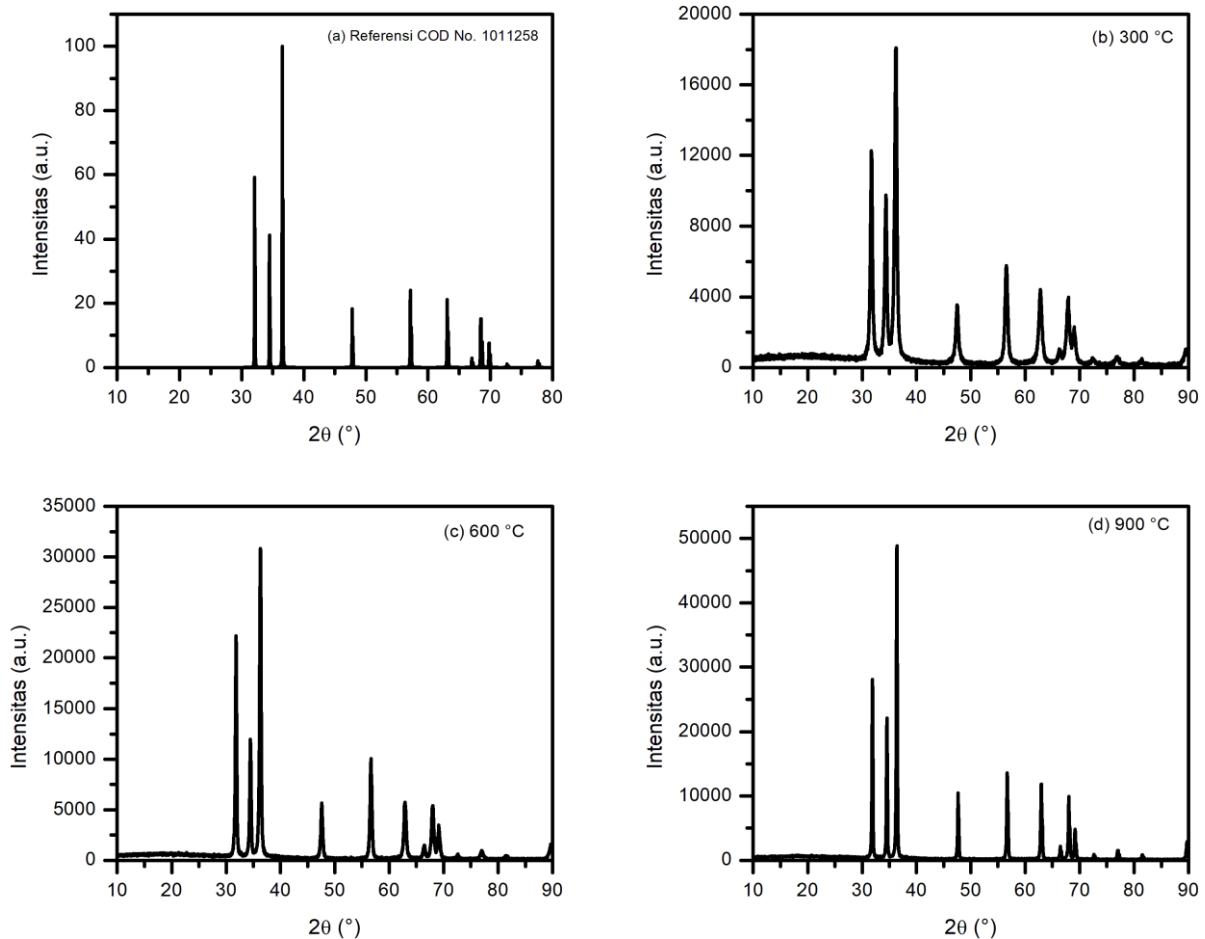
sehingga serapan pada bilangan gelombang tersebut tidak terdeteksi.

Berdasarkan hasil analisis DSC-TGA dan FTIR, maka dapat diusulkan mekanisme reaksi pembentukan ZnO menggunakan metode hidrotermal seperti terlihat pada Persamaan 1.

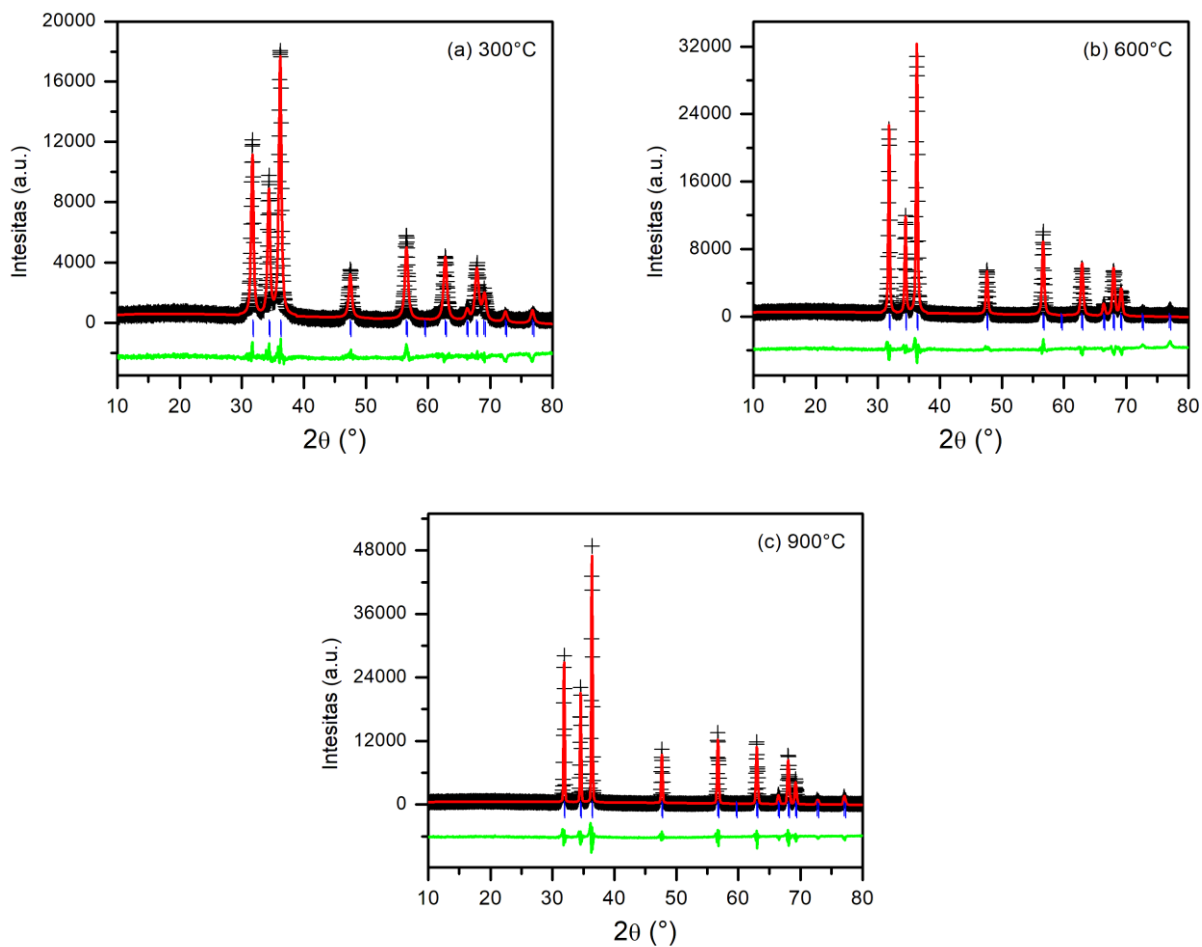


Persamaan 1. Mekanisme pembentukan ZnO yang disintesis menggunakan metode hidrotermal

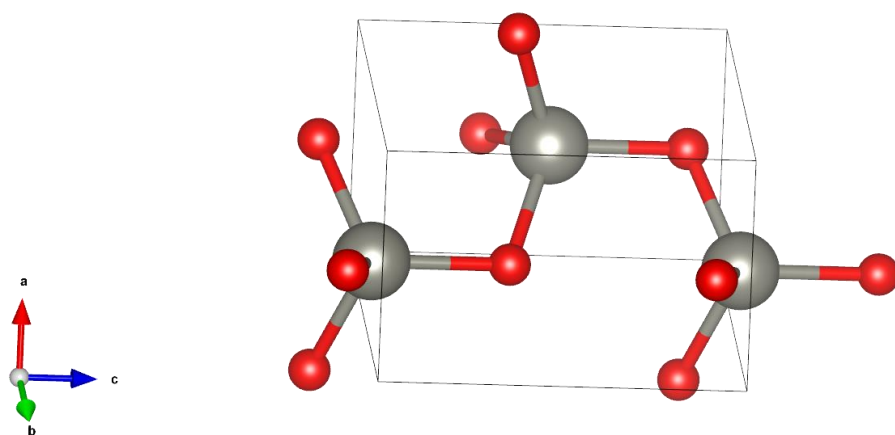
Difraksi sinar-X serbuk adalah teknik yang digunakan untuk karakterisasi material yang dapat memberikan informasi tentang struktur kristal dan ukuran butir rata-rata, kristalinitas, cacat kristal (*defect*) serta dapat mengidentifikasi berbagai fase kimia yang mungkin ada dalam material [39, 40]. Pola difraksi sampel hasil sintesis dibandingkan dengan pola difraksi ZnO standar, yaitu COD No. 1011258 [45]. Berdasarkan hasil analisis XRD pada Gambar 3, menunjukkan bahwa ZnO hasil sintesis memiliki kristalinitas yang semakin meningkat dengan meningkatnya suhu. Hal ini dapat dilihat dari puncak XRD yang tinggi dan tajam.



Gambar 3. Pola XRD material ZnO standar COD No. 1011258, dan ZnO hasil sintesis pada (b) 300°C, (c) 600°C, dan (d) 900°C.



Gambar 4. Plot hasil refinement pola difraksi sinar-X serbuk oksida ZnO hasil sintesis pada (a) 300°C, (b) 600°C, dan (c) 900°C. Tanda + yang berwarna hitam merupakan data pengamatan hasil difraksi sinar-X, garis merah adalah hasil kalkulasi, garis vertikal warna biru adalah posisi Bragg yang diharapkan, garis hijau adalah perbedaan antara hasil kalkulasi dan data pengamatan difraksi sinar-X (perbedaan antara tanda + berwarna hitam dan garis merah).



Gambar 5. Struktur Hexagonal ZnO hasil sintesis dengan grup ruang $P6_3/m$. ZnO memiliki koordinasi tetrahedral, yaitu 1 atom Zn (warna abu-abu) terikat oleh 4 atom oksigen (warna merah).

Berdasarkan hasil XRD pada Gambar 3, maka telah berhasil disintesis padatan ZnO menggunakan metode Hidrotermal pada suhu 300, 600, dan 900°C. Hasil analisis pola difraksi sinar-X diperoleh 8 puncak utama yaitu pada $2\theta = 32,05^\circ; 34,45^\circ; 36,50^\circ; 47,75^\circ; 57,1^\circ; 63,1^\circ; 68,5^\circ; 69,5^\circ$ yang memiliki indeks miller yaitu (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), dan (112), serta (201).

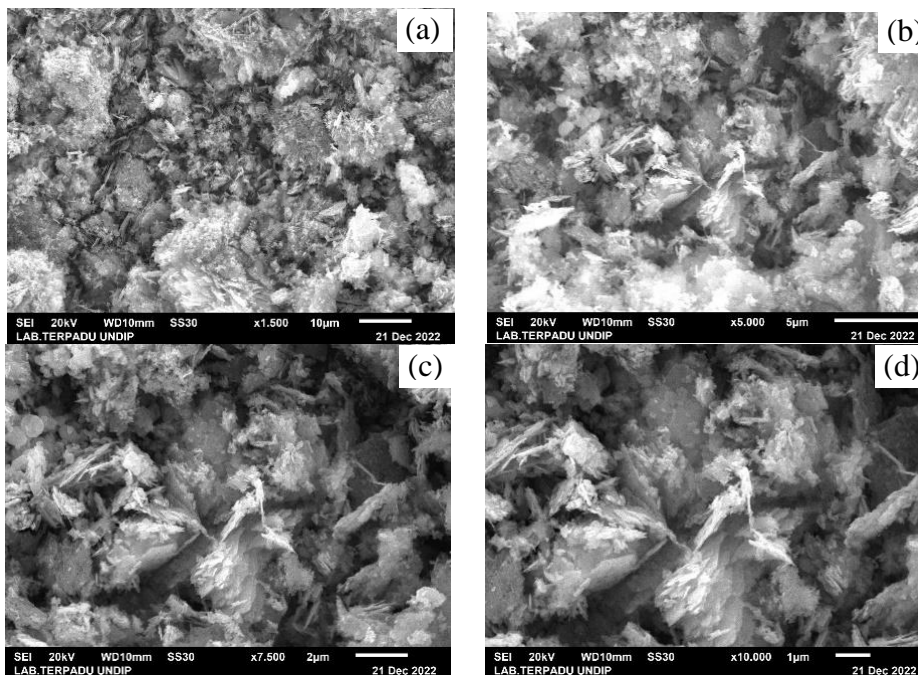
Hasil analisis pola difraksi sinar-X serbuk menggunakan metode Le Bail pada Gambar 4, diperoleh struktur nanopartikel ZnO yaitu memiliki struktur *hexagonal* dengan grup ruang $P6_3/m$ [45] dengan nilai parameter kisi $a=b= 3.25 \text{ \AA}$ dan $c= 5.21 \text{ \AA}$ serta memiliki sudut $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$. Hasil *refinement* pola difraksi sinar-X serbuk oksida ZnO menunjukkan hasil yang baik dengan pola difraksi sinar-X standar ditunjukkan dengan terlihatnya garis hijau yang datar [36, 37] pada Gambar 4. Garis hijau menunjukkan adanya perbedaan antara hasil kalkulasi dan data pengamatan difraksi sinar-X yaitu perbedaan antara tanda + berwarna hitam dan garis merah pada Gambar 4. Semakin datar garis hijau, maka perbedaan antara hasil kalkulasi dan data pengamatan difraksi sinar-X semakin kecil, yang berarti bahwa kemiripan struktur semakin baik.

ZnO hasil sintesis memiliki koordinasi tetrahedral seperti terlihat pada Gambar 5, yaitu 1 atom Zn (warna abu-abu) terikat oleh 4 atom oksigen (warna merah).

Tabel 1. Hasil analisis ukuran partikel ZnO menggunakan persamaan Debye-Scherrer

Suhu (°C)	Ukuran Partikel
300	172(33)
600	337(93)
900	455(9)

Hasil analisis ukuran partikel menggunakan persamaan Debye-Scherrer disajikan pada Tabel 1, menunjukkan bahwa senyawa ZnO hasil sintesis memiliki ukuran nanopartikel dengan rentang 172-455 nm. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa nano partikel ZnO dapat disintesis menggunakan metode hidrotermal yang diikuti dengan pembakaran pada suhu 300-900°C. pada tabel 1 terlihat pula bahwa terjadi peningkatan ukuran partikel dengan meningkatnya suhu sintesis. Hal ini menunjukkan bahwa dengan kenaikan suhu maka terjadi aglomerasi partikel ZnO sehingga memiliki ukuran partikel yang lebih besar.



Gambar 7. Morfologi padatan nanopartikel ZnO hasil sintesis pada suhu 900°C, pengamatan menggunakan SEM perbesaran (a) 1.500x, (b) 5000x, (c) 7500x, dan (d) 10.000x.

Morfologi senyawa ZnO hasil sintesis pada Gambar 7 menunjukkan bahwa sebagian partikel berbentuk seperti jarum/batang. Hal inilah yang diduga menyebabkan ukuran partikel ZnO hasil sintesis berukuran nanopartikel karena tidak terjadi agregasi/aglomerasi pada partikel [46].

4 Kesimpulan

ZnO dapat disintesis menggunakan metode hidrotermal yang dilanjutkan dengan pembakaran pada 300°C. ZnO hasil sintesis memiliki struktur heksagonal grup ruang $P6_3/m$ dengan parameter kisi $a=b= 3.25 \text{ \AA}$ dan $c= 5.21 \text{ \AA}$ serta memiliki sudut $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$. ZnO hasil sintesis memiliki ukuran nanopartikel dengan rentang 170-350 nm.

5 Pernyataan

5.1 Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Fakultas Farmasi atas Dana Penelitian yang diberikan untuk penelitian ini. Terima kasih kepada UPT Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro atas pengukuran DSC-TGA, FTIR, dan SEM dan kepada Greenlabs (PT Inovasi Hijau Indonesia) atas pengukuran P-XRD.

5.2 Penyanggah Dana

Penelitian ini didanai oleh Fakultas Farmasi Universitas Mulawarman Tahun Anggaran 2022.

5.3 Kontribusi Penulis

Semua penulis berkontribusi dalam penulisan artikel ini.

5.4 Konflik Kepentingan

Tidak ada konflik kepentingan.

6 Daftar Pustaka

- [1] Mirzaei H, Darroudi M. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. *Ceramics International*. 2017 Jan 1;43(1):907-14.
- [2] Malhotra SP, Mandal T. Zinc oxide nanostructure and its application as agricultural and industrial material. *Contamin. Agric. Environ. Health Risks Remed*. 2019 Jun 25;1:216.
- [3] Mishra PK, Mishra H, Ekielski A, Talegaonkar S, Vaidya B. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. *Drug discovery today*. 2017 Dec 1;22(12):1825-34.
- [4] Raha S, Ahmaruzzaman M. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Advances*. 2022;4(8):1868-925.
- [5] Islam F, Shohag S, Uddin MJ, Islam MR, Nafady MH, Akter A, Mitra S, Roy A, Emran TB, Cavalu S. Exploring the journey of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) toward biomedical applications. *Materials*. 2022 Mar 15;15(6):2160.
- [6] Shamaila S, Jalil A, Ishfaq M, Sharif R. Nanotechnological aspects of zinc oxide and silver in cosmetics. *Journal of Applied Physics*. 2022 Apr 28;131(16).
- [7] Séby F. Metal and metal oxide nanoparticles in cosmetics and skin care products. *InComprehensive Analytical Chemistry 2021 Jan 1 (Vol. 93, pp. 381-427)*. Elsevier.
- [8] Abdelmeged EA, Brunetti G, Shetaya WH, Marzouk ER. Cosmetic nanomaterials in the environment: nano-zinc oxide and zinc-influence on soil microorganisms. *Applied Nanoscience*. 2023 May 15:1-3.
- [9] Mousa MA, Khairy M. Synthesis of nano-zinc oxide with different morphologies and its application on fabrics for UV protection and microbe-resistant defense clothing. *Textile Research Journal*. 2020 Nov;90(21-22):2492-503.
- [10] Vakulov ZE, Zamburg EG, Khakhulin DA, Ageev OA. Thermal stability of ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017 Aug 1;66:21-5.
- [11] Awad MA, Ibrahim EM, Ahmed AM. Synthesis and thermal stability of ZnO nanowires. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014 Aug;117:635-42.
- [12] Grunwaldt JD, Molenbroek AM, Topsøe NY, Topsøe H, Clausen BS. In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*. 2000 Sep 10;194(2):452-60.
- [13] Zaki NA, Mahmud S, Omar AF. Ultraviolet protection properties of commercial sunscreens and sunscreens containing znO nanorods. *InJournal of Physics: Conference Series 2018 Aug 1 (Vol. 1083, No. 1, p. 012012)*. IOP Publishing.
- [14] Taghizadeh SM, Lal N, Ebrahiminezhad A, Moeini F, Seifan M, Ghasemi Y, Berenjian A. Green and economic fabrication of zinc oxide (ZnO) nanorods as a broadband UV blocker and

- antimicrobial agent. *Nanomaterials*. 2020 Mar 15;10(3):530.
- [15] Wang X, Sun X, Guan X, Wang Y, Chen X, Liu X. Tannic interfacial linkage within ZnO-loaded fabrics for durable UV-blocking applications. *Applied Surface Science*. 2021 Dec 1;568:150960.
- [16] Pillai SC, Kelly JM, McCormack DE, Ramesh R. High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18(33):3926-32.
- [17] da Silva BL, Caetano BL, Chiari-Andréo BG, Pietro RC, Chiavacci LA. Increased antibacterial activity of ZnO nanoparticles: Influence of size and surface modification. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019 May 1;177:440-7.
- [18] Jones N, Ray B, Ranjit KT, Manna AC. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS microbiology letters*. 2008 Feb 1;279(1):71-6.
- [19] Martínez-Carmona M, Gun'Ko Y, Vallet-Regí M. ZnO nanostructures for drug delivery and theranostic applications. *Nanomaterials*. 2018 Apr 23;8(4):268.
- [20] Fakhar-e-Alam M, Rahim S, Atif M, Aziz MH, Malick MI, Zaidi SS, Suleman R, Majid A. ZnO nanoparticles as drug delivery agent for photodynamic therapy. *Laser Physics Letters*. 2013 Dec 20;11(2):025601.
- [21] Cai X, Luo Y, Zhang W, Du D, Lin Y. pH-Sensitive ZnO quantum dots-doxorubicin nanoparticles for lung cancer targeted drug delivery. *ACS applied materials & interfaces*. 2016 Aug 31;8(34):22442-50.
- [22] Xu C, Yang C, Gu B, Fang S. Nanostructured ZnO for biosensing applications. *Chinese Science Bulletin*. 2013 Jul;58:2563-6.
- [23] Tripathy N, Kim DH. Metal oxide modified ZnO nanomaterials for biosensor applications. *Nano convergence*. 2018 Dec;5:1-0.
- [24] Li Z, Yang R, Yu M, Bai F, Li C, Wang ZL. Cellular level biocompatibility and biosafety of ZnO nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008 Dec 25;112(51):20114-7.
- [25] Sarkar J, Ghosh M, Mukherjee A, Chattopadhyay D, Acharya K. Biosynthesis and safety evaluation of ZnO nanoparticles. *Bioprocess and biosystems engineering*. 2014 Feb;37:165-71.
- [26] Yu M, Wu H, Meng Y, Qu M, Yang H. Comprehensive biosafety assessment of Ag-ZnO/talc nanomaterials: Implications for antibacterial applications. *Applied Clay Science*. 2023 Dec 15;246:107185.
- [27] Lu J, Ng KM, Yang S. Efficient, one-step mechanochemical process for the synthesis of ZnO nanoparticles. *Industrial & engineering chemistry research*. 2008 Feb 20;47(4):1095-101.
- [28] Otis G, Ejenberg M, Mastai Y. Solvent-free mechanochemical synthesis of ZnO nanoparticles by high-energy ball milling of ϵ -Zn(OH)2 crystals. *Nanomaterials*. 2021 Jan 18;11(1):238.
- [29] Hasnidawani JN, Azlina HN, Norita H, Bonnia NN, Ratim S, Ali ES. Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*. 2016 Jan 1;19:211-6.
- [30] Ghorbani HR, Mehr FP, Pazoki H, Rahmani BM. Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method. *Orient. J. Chem*. 2015 Jun 1;31(2):1219-21.
- [31] Peterson VK. Lattice parameter measurement using Le Bail versus structural (Rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems. *Powder Diffraction*. 2005 Mar;20(1):14-7.
- [32] Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder diffraction*. 2005 Dec;20(4):316-26.
- [33] Le Bail, Armel. "Structure solution." (2019).
- [34] Le Bail, A., 2019. Data reduction to |F_{hkl}| values.
- [35] Rusli R, Ramdan H. Temperature dependent study of Bi₂V_{1-x}Ga_xO_{5.5} (x= 0.1 and 0.15) oxides. In 2011 2nd International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering 2011 Nov 8 (pp. 338-341). IEEE.
- [36] Rusli R, Ismunandar I. Sintesis Oksida Aurivillius Sr₂Bi₄Ti₅-xFexO₁₈ (x= 0, 25; 0, 5; 0, 75; dan 1). *Journal of Tropical Pharmacy and Chemistry*. 2010 Dec 31;1(1):51-5.
- [37] Rusli, R., 2011. Petunjuk Refinement: Analisis Pola Difraksi Sinar-X Serbuk Menggunakan Metode Le Bail pada Program Rietica.
- [38] Mustapha S, Ndamitso MM, Abdulkareem AS, Tijani JO, Shuaib DT, Mohammed AK, Sumaila A. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2019 Nov 14;10(4):045013.
- [39] Holder, C.F. and Schaak, R.E., 2019. Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. *Acs Nano*, 13(7), pp.7359-7365.
- [40] Ali, A., Chiang, Y.W. and Santos, R.M., 2022. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12(2), p.205.
- [41] Cammenga HK, Epple M. Basic principles of thermoanalytical techniques and their applications in preparative chemistry.

- Angewandte Chemie International Edition in English. 1995 Jun 16;34(11):1171-87.
- [42] Berthomieu C, Hienerwadel R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*. 2009 Sep;101:157-70.
- [43] Gordeeva A, Hsu Y, Jenei IZ, Brant Carvalho PH, Simak SI, Andersson O, Häussermann U. Layered zinc hydroxide dihydrate, Zn₅(OH)₁₀·2H₂O, from hydrothermal conversion of ε-Zn(OH)₂ at gigapascal pressures and its transformation to nanocrystalline ZnO. *ACS omega*. 2020 Jul 6;5(28):17617-27.
- [44] Choi MS, Na HG, Shim GS, Cho JH, Kim MY, Kim SI, Baek SH, Jin C, Lee KH. Simple and scalable synthesis of urchin-like ZnO nanoparticles via a microwave-assisted drying process. *Ceramics International*. 2021 May 15;47(10):14621-9.
- [45] COD (Crystallography Open Database) No. 1011258 available at <https://www.crystallography.net/cod/new.html>
- [46] Shrestha, S., Wang, B. and Dutta, P., 2020. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Advances in colloid and interface science*, 279, p.102162.