

Sintesis dan Karakterisasi Lantanum Nikel Seng Fosfat (LNSF) dengan Variasi Mol Zn

Sheley Dea Marella¹ dan Irmina Kris Murwani^{1*}

¹ Departemen Kimia, FSAD, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

*alamat email korespondensi: *irmina@chem.its.ac.id*

Abstrak

Lantanum Nikel Seng Fosfat (LNSF) telah disintesis dengan metode sol-gel, dengan Ni 0,050 mol dan variasi Zn = 0,000; 0,025; 0,050; 0,100; dan 0,150. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), FTIR, FTIR adsorpsi piridin, dan SEM-EDX. Hasil karakterisasi menunjukkan struktur kristal yang sama dengan LaPO₄, yaitu heksagonal. Doping Ni dan Zn tidak mengubah struktur kristal LaPO₄. Keasaman Brønsted, Brønsted/Lewis, dan Lewis meningkat dengan meningkatnya konsentrasi Zn. hasil SEM menunjukkan bahwa padatan lantanum fosfat (LF), lantanum nikel fosfat (LNF), dan lantanum nikel seng fosfat (LNSF 0,025; 0,050; 0,100; dan 0,150) berbentuk agregat. Hasil SEM-EDX juga menunjukkan bahwa nikel dan seng sudah masuk kedalam kisi kristal LaPO₄.

Kata Kunci: *Lanthanum fosfat, sintesis, Ni-Zn doping, dan 5-hidroksimetilfurfural, sol gel*

I. PENDAHULUAN

Senyawa fosfat berbasis logam tanah jarang telah banyak diteliti karena memiliki banyak keunggulan, diantaranya sebagai katalis [1], lapisan penghalang panas [2], lapisan fluorescence [3], dan lain sebagainya. Lantanum fosfat (LaPO₄) merupakan salah satu keramik fosfat berbasis tanah jarang yang telah menjadi pusat perhatian para peneliti dengan memperlihatkan banyak potensi

terutama untuk aplikasi optik sebagai fosfor [4].

Lantanum fosfat banyak diaplikasikan untuk reaksi o-alkilasi dengan metanol [5] filler anorganik untuk meningkatkan hidrofobisitas [6], bio-imaging, bio-labeling [7 – 10], sebagai katalis [11], bahan fotoluminesensi [12-14], nanocoating hidrofobik [15] dan katalis yang digunakan pada conversi karbohidrat berbasis glukosa

menjadi 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) [11].

Beberapa penelitian sintesis LaPO₄ telah dilakukan melalui beberapa teknik seperti hidrotermal [16-18], sono-kimia [19], reverse misel [20], dan sol-gel [15, 21]. Sintesis LaPO₄ dengan teknik hidrotermal dinilai dapat mengontrol ukuran dan morfologi kristal melalui pengaturan jumlah prekursor, temperatur, dan waktu reaksi [22]. Sintesis LaPO₄ dengan metode hidrotermal memiliki beberapa kekurangan, seperti tekanan yang digunakan cenderung tinggi dan kurang sesuai untuk sintesis dengan doping sehingga metode sol gel digunakan pada penelitian ini. Metode sol-gel dipilih karena memiliki beberapa keuntungan seperti sintesis dilakukan pada suhu kamar, produk akhir yang lebih homogen, lebih mudah dalam memasukkan unsur dopan (menjadi syarat dalam banyak aplikasi LaPO₄), penerapan sol prekursor sebagai pelapis nano, dan kemampuan sintering partikel yang lebih tinggi [21, 23].

II. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini, meliputi peralatan gelas, mikro pipet, termometer, spatula, autoklaf, neraca digital, hot plate, botol sampel, oven, dan tungku. Bahan yang digunakan dalam

penelitian ini adalah LaCl₃·7H₂O, Zn(CH₃COO)₂, Ni(CH₃COO)₂, H₃PO₄, NH₄OH, HCl, akuabides, dan piridin.

2.2 Sintesis Lantanum Fosfat (LF)

LaCl₃·7H₂O dan H₃PO₄ masing-masing dilarutkan dalam akuabides. H₃PO₄ dilarutkan sesuai dengan stokimetri pembentukan padatan LaPO₄ yaitu dengan perbandingan mol La³⁺ : PO₄³⁻ adalah 1:1. Larutan H₃PO₄ dimasukkan kedalam larutan LaCl₃. Setelah kedua larutan tercampur sempurna, NH₄OH ditambahkan ke dalam larutan lantanum fosfat sedikit demi sedikit sampai pH 5 kemudian diaduk hingga terbentuk gel. Gel yang diperoleh lalu diperam pada suhu ruang hingga terbentuk gel yang stabil. Setelah dipisahkan dari filtrat, gel dikeringkan dengan vakum pada suhu 100°C hingga diperoleh xerogel. Xerogel yang diperoleh kemudian digerus dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 4 jam.

2.3 Sintesis Lantanum Nikel Fosfat (LNF)

LaCl₃·7H₂O dan H₃PO₄ masing-masing dilarutkan dalam akuabides. Kemudian ditambahkan larutan Ni²⁺ ke dalam larutan LaCl₃. Larutan H₃PO₄ dimasukkan kedalam larutan LaCl₃. Setelah kedua larutan tercampur sempurna, NH₄OH ditambahkan ke dalam larutan lantanum fosfat sedikit demi sedikit sampai pH 5 kemudian diaduk hingga

terbentuk gel. Gel yang diperoleh lalu diperam pada suhu ruang hingga terbentuk gel yang stabil. Setelah dipisahkan dari filtrat, gel dikeringkan dengan vakum pada suhu 100°C hingga diperoleh xerogel. Xerogel yang diperoleh kemudian digerus dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 4 jam.

2.4 Sintesis Lantanum Nikel Seng Fosfat (LNSF)

Sintesis LNSF dengan komposisi unsur dalam Tabel 1 dilakukan dengan metode sol-gel. Sintesis diawali dengan pelarutan masing-masing $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan H_3PO_4 dalam akuabides. Kemudian ditambahkan larutan

Zn^{2+} dan Ni^{2+} ke dalam larutan LaCl_3 sesuai pada tabel 1. Selanjutnya, pada campuran hasil reaksi ditambahkan larutan H_3PO_4 sambil diaduk hingga terbentuk sol. NH_4OH ditambahkan kedalam larutan untuk mengatur pH larutan. Pengadukan larutan dilanjutkan hingga terbentuk gel. Gel yang diperoleh lalu diperam pada suhu ruang hingga terbentuk gel yang stabil. Setelah dipisahkan dari filtrat, gel dikeringkan dengan vakum pada suhu 100°C hingga diperoleh xerogel. Xerogel yang diperoleh kemudian digerus dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 4 jam.

Tabel 1. Jumlah mol untuk sintesis padatan LNSF

Nama	Jumlah mol untuk sintesis (mol)			
	La^{3+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	PO_4^{3-}
LNF	0,950	0,000	0,05	0,9833
LNSF 0,025	0,925	0,025	0,05	0,9750
LNSF 0,050	0,900	0,050	0,05	0,9667
LNSF 0,100	0,850	0,100	0,05	0,9500
LNSF 0,150	0,800	0,150	0,05	0,9333

2.5 Karakterisasi

Padatan hasil reaksi dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (*X-ray diffraction, XRD*). padatan kemudian dikarakterisasi dengan Spektrofotometer Fourier Transform Inframerah (FTIR) dilakukan untuk

mengetahui gugus fungsi dan ikatan yang terdapat dalam padatan. Keasaman padatan LF, LNF, dan LNSF kemudian ditentukan dengan metode adsorpsi piridin FTIR. Morfologi, ukuran partikel, dan sebaran unsur padatan diamati dengan mikroskop elektron

(Scanning Elektron Microscopy Energy Dispersive X-Ray, SEM-EDX).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

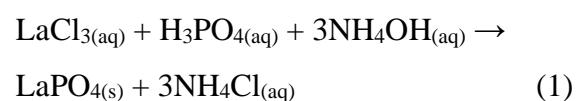
3.1 Hasil Sintesis Lantanum Fosfat (LF)

Senyawa LF, LNF, dan LNSF telah disintesis dengan metode sol-gel pada suhu ruang ang diadopsi dari penelitian sebelumnya [24]. Sintesis lantanum fosfat diawali dengan pelarutan masing-masing $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan H_3PO_4 dalam akuabides sesuai kebutuhan stokimetrianya. Selanjutnya larutan H_3PO_4 dimasukkan kedalam larutan LaCl_3 sesuai dengan stokimetri pembentukan LF yaitu perbandingan mol $\text{La}^{3+} : \text{PO}_4^{3-}$ adalah 1:1. Campuran diaduk dengan magnetic stirrer hingga larut sempurna dan homogen. Proses reaksi antara lantanum klorida dengan asam fosfat dihasilkan sol berwarna putih. Tahap selanjutnya yaitu ditambahkan NH_4OH 2M tetes demi tetes untuk mengontrol pH larutan pada proses gelasi. Pengadukan dilakukan terus-menerus hingga terbentuk gel seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 1**. Reaksi pembentukan lanthanum fosfat dengan metode sol-gel ditunjukkan pada Persamaan 1.

Gel yang terbentuk pada tahap ini adalah hidrogel, yaitu gel yang masih mengandung air. Hidrogel kemudian diperam hingga terbentuk gel yang stabil, kaku dan rapat.



Gambar 1. Gel Berwarna Putih



Gel yang terbentuk setelah proses pemeraman kemudian dikeringkan dengan dioven pada suhu 100°C. Padatan yang dihasilkan disebut xerogel. Selanjutnya, xerogel dikalsinasi pada suhu 550°C selama 4 jam untuk menghilangkan pelarut sehingga hanya diperoleh lantanum fosfat (LF). Setelah proses kalsinasi diperoleh padatan LF berupa serbuk putih. Hasil kalsinasi LF ditunjukkan pada **Gambar 2**.



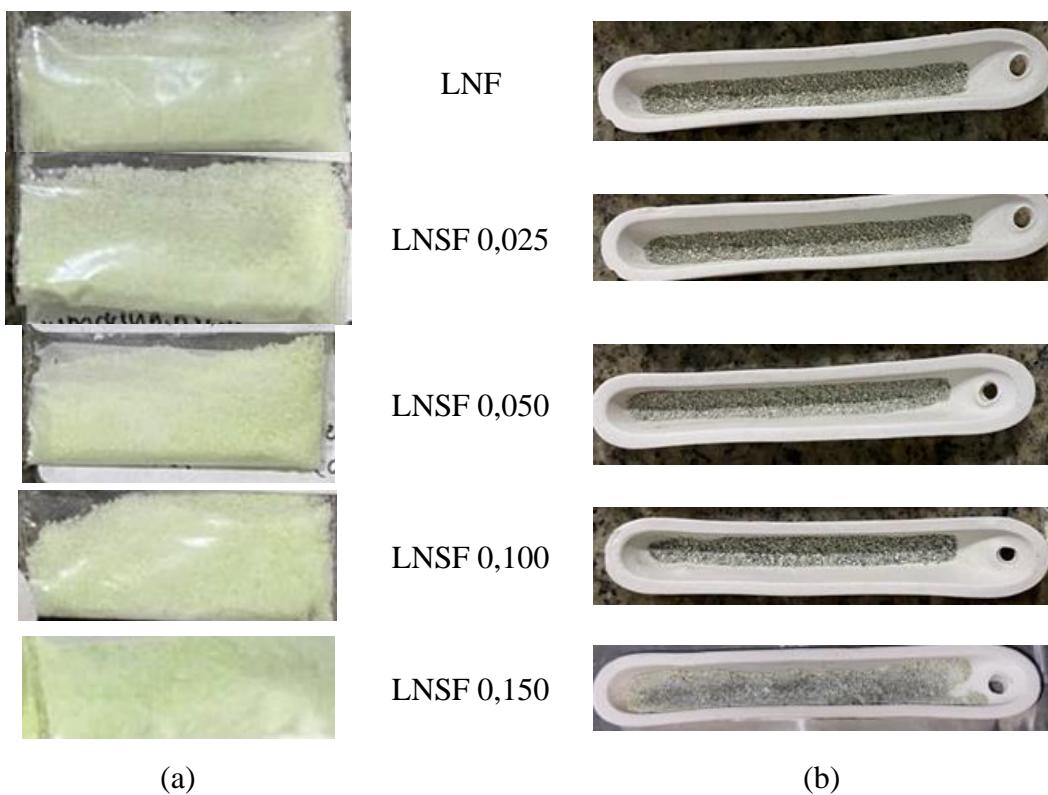
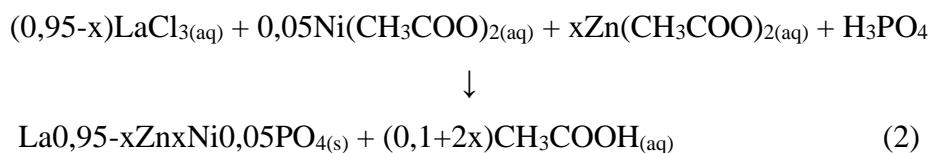
Gambar 2. Hasil Kalsinasi padatan LF

3.2 Hasil Sintesis Lantanum Nikel Fosfat (LNF) dan Lantanum Nikel Seng Fosfat (LNSF)

Senyawa LNF dan LNSF disintesis dengan metode sol-gel dan penambahan ion logam Ni atau Ni-Zn yang dilakukan dengan

metode doping. Doping adalah salah satu metode yang digunakan untuk memperbaiki sifat padatan dan dilakukan dengan penambahan logam secara langsung ketika proses sintesis berlangsung. Pada penelitian ini, metode doping dilakukan untuk meningkatkan keasaman padatan. Doping pada padatan LF yang dipilih yaitu logam Zn dan Ni. Logam Zn dan Ni dipilih karena Zn memiliki keasaman Brønsted sementara Ni memiliki keasaman Lewis [11].

Secara keseluruhan, proses sintesis LNF dan LNSF sama seperti sintesis LF, namun diawali dengan pembuatan larutan Zn^{2+} dan Ni^{2+} dari garam asetat dalam akuabides. Kedua larutan dicampurkan dalam larutan lantanum klorida yang kemudian ditambahkan larutan H_3PO_4 hingga terbentuk sol berwana putih hingga kehijauan. Reaksi sintesis LNSF dengan metode sol-gel dapat dilihat pada Persamaan 2.



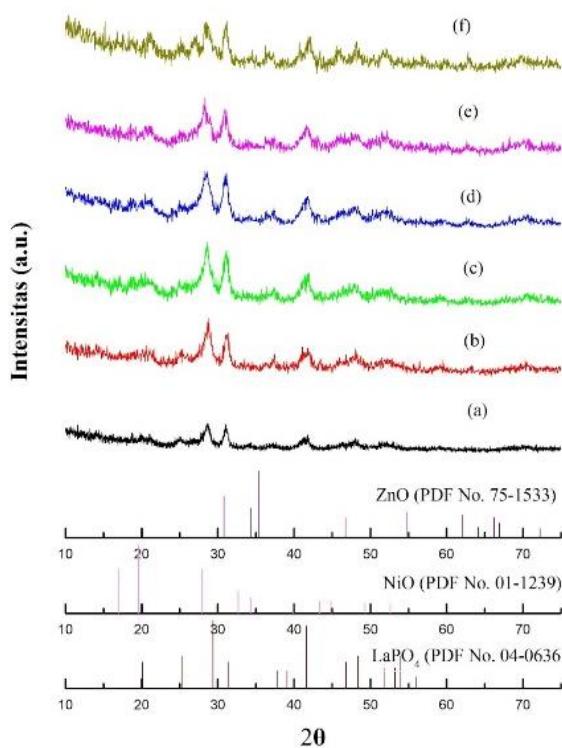
Gambar 3. (a) Padatan Xerogel dan (b) setelah kalsinasi

Proses selanjutnya sama seperti pada sintesis LF dan xerogel yang dihasilkan berwarna hijau muda. Xerogel kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C. Proses kalsinasi menghasilkan padatan berupa serbuk berwarna abu-abu yang ditampilkan pada **Gambar 3**. Padatan yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan instrument yang sesuai dengan data yang diperlukan.

3.3 Hasil Karakterisasi Padatan

Padatan LF, LNF, dan LNSF hasil sintesis dikarakterisasi dengan X-ray Diffraction (XRD) memiliki kecocokan dengan tiga puncak utama difraktogram standar LaPO₄ (PDF No. 04-0636) pada $2\theta =$

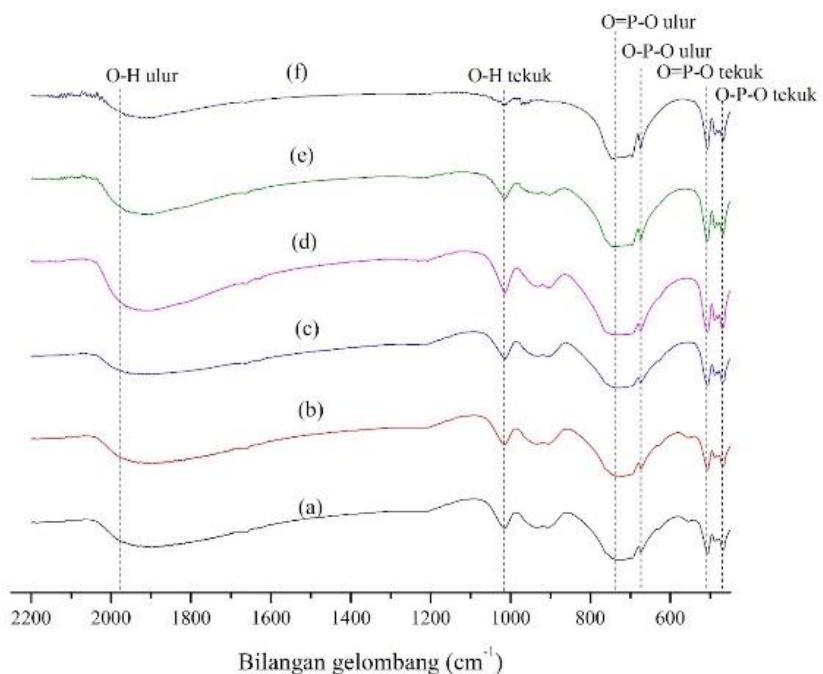
29,354; 31,36 dan 41,581°. Hal ini mengindikasikan bahwa LaPO₄ yang memiliki struktur heksagonal telah berhasil disintesis sebagai kerangka utama padatan. Pola difraktogram ini sesuai dengan penelitian sebelumnya [24] yaitu padatan LaPO₄ hasil sintesis dengan puncak pada $2\theta = 29, 31$ dan 41°. Padatan juga dikarakterisasi dan dicocokkan dengan difraktogram standar NiO dengan PDF No. 01-1239 dan difraktogram standar ZnO dengan PDF No. 75-1533. Pada **Gambar 4** tidak terlihat puncak milik NiO atau ZnO yang mengindikasikan bahwa logam Ni dan Zn telah menggantikan sebagian logam La dan proses doping telah berhasil dilakukan.



Gambar 4. Difraktogram padatan (a) LF; (b) LNF; (c) LNSF 0,025; (d) LNSF 0,050; (e) LNSF 0,100; (f) LNSF 0,150

Karakterisasi ikatan kimia dan gugus fungsi dalam padatan dilakukan dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹. Hasil spektra FTIR dari padatan LF, LNF dan LNSF hasil sintesis ditunjukkan pada **Gambar 5**. Pada spektrum padatan LF yang ditunjukkan **Gambar 5** (a) memiliki puncak pada bilangan gelombang sekitar 540, 613, 950 dan 1047 cm⁻¹ yang mengindikasikan vibrasi tekuk O-P-O, vibrasi tekuk O=P-O [25]. padatan LF juga memiliki puncak lebar pada bilangan gelombang 3000-3600 cm⁻¹ yang mengindikasikan terdapat vibrasi ulur O-H [26]. 1629 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya

vibrasi tekuk O-H. Kedua vibrasi dari gugus hidroksil ini merupakan indikasi adanya uap air yang teradsorpsi secara fisis pada permukaan padatan [24-25]. Puncak lebar pada bilangan gelombang 3700-3000 dan 1629 cm⁻¹ disebabkan karena terjadi kontak antara padatan dengan uap air yang berasal dari udara [27]. puncak pada bilangan gelombang Pada spektrum padatan LNF dan LNSF ang ditunjukkan pada **Gambar 4.6** (b), (c), (d), (e) dan (f) terdapat bilangan gelombang 1620 cm⁻¹ yang berasal dari vibrasi tekuk H-O-H dari H₂O dan bilangan gelombang 3000-3600 cm⁻¹ yang berasal dari vibrasi ulur O-H [28].

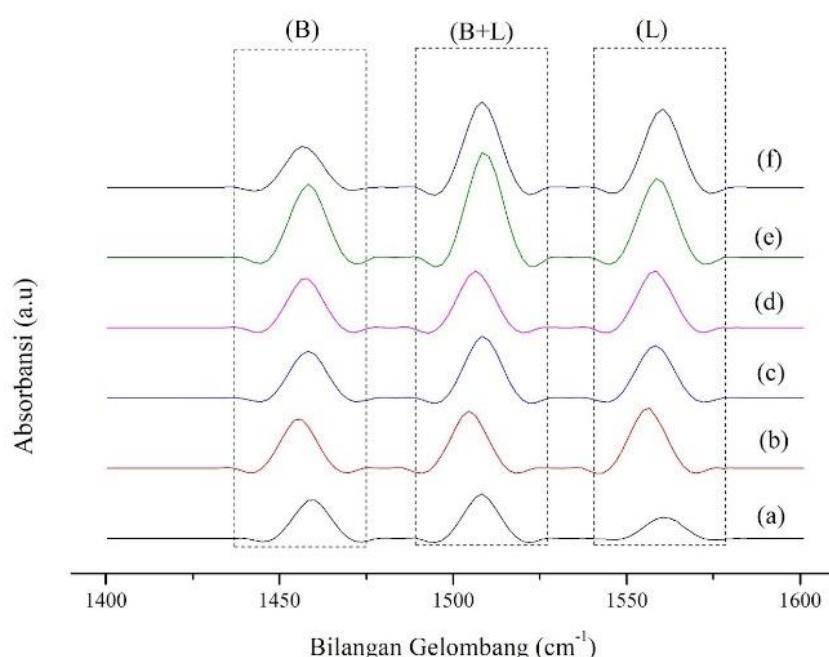


Gambar 5 Spektra FTIR padatan (a) LF; (b) LNF; (c) LNSF 0,025; (d) LNSF 0,050; (e) LNSF 0,100; (f) LNSF 0,150

Puncak tersebut mengalami pergeseran yang disebabkan oleh adanya interaksi gugus O-H pada permukaan. Pada padatan LZP dan LNSF terjadi pergeseran ke arah rentang bilangan gelombang yang lebih rendah yang dapat dikaitkan dengan efek doping [28]. Pergeseran bilangan gelombang tergantung pada jumlah massa ion dopan karena bertambahnya massa ion menyebabkan perubahan geometri molekul dan vibrasi mekanis.

Penentuan keasaman padatan LF, LNF, dan LNSF dilakukan dengan metode adsorpsi piridin FTIR. Sifat keasaman dapat mempengaruhi aktivitas suatu padatan, yang ditentukan oleh jumlah sisi asam Lewis dan asam Brønsted pada padatan tersebut [29-30].

Pada spektrum tersebut tampak adanya tiga puncak berbeda, yaitu bilangan gelombang 1458, 1508, dan 1560 cm^{-1} yang menunjukkan sisi asam dari padatan. Puncak pada bilangan gelombang 1458 cm^{-1} menunjukkan adanya sisi asam Lewis [31], sedangkan puncak pada rentang bilangan gelombang 1560 cm^{-1} merupakan tanda adanya sisi asam Brønsted pada padatan [32]. Selain itu, puncak pada bilangan gelombang 1508 cm^{-1} menunjukkan adanya sisi asam Lewis dan asam Brønsted. Hal ini sesuai dengan penelitian [33] yang melaporkan munculnya puncak pada bilangan gelombang 1508 cm^{-1} merupakan indikasi adanya interaksi antara piridin dengan sisi asam Lewis dan Brønsted.



Gambar 6. Spektrum FTIR setelah adsorpsi piridin pada padatan (a) LF; (b) LNF; (c) LNSF 0,025; (d) LNSF 0,050; (e) LNSF 0,100; (f) LNSF 0,150

Spektrum FTIR dari padatan hasil adsorpsi piridin ditampilkan pada **Gambar 6**.

Jumlah sisi asam Lewis dan Brønsted pada padatan dapat ditentukan secara semikuantitatif melalui integrasi luasan

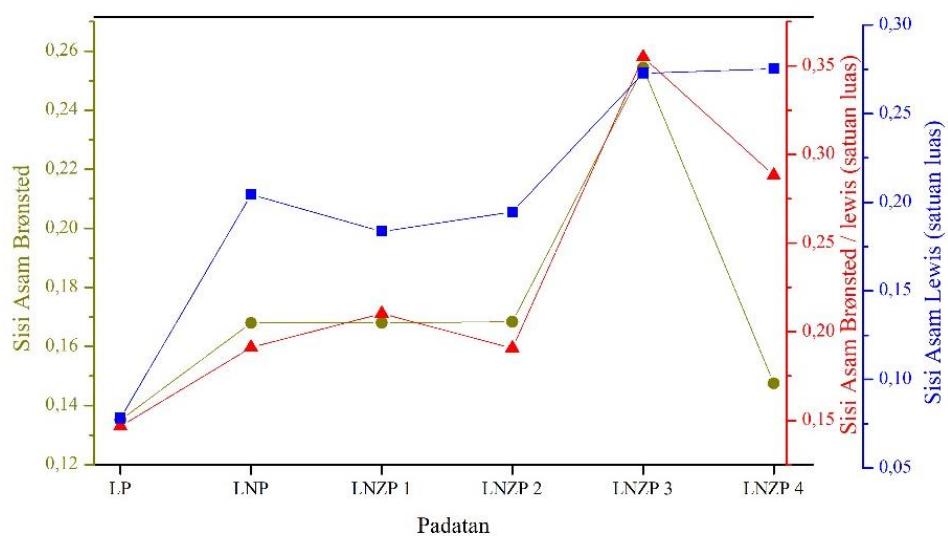
dibawah puncak dengan fungsi gausian. Jumlah sisi asam Lewis, Brønsted, dan Brønsted/Lewis (B/L) ditampilkan pada **Tabel 2**.

Tabel 2. Jumlah sisi Asam Lewis, Brønsted, dan Brønsted/Lewis (B/L)

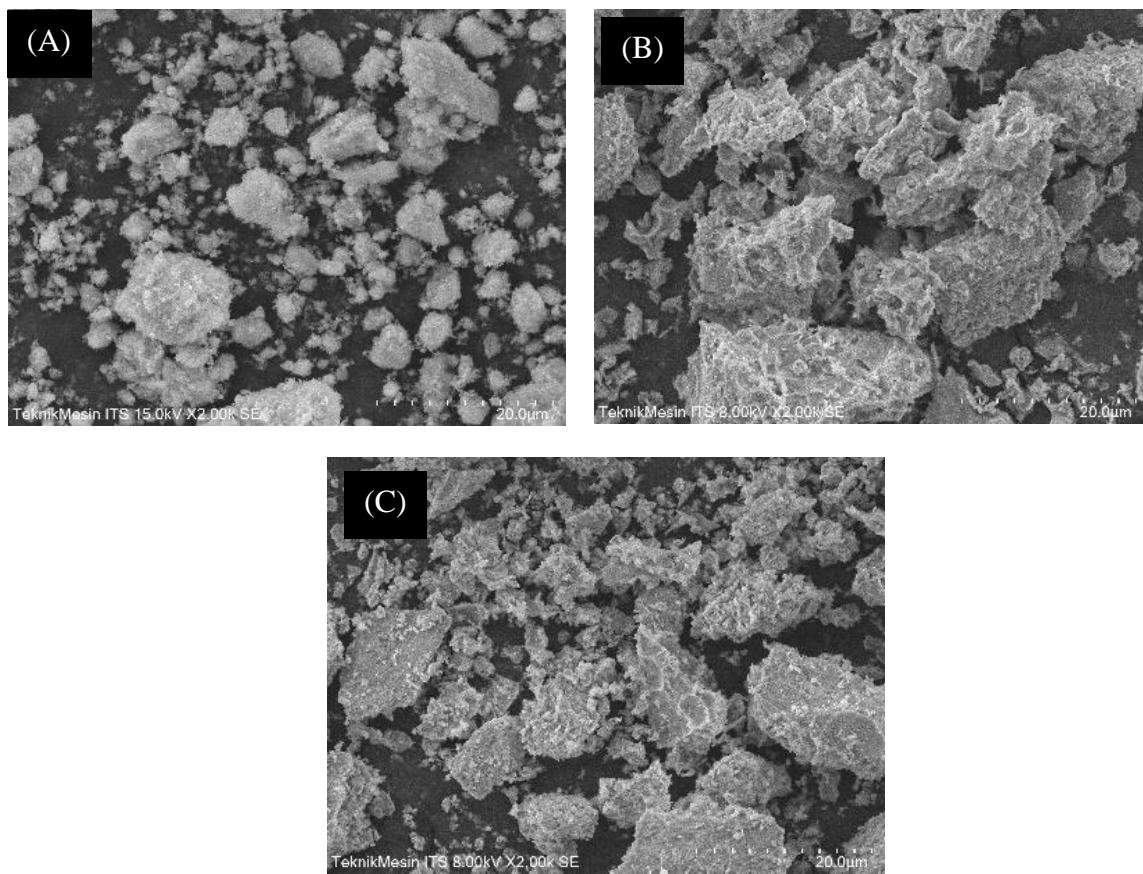
Padatan	Sisi Asam (satuan luas)		
	Lewis	Brønsted	B/L
LF	0,0782	0,13511	0,14674
LNF	0,2044	0,16791	0,19111
LNSF 0,025	0,1836	0,16803	0,21023
LNSF 0,050	0,1945	0,16833	0,19069
LNSF 0,100	0,2729	0,25442	0,35496
LNSF 0,150	0,2753	0,14754	0,2753

Pada **Gambar 7** terlihat bahwa doping logam Zn^{2+} dan Ni^{2+} pada padatan LF memberikan pengaruh pada sisi asam Brønsted dan Lewis. Aluran jumlah sisi asam terhadap padatan pada **Gambar 7** menunjukkan bahwa semakin tinggi jumlah dopan Zn maka jumlah sisi asam Lewis pada padatan juga semakin tinggi. Hal ini seperti pada penelitian yang telah dilaporkan oleh

[31] bahwa semakin tinggi jumlah dopan fosfor pada TiO_2 maka keasaman semakin meningkat. Pada **Gambar 7** juga menunjukkan bahwa semakin tinggi jumlah dopan Zn maka jumlah asam Brønsted juga semakin meningkat, akan tetapi jumlah sisi asam Brønsted menurun pada padatan LNSF 0,150. Hal ini dimungkinkan karena sudah melampaui kapasitas doping $LaPO_4$.



Gambar 7. Aluran jumlah sisi asam Brønsted (●), asam Lewis (■), dan sisi B/L (▲) pada padatan LF, LNF, dan LNSF



Gambar 8. Mikrograf SEM padatan (a) LF, (b) LNF, dan (c) LNSF 0,100

Hasil morfologi padatan LF dengan SEM ditunjukkan pada Gambar 8(a). Morfologi menunjukkan bahwa padatan LF memiliki bentuk partikel yang tidak teratur dan gumpalan (agregat) dengan ukuran partikel kecil-kecil. Morfologi ini berbeda dengan penelitian yang dilakukan oleh [24] yaitu sintesis LaPO₄ dengan metode sol-gel yang menunjukkan morfologi berbentuk batang pada konsentrasi tinggi dan berbentuk bulat pada konsentrasi rendah. Hal ini menunjukkan bahwa pada penelitian ini pembentukan partikel pada padatan LF belum sepenuhnya sempurna. Pada Gambar 8(b) padatan LNF menunjukkan morfologi yang sama seperti padatan LF yaitu memiliki bentuk partikel yang tidak teratur dan gumpalan (agregat) dengan ukuran partikel yang lebih besar. Disisi lain, padatan LNSF 0,100 (Gambar 8(c)) menunjukkan morfologi yang tidak homogen dan memiliki ukuran partikel yang tidak seragam. Hal ini sesuai dengan penelitian Hasil SEM dari ketiga padatan menunjukkan morfologi yang berbeda, terutama pada padatan LNSF 0,100..

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan dari hasil yang diperoleh serta pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa padatan LF, LNF dan LNSF (mol Zn = 0,025; 0,050; 0,100 dan 0,150) telah berhasil disintesis dengan metode

sol-gel pada pH 5 dan memiliki struktur kristal yang sama dengan standar LaPO₄ yaitu heksagonal. Doping Zn dan Ni dapat meningkatkan keasaman Lewis, Brønsted, dan Brønsted/Lewis padatan LF. Morfologi padatan LF, LNF, dan LNSF (mol Zn = 0,025; 0,050; 0,100 dan 0,150) semua berbentuk agregat.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kashiwagi D, Takai A, Takubo T, Yamada H, Inoue T, Nagaoka K, Takita Y. (2009). Catalytic activity of rare earth phosphates for SF₆ decomposition and promotion effects of rare earths added into ALFO₄. Journal Colloid Interface Science 332:136–144.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.00>
- [2] Onoda H, Nariai H, Moriwaki A, Maki H, Motooka I. (2002). Formation and catalytic characterization of various rare earth phosphates. Journals of Materials Chemistry 12:1754–1760.
<https://doi.org/10.1039/B110121H>
- [3] Cao XQ, Vassen R, Stoever D .(2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings. J Eur Ceram Soc 24:1–10
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
- [4] Yen W, Shionoya S, Yamamoto H. (2007). Fundamental of Phosphor. Boca Raton: Taylor & Francis Group

- [5] Reddy, M.B., Devi, G.S., dan Sreekanth, P.M. (2002). "Alkali promoted rare earth metal phosphates for vapour phase O-alkylation of a- and b-naphthols with methanol", *Res. Chem. Intermed.*, 28(6), pp. 595–601
- [6] Sasidharan, S., Komban, R., Nambiar, S., Balagopal, N. N., Padmanabhan, M., Krishna, G.W dan Hareesh, U.S. (2017). "Sol-Gel Lanthanum Phosphate: A Versatile Ceramic Material for Diverse Functional Applications", *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, India.
- [7] Gavrilović, T., Periša, J., Papan, J., Vuković, K., Smits, K., Jovanović, D. J., & Dramićanin, M. D. (2018). "Particle size effects on the structure and emission of Eu³⁺: LaPO₄ and EuPO₄ phosphors", *Journal of Luminescence*, 195, pp. 420–429.
- [8] Meiser, F., Cortez, C., & Caruso, F. (2004). "Biofunctionalization of Fluorescent Rare-Earth-Doped Lanthanum Phosphate Colloidal Nanoparticles", *Angewandte Chemie International Edition*, 43(44), pp. 5954–5957.
- [9] Schuetz, P., & Caruso, F. (2002). "Electrostatically Assembled Fluorescent Thin Films of Rare Earth Doped Lanthanum Phosphate Nanoparticles", *Chemistry of Materials*, 14(11), pp. 4509–4516.
- [10] Van Hest, J. J. H. A., Blab, G. A., Gerritsen, H. C., Donega, C. de M., & Meijerink, A. (2016). "Incorporation of Ln-Doped LaPO₄ Nanocrystals as Luminescent Markers in Silica Nanoparticles", *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 261-269.
- [11] Xu, S., Pan, D., Li, W., Shen, P., Wu, Y., Song, X., Zhu, Y., Xu, N., Gao, L., dan Xiao, G. (2018). "Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using an efficient and inexpensive manganese phosphate catalyst", *Fuel Processing Technology*, 181, pp. 199–206.
- [12] Bühler, G., & Feldmann, C. (2006). "Microwave-Assisted Synthesis of Luminescent LaPO₄: Ce,Tb Nanocrystals in Ionic Liquids", *Angewandte Chemie International Edition*, 45(29), pp. 4864–4867.
- [13] Buissette, V., Moreau, M., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Chane-Ching, J.-Y., dan Le Mercier, T. (2004). "Colloidal Synthesis of Luminescent Rhabdophane LaPO₄: Ln³⁺·x H₂O (Ln = Ce, Tb, Eu; x ≈ 0.7) Nanocrystals", *Chemistry of Materials*, 16(19), pp. 3767–3773.
- [14] Chai, Z., Yang, Z., Huang, A., Yu, C., Qiu, J., & Song, Z. (2018). "Preparation and photoluminescence enhancement of Au

- nanoparticles embedded LaPO₄: Eu³⁺ inverse opals”, Journal of the American Ceramic Society, 101(7), pp. 2689-2694.
- [15] Sankar, S., Nair, B. N., Suzuki, T., Anilkumar, G. M., Padmanabhan, M., Hareesh, U. N. S., Warrier, K. G. (2016). “Hydrophobic and Metallophobic Surfaces: Highly Stable Non-Wetting Inorganic Surfaces Based on Lanthanum Phosphate Nanorods”. *Scientific Reports*, 6(1), pp. 22732-22742.
- [16] Ray, S., Nair, G. B., Tadge, P., Malvia, N., Rajput, V., Chopra, V., & Dhoble, S. J. (2018). “Size and shape-tailored hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline LaPO₄:Eu³⁺ phosphor”, *Journal of Luminescence*, 194, pp. 64–71.
- [17] Wang, C., Zhang, L., Zhou, T., Chen, J., dan Xu, F. (2017). “Synergy of Lewis and Brønsted acids on catalytic hydrothermal decomposition of carbohydrates and corncob acid hydrolysis residues to 5-hydroxymethylfurfural”, *Scientific Reports*, 7, pp. 1–9.
- [18] Zhang, Z., Shi, J., Wang, X., Liu, S., & Wang, X. (2016). “Vibrational and luminescent properties of LaPO₄:Eu³⁺ with different preparation conditions”, *Journal of Rare Earths*, 34(11), pp. 1103–1110.
- [19] Brown, S. S., Im, H.-J., Rondinone, A. J., & Dai, S. (2005). “Facile, alternative synthesis of lanthanum phosphate nanocrystals by ultrasonication”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(1), 127–132.
- [20] Chall, S., Mati, S. S., Rakshit, S., & Bhattacharya, S. C. (2013). “Soft-Templated Room Temperature Fabrication of Nanoscale Lanthanum Phosphate: Synthesis, Photoluminescence, and Energy Transfer Behavior”, *The Journal of Physical Chemistry*, 117(47), pp. 25146–25159.
- [21] Rajesh, K., Shajesh, P., Seidel, O., Mukundan, P., & Warrier, K. G. K. (2007). “A Facile Sol-Gel Strategy for the Synthesis of Rod-Shaped Nanocrystalline High-Surface-Area Lanthanum Phosphate Powders and Nanocoatings. *Advanced Functional Materials*, 17(10), pp. 1682–1690.
- [22] Dong, H., Liu, Y., Yang, P., Wang, W., & Lin, J. (2010). “Controlled synthesis and characterization of LaPO₄, LaPO₄:Ce³⁺ and LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ by EDTA assisted hydrothermal method”, *Solid State Sciences*, 12(9), pp. 1652–1660.
- [23] Komaraiah, D., Radha, E., James, J., Kalarikkal, N., Sivakumar, J., Ramana Reddy, M. V., dan Sayanna, R. (2019). “Effect of particle size and dopant concentration on the Raman and the

- photoluminescence spectra of TiO₂:Eu³⁺ nanophosphor thin films”, Journal of Luminescence, 211, pp. 320–333.
- [24] Ahmadzadeh, M. A., Chini, S. F., dan Sadeghi, A., (2019). “Size and shape tailored sol-gel synthesis and characterization of lanthanum phosphate (LaPO₄) nanoparticles”. Materials & Design, 181, pp. 108058-108069.
- [25] Wang, Z., Li, J.-G., Zhu, Q., Kim, B.-N., & Sun, X. (2017). “Tartrate promoted hydrothermal growth of highly [001] oriented (La_{0.95}-BiEu_{0.05})PO₄ (x= 0–0.01) nanowires with enhanced photoluminescence”, Materials & Design, 126, pp. 115–122.
- [26] Niu, N., Yang, P., Wang, Y., Wang, W., He, F., Gai, S., dan Wang, D. (2011). “LaPO₄:Eu³⁺, LaPO₄:Ce³⁺, and LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ nanocrystals: Oleic acid assisted solvothermal synthesis, characterization, and luminescent properties”, Journal of Alloys and Compounds, 509, pp. 3096-3102.
- [27] Acham, V. R., Biradar, A. V., Dongare, M. K., Kemnitz, E., dan Umbarkar, S. B. (2014). “Palladium Nanoparticles Supported on Magnesium Hydroxide Fluorides: A Selective Catalyst for Olefin Hydrogenation”. Chem Cat Chem, 6, pp. 3182–3191.
- [28] Raina, H., kaur, S., Jindal., A. (2017). Development of efavirenz loaded solid lipid nanoparticles: Risk assessment, quality-by-design (QbD) based optimisation and physicochemical characterization. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 39, pp 180-191
- [29] Saravanan, K., Park, K. S., Jeon, S., dan Bae, J. W. (2018). “Aqueous phase synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose over large pore mesoporous zirconium phosphates: Effect of calcination temperature”, ACS Omega, 3(20), pp. 808–820.
- [30] Agirrezabal-Telleria, I., Hemmann, F., Jäger, C., Arias, P.L., dan Kemnitz, E. (2013). “Functionalized Partially Hydroxylated MgF₂ as Catalysts for the Dehydration of D-Xylose to Furfural”, Journal of Catalysis, 305(9), pp. 81-91.
- [31] Songtawee, S., Rungtaweevoranit, B., Klaysom, C., dan Faungnawakij, K. (2021). “Tuning Brønsted and Lewis acidity on phosphate titanium dioxides for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural”. RSC Advances, 11, pp. 29196-29206.
- [32] Wang, Yingling, Wang, Yafeng, Luo, S., Jiang, M., Liu, C., Teng, F., Chen, H., Shen, H., dan Gao, D. (2020). “Preparation of high performance LiFePO₄/C by extracting iron element from iron tailings by concentrated sulfuric acid hot dip

- method”, Ionics, 26, pp. 1645–55.
- [33] Ma, T., Ding, J., Liu, X., Chen, G., & Zheng, J. (2020). “Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over different metal phosphate