



Investigasi Struktur dan Energi Band Gap Partikel Nano TiO₂ Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel

Received
02 Maret 2018

Revised
12 Maret 2018

Accepted for Publication
12 Maret 2018

Published
13 April 2018

A Listanti^{1*}, A Taufiq¹, A Hidayat¹, S Sunaryono¹

¹. Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang No. 5, Malang, 65145, Indonesia

*E-mail: anita.listanti.1603228@students.um.ac.id

Abstract

TiO₂ is a semiconductor material that widely applied in various fields due to its superiority both in terms of physical and chemical properties. In this study, the TiO₂ nanoparticles was synthesized using sol-gel method. The synthesis of TiO₂ nanoparticles was started by reacting TiCl₃ with H₂O and titrating with ammonium hydroxide and then following by calcination process at 600 °C for 1.5 hours. The structural characteristic was investigated using XRD. The result shows that the TiO₂ has structure as anatase phase and the crystallite size of is about of 9.8 nm. The functional groups of the TiO₂ nanoparticles were characterized by FTIR. The characterization shows that the vibration of the Ti-O bond appeared at peaks of 633 and 732 cm⁻¹, the vibration of the Ti-O-Ti at 1400 cm⁻¹, and the absorption of the Ti-O-O bond at 503 cm⁻¹. UV-Vis characterization shows that the TiO₂ has a band gap energy value of 3.33 eV. The morphology of the sample was characterized using SEM. Based on the SEM image, the agglomeration of the sample is formed with the average diameter of particle size of TiO₂ is about 92 nm.

Keywords: structure, optical property, sol-gel, band gap energy, TiO₂ nanoparticle

Abstrak

TiO₂ merupakan salah satu material semikonduktor yang banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang karena keunggulannya baik dari segi sifat fisika maupun kimianya. Dalam penelitian ini, partikel nano TiO₂ disintesis dengan menggunakan metode sol-gel. Sintesis TiO₂ ini dilakukan dengan mencampurkan TiCl₃ dengan air dan dititrasi dengan ammonium hidroksida yang dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada suhu 600 °C selama 1,5 jam. Struktur TiO₂ diperoleh melalui hasil karakterisasi XRD. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan TiO₂ memiliki fasa anatase dan ukuran kristal sebesar 9,8 nm. Sedangkan gugus fungsi TiO₂ diperoleh dari karakterisasi FTIR. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan terdapat vibrasi atom Ti-O pada bilangan gelombang 633 dan 732 cm⁻¹, terdapat vibrasi atom Ti-O-Ti pada bilangan gelombang 1400 cm⁻¹, dan terdapat absorpsi Ti-O-O pada bilangan gelombang 503 cm⁻¹. Hasil karakterisasi UV-Vis Spektrometer menunjukkan TiO₂ memiliki nilai energi band gap sebesar 3,33 eV. Sementara morfologi sampel dikarakterisasi menggunakan SEM. Berdasarkan hasil SEM, terlihat adanya aglomerasi pada sampel yang menyebabkan ukuran diameter rata-rata partikel TiO₂ sekitar 92 nm.

Kata Kunci: struktur, sifat optik, sol-gel, energi band gap, partikel nano TiO₂

1. Pendahuluan

TiO₂ (titanium dioksida) merupakan salah satu material semikonduktor yang banyak dipelajari karena sifat optik dan elektroniknya yang baik [1] [2]. Disamping itu, material ini telah diakui sebagai salah satu fotokatalis utama karena memiliki stabilitas jangka panjang, kekuatan oksidasi yang kuat, biaya rendah dan tidak toksik [1], [3]. Oleh sebab itu, material ini memiliki performa yang baik dalam berbagai aplikasi mutahir. Berdasarkan data terbaru, beberapa aplikasi mutakhir TiO₂ diantaranya sebagai sensor [4] [5], sel surya [6], fotokatalis [7] serta produk kesehatan [8].

Secara struktur, TiO_2 mempunyai tiga fasa kristal yaitu anatase, rutile dan brokite. Anatase dan rutile memiliki struktur kristal tetragonal, sedangkan brookite memiliki struktur kristal ortorombik. Fasa anatase dan brookite merupakan fasa metastabil yang murah berubah menjadi fasa rutile ketika dipanaskan [9]. Fasa anatase stabil pada suhu dibawah $800\text{ }^\circ\text{C}$, di atas suhu tersebut maka akan terbentuk fasa rutile [10]. Umumnya, fasa anatase lebih stabil dari pada fasa rutile dengan ukuran partikel di bawah 14 nm [11]. Nilai energi band gap TiO_2 pada fasa anatase sebesar 3,2 eV, sedangkan pada fasa rutile sebesar 3,0 eV [12]. Dengan demikian, TiO_2 membuka peluang besar untuk dikembangkan lebih lanjut, khususnya terkait aplikasi berkaitan dengan sifat optik.

Selama ini, sintesis TiO_2 dilakukan dengan berbagai metode antara lain metode hidrotermal [13], metode sonokimia [14], dan metode sol-gel [15], [16]. Pada penelitian ini, sintesis TiO_2 dilakukan dengan metode sol-gel, karena dari beberapa metode tersebut, metode sol-gel merupakan metode yang memiliki keunggulan diantaranya sederhana, ekonomis dan terbukti efektif dalam sintesis partikel nano TiO_2 . Lebih lanjut, metode sol-gel memberikan akses yang mumpuni dalam mensintesis partikel nano TiO_2 dalam berbagai morfologi seperti wires, bulk, tubes, mesoporous, dan partikel [10]. Secara umum, sintesis TiO_2 dengan menggunakan metode sol-gel dilakukan dengan prekursor Ti(OBu)_4 sebagai precursor utama yang harganya relatif mahal, dan prosesnya tidak mudah untuk dikontrol [17]. Berbagai perlakuan seperti lamanya proses pengadukan, ditambahkannya H_2O_2 dan pemanasan dapat mempengaruhi ukuran kristal partikel [18]. Jenis prekursor dan metode sintesis yang digunakan dapat mempengaruhi sifat fisis dan ukuran butir dari partikel nano TiO_2 [19]. Lebih lanjut, fasa kristal partikel nano TiO_2 yang terbentuk dapat terbentuk pada temperatur di atas $400\text{ }^\circ\text{C}$. Padahal, struktur kristal dan ukuran partikel dapat memengaruhi sifat optik dari partikel nano TiO_2 [20].

Dalam paper ini, disajikan hasil sintesis partikel nano TiO_2 dengan metode sol-gel menggunakan precursor TiCl_3 . Sifat fundamental yang meliputi struktur, gugus fungsi, serta energi band gap dari partikel nano TiO_2 juga disajikan.

2. Metode Penelitian

Partikel nano TiO_2 disintesis menggunakan metode sol-gel. Sintesis TiO_2 nanopartikel dimulai dengan mencampurkan larutan induk titanium(III) klorida (TiCl_3) dengan air. Kemudian larutan diaduk selama 1 jam dan dititrasi dengan menggunakan NH_4OH sampai diperoleh pH alkaline. Setelah itu, larutan tetap diaduk sampai homogen dan berwarna putih. Larutan hasil sintesis kemudian dicuci menggunakan air dan etanol sampai diperoleh pH netral. Setelah itu larutan disaring dan dikeringkan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam untuk memperoleh serbuk TiO_2 dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada suhu $600\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1,5 jam.

Serbuk TiO_2 dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffractometer (XRD) untuk mengetahui fasa yang terbentuk. Ukuran kristal dihitung dengan persamaan Scherer. Nilai absorbansi dan sifat optik dari serbuk TiO_2 dikarakterisasi dengan menggunakan UV-Vis spectrometer dan dianalisis menggunakan metode Tauc plot untuk mengetahui nilai energi band gapnya. Sementara karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran dari sampel. Uji FTIR juga dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung pada sampel.

3. Hasil dan Pembahasan

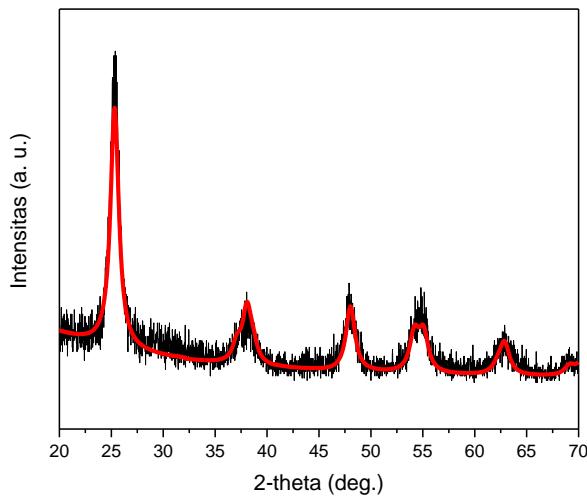
3.1 Karakteristik Struktur TiO_2

Pola difraksi sinar-X TiO_2 hasil sintesis menggunakan metode sol-gel dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X dalam rentang $20^\circ - 70^\circ$ dan bilangan gelombang Cu K α ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$) ditunjukkan pada Gambar 1. Karakterisasi XRD digunakan untuk mengetahui struktur kristal, fasa kristal dan ukuran kristal. Posisi puncak difraksi dan data intensitas yang diperoleh dari difraktometer sinar-X kemudian dibandingkan dengan data ICSD supaya dapat diketahui fasa dari sampel. Gambar 2 menunjukkan hasil fitting Gaussian data XRD TiO_2 . Setelah dicocokkan dengan data pada ICSD no. 9852 diperoleh posisi sudut 2θ pada 25,2; 38,1; 47,1; 54,8; dan 62,8. Semua puncak pada pola difraksi untuk sampel TiO_2 menunjukkan bahwa sampel memiliki fasa anatase dengan konstanta kisi $a = b = 3,789\text{ \AA}$ dan $c = 9,458\text{ \AA}$. Bentuk fasa anatase TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 3.

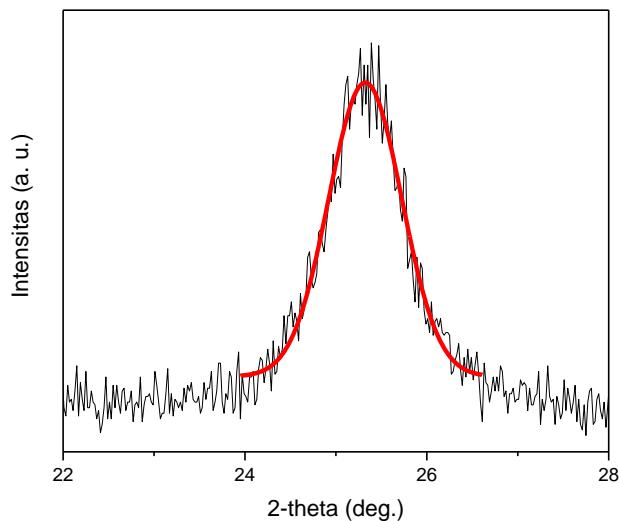
Ukuran kristal partikel TiO_2 dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan *Scherrer* pada Persamaan (1).

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

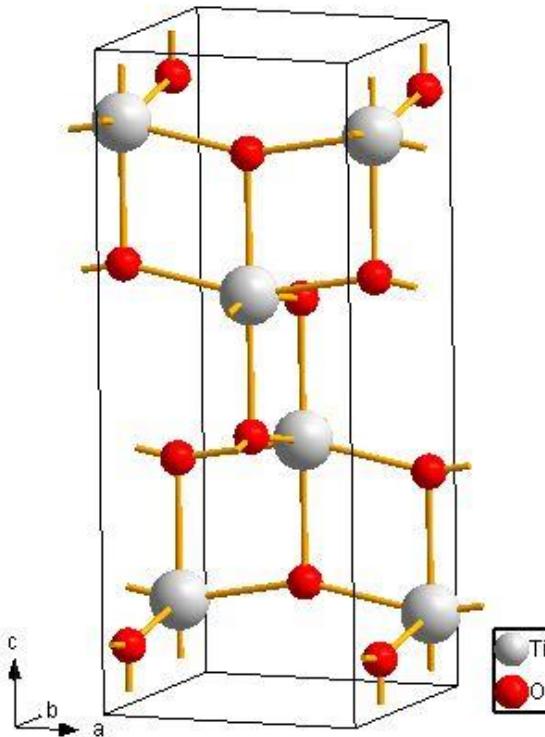
dengan λ adalah panjang gelombang Cu-K α , β adalah FWHM yang menunjukkan lebar puncak pada setengah maksimum dan θ adalah sudut difraksi [21]. Nilai FWHM data diperoleh dari hasil *fitting* puncak difraksi sinar-X dengan mengambil fungsi Gaussian. Perhitungan FWHM diambil dari puncak TiO₂ yang tertinggi. Nilai FWHM harus dikonversi dulu dalam radian. Sudut Bragg yang merepresentasikan bidang (hkl) diperoleh dari nilai centre (xc). Berdasarkan hasil *fitting* pada TiO₂, diperoleh nilai FWHM yaitu 0,94542 dan xc yaitu 25,32. Kemudian nilai tersebut dimasukkan ke Persamaan (1) untuk mendapatkan ukuran kristal dari sampel. Hasil analisis menunjukkan bahwa ukuran kristal partikel sebesar 9,8 nm. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Molea dkk dimana diperoleh ukuran kristal partikel TiO₂ sekitar 9 nm [18]. Penelitian lain menggunakan metode sonokimia oleh Bhukal dkk diperoleh rata-rata ukuran kristal sebesar 8 nm. Ketika diberi perlakuan temperatur, maka ukuran kristal akan meningkat sampai 10 nm [22].



Gambar 1. Hasil Karakterisasi XRD TiO₂ Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel.



Gambar 2. Hasil Fitting Gaussian data XRD TiO₂ Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel.



Gambar 3. Struktur kristal TiO_2 .

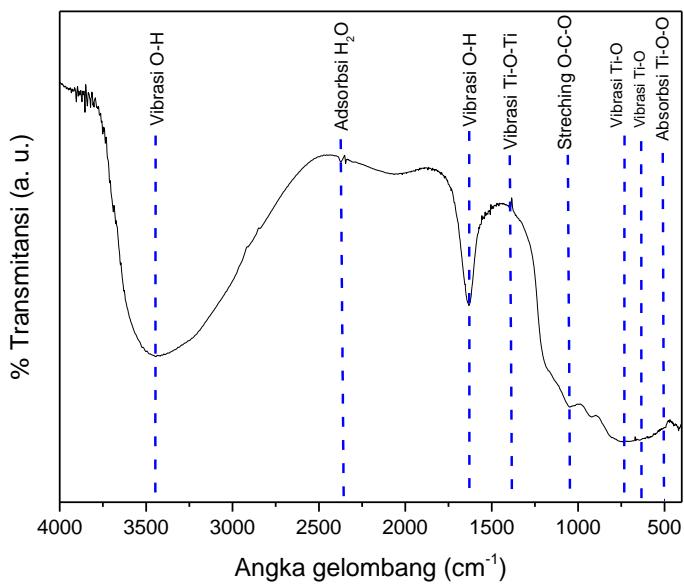
Untuk mengetahui kandungan unsur pada sampel TiO_2 , maka dilakukan karakterisasi XRF. Pada data XRF kandungan unsur Ti dari precursor TiCl_3 pada sampel TiO_2 sebesar 95,3 %. Dari data ini dapat disimpulkan bahwa TiO_2 berhasil disintesis.

3.2 Hasil Karakterisasi FTIR

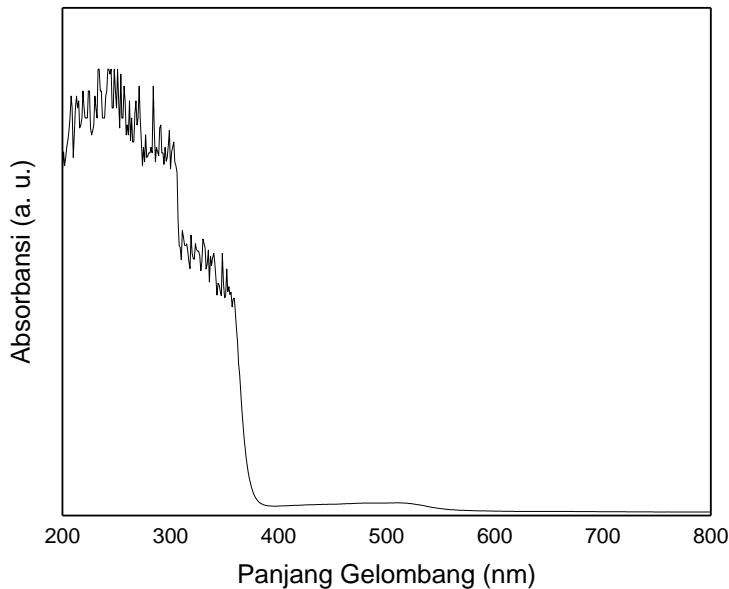
Hasil karakterisasi FTIR ditunjukkan pada Gambar 4. Karakterisasi FTIR dilakukan dengan menggunakan spektroskopi inframerah pada rentang nilai angka gelombang $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Hasil karakterisasi FTIR TiO_2 pada Gambar 4 menunjukkan bahwa terdapat vibrasi atom Ti-O pada bilangan gelombang 633 cm^{-1} dan 732 cm^{-1} , pada bilangan gelombang 1400 cm^{-1} terdapat vibrasi atom Ti-O-Ti, dan terdapat absorpsi Ti-O-O pada bilangan gelombang 503 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 1047 cm^{-1} terdapat regangan O-C-O. Vibrasi O-H terdapat pada bilangan gelombang 1632 cm^{-1} dan 3368 cm^{-1} . Sementara adsorbsi H_2O terdapat pada bilangan gelombang 2377 cm^{-1} . Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi FTIR pada penelitian sebelumnya, dimana dapat teridentifikasi pada angka gelombang $400 - 850 \text{ cm}^{-1}$ terdapat vibrasi Ti-O [23], pada bilangan 1400 cm^{-1} terdapat vibrasi Ti-O-Ti [24], pada bilangan gelombang 514 cm^{-1} terdapat absorpsi Ti-O-O [25], pada bilangan gelombang $1630 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ terdapat vibrasi ikatan grup O-H akibat adanya penyerapan air [26], pada bilangan gelombang 3443 cm^{-1} terdapat vibrasi O-H terkait dengan atom titanium (Ti-OH) [26], sedangkan pada bilangan gelombang 1052 cm^{-1} terdapat regangan O-C-O [8], serta pada bilangan gelombang 2360 cm^{-1} terdapat molekul H_2O yang teradsorbsi [27].

3.3 Hasil Karakterisasi UV-Vis

Hasil karakterisasi UV-Vis Spektroskopi ditunjukkan pada Gambar 5. Panjang gelombang yang digunakan adalah rentang $200 - 800 \text{ nm}$. Spectrum absorbansi TiO_2 terjadi di bawah panjang gelombang 600 nm , dimana rentang ini merupakan rentang daerah ultraviolet dan sedikit masuk ke daerah visible. Struktur kristal dari sampel memengaruhi panjang gelombang yang diserap oleh TiO_2 . Fasa *anatase* menyerap panjang gelombang kecil untuk mendapatkan energi yang cukup untuk melepas ikatan antar atom, karena dibutuhkan energi yang besar untuk memutus ikatan atom supaya atom-atom dapat tereksitasi [28].



Gambar 4. Hasil Karakterisasi FTIR TiO_2 Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel.



Gambar 5. Hasil Karakterisasi UV-Vis TiO_2 Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel.

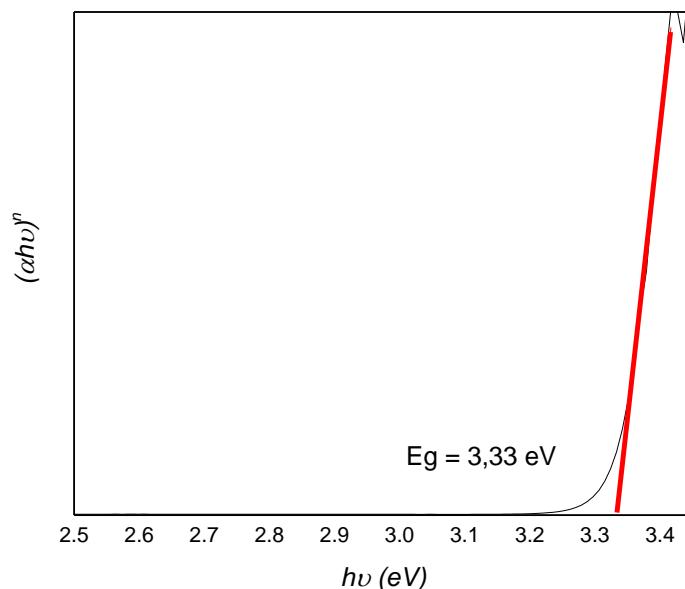
Nilai energi *band gap* dapat ditentukan dengan menggunakan metode plot grafik Tauc, dimana pengukuran ini dilakukan dengan menarik garis linear pada grafik hubungan hv dan $(h\alpha v)^n$ sampai memotong sumbu hv , seperti pada Persamaan (2)

$$(h\alpha v)^n = A(hv - Eg), \quad (2)$$

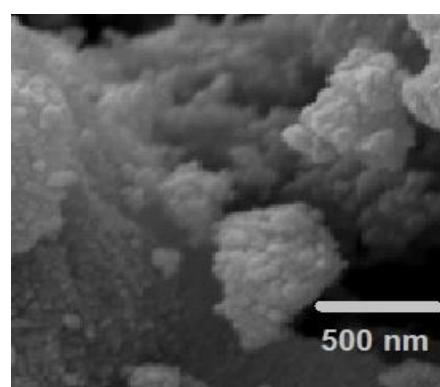
dengan h adalah konstanta planck, v adalah frekuensi, Eg adalah *band gap* dan A adalah konstanta proporsional. Nilai $n = \frac{1}{2}$ untuk transisi *direct* dan $n = 2, 3/2$ untuk transisi *indirect*. Hasil analisis dapat dilihat pada Gambar 6. Nilai energi *band gap* pada TiO_2 ini adalah 3,33 eV untuk transisi *indirect*. Hal ini sesuai dengan rentang nilai *band gap* TiO_2 yaitu 3,0 – 4,0 untuk transisi *direct* dan *indirect* [2].

3.4 Hasil Karakterisasi SEM

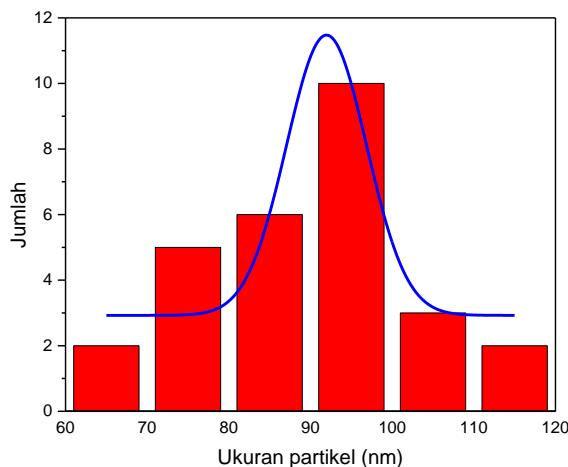
Karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan partikel nano TiO₂. Hasil dari karakterisasi SEM ditunjukkan pada Gambar 7. Gambar 7 merupakan hasil uji SEM partikel nano TiO₂ yang dikalsinasi pada suhu 600 °C. Berdasarkan gambar tersebut, terlihat bahwa bentuk partikel cenderung menyerupai bola. Ukuran partikel besar dan terjadi aglomerasi pada sampel. Gambar 8 merupakan hasil analisis distribusi butir menggunakan *fitting* Gaussian. Dari analisis data diperoleh ukuran partikel rata-rata sampel yaitu 92 nm. Hal ini dapat diketahui dari bentuk morfologi sampel yang seperti bongkahan. Hal ini terjadi dikarenakan tingginya suhu kalsinasi, dimana jika suhu kalsinasi semakin tinggi maka kemungkinan terjadi aglomerasi akan semakin besar dan ukuran partikel juga akan semakin besar yang mendekati ~100 nm [9].



Gambar 6. Hasil Plotting Grafik Tauc TiO₂ Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel.



Gambar 7. Foto SEM TiO₂ Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel.



Gambar 8. Ukuran Partikel TiO₂ Hasil Sintesis Menggunakan Metode Sol-Gel.

4. Kesimpulan

Sintesis TiO₂ dengan metode sol-gel menunjukkan bahwa TiO₂ memiliki fasa anatase dengan kandungan unsur Ti sebesar 95,3%. Ukuran kristalnya sebesar 9,8 nm dengan parameter kisi $a = b = 3,789 \text{ \AA}$ dan $c = 9,458 \text{ \AA}$ dan ukuran partikel sekitar 92 nm yang disebabkan oleh aglomerasi akibat tingginya suhu kalsinasi. Sedangkan vibrasi atom Ti-O terdapat pada bilangan gelombang 633 cm^{-1} dan 732 cm^{-1} , vibrasi atom Ti-O-Ti pada bilangan gelombang 1400 cm^{-1} , dan absorpsi Ti-O-O pada bilangan gelombang 503 cm^{-1} . Sementara nilai energi band gap sampel sebesar 3,33 eV untuk transisi *indirect*.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terimakasih kepada Universitas Negeri Malang yang telah memberikan hibah penelitian tahun 2018 melalui dana PNBP untuk AT.

Daftar Rujukan

- [1] S. Ma, S. Zhan, Y. Jia, and Q. Zhou, “Superior Antibacterial Activity of Fe₃O₄-TiO₂ Nanosheets under Solar Light,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 39, pp. 21875–21883, Oct. 2015.
- [2] S. Valencia, J. M. Marín, and G. Restrepo, “Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment,” *Open Mater. Sci. J.*, vol. 4, no. 1, pp. 9–14, Feb. 2010.
- [3] A. Shabani, G. Nabiyouni, J. Saffari, and D. Ghanbari, “Photo-catalyst Fe₃O₄/TiO₂ nanocomposites: green synthesis and investigation of magnetic nanoparticles coated on cotton,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 8, pp. 8661–8669, Aug. 2016.
- [4] S. C. Lenaghan *et al.*, “Monitoring the Environmental Impact of TiO₂ Nanoparticles Using a Plant-Based Sensor Network,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 2, pp. 182–189, Mar. 2013.
- [5] J. Bai and B. Zhou, “Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 10131–10176, Oct. 2014.
- [6] D. Susanti, M. Nafi, H. Purwaningsih, R. Fajarin, and G. E. Kusuma, “The Preparation of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) from TiO₂ and Tamarillo Extract,” *Procedia Chem.*, vol. 9, pp. 3–10, 2014.
- [7] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO₂ photocatalysis: Design and applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012.
- [8] M. M. Karkare, “Estimation of band gap and particle size of TiO₂ nanoparticle synthesized using sol gel technique,” 2014, pp. 1–5.

- [9] Y. W. Myint, T. T. Moe, W. Y. Linn, A. Chang, and P. P. Win, “The Effect Of Heat Treatment On Phase Transformation And Morphology Of Nano-Crystalline Titanium Dioxide (TiO_2),” *Int. J. Sci. Technol. Res.*, vol. 6, no. 6, Jun. 2017.
- [10] K. K. Saini, S. D. Sharma, Chanderkant, M. Kar, D. Singh, and C. P. Sharma, “Structural and optical properties of TiO_2 thin films derived by sol–gel dip coating process,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, no. 24–25, pp. 2469–2473, Jul. 2007.
- [11] H. Zhang and J. F. Banfield, “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 ,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, Apr. 2000.
- [12] K. Yao, Z. Peng, Z. H. Liao, and J. J. Chen, *Preparation and Photocatalytic Property of TiO_2 - Fe_3O_4 Core-Shell Nanoparticles*, vol. 9. 2009.
- [13] H. Yin *et al.*, “Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO_2 using amorphous phase TiO_2 ,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 6, pp. 1694–1703, 2001.
- [14] J. Guo *et al.*, “Sonochemical synthesis of TiO_2 nanoparticles on graphene for use as photocatalyst,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, no. 5, pp. 1082–1090, Sep. 2011.
- [15] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, “Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel–sol method,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 43–52, Mar. 2003.
- [16] A. Sharma1, R. K. Karn2, and S. K. Pandiyan, “Synthesis of TiO_2 Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization,” *J. Basic Appl. Eng. Res.*, vol. 1, no. 9, pp. 1–5, Oct. 2014.
- [17] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, and L. Cao, “The synthesis of nanosized TiO_2 powder using a sol-gel method with $TiCl_4$ as a precursor,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 4049–4054, 2000.
- [18] A. Molea and V. Popescu, “The obtaining of titanium dioxide nanocrystalline powders,” *Optoelectron. Adv. Mater. – RAPID Commun.*, vol. 5, no. 3, pp. 242–246, 16 2011.
- [19] N. I. AS, V. Zharvan, R. Daniyati, H. Santoso, G. Yudoyono, and Darminto, “Pengaruh pH pada Pembentukan Nano-powder TiO_2 Fase Anatase dan Sifat Fotokatalisnya,” *J. Fis. DAN Apl.*, vol. 11, no. 2, 2015.
- [20] J. Madarasz, “Thermal behavior of Ti-precursor sols for porous TiO_2 thin films,” *Solid State Ion.*, vol. 172, no. 1–4, pp. 515–518, Aug. 2004.
- [21] S. Bhukal, T. Namgyal, S. Mor, S. Bansal, and S. Singhal, “Structural, electrical, optical and magnetic properties of chromium substituted Co-Zn nanoferrites $Co_{0.6}Zn_{0.4}Cr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) prepared via sol–gel auto-combustion method,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1012, pp. 162–167, Mar. 2012.
- [22] N. Wongpisutpaisan, C. Kahattha, N. Vittayakorn, A. Ruangphanit, And W. Echarapa, “Titanium Dioxide Nanostructures Synthesized by Sonochemical – hydrothermal Process,” *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 23, no. 1, pp. 19–24, 2013.
- [23] M. Kaur and N. K. Verma, “ $CaCO_3/TiO_2$ Nanoparticles Based Dye Sensitized Solar Cell,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 328–334, Apr. 2014.
- [24] J.-H. Cai, J.-W. Huang, H.-C. Yu, and L.-N. Ji, “Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Microspheres Functionalized with Porphyrin,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–10, 2012.
- [25] A. M. Shehap and D. S. Akil, “Structural and optical properties of TiO_2 nanoparticles/PVA for different composites thin films.,” *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, vol. 9, no. 1, 2016.
- [26] P. Kongsong, L. Sikong, S. Niyomwas, and V. Rachpech, “Photocatalytic Antibacterial Performance of Glass Fibers Thin Film Coated with N-Doped SnO_2/TiO_2 ,” *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–9, 2014.
- [27] R. Bensaha and H. Bensouy, “Synthesis, Characterization and Properties of Zirconium Oxide (ZrO_2)-Doped Titanium Oxide (TiO_2) Thin Films Obtained via Sol-Gel Process,” in *Heat Treatment - Conventional and Novel Applications*, F. Czerwinski, Ed. InTech, 2012.
- [28] R. Daniyati, V. Zharvan, N. Ichsan, Y. H. Pramono, and G. Yudoyono, “Penentuan Energi Celah Pita Optik Film TiO_2 Menggunakan Metode Tauc Plot,” *Pros. Semin. Sains Dan Teknol.*, vol. 1.