

TINJAUAN MIKROSTRUKTUR KEREAKTIFAN ANATAS DAN RUTIL SEBAGAI MATERIAL SUPERFOTOHIDROFIL PERMUKAAN

Hari Sutrisno

Juridik Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta (UNY)

e-mail : sutrisnohari@uny.ac.id

ABSTRAK

Titanium dioksida (TiO_2) memiliki sebelas polimorf atau alotrop. Tiga di antaranya terdapat di alam dalam bentuk mineral stabil yaitu anatase, rutil dan brookit. Tiga yang lain bersifat metastabil yang dihasilkan secara sintesis yaitu $\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{TiO}_2(\text{H})$ -holandit, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -ramsdelit, sedangkan lima lainnya dihasilkan melalui sintesis dengan perlakuan tekanan dan temperatur tinggi yaitu TiO_2 tipe kolumbit α - PbO_2 ($\text{TiO}_2\text{-II}$), TiO_2 tipe badeleyit ($\text{TiO}_2\text{-MI}$), TiO_2 -ortorombik ($\text{TiO}_2\text{-OI}$), TiO_2 tipe fluorit CaF_2 dan TiO_2 tipe cotunit. Di antara ke sebelas polimorf TiO_2 tersebut, anatase dan rutil paling banyak digunakan untuk aplikasi dalam kehidupan. Nanopartikel titanium dioksida digunakan secara luas sebagai: cat, penyaring, fotovoltaiik berbasis zat pewarna (sel Grätzel), fotokatalis, pembersih otomatis permukaan, pengembangan hidrofил aktif atau superfotohidrofил permukaan, dan anti bakteri. Konsep dan prinsip kinerja TiO_2 berbeda satu sama lain berdasarkan fungsionalnya. Artikel ini akan meninjau prinsip dan konsep fungsi anatase dan rutil sebagai superfotohidrofил yang berkaitan dengan situs-situs aktif dari segi mikrostruktur atau bidang-bidang kristal. Hasil kajian secara mikrostruktur bidang-bidang atau sisi-sisi kristal aktif yang terdapat pada anatase menunjukkan bahwa sisi kristal (001) dan (011) yang mengikat molekul air. Diantara kedua sisi kristal tersebut, kereaktifan sisi (001) lebih besar daripada sisi (011) sebagai superfotohidrofил permukaan. Sisi-sisi kristal pada rutil yang aktif mengikat air yaitu sisi (110) dan (001). Sisi (110) bersifat superfotohidrofил lebih besar dengan adanya radiasi sinar ultra violet (UV) daripada sisi (001).

Kata kunci: anatase, rutil, bidang kristal, superfotohidrofил, mikrostruktur.

PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO_2) memiliki sebelas polimorf atau alotrop. Tiga di antaranya terdapat di alam dalam bentuk mineral stabil: anatase (tetragonal, $I4_1/amd$) (Weirich *et al.* 2000), rutil (tetragonal, $P4_2/mnm$) (Swope *et al.*, 1995; Abrahams *et al.*, 1971) dan brookit (ortorombik, $Pbca$) (Luo *et al.*, 2005; Baur, 1961). Tiga yang lain bersifat metastabil yang dihasilkan secara sintesis yaitu $\text{TiO}_2(\text{B})$ (monoklinik, $C2/m$) (Feist *et al.*, 1992; Marchand *et al.*, 1989), $\text{TiO}_2(\text{H})$ -holandit (tetragonal, $I4/m$) (Latroche *et al.*, 1989), $\text{TiO}_2(\text{R})$ -ramsdelit (ortorombik, $Pbnm$) (Akimoto *et al.*, 1994), sedangkan lima lainnya dihasilkan melalui sintesis dengan perlakuan tekanan dan temperatur tinggi: TiO_2 -tipe kolumbit α - PbO_2 ($\text{TiO}_2\text{-II}$) (ortorombik, $Pbnm$) (Grey *et al.*, 1988; Simons & Dachele, 1967), TiO_2 tipe badeleyit ($\text{TiO}_2\text{-MI}$) (monoklinik, $P2_1/c$) (Kuo *et al.*, 2005; Sato *et al.*, 1991), TiO_2 -ortorombik ($\text{TiO}_2\text{-OI}$) (ortorombik, $Pbca$) (Dubrovinskaia *et al.*, 2001), TiO_2 tipe fluorit CaF_2 (kubik, $Fm3m$) dan TiO_2 tipe cotunit (ortorombik, $Pnma$) (Mattesini *et al.*, 2004). Diantara kesebelas polimorf di atas, anatase dan rutil paling banyak digunakan untuk aplikasi dalam kehidupan.

TiO_2 diaplikasikan dalam kehidupan sebagai pewarna (*pigment*) putih dalam cat, plastik, kertas, tekstil, penyamakan kulit, dan farmasi (Carp *et al.*, 2004). Selain aplikasi di atas, TiO_2 juga digunakan sebagai fotokatalis atau degradasi senyawa organik (Litchin *et al.*, 1992; Rice & Raftery, 1999; Awati *et al.*, 2003; Aizawa *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2008 & Sun *et al.*, 2008) dan pembersih air limbah (Dai *et al.*, 1999). Nanopartikel TiO_2 terutama

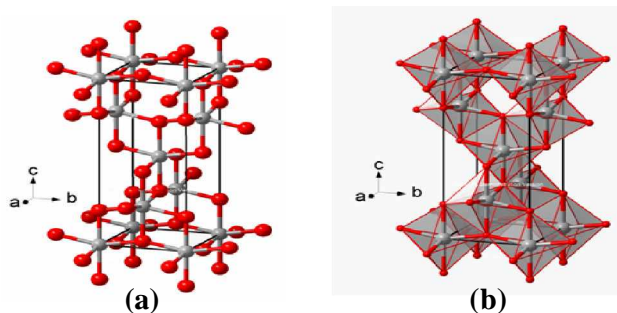
tipe anatas dan rutil menjadi perhatian besar untuk membuat membran yang berguna sebagai pemisah fasa gas, material elektroda nanoporous, lapisan aktif pada perlengkapan elektrokromis (Harizanov & Harizanova, 2000), pengembangan sel surya tipe Grätzel melalui penambahan zat warna (Dye Sensitized Solar Cells/DSSC) (Hagfeldt & Grätzel, 1995; Kalyanasundaram & Grätzel, 1997; Bach et al., 1998; Smestad & Grätzel, 1998; Grätzel, 2003; Grätzel, 2004 & Grätzel, 2005; Tan & Wu, 2006), pengembangan hidrofili aktif permukaan atau superfotohidrofili oleh sinar matahari atau ultra violet (Wang et al., 1997; Wang et al., 1998; Ashkarran & Mohammadizadeh, 2008; Masuda & Kato, 2008), sifat anti bakteri pada permukaan yang dapat digunakan dalam lingkungan rumah sakit (Huang et al., 2000; Maness et al., 1999; Shah et al., 2008).

Kinerja TiO_2 sebagai fotokatalis, sel surya tipe Grätzel, superfotohidrofili dan anti bakteri berdasarkan proses kimia yang terjadi di permukaan akibat transisi elektron dari pita valensi ke pita konduksi, sehingga luas permukaan spesifik, ukuran partikel dan tipe struktur memiliki peran penting. Ukuran partikel selain berkaitan dengan luas permukaan spesifik, juga berkaitan dengan konsep kinerja TiO_2 sebagai sel surya tipe Grätzel yaitu penurunan potensial (potensial drop) pita konduksi, dimana semakin kecil ukuran partikel semikonduktor penurunan potensial pita konduksi semakin kecil atau pita konduksi menjauhi energi Fermi (Hagfeldt & Grätzel, 1995). Luas permukaan spesifik dan tipe struktur berkaitan dengan situs-situs aktif permukaan yang berperan dalam fungsi sebagai fotokatalis, superfotohidrofili dan anti bakteri. Semakin banyak situs aktif yang terbentuk akan semakin efektif kinerja fungsional TiO_2 tersebut. Berdasarkan hal-hal di atas, artikel ini bertujuan untuk menjelaskan dan menyelidiki situs-situs atau bidang-bidang kristal aktif dalam tingkat mikrostruktur pada kinerja fungsional TiO_2 (anatas dan rutil) sebagai superfotohidrofili permukaan.

PEMBAHASAN

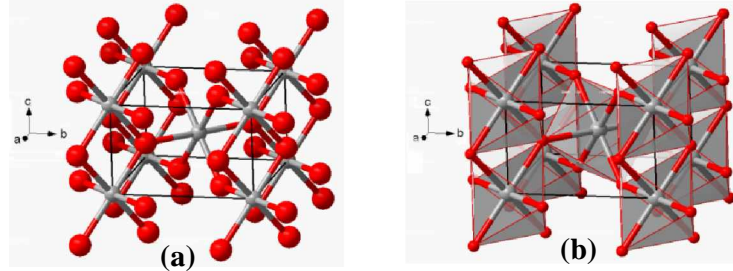
Struktur Anatas dan Rutil

Anatas memiliki sistem kristal tetragonal dan grup ruang $I4_1/amd$, dengan parameter kisi: $a = 3,785 \text{ \AA}$ dan $c = 9,514 \text{ \AA}$ (Weirich *et al.* 2000). Struktur anatas digambarkan sebagai suatu keteraturan tiga dimensi yang terhubung antar sisi atau samping dan puncak dari oktahedral TiO_6 . Struktur yang lebih detail menunjukkan bahwa oktahedral terhubung melalui sisi searah sumbu a membentuk rantai zig-zag. Rantai zig-zag tersebut terhubung satu sama lain melalui puncak pada arah sumbu b , menghasilkan lapisan bidang ab , dan selanjutnya lapisan tersebut saling berhubungan searah sumbu c melalui sisi untuk membentuk jaringan tiga dimensi, sebagaimana pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur anatas: (a). model bola-batang dan (b) model oktahedral transparan

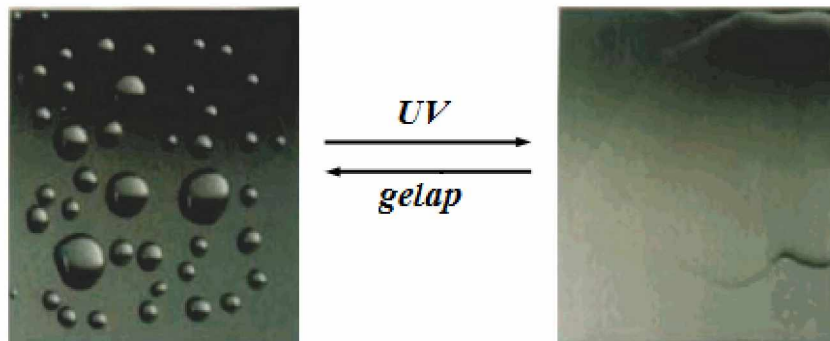
Rutil mengkristal dalam sistem tetragonal dan grup ruang $P4_2/mmm$, dengan parameter kisi: $a = 4,594 \text{ \AA}$ dan $c = 2,958 \text{ \AA}$ (Swope *et al.*, 1995). Struktur rutil dapat digambarkan sebagai hasil penumpukan heksagonal pejal dari atom oksigen. Setiap oktahedral terhubung dengan oktahedral lainnya membentuk rantai tak terbatas yang berkembang searah sumbu c , seperti pada Gambar 2. Setiap rantai terhubung empat rantai tetangga melalui ujung oktahedral menghasilkan suatu lorong segi empat sama sisi.



Gambar 2. Struktur rutil: (a). model bola-batang dan (b) model oktahedral transparan

Fenomena Superfotohidrofil

Film tipis TiO_2 dapat mengurai atau memecah air menjadi molekul yang lebih kecil yang ditandai berkurangnya sudut kontak air-permukaan film tipis TiO_2 dengan kehadiran sinar UV (Gambar 3). Fenomena ini ditemukan pertama kali oleh Grup Fujishima (Wang *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1998)) yang dikenal sebagai fotohidrofilisitas yaitu perubahan sifat hidrofob-hidrofil dari partikel TiO_2 akibat sinar UV. Proses fotohidrofil pada permukaan film TiO_2 berlangsung cepat sehingga sering dikatakan sebagai superfotohidrofil.

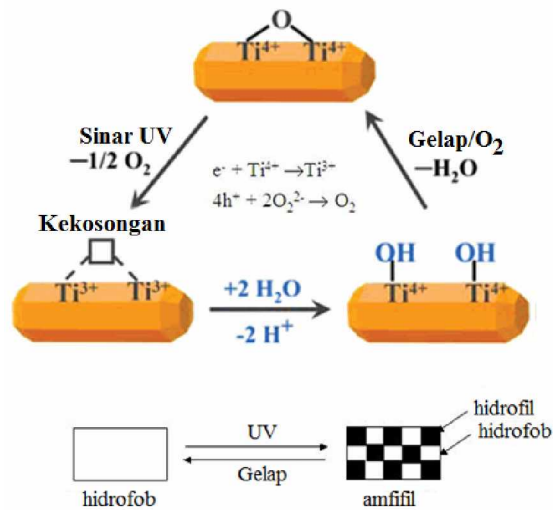


Gambar 3. Fenomena superfotohidrofil pada permukaan TiO_2

Berdasarkan karakter superfotohidrofil tersebut, lapisan tipis TiO_2 banyak difungsikan sebagai kaca anti-buram dan swabersih permukaan. Kaca anti-buram banyak digunakan pada kaca kamar mandi, kaca mobil dan kaca mikroskop. Lapisan tipis TiO_2 akan bersifat amfifil akibat sinar UV, sehingga memiliki afinitas yang baik dengan air daripada minyak akibatnya minyak yang menempel akan mudah lepas dicuci dengan air. Fungsi swabersih permukaan digunakan sebagai pelapis: dinding dapur, dinding terowongan untuk menghindari minyak dari pengeluaran asap mobil, dan dinding kaca.

Mekanisme fenomena fotohidrofil atau superfotohidrofil dapat diskemakan seperti pada Gambar 4. Kehadiran sinar UV pada TiO_2 mengakibatkan transisi elektron (e^-) dari pita valensi ke pita konduksi, sehingga menghasilkan kekosongan (h^+) pada pita valensi dan elektron (e^-) pada pita konduksi. Elektron mereduksi $Ti(IV)$ menjadi $Ti(III)$, sedangkan kekosongan (h^+) mengoksidasi O^{2-} menjadi O_2 menghasilkan kekosongan oksigen

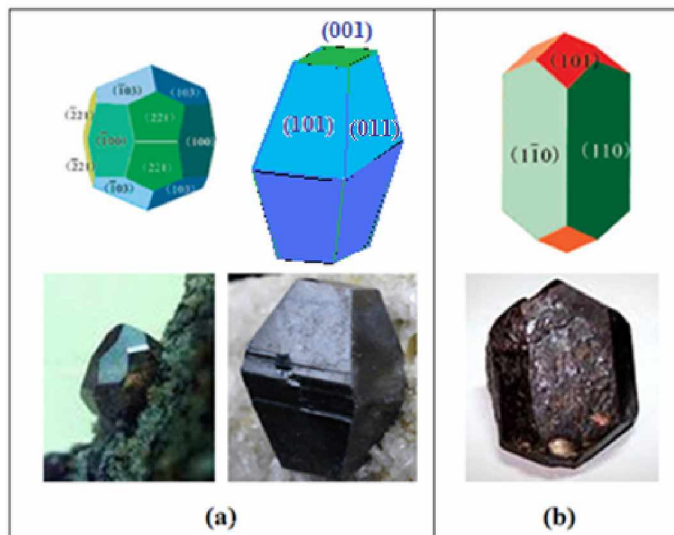
dipermukaan. Kekosongan oksigen tersebut, diisi oleh molekul air yang berikatan dengan Ti(III) yang selanjutnya terurai menjadi hidroksida pada permukaan. Selanjutnya hidroksida tersebut mengalami kondensasi dengan melepaskan air membentuk ikatan Ti-O-Ti (Carp *et al.*, 2004)



Gambar 4. Mekanisme superfotohidrofil

Bidang-Bidang Kristal dan Situs-Situs Aktif

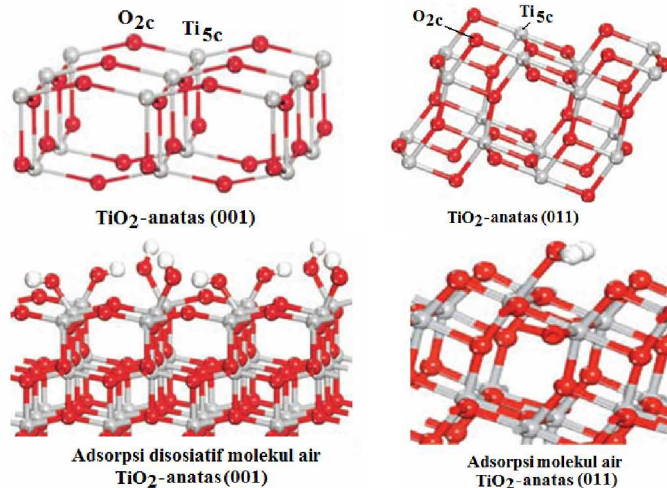
Struktur permukaan dan energi bebas suatu kristal berbeda-beda akibat orientasi kristalografi. Oleh karena itu, kereaktifan dan sifat-sifat fisika-kimia yang lain bergantung atas bentuknya yang ditentukan oleh tampilan sisi-sisi kristal. Pengontrolan kristal tunggal sangatlah penting dalam sintesis dalam rangka mendapatkan kualitas tinggi material yang memiliki sifat-sifat penting untuk aplikasi. Rutil memiliki satu bentuk morfologi, sedangkan anatase memiliki sekurang-kurangnya lima bentuk morfologi dengan tampilan sisi-sisi kristal berbeda yang dua diantaranya sebagaimana terdapat pada Gambar 5.



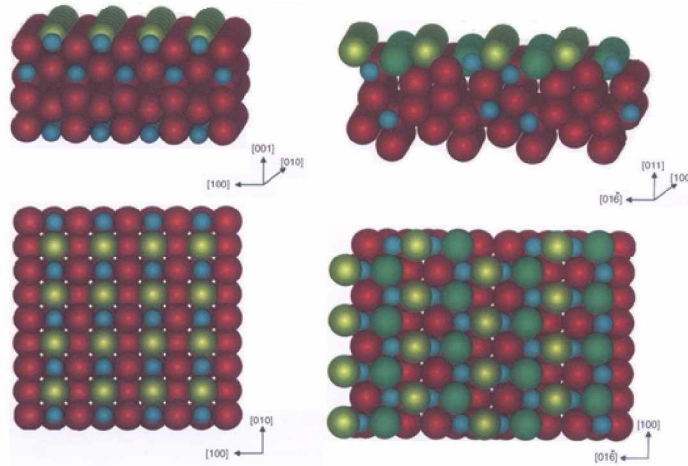
Gambar 5. Bidang-bidang kristal dan kristal tunggal: (a). anatase dan (b). rutil

Kereaktifan kinerja superfotohidrofil sisi-sisi atau bidang-bidang aktif pada anatase dan rutil berbeda satu sama lainnya. Pada anatase, bidang atau sisi (011) dan (001) akan mengadsorpsi molekul air, tetapi sisi (011) hanya terjadi proses adsorpsi molekuler sedangkan sisi (001) terjadi proses adsorpsi

disosiatif (Selloni, 2008; Gong et al., 2006). Struktur atom pada sisi (001), atom oksigen memiliki dua koordinasi yang berikatan dengan atom titanium yang berkoordinat lima pada arah [010], sehingga sisi ini sangat reaktif mengikat molekul air ataupun molekul organik berukuran kecil (Koppen & Langen, 2008). Pada sisi (101), deretan oksigen dua kali terkoordinasi dalam arah [100] dan atom titanium memiliki lima bilangan koordinasi.

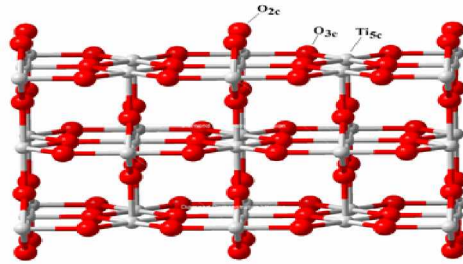


Gambar 6. Struktur atom TiO₂-anatase pada permukaan (001) dan (011), serta sifat adsorpsi terhadap molekul air



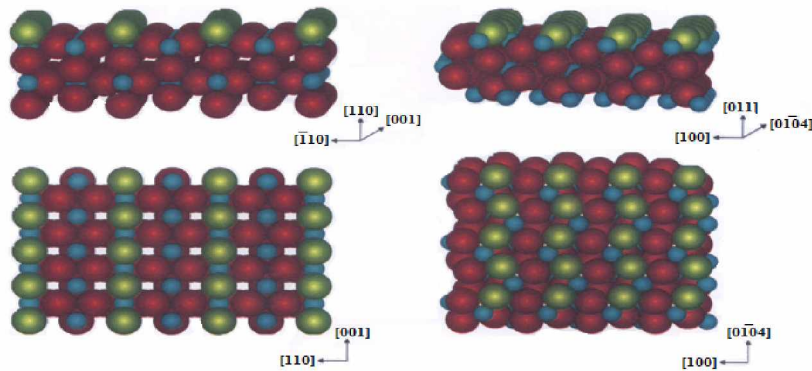
Gambar 7. Model bola: struktur permukaan atom TiO₂-anatase keadaan rileksasi pada sisi (001) dan (011) (bola merah: oksigen, bola biru: titanium, dan bola hijau: oksigen pada permukaan)

Pada kristal rutil, sisi (110) memiliki sifat lebih mudah mengurai molekul air (superfotohidrofil) dengan kehadiran sinar UV dibandingkan sisi (001) karena tidak adanya jembatan oksigen (Mutombo *et al.*, 2008; Bikondoa *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008). Molekul air teradsorpsi pada titanium yang memiliki lima bilangan koordinasi (Gambar 8).



Gambar 8. Struktur atom TiO₂-rutil pada permukaan (110) yang menunjukkan bilangan koordinasi titanium (lima dan enam) dan jembatan oksigen

Struktur permukaan rutil keadaan rileksasi pada sisi (110) berisi oksigen terkoordinasi dua pada arah [001], sedangkan atom titanium memiliki bilangan koordinasi enam dan lima pada arah [-110] (Gambar 9). Kehadiran atom titanium dalam koordinasi lima merupakan suatu kondisi yang memungkinkan molekul air teradsorpsi secara baik.



Gambar 9. Model bola: struktur permukaan atom TiO₂-rutil keadaan rileksasi pada sisi (110) dan (011)

(bola merah: oksigen, bola biru: titanium, dan bola hijau: oksigen pada permukaan)

KESIMPULAN

Hasil kajian secara mikrostruktur berkaitan dengan bidang-bidang atau sisi-sisi kristal aktif dalam TiO₂-anatase diperoleh bahwa sisi (001) dan (011) mengadsorpsi molekul air. Di antara kedua sisi kristal tersebut, hanya sisi (001) yang mengurai molekul air sedangkan sisi (011) hanya mengadsorpsi molekul air, dengan demikian dalam kristal anatase, sisi (001) sebagai sisi aktif untuk superfotohidrofil permukaan. Sisi-sisi kristal pada rutil yang aktif mengadsorpsi dan mengurai molekul air yaitu sisi (110), sedangkan sisi (001) hanya mengadsorpsi air kehadiran radiasi sinar ultra violet.

DAFTAR PUSTAKA

- Abrahams, S.C. & Bernstein, J.L. (1971). Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure. *Journal of Chemical Society Physic A*. 55: 3206-3211.
- Aizawa, M., Morikawa, Y., Namai, Y., Morikawa, H. & Iwasawa, Y. (2005). Oxygen Vacancy Promoting Catalytic Dehydration of Formic Acid on TiO₂(110) by in Situ Scanning Tunneling Microscopic Observation. *Journal of Physical Chemistry B*. 109: 18831-18838.

- Akimoto, J., Gotoh, Y., Osawa, Y., Nonose, N., Kumagai, T., Aoki K. & Takei, H. (1994). Topotactic Oxidation of Ramsdellite-type $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$, A New Polymorph of Titanium Dioxide: $\text{TiO}_2(\text{R})$. *Journal of Solid State Chemistry*. 113 : 27-36.
- Ashkarran, A.A. & Mohammadizadeh, M.R. (2008). Superhydrophilicity of TiO_2 Thin Films Using TiCl_4 as a Precursor. *Materials Research Bulletin*. 43: 522-530.
- Awati, P.S., Awate, S.V., Shah, P.P. & Ramaswamy, V. (2003). Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue Using Nanocrystalline Anatase Titania Prepared by Ultrasonic Technique. *Catalysis Communications*. 4: 393-400.
- Bach, U., Lupo, D., Compte, P., Moser, J.E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H & Grätzel, M. (1998). Solid-state Dye-sensitized Mesoporous TiO_2 Solar Cells with High Photon-to-electron Conversion Efficiencies. *Nature*. 395: 583-585.
- Baur, W.H. (1961). Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit- TiO_2 . *Acta Crystallographica*. C14: 214-216.
- Bikondoa, O., Pan, C.L., Ithnin, R., Muryn, C.A., Onishi, H. & Thornton, G. (2006). Direct Visualization of Defect-mediated Dissociation of Water on $\text{TiO}_2(110)$. *Nature Materials*. 5:189-192.
- Carp, O., Huisman, C.L. & Reller, A. (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Oxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 32: 33-177.
- Dai, Q., Zhang, Z., He, N., Li, P. & Yuan, C. (1999). Preparation and Characterization of Mesostructured Titanium Dioxide and Its Application as a Photocatalyst for the Wastewater Treatment. *Materials Science and Engineering*. C8-9: 417-423.
- Dubrovinskaia, N.A., Dubrovinsky, L.S., Ahuja, R., Prokopenko, V.B., Dmitriev, V., Weber, H.P., Osorio-Guillen, J.M. & Johansson, B. (2001). Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO_2 Polymorph, *Physic Review Letter*. 87(27): 275501-275504.
- Feist, T. P. & Davies, P.K. (1992). The Soft Chemical Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ from Layered Titanates. *Journal of Solid State Chemistry*. 101: 275-295.
- Gong, X.Q., Selloni, A., Batzill, M. & Diebold, U. (2006). Steps on Anatase $\text{TiO}_2(101)$. *Nature Materials*. 5: 665-670.
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized Solar Cells. *Journal Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Review*. 4:145-153.
- Grätzel, M. (2004). Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 164: 3-14.

- Grätzel, M. (2005). Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*. 44: 6841-6851.
- Hagfeldt, A. & Grätzel, M. (1995). Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chemical Review*. (95): 49-68.
- Harizanov, O. & Harizanova, A. (2000). Development and Investigation of Sol-Gel Solutions for the Formation of TiO₂ Coatings. *Solar Energy Mat. & Solar Cells*. (63): 185-195.
- Huang, Z., Maness, P.C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S. & Jacoby, W.A. (2000). Bactericidal Mode of Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 130: 163-170.
- Kalyanasundaram, K. & Grätzel, M. (1997). Photovoltaic Performance of Injection Solar Cells and Other Applications of Nanocrystalline Oxide Layers. *Proc. Indian Acad. Science (Chem. Sci.)*. 109(6): 447-469.
- Koppen, S. & Langel, W. (2008). Adsorption of Small Organic Molecules on Anatase and Rutile Surfaces: a Theoretical Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 10: 1907-1915.
- Kuo, M.Y., Chen, C.L., Hua, C.Y., Yang, H.C. & Shen, P. (2005). Density Functional Theory Calculations of Dense TiO₂ Polymorphs: Implication for Visible-Light-Responsive Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*. 109: 8693-8700.
- Latroche M., Brohan L., Marchand R., & Tournoux M. (1989). New Hollandite Oxides : TiO₂(H) and K_{0,05}TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*. 31 : 78-82.
- Li, S.C., Zhang, Z., Sheppard, D., Kay, B.D., White, J.M., Du, Y., Lybinetsky, I., Henkelman, G. & Dohnalék, Z. (2008). Intrinsic Diffusion of Hydrogen on Rutile TiO₂(110). *Journal of American Chemical Society*. 130: 9080-9088.
- Litchin, N.M., Dong, J. & Vijayakumar, K.M. (1992). Photopromoted TiO₂-Catalyzed Oxidative Decomposition of Organic Pollutants in Water and in the Vapor Phase. *Water Pollution Resources Journal of Canada*. 27(1): 203-210.
- Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J. & Jacoby, W.A. (1999). Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: Toward and Understanding of Its Killing Mechanism, Applied and Environmental. *Microbiology*. 65(9): 4094-4098.
- Marchand, R., Brohan, L. & Tournoux, M. (1980). TiO₂(B) a New form of Titanium Dioxide and the Potassium Octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*. 15: 1129-1133.
- Masuda, Y. & Kato, K. (2008). Liquid-Phase Patterning and Microstructure of Anatase TiO₂ Films on SnO₂:F Substrates Using Superhydrophilic Surface. *Chemistry of Material*. 20: 1057-1063.

- Mattesini, M., De Almeida, J. S., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Johansson, B. & Ahuja, R. (2004). High-Pressure and High-Temperature Synthesis of the Cubic TiO₂ Polymorph. *Physical Review B*, 70: 212101-(1) - 212101-(4).
- Mutombo, P., Kiss, A.M., Berko, A. & Chab, V. (2008). Atomic Geometry and STM Simulations of a TiO₂(110) Surface Upon Formation of an Oxygen Vacancy and a Hydroxyl Group. *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 16: 025007-025016.
- Rice, C.V. & Raftery, D. (1999). Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene using TiO₂ Coated Optical Microfibers. *Journal of Chemical Society Chemical Communication*. 895-896.
- Sato, H., Endo, S., Sugiyama, M., Kikegawa, T., Shimomura, O. & Kusaba, K. (1991). Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of TiO₂. *Science*. 251(4995): 786-788.
- Selloni, A. (2008). Anatase Shows Its reactive Side. *Nature Materials*. 7:613-615.
- Shah, M.S.A.S., Nag, M., Kalagara, T., Singh, S. & Manorama, S.V.. (2008). Silver on PEG-PU-TiO₂ Polymer Nanocomposite Films: An Excellent System for Antibacterial Applications. *Chemistry of Material*. 20: 2455-2460
- Simons, P.Y & Datchile, F. (1967). The Structure of TiO₂(II), A High-pressure Phase of TiO₂. *Acta Crystallography*. 23 : 334-336.
- Sun, J., Qiao, L., Sun, S., & Wang, G. (2008). Photocatalytic Degradation of Orange G on N-Doped TiO₂ Catalysts Under Visible Light and Sunlight Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 155: 312-319.
- Swope, R.J., Smyth, J.R., & Larson, A.C. (1995). H in Rutile-Type Compounds: I. Single-Crystal Neutron and X-Ray Diffraction Study of H in Rutile. *American Mineralogist*. 80: 448-453.
- Tan, B. & Wu, Y. (2006). Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle/Nanowire Composites. *Journal of Physical Chemistry B*. 110: 15932-15938.
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., & Watanabe T. (1997). Light-Induced Amphiphilic Surfaces. *Nature*. 388: 431-433.
- Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T. (1998). Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces. *Advance Material*. 10: 135-139.
- Weirich, T. E., Winterer, M., Seifried, S., Hahn, H. & Fuess, H. (2000). Rietveld Analysis of Electron Powder Diffraction Data from Nanocrystalline Anatase, TiO₂. *Ultramicroscopy*, 81(3-4): 263-270.
- Zhao, Y., Qiu, X. & Burda, C. (2008). The Effects of Sintering on the Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Chemistry Material*. 20: 2629-2636.