

TRANSISI FASA TITANIUM OKSIDA MELALUI KONDENSASI EX-SITU HIDROGEN TITANAT TIPE STRUKTUR LEPIDOKROSIT

Oleh

Hari Sutrisno dan Sunarto
Staf Pengajar FMIPA UNY

Abstract

The objectives of the research are to study of the structure type of titanium dioxide (TiO_2) obtained from the ex-situ condensation of hydrated hydrogen titanates with the structure type of lepidocrocite. Hydrated hydrogen titanates were obtained by ion exchange of H^+ for Cs^+ in cesium titanates by 1 M HCl solution by Chimie Douce method. The results show that TiO_2 (B), anatase, and anatase-rutile mixture were obtained by heat treatment of hydrated hydrogen titanate at 100, 200, 300, 500, and 600°C respectively. The powders were characterized by X-rays Diffractometer (XRD), High Resolution Scanning Electron Microscopy (HRSEM) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). The research indicated that the protonic titanate, $H_{0.54}Ti_{1.865}O_{4 \cdot 0.135} \cdot 0.5H_2O$ (= vacancy), lost the interlayer water by being heated up to 200°C to produce a dehydrated phase, $H_{0.54}Ti_{1.865}O_{4 \cdot 0.135}$. Above 300°C, the dehydrated phase completely transformed to TiO_2 (B) and anatase was obtained as pure phase at 600°C. The phase transformed as the following process: $H_{0.54}Ti_{1.865}O_{4 \cdot 0.135} \cdot 0.5H_2O \rightarrow H_{0.54}Ti_{1.865}O_{4 \cdot 0.135} \cdot 0.25H_2O \rightarrow H_{0.54}Ti_{1.865}O_{4 \cdot 0.135} \rightarrow TiO_2(B) \rightarrow TiO_2$ -anatase.

Keywords: phase transformation, titanium dioxide, ex-situ condensation, hydrogen titanate, lepidocrocite type

PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini, titanium oksida (TiO_2) dikembangkan untuk berbagai aplikasi, antara lain: (a). fotovoltaiik berbasis zat pewarna (sel Grätzel) membutuhkan modifikasi ukuran dan tipe struktur TiO_2 (Hagfeldt & Grätzel, 1995; Bach *et al.*, 1998; Grätzel, 2003; Grätzel, 2004; Grätzel, 2005; Tan & Wu, 2006); (b). fotodegradasi (fotokatalis) senyawa organik mengharuskan terbentuknya pembersih otomatis permukaan (Dai *et al.*, 1999; Rice & Raftery, 1999; Lu *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2008); (c). pengembangan hidrofili aktif permukaan atau fotohidrofili oleh sinar

matahari atau UV (Wang *et al.*, 1998; Ashkarran & Mohammadzadeh, 2008; Masuda & Kato, 2008); dan (d). Sifat anti bakteri dari pembersih otomatis permukaan (Maness *et al.*, 1999; Huang *et al.*, 2000).

Prinsip aplikasi TiO_2 sebagai sel fotovoltaiik, fotokatalis, aktif hidrofili permukaan, dan anti bakteri didasarkan atas konsep semikonduktor dan terjadi pada permukaan, oleh karena itu pengontrolan luas permukaan spesifik, ukuran partikel dan energi gap (E_g) memiliki peran penting. Luas permukaan spesifik berkaitan kecepatan reaksi, sedangkan energi gap berhubungan dengan tipe struktur

TiO₂ dan ukuran partikel (Hagfeldt & Grätzel, 1995). Ukuran partikel berkaitan dengan penurunan potensial pita konduksi. Pengecilan ukuran partikel mengakibatkan penurunan potensial pita konduksi atau pita konduksi menjauhi energi Fermi (E_F), sehingga akan mempengaruhi penurunan energi gap.

Usaha yang sering dilakukan untuk mendapatkan partikel TiO₂ dalam rangka peningkatan aktifitas aplikasinya, melalui pengontrolan morfologi dan struktur dengan cara pengembangan prosedur, metode dan teknik sintesis, serta pencarian prekursor baru. Penelitian ini dilaksanakan untuk mendapatkan partikel TiO₂ dengan tipe struktur tertentu dengan kondensasi *ex-situ* melalui kalsinasi prekursor hidrogen titanat tipe lepidokrosit ($H_xTi_{2-x/4} O_4$, = kekosongan). Prosedur sintesis ini memungkinkan untuk mempelajari tipe struktur, kondisi dan mekanisme transisi fasanya. Prekursor hidrogen titanat dihasilkan dengan cara pertukaran kationik sesium titanat ($Cs_xTi_{2-x/4} O_4$) melalui metode kimia lembut. Berdasarkan hal di atas masalah dalam penelitian ini dapat dirumuskan yaitu bagaimanakah tipe struktur titanium dioksida yang dihasilkan dari kondensasi berbagai temperatur secara *ex-situ* hidrogen titanat tipe struktur lepidokrosit?

METODE PENELITIAN

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: peralatan gelas, alat saring (penyaring vakum), timbangan, tungku pemanas (kontrol digital), pengaduk magnet, labu ukur, pipet volum, cawan dan cawan platina, sedangkan bahan yang digunakan: Cs₂CO₃ (Merck, kemurnian 99,99%), TiO₂-anatas (Millenium, kemurnian > 98,5%), HCl (Aldrich) dan akuades.

Sesium titanat, $Cs_xTi_{2-x/4} O_4$, disintesis dengan metode keramik. Padatan dihasilkan dari reaksi Cs₂CO₃ dan TiO₂-anatas dalam cawan platina pada temperatur 800°C selama 20 jam melalui 2 siklus, dengan tahap penghalusan padatan setiap siklus. Perbandingan mol yang digunakan antar padatan Cs₂CO₃/TiO₂ = 1/5,3. Padatan yang dihasilkan dicuci dimasukkan dalam akuades panas selama 2 jam untuk menghilangkan oksida dari logam sesium (Cs₂O), selanjutnya disaring dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 70°C selama 24 jam. Penggantian kation Cs⁺ dengan H⁺ dilakukan melalui penambahan larutan HCl 1 M pada $Cs_xTi_{2-x/4} O_4$ dalam gelas beker, dengan perbandingan larutan/padatant = 100 cm³/g selama 5x24 jam (pengantian larutan HCl setiap 24 jam). Padatan $H_xTi_{2-x/4} O_4$ yang dihasilkan dicuci berkali-kali dengan akuades hingga pH filtrat sekitar 5, selanjutnya di-

keringkan dalam oven pada temperatur 70°C selama 24 jam.

Kondensasi $H_xTi_{2-x/4}O_4$ secara *ex-situ* dilakukan melalui kalsinasi padatan pada variasi temperatur: 100, 200, 300, 400, 500, dan 600°C selama 2 jam. Padatan hasil kondensasi tersebut dikarakterisasi dengan peralatan: Difraksi Sinar-X (DSX), Mikroskop Elektron mode Sapu Resolusi Tinggi (MESRT), Mikroskop Elektron mode Transmisi Resolusi Tinggi (METRT), Spektroskopi Raman (Transformasi Fourier-Raman). Karakterisasi dengan METRT dilakukan untuk padatan yang dihasilkan pada temperatur 300 dan 600°C.

Karakterisasi padatan hasil kondensasi $H_xTi_{2-x/4}O_4$ pada berbagai temperatur menggunakan difraktometer sinar-X merk Bruker D-8 Vantex (radiasi CuK_{α}) dengan geometri Bragg-Bretanno. Pengukuran DSX dilakukan pada daerah sudut 2θ dari 5° hingga 90° dengan setiap langkah penyinaran 0,03° pada penyinaran 2 detik.

Analisis struktural padatan hasil kondensasi $H_xTi_{2-x/4}O_4$ pada temperatur 600°C dari pola difraksi sinar-X digunakan program DICVOL dan Fullprof yang terangkum dalam satu paket program Winplotr (Roisnel & Rodriguez-Carvajal, 2001) melalui penghalusan profil berdasarkan metode Le Bail dan Pawley. Group ruang kristal ditentukan melalui program

Chekcell (Laugier & Bochu, 1992). Posisi atom diperoleh melalui metode Patterson dan Langsung (*Direct Method*) dengan program Oscail-X (McArdle *et al.*, 2008), sedangkan penggambaran struktur atomnya dengan program Diamond (Bradenburg, 2008).

Morfologi padatan dipelajari dengan peralatan MESRT merk JEOL 6400F dengan sumber emisi dioperasikan pada tegangan 10 keV. Padatan diletakkan di atas lapisan karbon yang dilekatkan pada silinder Cu, selanjutnya dilapisi Pt melalui metalisasi vakum.

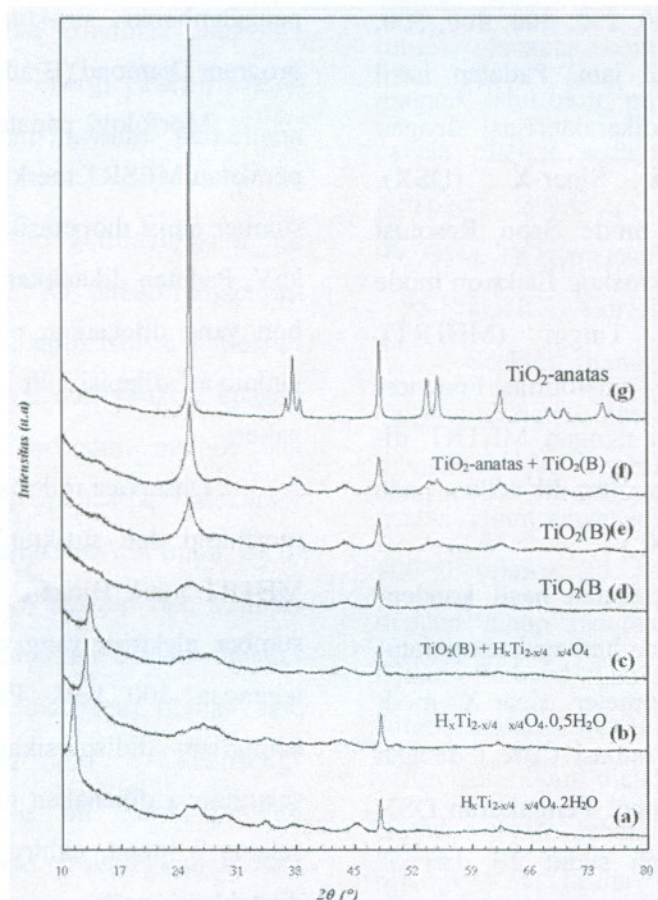
Observasi mikroskopik yang meliputi morfologi dan struktur padatan digunakan METRT merk Hitachi H9000 NAR dengan sumber elektron yang dioperasikan dengan tegangan 300 keV. Padatan digerus dan kemudian didispersikan dalam akuades, selanjutnya dikenakan gelombang ultrasonik selama 2 menit, akhirnya setetes campuran diletakkan pada permukaan jaring-jaring (kisi-kisi) tembaga yang telah dilapisi film polimer terkarbonisasi.

Analisis mode simetri ikatan antar atom dilakukan dengan bantuan TF-Raman merk Bruker RFS100 dengan panjang gelombang laser sebesar 1064 nm pada area diameter padatan < 1 mm. Pengukuran dilakukan pada daerah (*scan range*) bilangan gelombang 500 sampai 3500 cm^{-1} dengan jumlah pengukuran sebanyak 100 kali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola Difraksi Sinar-X pada hasil kondensasi *ex-situ* pada kondensasi sesium titanat pada berbagai temperatur

Pola difraksi sinar-X yang dihasilkan melalui kondensasi *ex-situ* dengan kalsinasi $H_xTi_{2-x/4} \cdot x/4O_4 \cdot 2H_2O$ pada berbagai temperatur selama 2 jam terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X powder hasil kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat pada berbagai temperatur: (a). temperatur kamar (tanpa pemanasan), (b). 100°, (c). 200°, (d). 300°, (e). 400°, (f). 500° dan (g). 600°C

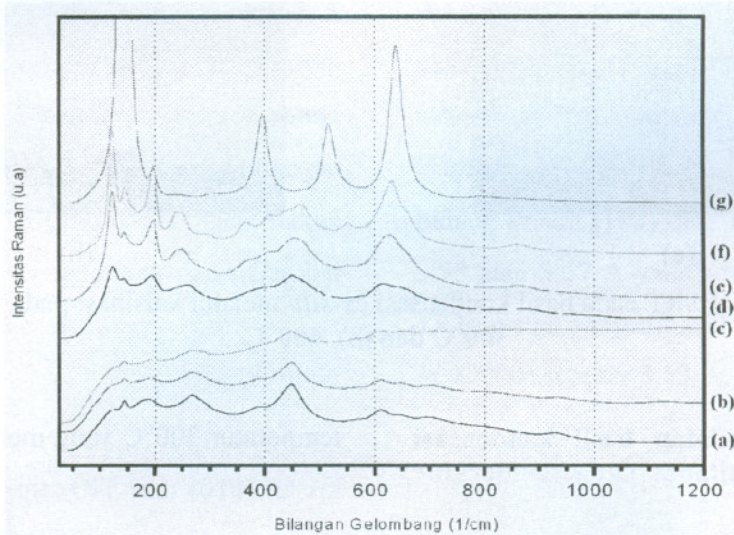
Perlakuan pemanasan hidrogen titanat tipe lepidokrosit $H_xTi_{2-x/4} \cdot x/4O_4 \cdot 2H_2O$ pada temperatur hingga 100°C, hanya menghasilkan pelepasan molekul H_2O tanpa merusak layer. Pembentukan struktur $TiO_2(B)$ mulai terbentuk secara minoritas pada temperatur 200°C, sedangkan mayoritas terbentuk titanat pa air kristal. Senyawa titanium oksida tipe

struktur $TiO_2(B)$ hadir dengan kemurnian tinggi pada temperatur 300 dan 400°C, sedangkan pada temperatur 500°C hadir secara minoritas dan mayoritas $TiO_2-anatas$. $TiO_2-anatas$ dengan kemurnian dan kristalinitas tinggi hadir pada pemanasan temperatur 600°C.

TF-Raman padatan hasil kondensasi sesium titanat pada berbagai temperatur

Pola difraksi sinar-X di atas pada karakterisasi padatan hasil kalsinasi titanat

tipe lepidokrosit $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot 2H_2O$ didukung data spektra TF-Raman (Gambar 2).



Gambar 2. Pola spektra TF-Raman hasil kondensasi *ex-situ* asam titanat pada berbagai temperatur: (a). temperatur kamar (tanpa pemanasan), (b). 100, (c). 200, (d). 300, (e). 400, (f). 500 dan (g). 600°C

Berdasarkan spektra raman menunjukkan tiga tipe struktur (simetri) yang hadir yang didasarkan pola spektra FT-Raman yang mirip. Padatan pada temperatur kamar hingga pemanasan temperatur 200°C memiliki tipe struktur yang sama (layer titanat tipe lepidokrosit), sedangkan pemanasan pada 300 hingga 500°C merupakan padatan yang memiliki struktur sama (TiO₂(B)) dan temperatur 600°C merupakan struktur yang berbeda dengan lainnya (TiO₂-anatas). Atas informasi pola difraksi sinar-X dan TF-Raman dapat disimpulkan bahwa pada hasil kondensasi *ex-situ* melalui kalsinasi hingga temperatur 600°C terdiri 3 tipe struktur yaitu tipe

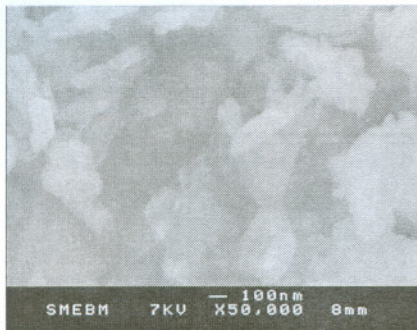
struktur layer lepidokrosit, TiO₂(B) dan TiO₂-anatas.

Foto MESRT padatan hasil kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat pada temperatur 300 dan 600°C

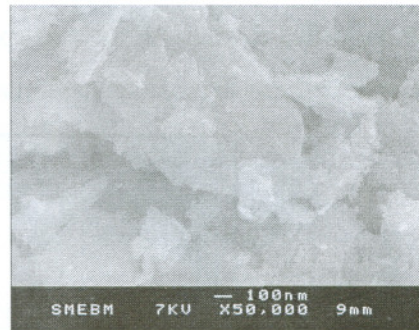
Morfologi pada hasil kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat tipe lepidokrosit pada temperatur 300 dan 600°C dengan peralatan MESRT menunjukkan ada perbedaan yang sangat mencolok (Gambar 3). Hasil kalsinasi pada temperatur 300°C memiliki morfologi yang besar dan kristalinitasnya kurang baik, sedangkan partikel pada 600°C berupa agregat (morfologi) besar yang berisi partikel-

partikel kecil. Penampakan ini dikuatkan dari

hasil karakterisasi dengan peralatan METRT.



(a)



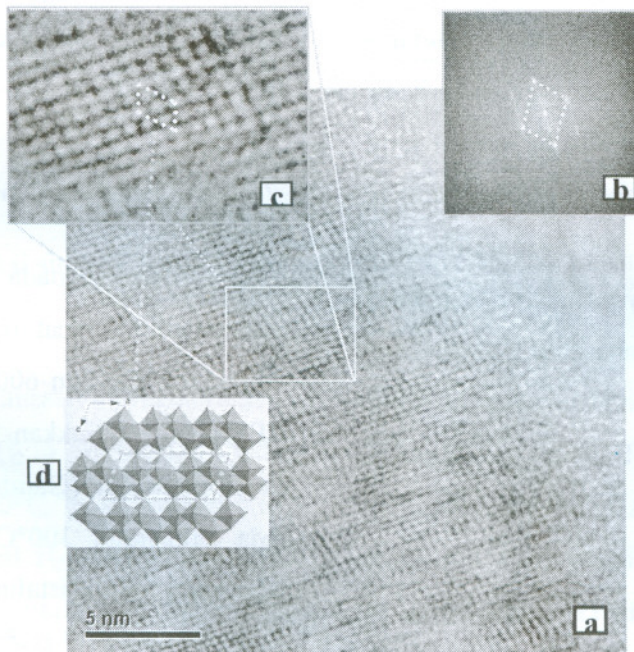
(b)

Gambar 3. Foto MESRT pada hasil kondensasi *ex-situ* melalui kalsinasi pada temperatur : (a). 300°C dan (b). 600°C

Foto METRT padatan hasil kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat pada temperatur 300 dan 600°C

Gambar 4a dan 4c merupakan foto METRT padatan hasil kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat tipe lepidokrosit pada

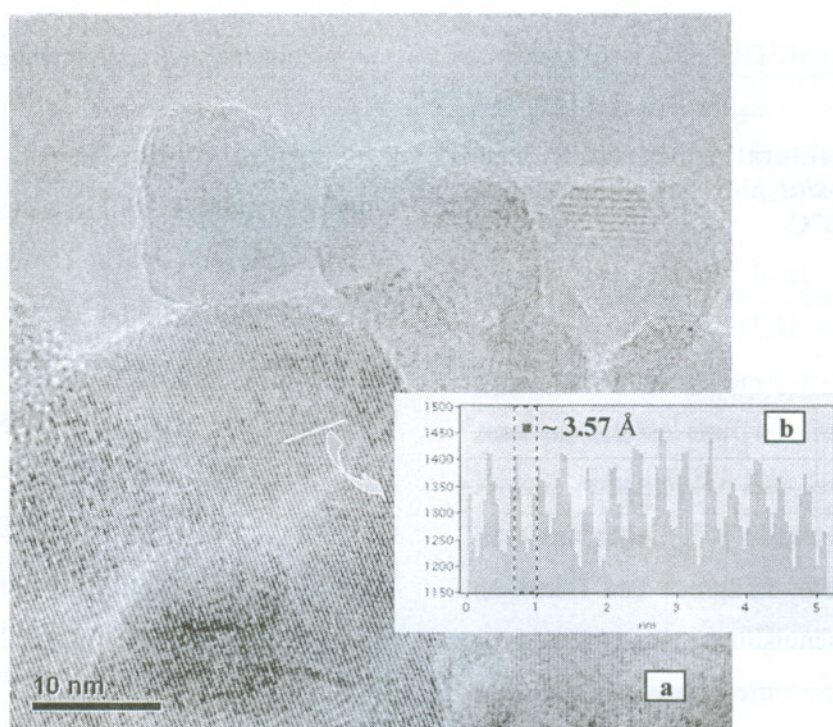
temperatur 300°C yang menunjukkan bidang kristal (010) dari TiO₂ tipe struktur TiO₂(B) (Feist & Davies, 1992; Marchand *et al.*, 1980).



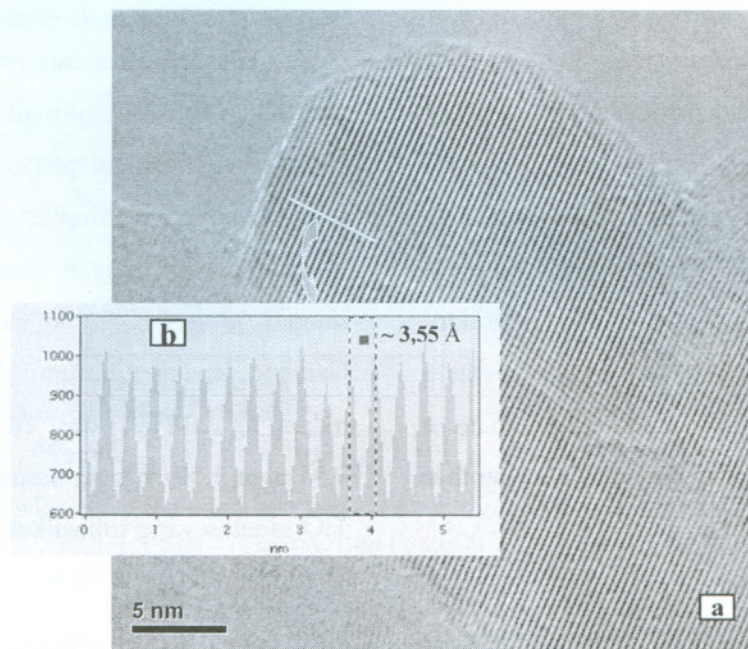
Gambar 4. Foto METRT pada hasil kondensasi *ex-situ* melalui kalsinasi pada temperatur 300°C pada bidang (010)

Difraksi elektron yang tampak pada Gambar 4b merupakan suatu kisi resiprok dengan dimensi: $0,835 \text{ nm}^{-1}$ dan $1,574 \text{ nm}^{-1}$ atau parameter kisi: $11,976 \text{ \AA}$ dan $6,353 \text{ \AA}$ yang masing-masing berturut-turut merupakan parameter kisi **a** dan **c**. Hasil karakterisasi METRT tersebut sangat sesuai dengan bidang kristal (010) yang dapat digambarkan secara struktural sebagaimana pada Gambar 4d.

Kondensasi secara *ex-situ* pada hidrogen titanat tipe lepidokrosit pada temperatur 600°C menghasilkan pada TiO_2 tipe anatas yang memiliki kristalinitas tinggi dan dengan ukuran partikel dengan diameter sekitar: 10 sampai 50 nm (Gambar 5a). Tampak pada Gambar 5b dan 6b merupakan jarak antar bidang kristal (101) dari TiO_2 -anatas sebesar $3,55$ atau $3,57 \text{ \AA}$ yang sesuai dengan bidang TiO_2 -anatas yang dihasilkan oleh Weirich *et al.* (2000) sebesar $3,52 \text{ \AA}$.



Gambar 5. Foto METRT: morfologi pada hasil kondensasi *ex-situ* melalui kalsinasi pada temperatur 600°C

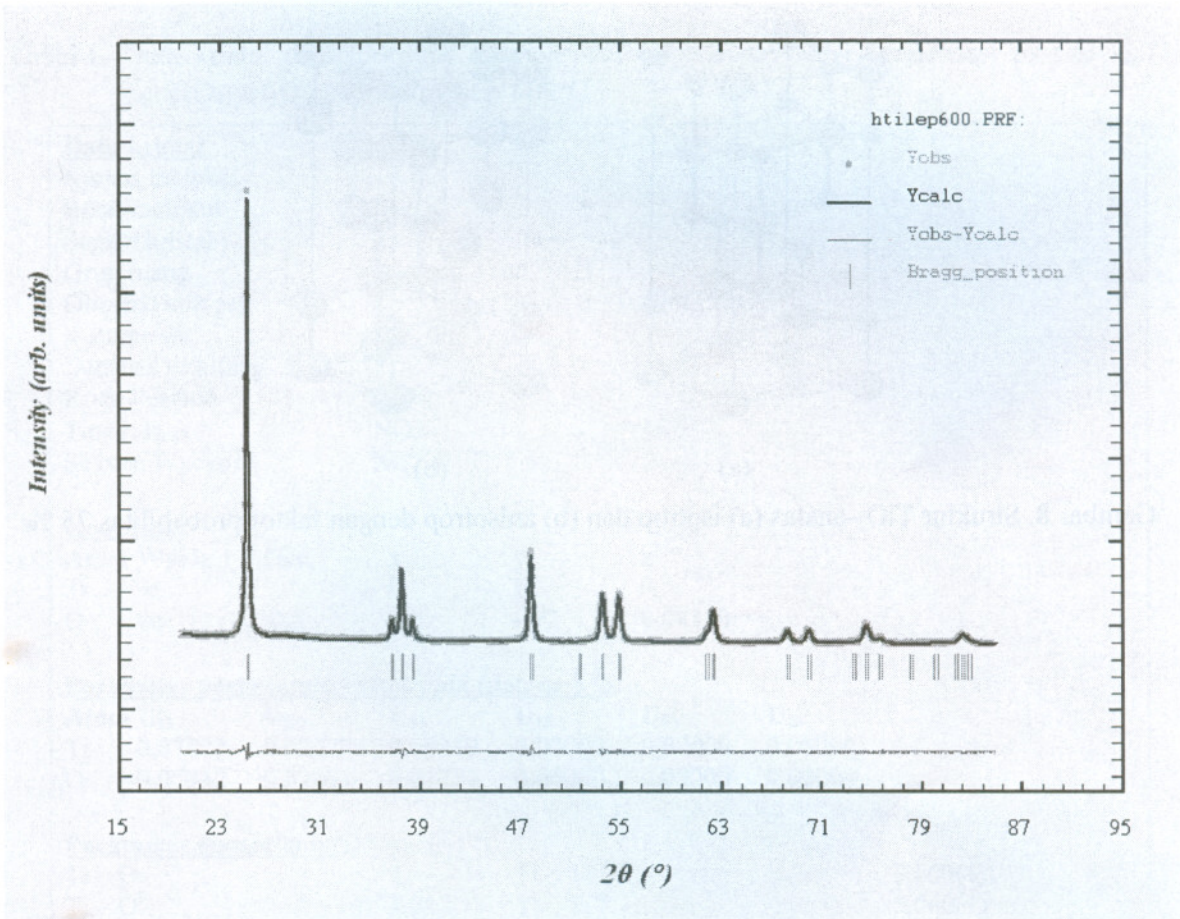


Gambar 6. Foto METRT pada hasil kondensasi *ex-situ* melalui kalsinasi pada temperatur 600°C pada bidang (101)

Analisis struktural padatan hasil kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat pada temperatur 600°C

Partikel hasil kondensasi *ex-situ* melalui kalsinasi $H_xTi_{2-x/4}O_{4-y}H_2O$ pada temperatur 600°C merupakan TiO_2 tipe struktur anatas. Hal ini didasarkan atas analisis struktural dari pola difraksi sinar-X powder dengan bantuan program kristalografi Dcvol, Chekcell, Fullprof dan Oscail-X. Mula-mula menentukan parameter kisi yang mungkin dengan menggunakan program Dcvol. Hasil analisis ini memberikan beberapa kemungkinan parameter kisi, dari

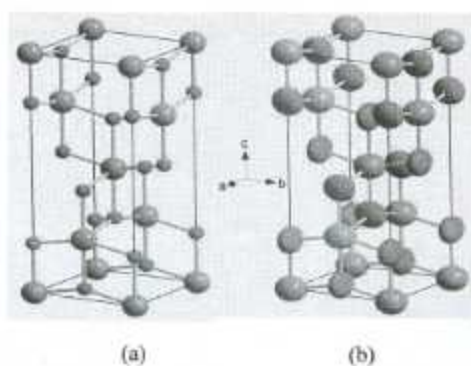
kemungkinan kisi-kisi tersebut dipilih salah satu. Selanjutnya diuji dengan bantuan program Chekcell dengan cara membandingkan pola difraksi sinar-X teoritis dengan eksperimen. Dari program ini akan dihasilkan grup ruang kristal. Atas dasar parameter kisi dan grup ruang tersebut dilakukan penghalusan pola difraksi dengan program Fullprof yang akan dihasilkan I_{hkl} (Gambar 7). Atas dasar I_{hkl} inilah struktur molekuler (posisi koordinat atom) dapat dihasilkan dengan bantuan program Oscail-X melalui metode Patterson dan Direct.



Gambar 7. Penghalusan Fullprof dari pola difraksi sinar-X TiO₂-anatas

Penggambaran struktur dalam ruang tiga dimensi dari posisi atom yang dihasilkan dari analisis kristalografi dengan bantuan program Diamond (Bradenburg, 2008). Struktur anatas terbentuk melalui penyusunan rantai tiga dimensi oktahedral yang terdiri dua TiO₆ berika samping sehingga diperoleh rantai zig-zag pada arah sumbu **a**. Gabungan

antar rantai melalui ujung atau puncak oktahedral pada arah sumbu **b** membentuk suatu lembaran bidang (001). Akhirnya lapisan-lapisan bergabung pada arah sumbu **c** melalui ika samping oktahedral untuk membentuk jaringan tiga dimensi (Gambar 8). Data lengkap informasi strukturTiO₂-anatas tersebut terdapat pada Tabel 1.



Gambar 8. Struktur TiO₂-anatase (a) isotrop dan (b) anisotrop dengan faktor probabilitas 75 %

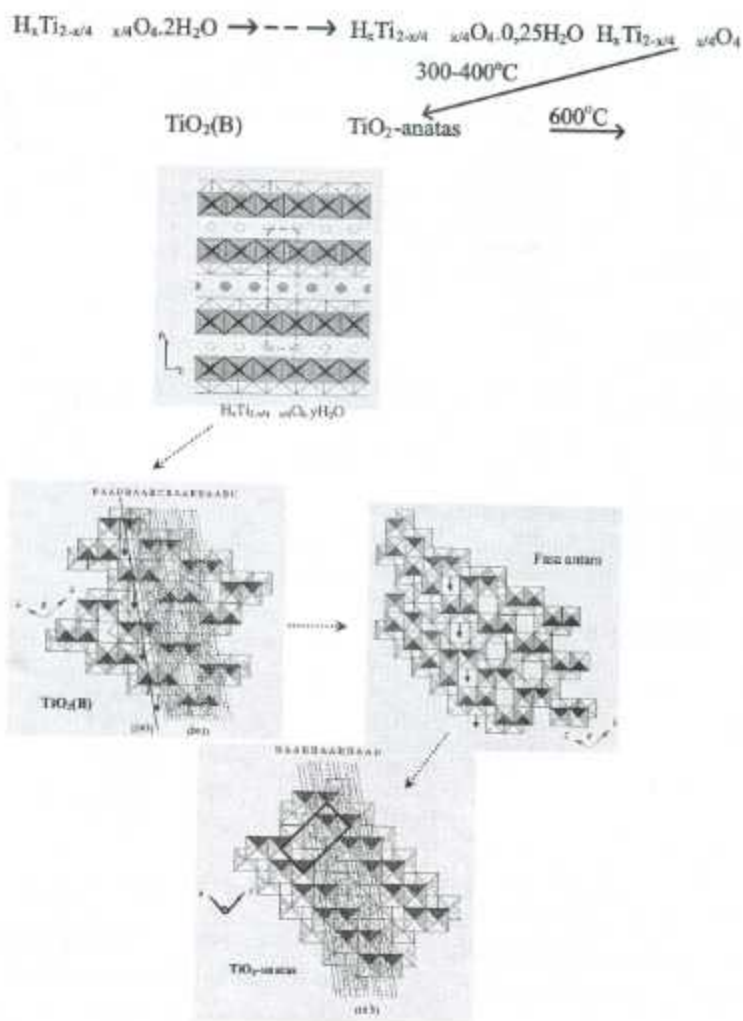
Tabel 1. Data kristal dan koordinat atom kristal TiO₂-anatase hasil kondensasi ex-situ H₂Ti₂O₇ pada temperatur 600°C

Data kristal						
Rumus molekul		TiO ₂				
Berat molekul		319,52				
Sistem kristal		tetragonal				
Grup ruang		I 41/a m d (no. 141)				
Dimensi unit sel		a = 3,8041(20) Å; c = 9,5906(20) Å				
Volume sel		138,79(11) Å ³				
Densitas terhitung		3,823 g/cm ³				
Kode Pearson		tI20				
Tipe rumus		NO2				
Sekuen Wyckoff		ba				
Koordinat						
Atom Wyck.	Occ.	x	y	z		
Ti 4a		0	0	0		
O 8c	0,5	0	-1/2	0,04340		
Parameter pergeseran Anisotropik (dalam Å²)						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ti	0,07072	0,07072	0,06319	0,00000	0,00000	0,00000
O	0,07942	0,02931	0,07271	0,00000	0,00000	0,00000
Parameter geometri terseleksi (Å, °)						
Ti—O	1,947(1)	Ti—Ti ^{iv}	3,060(1)			
Ti—O ⁱⁱ	1,947(1)	Ti—Ti ^{vi}	3,060(1)			
Ti—O ⁱⁱⁱ	1,947(1)	Ti—Ti ^{viii}	3,060(1)			
Ti—O ⁱ	1,947(1)	Ti—Ti ^v	3,060(1)			
Ti—O ^{vii}	1,981(0)	Ti—Ti ^{ix}	3,804(2)			
Ti—O ^v	1,981(0)	Ti—Ti ^{xi}	3,804(2)			
		Ti—Ti ^{ix}	3,804(2)			
		Ti—Ti ^{xi}	3,804(2)			
Kode simetri:						
(i) x, 1+y, z; (ii) y, -x, -z; (iii) 1+y, -x, -z; (iv) -x, -0,5-y, 0,25-z;						
(v) -0,5-y, x, -0,25+z; (vi) -x, 0,5-y, 0,25-z; (vii) 0,5-x, -y, -0,25-z; (viii) -0,5-x, -y, -0,25-z;						
(ix) x, -1+y, z; (x) -1+x, y, z; (xi) 1+x, y, z.						

Mekanisme kondensasi struktural dari hidrogen titanat tipe lepidokrosit

Berdasarkan hasil pembahasan di atas, maka mekanisme transisi dan struk-

turasi fasa kondensasi kristal hidrogen titanat tipe struktur lepidokrosit melalui kalsinasi secara *ex-situ* pada berbagai temperatur hingga 600°C diskemakan dan digambarkan sebagai berikut (Gambar 9):



Gambar 9. Mekanisme strukturasi dari transformasi $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4} \text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ menjadi TiO_2 -anatas melalui beberapa fasa antara

Mekanisme kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat terjadi penggabungan rantai oktahedral pada layer yang memiliki posisi sama

membentuk struktur tiga dimensi $\text{TiO}_2(\text{B})$. Senyawa $\text{TiO}_2(\text{B})$ merupakan senyawa

metastabil, yang dengan kalsinasi lebih lanjut menjadi TiO₂-anatas.

KESIMPULAN

Mekanisme strukturasi kondensasi *ex-situ* hidrogen titanat melalui penggabungan ikatan antar layer pada anion titanat tipe lepidokrosit menjadi struktur tiga dimensi TiO₂(B) dan TiO₂-anatas. Fasa yang terbentuk dari perlakuan tersebut secara berturut-turut: fasa hidrogen titanat terhidrat → pelepasan molekul air secara bertahap menjadi hidrogen titanat nonhidrat → fasa antara → TiO₂(B) → fasa antara → TiO₂-anatas. Morfologi TiO₂-anatas berupa nanopartikel dengan diameter 10-50 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- Ashkarran, A.A. & Mohammadzadeh, M.R. (2008). Superhydrophilicity of TiO₂ Thin Films Using TiCl₄ as a Precursor. *Materials Research Bulletin*, 43: 522-530.
- Bach, U., Lupo, D., Compte, P., Moser, J.E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H & Grätzel, M. (1998). Solid-state Dye-sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells with High Photon-to-electron Conversion Efficiencies. *Nature*, 395: 583-585.
- Bradenburg K. (2008). *Diamond version 3.1*. Bonn: Crystal Impact GbR.
- Dai, Q., Zhang, Z., He, N., Li, P. & Yuan, C. (1999). Preparation and Characterization of Mesoporous Titanium Dioxide and Its Application as a Photocatalyst for the Wastewater Treatment. *Materials Science and Engineering*, C8-9: 417-423.
- Feist, T. P. & Davies, P.K. (1992). The Soft Chemical Synthesis of TiO₂(B) from Layered Titanates. *Journal of Solid State Chemistry*, 101: 275-295.
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. 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.
- 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.
- Laugier, J. & Bochu, B. (1992). *Chekkell*. Grenoble: Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique-Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG).
- Lu, C-H, Wu W-H., & Kale, R.B. (2008). Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis of Photocatalytic TiO₂ Powders. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 649-654.
- 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 Result 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.
- McArdle, P., Gilligan, K., Cunningham, D., Dark, R. & Mahon. (2008). *Oscill-X version 2.1.6*. NUI Galway: Crystallography Center, School of Chemistry
- Rice, C.V. & Raftery, D. (1999). Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene using TiO₂ Coated Optical Microfibers. *Journal of Chemical Society Chemical Communication*. 895-896.
- Roisnel, T. & Rodriguez-Carvajal, J. (2008). *WinPLOTR a Graphic Tool for Powder Diffraction*. Rennes: CNRS-Lab. de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire Université de Rennes.
- 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.
- 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. (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.