



Sintesis Fotokatalis Fe-N-TiO₂ Menggunakan Metode Sol-Gel untuk Dekomposisi Air

Ragil Pandu Sadewo[✉], Harjito, dan Sigit Priatmoko

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima Januari 2018

Disetujui Maret 2018

Dipublikasikan Mei 2018

Keywords:

Fe-N-TiO₂
dekomposisi air
template PEG
dopan N

Abstrak

Fotokatalis Fe-N-TiO₂ telah digunakan dalam dekomposisi air untuk memproduksi hidrogen. Modifikasi *templating agent* dan dopan bertujuan untuk mengetahui komposisi optimum dengan karakterisasi terbaik dan laju produksi terbanyak pada cahaya tampak. Fe-N-TiO₂ disintesis menggunakan metode sol-gel dengan persen berat PEG dan N bervariasi. Variasi PEG adalah 2, 3, dan 4% sedangkan N adalah 20, 25, dan 30% w/w. Fotokatalis dikarakterisasi menggunakan DR-UV untuk mengetahui *band gap*, XRD untuk mengetahui kristalinitas, dan FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi. Gas hidrogen dari dekomposisi air dianalisis menggunakan GC-TCD. Fe-N-TiO₂ dengan N 20% w/w dapat menurunkan *band gap* hingga 2,56 eV. Fotokatalis dengan PEG 4% mempercepat waktu gelasi menjadi 164,33 jam. Perhitungan fase anatase PEG adalah 86,86% sedangkan ukuran kristalinitasnya 44,26 nm. Fe-N-TiO₂ yang disintesis memiliki serapan utama pada 520 cm⁻¹ yang merupakan daerah Ti-O. Dari uji aktivitas, Fe-N-TiO₂ dengan PEG 2% dan N 20% w/w memproduksi hidrogen sebesar 0,076 μmol/jam.

Abstract

Fe-N-TiO₂ photocatalyst has been used in water splitting to produce hydrogen. Templating agent and dopant modification intends to determine the optimum composition with the best characterization and the highest production rate in visible light. Fe-N-TiO₂ is synthesized using a sol-gel method with a various PEG and N weight percent. The variation of PEG is 2, 3, and 4% while N is 20, 25, and 30wt%. photocatalyst is characterized using DR-UV to find the band gap, XRD to see the crystallinity, and FT-IR to know the functional group. Hydrogen gas from water splitting is analyzed using GC-TCD. Fe-N-TiO₂ with 20wt% N can decrease up band gap to 2.56 eV. Photocatalyst with 4% PEG accelerates gelation time to 164.33 hours. The calculation of PEG anatase phase is 86.86% while the crystallite size is 44.26 nm. Synthesized Fe-N-TiO₂ has major absorption at 520 cm⁻¹ which is a region of Ti-O. From the activity test, Fe-N-TiO₂ with 2% PEG and 20wt% N produces 0.076 μmol/hour hydrogen.

© 2018 Universitas Negeri Semarang

✉Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229

E-mail: pandusadewo21@gmail.com

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Sekitar 95% hidrogen diperoleh dari bahan bakar fosil sedangkan sekitar 5% lainnya berasal dari proses elektrolisis air (Reddy *et al.*, 2014). Sebagai alternatif, dekomposisi air secara fotokatalitik merupakan metode yang lebih menjanjikan, karena air berlimpah dan terbarukan, serta hanya menggunakan sinar matahari dan fotokatalis semikonduktor (Leung *et al.*, 2010). Semikonduktor berupa logam oksida seperti TiO₂, SrTiO₃, ZrO₂, Ta₂O₅, WO₃, dan lainnya digunakan sebagai fotokatalis (Dholam *et al.*, 2008). Umumnya, fotokatalis pada dekomposisi air adalah logam oksida yang memiliki *band gap* besar. TiO₂ banyak digunakan karena efisien, mudah dibuat, tidak beracun, inert, foto stabil dan daya oksidasi kuat (Ubonchonlakate *et al.*, 2012). Namun semua itu terbatas oleh *band gap* yang besar, sehingga membutuhkan sinar UV untuk mengaktifasi fotokatalis. Efisiensi produksi hidrogen pada TiO₂ juga tergolong rendah akibat proses rekombinasi yang berlangsung relatif cepat (Xu *et al.*, 2011). Kekurangan tersebut perlu diatasi dengan memodifikasi fotokatalis TiO₂. Banyak upaya yang dilakukan untuk menghambat rekombinasi, salah satunya dengan pendopongan logam (Choi *et al.*, 1994). Dopan kation-anion pada TiO₂ mampu menurunkan *band gap* dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Sasikala *et al.*, 2010). Fe merupakan salah satu logam yang mampu menghambat rekombinasi dengan menangkap kedua *charge carriers* (Dholam *et al.*, 2009). Hanya saja Fe tidak dapat menurunkan *band gap* sebaik pada dopan non-logam.

Usaha baru untuk menggeser serapan TiO₂ ke sinar tampak adalah substitusi non logam terhadap sisi oksigen pada kisi TiO₂ (Asahi *et al.*, 2001). Substitusi non logam menunjukkan N 2p terhibridisasi dengan O 2p ketika konsentrasi melebihi 4%w/w (Kuvarega *et al.*, 2011). Namun N-TiO₂ tidak dapat mencegah rekombinasi atau meningkatkan aktivitas fotokatalitik sebaik pada dopan logam. Penggunaan *template* pada sintesis TiO₂ dengan metode sol-gel bertujuan untuk mengontrol morfologi dan struktur partikel (Schubert & Hüsing 2012). Penggunaan PEG sebagai *templating agent* disebabkan oleh sifat senyawa tersebut yang dapat menjadi *structure-directing agent* dalam reaksi fotopolimerisasi (Jiao *et al.*, 2008). Disamping itu semua, saat ini belum diketahui kadar penggunaan PEG yang tepat untuk metode sol-gel. Berdasarkan uraian latar belakang di atas, maka disusun sebuah penelitian dengan judul sintesis fotokatalis Fe-N-TiO₂ menggunakan metode sol-gel untuk dekomposisi air. Pada penelitian ini akan disintesis fotokatalis Fe-N-TiO₂ dengan penambahan PEG dan N yang bervariasi.

Metode

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik (AND HR-200), *magnetic stirrer* (Lab Line 1262-1), oven (Mettler Single DISPLAY U10), *furnace* (Thermolyne 79400), lampu Xenon D1S (35 W 4150 K), DR-UV Vis (DR 6000), XRD (Siemens D-5000), FT-IR (Shimadzu Prastige-21), dan GC-TCD (Shimadzu GC-2014). Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah titanium tetra isopropoksida (Aldrich, 97%), urea (Merck), besi(III) nitrat nonahidrat (Merck), asam nitrat (Merck, 65%), etanol absolut (Mallinckrodt, 99,99%), polietilen glikol (Merck, PEG 4000), dan aquademin.

Sintesis Fe-N-TiO₂ menggunakan metode sol-gel (Zhang *et al.*, 2014) dengan beberapa modifikasi. Sebanyak 10 mL titanium tetra isopropoksida, besi(III) nitrat nonahidrat (0,5 %w/w), 5 mL asam nitrat, dan 10 mL aquademin dilarutkan dalam 200 mL etanol absolut. Kemudian diaduk selama 30 menit, menghasilkan larutan A. PEG dengan variasi 2, 3, dan 4% dilarutkan dalam 30 mL aquademin dengan keadaan diaduk, menghasilkan larutan B. Larutan B ditambahkan perlahan ke dalam larutan A dengan keadaan diaduk hingga larutan menjadi transparan, kemudian diaduk selama 30 menit. Setelah campuran menjadi keruh, urea dengan variasi 20, 25, dan 30% w/w terhadap TiO₂ dimasukkan dan diaduk selama 2 jam. Campuran didiamkan sekitar 24 jam hingga terbentuk struktur gel yang tetap. Gel dikeringkan pada 100°C, kemudian dikalsinasi pada 500°C selama 2 jam. Fe-N-TiO₂ dengan PEG 2% dan N 20% w/w disebut TP2N20, PEG 2% dan N 25% w/w disebut TP2N25, PEG 3% dan N 20% w/w disebut TP3N20, dan seterusnya.

Band gap Fe-N-TiO₂ diketahui dari absorbansinya terhadap gelombang. Pengukuran absorbansi menggunakan DR-UV pada temperatur ruangan dengan jangkauan 200-800 nm. Kristalinitas terlihat dari pola *peak* dan intensitas difraktogram. Intensitas dilihat dengan XRD menggunakan radiasi Cu K α pada interval 10,017° dalam jangkauan 10°-80°. Spektra transmisi diperoleh dari FT-IR dengan rentang 370-4000 cm⁻¹ dan resolusi 2 cm⁻¹. Preparasi dilakukan pada temperatur ruangan menggunakan metode KBr.

Uji aktivitas fotokatalis dilakukan pada reaksi dekomposisi air (Priatmoko *et al.*, 2014) dengan beberapa modifikasi. Uji ini menggunakan reaktor kaca dengan *magnetic stirrer* dan lampu Xenon D1S. Pada bagian samping terdapat saluran ke instrumen analisis dengan sistem gas mengalir. Pada suhu ruangan, 0,35 g serbuk fotokatalis dimasukkan dalam reaktor yang mengandung 500 mL campuran aquademin dan gliserol 30%v/v. Sebelum pengujian, dilakukan uji kebocoran reaktor dan *purging* dengan

mengalir gas pembawa argon 99,99% selama 30 menit dengan laju alir 100 cm³/menit. Reaksi pengujian berlangsung selama 2 jam dengan penyinaran dan pengadukan. Hidrogen yang dihasilkan dianalisis menggunakan GC-TCD.

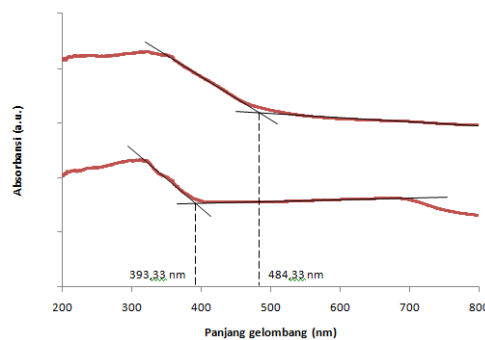
Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini, gel yang dihasilkan adalah *soft gel* dengan tujuan memudahkan pengamatan waktu gelasi. Berdasarkan penelitian, *Soft Gel* terbentuk lambat ketika pH lebih rendah dibanding dalam pembentukan *Hard Gel* (Chong et al., 2015). Pada Tabel 1, TP4N30 mengalami waktu gelasi tercepat dengan penurunan sebanyak 34,62%. Peningkatan PEG menjadikan waktu gelasi semakin cepat dimana PEG 4% merupakan penambahan terbaik. Atom oksigen hidrofilik dalam molekul PEG menyebabkan partikel koloid mudah terdispersi melalui ikatan hidrogen dengan gugus hidroksil bebas pada permukaan partikel (Han et al., 2009). Penggunaan urea sebagai prekursor N juga dapat mempengaruhi waktu gelasi akibat pH yang meningkat ($pK_a = 26,9$).

Tabel 1. Waktu gelasi dari *soft gel* TiO₂ dengan *template* PEG 4000

Sampel	PEG (%)	N (%w/w)	Waktu gelasi (jam)	Rerata (jam)
TP0N0	0	0	213,50	213,50
TP2N20	2	20	186,17	
TP2N25	2	25	211,50	195,03
TP2N30	2	30	187,42	
TP3N20	3	20	187,00	
TP3N25	3	25	163,75	179,25
TP3N30	3	30	187,00	
TP4N20	4	20	190,75	
TP4N25	4	25	162,67	164,33
TP4N30	4	30	139,58	

Hasil perhitungan dari DR-UV pada Tabel 1. menunjukkan jika semakin banyak N maka *band gap* justru semakin besar. N 20% w/w dapat menurunkan *band gap* hingga 2,56 eV yang ditandai oleh pergeseran absorpsi pada TP2N20. Nilai tersebut lebih baik jika dibandingkan pada TP0N0 (3,15 eV) dan variasi lainnya. Anatas memiliki *band gap* di atas 3,2 eV, tetapi keberadaan *rutil* (3,02 eV) dan *brukit* (2,96 eV) dapat mempengaruhi *band gap* TiO₂. Penentuan *band gap* menggunakan metode *Fochs* yang termasuk dalam salah satu metode *Absorbition edge* (Prasetyo et al., 2016). Metode ini menghitung panjang gelombang hasil perpotongan dua garis pada spektra absorpsi seperti Gambar 1. Fotokatalis dopan ganda memiliki lebih dari satu *band gap* akibat reflektansi dari masing-masing dopan sehingga *Tauc plot* dengan fungsi *Kubelka-Munk* tidak dapat digunakan. Pada Fe-TiO₂, pita konduksi akan bergeser menuju energi lebih rendah akibat hibridisasi orbital 3d Fe dan Ti (Reddy et al., 2014). Pergeseran juga terjadi pada pita valensi N-TiO₂ yang menuju energi lebih tinggi. Pergeseran tersebut mempersempit celah energi Fe-N-TiO₂ sehingga elektron tereksitasi dengan mudah.

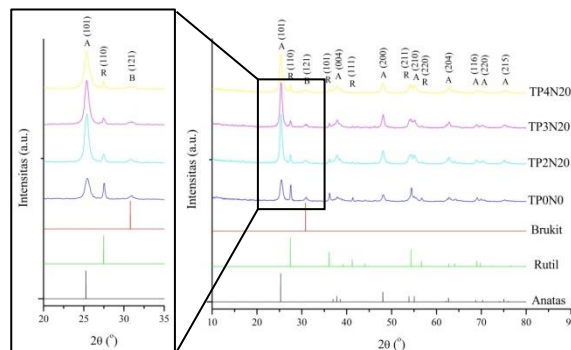


Gambar 1. Perpotongan panjang gelombang pada TP0N0 (PEG 0% N 0%w/w) (bawah) dan TP2N20 (PEG 2% N 20%w/w) (atas)

Tabel 2. Band gap dari sampel fotokatalis Fe-N-TiO₂

Sampel	PEG (%)	N (%w/w)	Band gap (eV)
TP0N0	0	0	3,15
TP2N20	2	20	2,56
TP3N20	3	20	2,98
TP4N20	4	20	2,73
TP2N25	2	25	3,00
TP3N25	3	25	2,99
TP4N25	4	25	2,60
TP2N30	2	30	2,91
TP3N30	3	30	3,00
TP4N30	4	30	2,90

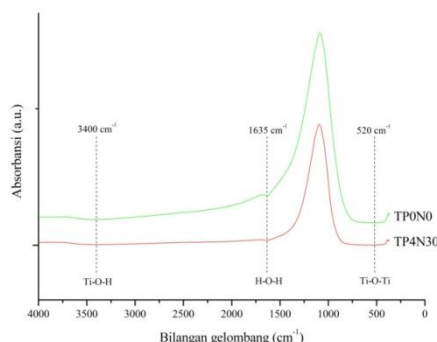
Difraktogram XRD pada Gambar 2. menunjukkan 3 puncak fase, yaitu *anatase* (25,43°), *rutil* (27,58°), serta *brukit* (30,8°) yang biasanya terbentuk pada pH kecil dan temperatur rendah. Sintesis *soft gel* dengan pH rendah mengakibatkan *brukit* terbentuk, tetapi penggunaan urea menurunkan jumlah *brukit*. Puncak Fe yang tidak terbentuk pada difraktogram disebabkan oleh persen berat Fe yang rendah, ukuran atom yang kecil, dan dispersi yang tinggi pada permukaan (Reddy *et al.*, 2014). Pada Tabel 3. terlihat TP2N20 memberikan kristalinitas lebih baik dibanding variasi lainnya dengan 86,86% fase *anatase* dan ukuran kristalit 44,26 nm. peningkatan N menyebabkan fase *anatase* berkurang, meski ukuran kristalit menjadi 48,66 nm akibat peningkatan ukuran pertumbuhan butir kristalit. Berkurangnya *anatase* akibat penambahan berlebih PEG dan N disebabkan oleh penataan ulang jarak Ti & O akibat N dalam kisi struktur (Purnama *et al.*, 2013). Efek tersebut juga berlaku pada *templating agent* dan menyebabkan kondensasi pada fotopolimerisasi tidak beraturan.

**Gambar 2.** Difraktogram XRD dengan variasi PEG setelah (kiri) dan sebelum (kanan) diperbesar pada rentang 2θ sebesar 20°-35°**Tabel 3.** Fase kristal dan ukuran kristalit pada fotokatalis Fe-N-TiO₂

Sampel	PEG (%)	N (%w/w)	Fase Kristal (%)			Ukuran Kristalit (nm)
			Anatase	Rutil	Brukite	
TP0N0	0	0	47,78	38,40	13,82	15,21
TP2N20	2	20	86,86	5,91	7,23	44,26
TP3N20	3	20	80,56	10,86	8,57	17,38
TP4N20	4	20	81,85	13,29	4,86	17,39
TP4N25	4	25	77,03	16,15	6,81	48,66

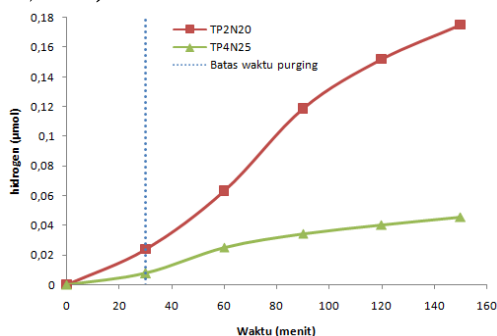
Spektra FT-IR dari Fe-N-TiO₂ (TP4N30) dan TiO₂ (TP0N0) pada Gambar 3. Memperlihatkan puncak yang sama, yaitu 520, 1635, dan 3400 cm⁻¹. Hal tersebut membuktikan struktur TiO₂ tidak berubah setelah modifikasi. Puncak lebar pada 520 cm⁻¹ sesuai dengan ikatan simetris Ti-O-Ti *stretching* kristal *anatase* (Ubonchonlakate et al., 2012). Bilangan gelombang 1635 cm⁻¹ merupakan O-H *bending* molekul air teradsorpsi, sedangkan 3400 cm⁻¹ adalah O-H *stretching* gugus hidroksil yang terikat Ti (Khodadadi *et al.*, 2012). Keberadaan Ti-OH diakibatkan oleh kondensasi tidak sempurna yang nantinya dapat mengikat air di udara ehingga menurunkan kemampuan fotokatalitik. Namun pada Fe-N-TiO₂, penurunan intensitas gugus hidroksil menunjukkan Ti-OH yang berkurang. PEG memudahkan reaksi kondensasi karena dapat

membentuk struktur jaringan-cincin dalam etanol dan menjadi cetakan struktur TiO₂. Karena Ti-N dan Ti-O-N tidak terdeteksi dengan penambahan 30% w/w, maka N tidak tersubstitusi dalam TiO₂ dan hanya terinterkalasi pada Ti-O-Ti atau tersebar di permukaan.



Gambar 3. Spektra absorbansi pada TP0N0 (TiO₂) dan TP4N30 (Fe-N-TiO₂)

Uji aktivitas dengan GC-TCD pada Gambar 4. menunjukkan TP2N20 memiliki laju produksi hidrogen lebih besar dibanding TP4N25. Ukuran kristalit kedua sampel yang besar memberikan peningkatan pada kemampuan katalitik (Luisetto *et al.*, 2015), tetapi kristalinitas TP4N25 yang rendah menyebabkan produksi hidrogen menjadi lebih sedikit. Dengan *band gap* rendah (2,5-2,6 eV), Fe-N-TiO₂ dapat tereksitasi dan menghasilkan hidrogen selama 30 menit awal tanpa penyorotan. Namun hidrogen dari uji aktivitas hanya sebesar 0,076 $\mu\text{mol}/\text{jam}$ pada TP2N20 dan 0,02 $\mu\text{mol}/\text{jam}$ pada TP4N25. TP0N0 tidak menghasilkan hidrogen meski menggunakan larutan gliserol akibat *band gap* yang tinggi (3,15 eV) sehingga tidak tereksitasi dengan lampu Xenon. Padahal selain sebagai *sacrificial agent* yang mencegah rekombinasi *hole*, gliserol juga meningkatkan produksi hidrogen dengan cara teroksidasi dan menghasilkan senyawa *intermediate* (Slamet *et al.*, 2013).



Gambar 4. Laju pembentukan hidrogen dari fotokatalis Fe-N-TiO₂

Simpulan

Penambahan optimum dopan N adalah 20% w/w dengan *band gap* mencapai 2,56 eV dan semakin besar seiring meningkatnya dopan yang ditandai oleh pergeseran absorpsi. PEG 4% mengurangi waktu gelasi hingga 34,62% tetapi penggunaan berlebih mengakibatkan fase *anatase* dan ukuran kristalit berkurang. Kristalinitas terbaik ditunjukkan oleh PEG 2% dengan fase *anatase* sebesar 86,86% dan ukuran kristalit 44,26 nm. Dengan *band gap* kecil dan kristalinitas tinggi, TP2N20 mampu tereksitasi pada cahaya tampak dan memproduksi hidrogen sebanyak 0,076 $\mu\text{mol}/\text{jam}$.

Daftar Pustaka

- Asahi, R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, & Y. Taga. 2001. Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293(5528): 269-271
- Choi, W., A. Termin, & M.R. Hoffmann. 1994. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51): 13669-13679
- Chong, M.N., Z.Y. Tneu, P.E. Poh, B. Jin, & R. Aryal. 2015. Synthesis, Characterisation and Application of TiO₂-Zeolite Nanocomposites for The Advanced Treatment of Industrial Dye Wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50: 288-296

- Dholam, R., N. Patel, M. Adami, & A. Miotello. 2008. Physically and Chemically Synthesized TiO₂ Composite Thin Films for Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(23): 6896-6903
- Dholam, R., N. Patel, M. Adami, & A. Miotello. 2009. Hydrogen Production by Photocatalytic Water-Splitting Using Cr or Fe-doped TiO₂ Composite Thin Films Photocatalyst. *International Association for Hydrogen Energy*, 34(13): 5337-5346
- Han, M., Y. Ou, W. Chen, & L. Deng. 2009. Magnetic Properties of Ba-M-Type Hexagonal Ferrites Prepared by The Sol-Gel Method with and without Polyethylene Glycol Added. *Journal of Alloys and Compound*, 474(1): 185-189
- Jiao, J., Q. Xu, L. Li, T. Tsubasa, & T. Kobayashi. 2008. Effect of PEG with Different M_w as Template Direction Reagent on Preparation of Porous TiO₂/SiO₂ with Assistance of Supercritical CO₂. *Colloid and Polymer Science*, 286(13): 1485-1491
- Khodadadi, B., M. Sabeti, S. Moradi, P.A. Azar, & S.R. Farshid. 2012. Synthesis of Cu-TiO₂ Nanocomposite and Investigation of The Effectiveness of PEG, Pectin, and CMC as Additives. *Journal of Applied Chemical Research*, 20(1): 36-44
- Kuvarega, A.T., R.W.M. Krause, & B.B. Mamba. 2011. Nitrogen/Palladium-Codoped TiO₂ for Efficient Visible Light Photocatalytic Dye Degradation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(45): 22110-22120
- Leung, D.Y.C., X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, X. Wang, & X. Fu. 2010. Hydrogen Production Over Titania-Based Photocatalysts. *ChemSusChem*, 3(6): 681-694
- Luisetto, I., S. Tuti, C. Battocchio, S.L. Mastro, & A. Sodo. 2015. Ni/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts for the Dry Reforming of Methane: The Effect of CeAlO₃ Content and Nickel Crystallite Size on Catalytic Activity and Coke Resistance. *Applied Catalysis A: General*, 500: 12-22
- Priatmoko, S., E. Cahyono, S. Wahyuni, E. Kusumastuti, & S.B.U. Prambasto. 2014. Preparation of Zn-Ni/TiO₂ Photocatalyst by Sol-Gel Method and Its Activity in Water Decomposition. *9th Joint Conference on Chemistry*. Semarang: Unnes Press
- Purnama, A., S. Priatmoko, & S. Wahyuni. 2013. Sintesis Ni-TiO₂ dengan Metode Sol-Gel dan Uji Aktivitasnya pada Dekomposisi Air. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 2(3): 200-208
- Reddy, J.K., K. Lalitha, P.V.L. Reddy, G. Sadanandam, M. Subrahmanyam, & V.D. Kumari. 2014. Fe/TiO₂: A Visible Light Active Photocatalyst for The Continuous Production of Hydrogen from Water Splitting Under Solar Irradiation. *Catalysis Letters*, 144(2): 340-346
- Sasikala, R., A.R. Shirole, V. Sudarsan, C. Sudakar, R. Naik, R. Rao, & S.R. Bharadwaj. 2010. Enhanced Photocatalytic Activity of Indium and Nitrogen Co-Doped TiO₂-Pd Nanocomposites for Hydrogen Generation." *Applied Catalysis A: General*, 377(1): 47-54
- Schubert, U., & N. Hüsing. 2012. *Synthesis of Inorganic Materials*. John Wiley & Sons
- Slamet, D. Tristantini, Valentina, & M. Ibadurrohman. 2013. Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol-Water Mixture over Pt-N-TiO₂ Nanotube Photocatalyst. *International Journal of Energy Research*, 37(11): 1372-1381
- Ubonchonlakatea, K., L. Sikong, & F. Saito. 2012. Photocatalytic Disinfection of P.Aeruginosa Bacterial Ag-Doped TiO₂ Film. *Procedia Engineering*, 32: 656-662
- Xu, S., A.J. Du, J. Liu, J. Ng, & D.D. Sun. 2011. Highly Efficient CuO Incorporated TiO₂ Nanotube Photocatalyst for Hydrogen Production from Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11): 6560-6568
- Zhang, K., X. Wang, X. Guo, T. He, & Y. Feng. 2014. Preparation of Highly Visible Light Active Fe-N Co-Doped Mesoporous TiO₂ Photocatalyst by Fast Sol-Gel Method. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(2): 1-9