

## Sintesis dan Karakterisasi TiO<sub>2</sub> Terdoping Nitrogen (N-Doped TiO<sub>2</sub>) dengan Metode Sol–Gel

Slamet Karim<sup>a</sup>, Pardoyo<sup>a\*</sup>, Agus Subagiyo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

<sup>b</sup> Physics Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [pardoyoku@live.undip.ac.id](mailto:pardoyoku@live.undip.ac.id)

Article Info	Abstract
<p>Keywords: Photocatalyst, N-doped TiO<sub>2</sub>, Semiconductor</p>	<p>The wide bandgap energy of a TiO<sub>2</sub> semiconductor equivalent to ultraviolet light (<math>\lambda &lt; 380</math> nm) limits photocatalytic applications to confined to the ultraviolet region and not to the visible light region (<math>\lambda = 400</math> nm–700 nm). In this research, the nitrogen oxide TiO<sub>2</sub> synthesis was prepared by sol–gel method. The TiCl<sub>4</sub> precursor was used as a source of titanium dioxide and CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> as a nitrogen source and is varied on the amount of N concentration with variations of 20 g, 30 g, 40 g and 50 g. The reflux was carried out at 100°C for 7 hours followed by drying for 3 hours at 100°C, and calcination at 500°C for 7 hours. The N-doped TiO<sub>2</sub> characterization was performed using X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform–Infra Red Spectroscopy (FTIR), and UV-Visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS). Based on XRD data it was known that N-doped TiO<sub>2</sub> crystals have anatase structure with Miller index of 101. The FTIR spectra showed a shift in the uptake of O–Ti–O vibrations at wave number of 400–1050 cm<sup>-1</sup> which estimated as a result of the formation of N–Ti–O bonds. The DRS–UV-visible spectrum showed a decrease in band gap energy from TiO<sub>2</sub> of 3.2 eV. It can be concluded that the addition of nitrogen concentration resulted in a decrease in band gap energy, at 20 g variation of 3.12 eV, 30 g of 3.09 eV, 40 g of 3.082 eV, and 50 g of 3.08 eV.</p>
<p>Kata Kunci: Fotokatalis, N-doped TiO<sub>2</sub>, Semikonduktor</p>	<p><b>Abstrak</b></p> <p>Energi celah pita yang lebar dari semikonduktor TiO<sub>2</sub> yang setara dengan cahaya ultraviolet (<math>\lambda &lt; 380</math> nm) membatasi aplikasi fotokatalitik hanya terbatas pada daerah ultraviolet dan tidak pada daerah cahaya tampak (<math>\lambda = 400</math> nm–700 nm). Pada penelitian ini dilakukan sintesis TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen yang dipreparasi melalui metode sol-gel. Prekursor TiCl<sub>4</sub> digunakan sebagai sumber titanium dioksida dan CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sebagai sumber nitrogen dan divariasikan pada jumlah konsentrasi N dengan variasi 20 g, 30 g, 40 g dan 50 g. Refluks dilakukan pada suhu 100°C selama 7 jam dilanjutkan dengan pengeringan selama 3 jam pada suhu 100°C, dan kalsinasi pada suhu 500°C selama 7 jam. Karakterisasi N-doped TiO<sub>2</sub> dilakukan menggunakan X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform–Infra Red spectroscopy (FTIR), dan UV-Visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS). Berdasarkan data XRD diketahui bahwa kristal N-doped TiO<sub>2</sub> berstruktur anatase dengan indeks Miller 101. Spektra FTIR menunjukkan pergeseran serapan vibrasi O–Ti–O pada bilangan gelombang 400–1050 cm<sup>-1</sup>, diperkirakan sebagai akibat terbentuknya ikatan N–Ti–O. Spektrum DRS–UV-tampak menunjukkan penurunan energi celah pita dari TiO<sub>2</sub> yakni 3,2 eV. Dapat disimpulkan bahwa penambahan konsentrasi nitrogen mengakibatkan penurunan energi celah pita, pada variasi 20g sebesar 3,12 eV, 30 g sebesar 3,09 eV, 40 g sebesar 3,082 eV, dan 50 g sebesar 3,08 eV.</p>

## 1. Pendahuluan

Pembuatan material anorganik yang berfungsi sebagai fotokatalis telah banyak dikembangkan dan diaplikasikan di lingkungan seperti untuk purifikasi, pengolahan air dan udara, desinfeksi air, fotokatalis, pengendalian, dan pengolahan limbah berbahaya [1].

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) merupakan semikonduktor oksida yang banyak digunakan dalam aplikasi fotokatalis karena memiliki beberapa keunggulan antara lain kestabilan termal dan kimia yang tinggi, inert, non toksik, luas permukaan tinggi, dan mudah dipreparasi. Meskipun demikian, energi celah pita  $\text{TiO}_2$  yang berkisar antara 3–3,4 eV, menyebabkan keterbatasan dalam aplikasinya, karena hanya memiliki efisiensi fotokatalitik sebesar 8% dari energi matahari pada rentang ultraviolet ( $\lambda < 380$  nm) yang mampu mengaktifasi reaksi fotokatalitik. Untuk mengefektifkan penggunaan dari energi matahari, maka memperlebar spektrum penyerapan matahari ke area cahaya tampak ( $\lambda$  400 nm – 700nm) menjadi hal yang penting, di mana sekitar 45% energi matahari akan digunakan dalam proses fotokatalisis. maka perlu dilakukan usaha untuk memperkecil energi celah pita dan memperbesar penyerapan cahaya yang salah satu caranya adalah menggunakan doping. Doping dapat diartikan sebagai penambahan pengotor pada material dengan tujuan untuk memodifikasi karakteristik elektroniknya [2, 3].

Doping non logam yang ditambahkan umumnya adalah N, C, S, P dan F pada  $\text{TiO}_2$ . Dari berbagai unsur non logam tersebut, nitrogen adalah dopan yang paling efektif karena ukurannya yang tidak jauh berbeda dengan oksigen dan energi ionisasinya yang kecil. Selain itu, Penggunaan anion nitrogen (N) sebagai doping untuk menggantikan posisi atom oksigen (O) pada struktur  $\text{TiO}_2$  membentuk *N-doped*  $\text{TiO}_2$  lebih menjanjikan dibandingkan atom lainnya karena memiliki ukuran atom yang mirip dengan atom O dan energi ionisasi kecil serta dimungkinkan terjadinya dapat memperbaiki sifat optik  $\text{TiO}_2$  sehingga dapat meningkatkan kualitas lapisan tipis

Dalam pendopongan nitrogen, para peneliti menggunakan amonia ( $\text{NH}_3$ ) ataupun bahan lain yang lebih sederhana. Dalam hal ini kami mencoba menggunakan urea yang memiliki rumus kimia  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  untuk di-doping-kan pada  $\text{TiO}_2$ , dengan harapan bahwa elektron-elektron pada urea lebih leluasa bergerak dari satu atom ke atom yang lain sehingga berhasil mempersempit *energy gap* secara lebih signifikan.

Pada penelitian ini sintesis *N-doped*  $\text{TiO}_2$  dilakukan dengan metode sol-gel menggunakan titanium tetraklorida ( $\text{TiCl}_4$ ), dan urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) sebagai sumber nitrogen. Penggunaan asam klorida (HCl 0,5 M) diharapkan dapat memperlambat laju hidrolisis  $\text{TiCl}_4$  dalam pelarut air. Penelitian ini dilakukan dengan variasi jumlah formula urea yaitu 20 g, 30 g, 40 g, dan 50 g diharapkan menghasilkan *N-doped*  $\text{TiO}_2$  dengan nilai energi celah pita (*band gap*) yang semakin kecil dari asalnya kristal  $\text{TiO}_2$ .

## 2. Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

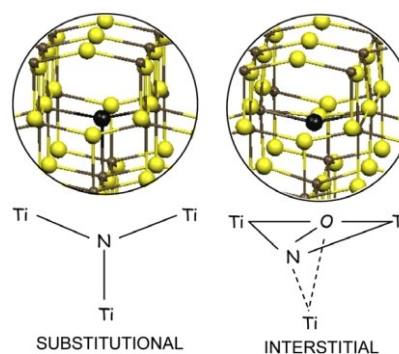
Alat yang digunakan pada penelitian ini terdiri atas alat-alat gelas, pipet, pengaduk, oven, Furnace, Corong, pipet tetes, neraca analitik, aluminium foil, X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) Simadzu, Magnetic stirrer, UV-Visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS). Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri  $\text{TiCl}_4$  99% ; 9,1 M, HCl 0,5 M (merck)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , Kertas pH, aquades, dan kertas saring.

### Sintesis dan Preparasi N-Doped $\text{TiO}_2$

Titanium klorida ( $\text{TiCl}_4$ ) 99 %; 9,1 M digunakan sebagai prekursor  $\text{TiO}_2$ , sedangkan urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) sebagai sumber nitrogen. variasi dalam penelitian ini ada empat sampel, preparasinya sama akan tetapi variabel yang dirubah dalam penelitian ini yaitu pada penambahan sumber nitrogennya. Proses sintesis *N-doped*  $\text{TiO}_2$  yang dilakukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: 2 mL larutan  $\text{TiCl}_4$  dilarutkan ke dalam 100mL aquades ditambah 10 mL HCl 0,5 M di stirrer selama 30 menit.

Kemudian penambahan urea pada masing-masing sampel dengan 20 g, 30 g, 40 g, dan 50 g Urea. Selanjutnya, larutan dipanaskan pada  $100^\circ\text{C}$  dan di stirrer selama 7 jam, larutan tersebut kemudian di diamkan selama  $3 \times 24$  jam sampai terbentuk padatan putih, kemudian disaring dan dicuci sampai pH netral. Kemudian dikeringkan selama 3 jam pada suhu  $100^\circ\text{C}$ . Kemudian dikalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 7 jam.

### Model Ikatan Antara Nitrogen Dengan $\text{TiO}_2$



Gambar 1. Model Ikatan Nitrogen Terhadap  $\text{TiO}_2$ , Substitusi (Ns) dan *Interstitial* (Ni) (Valenti et.al 2007).

Di Valentin *dkk.* [4] menjelaskan dua model ikatan nitrogen terhadap  $\text{TiO}_2$  yaitu substitusi (Ns) dan *interstitial* (Ni) sebagai *impurities* nitrogen dalam struktur anatase. Dalam model substitusi (Ti-N-Ti) atom nitrogen terikat tiga atom Ti dan menggantikan oksigen kisi pada  $\text{TiO}_2$ . Sedangkan pada model *interstitial* (Ti-O-Ti) atom nitrogen terikat satu oksigen kisi dan mengalami oksidasi positif. Gambar 1 dibawah ini ikatan nitrogen dengan  $\text{TiO}_2$

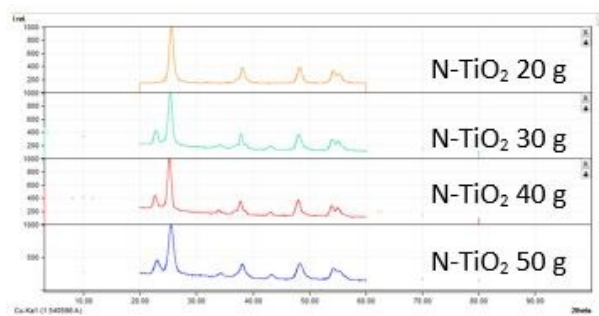
### Karakterisasi N-Doped $\text{TiO}_2$

Karakterisasi gugus fungsi *crosslink* yang terbentuk dalam struktur *N-doped*  $\text{TiO}_2$  menggunakan instrumen Fourier Transform Infra Red (FTIR) Karakterisasi

mengetahui bentuk kristal dengan uji *X-Ray Diffraction* (XRD), dan uji untuk mengetahui nilai energi celah pitanya menggunakan *UV-Visible diffuse reflectance spectra* (UV-Vis DRS).

### 3. Hasil Dan Pembahasan

Karakterisasi dengan metode XRD dilakukan untuk mendapatkan informasi struktur Kristal dan *cristalize size*. Data yang diperoleh berupa jarak bidang, intensitas sudut  $2(\theta)$ . Dalam penelitian ini diafraktogram *N-doped TiO<sub>2</sub>* standar diambil dari Yokosuka *dkk.* [5], kristanilitas dari *N-doped TiO<sub>2</sub>* pembanding berbentuk anatase, difraksi puncaknya ditunjukkan pada  $25.1^\circ$ , yang merupakan difraksi dari (101).



Gambar 2. Hasil katakterisasil Sampel dengan XRD

Dari pola XRD terlihat bahwa penambahan variasi sumber nitrogennya tidak mempengaruhi fasa Kristal antara variasi sumber nitrogen dari 20 g, 30 g, 40 g, dan 50 g dengan data pembanding serta dilihat dari nilai  $2(\theta)$  tidak terdapat perbedaan yang signifikan

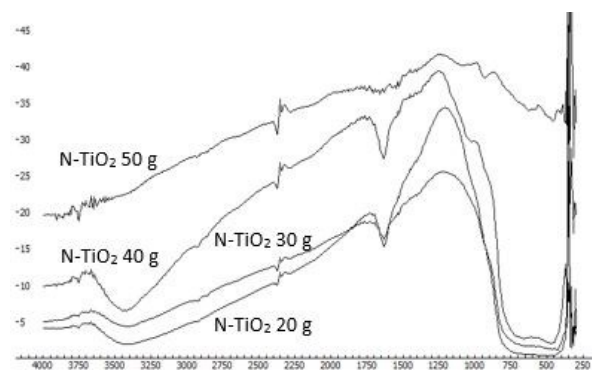
Pada penelitian ini menunjukkan informasi nilai  $2(\theta)$  pada sampel *N-doped TiO<sub>2</sub>* telah sesuai pada *N-doped TiO<sub>2</sub>* pada data pembanding, *TiO<sub>2</sub>* pada JCPDS, dan merupakan kristal anatase dari difraksi (101) nilai  $2(\theta)$  yaitu  $25.4^\circ$  [5]. Di mana setiap puncak  $2(\theta)$  telah memberikan hasil yang sama atau berdekatan yaitu  $25.4^\circ$  (data pembanding) menjadi  $25.4^\circ$  (20 g),  $25.1^\circ$ (30 g),  $25.2^\circ$ (40 g), dan  $25.5^\circ$ (50 g) serta menghasilkan ukuran kristal yang lebih rendah yaitu 7,9 nm (20 g), 10,8 nm (30 g), 9,9 nm (40 g), dan 9,3 (50 g) dibandingkan dengan *N-doped TiO<sub>2</sub>* data pembanding yaitu 24,07 nm. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa nilai  $2(\theta)$  dari data pembanding dan hasil sampel penelitiannya tidak terdapat perbedaan yang signifikan, serta sama-sama menunjukkan kristal anatase dari difraksi (101).

#### Karakterisasi Dengan Fourier Transform–Infra Red spectroscopy (FTIR)

Karakterisasi dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi penyusun kerangka *N-doped TiO<sub>2</sub>* dan untuk mengidentifikasi keberadaan vibrasi Ti-N sebagai indikasi terbentuknya ikatan antara N dengan Ti, sebagai akibat penambahan *N-doped* nitrogen. Spektrum yang dihasilkan berupa pita-pita serapan, letak pita serapan dalam IR dinyatakan dengan bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Menurut Nolan *dkk.* [6] pada daerah panjang gelombang  $1000 \text{ cm}^{-1}$ - $1700 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya

ikatan *N-doped TiO<sub>2</sub>*, menurut Yang *dkk.* [7] pada serapan  $500\text{cm}^{-1}$ - $700 \text{ cm}^{-1}$  merupakan Ti-O ulur atau Ti-O-Ti ulur, pada serapan  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1474 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1390 \text{ cm}^{-1}$   $1250 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1080 \text{ cm}^{-1}$  merupakan Ti-N atau Ti-N-Ti. Gambar 3 Hasil karakterisasi *N-doped TiO<sub>2</sub>* dengan FTIR sebagai berikut:



Gambar 3. Hasil Karakterisasi *N-doped TiO<sub>2</sub>* dengan Fourier Transform–Infra Red spectroscopy (FTIR)

Spektra yang dihasilkan oleh *N-doped TiO<sub>2</sub>* memiliki hampir kesamaan pola dari berbagai variasi sumber nitrogen dengan data pembanding. Pada variasi Ti-N diamati munculnya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang  $400-1050\text{cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik ikatan O-Ti-O [8]. Menurut Nolan *dkk.* [6] pada daerah panjang gelombang  $1000-1700 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan *N-doped TiO<sub>2</sub>*

Pita serapan pada daerah bilangan gelombang  $555,54 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan Ti-O-Ti yang mengindikasikan model ikatan *N-doped TiO<sub>2</sub>* *interstitial* (nitrogen mengikat pada oksigen), dalam penelitian ini ditunjukkan pada variasi sumber nitrogen 20 g, sedangkan pada variasi sumber nitrogen pada 30 g, 40g, dan 50 menunjukkan pada serapan pada daerah bilangan gelombang  $1550\text{cm}^{-1}$ - $1080\text{cm}^{-1}$ , hal ini mengindikasikan pola model ikatan *N-doped TiO<sub>2</sub>* Subtitusi (nitrogen menggantikan posisi oksigen) [9].

#### Karakterisasi Dengan UV-Visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS)

Dari profil spektrum reflektan tersebut menunjukkan bahwa *N-doped TiO<sub>2</sub>* dan *TiO<sub>2</sub>* murni memiliki wilayah serapan didaerah sinar ultraviolet ( $\lambda > 300\text{nm}$ ) dan sinar tampak ( $\lambda > 400\text{nm}$ ). Untuk *N-doped TiO<sub>2</sub>* hasil pengamatan ini menandakan indikasi keberhasilan proses doping yang dilakukan. Adapun energi celah pita dapat ditentukan berdasarkan spektrum yang diperoleh dengan menggunakan persamaan kubelka Munk. Persamaannya sebagai berikut:

$$F(R) = K/S = (1-R)^2/2R$$

Keterangan:

F(R) = Faktor Kubelka-Munk

K = Koefisien Absorpsi

S = Koefisien Scattering

R = Nilai Reflektan yang diukur

$$F(R) \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{s}$$

$$F(R)^2 \frac{A^2 (h\nu - E_g)}{s^2}$$

$$F(R)^2 \frac{A^2}{s^2} (h\nu - E_g)$$

$$F(R)^2 = \frac{A^2}{s^2} h\nu - \frac{A^2}{s^2} E_g$$

nilai x pada saat y = 0 merupakan nilai energi celah pita (band gap)

Keterangan:

- A = Konstanta Proporsional
- Eg = Energy Gap (Energi celah Pita)

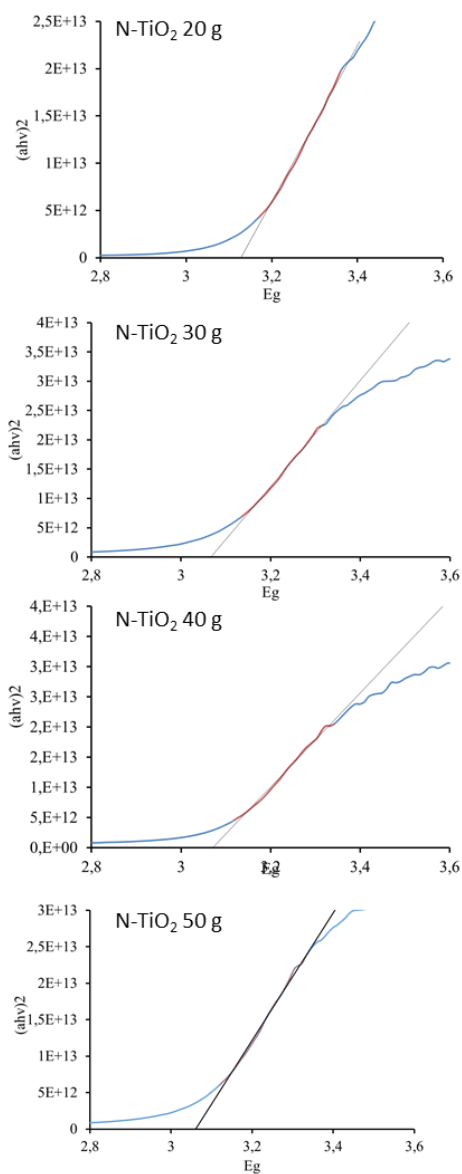
Dengan memplotkan F(R) terhadap  $h\nu$  dan ekstrapolasi daerah liniernya maka dapat ditentukan nilai  $h\nu$  pada  $F(R) = 0$ , yang tidak lain adalah nilai energi celah pita ( $E_g$ ) dari spesi pengabsorpsi. Dengan pendekatan tersebut energi celah N-doped TiO<sub>2</sub> dapat ditentukan. Sedangkan grafik ekstrapolasi dari grafik hubungan  $h\nu$  sebagai absis dengan  $(\alpha h\nu)^n$  sebagai ordinat sehingga memotong sumbu energi, daerah ini yang merupakan nilai energi celah pita ( $E_g$ ). Grafiknya seperti pada gambar 4.

Dari hasil ekstrapolasi seperti gambar 4 melalui pendekatan persamaan kubelka Munk, maka energi celah pita N-doped TiO<sub>2</sub> diperoleh sebagai berikut:

Tabel 1: Hasil Perhitungan Energi Celah Pita ( band gap) N-doped TiO<sub>2</sub>

No	Sampel	Eg (eV)
1.	N-doped TiO <sub>2</sub> 20 g	3,120
2.	N-doped TiO <sub>2</sub> 30 g	3,090
3.	N-doped TiO <sub>2</sub> 40 g	3,082
4.	N-doped TiO <sub>2</sub> 50 g	3,080

Pada tabel 1 dapat dilihat masing-masing nilai energi celah pita N-doped TiO<sub>2</sub>. Energi celah pita N-doped TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan relatif kecil dibandingkan TiO<sub>2</sub> (3,28 eV) seiring dengan penambahan pada variasi konsentrasi nitrogen. Energi celah pita optimum yang diperoleh pada penelitian ini berkisar 3,080 eV. Hasil dari penelitian ini menunjukkan adanya doping nitrogen terhadap kristal TiO<sub>2</sub> mengakibatkan penurunan energi celah pitanya seiring dengan penambahan berbagai variasi konsentrasi nitrogennya.



Gambar 4. Hasil Perhitungan Energi Celah Pita pada Pengukuran diffuse reflectance UV-Vis (DRS UV-Vis)

#### 4. Kesimpulan

Telah dihasilkan sintesis N-doped TiO<sub>2</sub> dengan TiCl<sub>4</sub> sebagai prekursor dan urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) sebagai sumber nitrogen dengan menggunakan metode sol-gel. Pengaruh konsentrasi nitrogen pada variasi 20 g, 30 g, 40g, dan 50 g pada penelitian ini mengakibatkan nilai energi celah pita ( band gap) lebih kecil dari nilai energi celah pita TiO<sub>2</sub> murni sebesar 3,28 eV. Hasil energi celah pita masing-masing sampel sebesar 3,120 eV, 3,090 eV, 3,082 eV, dan 3,080 eV.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chemical Reviews, 95, 1, (1995) 69–96 10.1021/cr00033a004
- [2] Clemens Burda, Yongbing Lou, Xiaobo Chen, Anna C. S. Samia, John Stout, James L. Gole, Enhanced Nitrogen Doping in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Nano Letters,

- 3, 8, (2003) 1049-1051  
<http://dx.doi.org/10.1021/nl034332o>
- [3] Juwita Kesumaningrum, Nor Basid Adiwibawa Prasetya, Ahmad Suseno, Adsorpsi Fenol dengan TiO<sub>2</sub>/zeolit artificial Berbahan Dasar Sekam Padi dan Limbah Kertas, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 14, 1, (2011) 26-31
- [4] Cristiana Di Valentin, Emanuele Finazzi, Gianfranco Pacchioni, Annabella Selloni, Stefano Livraghi, Maria Cristina Paganini, Elio Giamello, N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment, *Chemical Physics*, 339, 1, (2007) 44-56  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>
- [5] Yuta Yokosuka, Kyoichi Oki, Hiromasa Nishikiori, Yukichi Tatsumi, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO<sub>2</sub> prepared by a simple sol-gel process, *Research on Chemical Intermediates*, 35, 1, (2009) 43-53 <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-008-0019-z>
- [6] Nicholas T. Nolan, Damian W. Synnott, Michael K. Seery, Steven J. Hinder, Axel Van Wassenhoven, Suresh C. Pillai, Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, (2012) 88-94  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.074>
- [7] Guidong Yang, Zheng Jiang, Huahong Shi, Tiancun Xiao, Zifeng Yan, Preparation of highly visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 25, (2010) 5301-5309  
<http://dx.doi.org/10.1039/C0JM00376J>
- [8] Nor Hafizah, Iis Sopyan, Nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalyst powder via sol-gel method: effect of hydrolysis degree on powder properties, *International Journal of Photoenergy*, 2009, (2009)  
<http://dx.doi.org/10.1155/2009/962783>
- [9] Sangwook Lee, In-Sun Cho, Duk Kyu Lee, Dong Wook Kim, Tae Hoon Noh, Chae Hyun Kwak, Sangbaek Park, Kug Sun Hong, Jung-Kun Lee, Hyun Suk Jung, Influence of nitrogen chemical states on photocatalytic activities of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213, 2, (2010) 129-135  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.011>