

Pengaruh Laju Penginjeksian Doping Fluor terhadap Aktivitas Fotokatalis Nanotitania Menggunakan Metode Sol Gel

Sri Rahayu^{(1a)*}, Posman Manurung^(b), Ronyus Marjunus^(c)

Jurusan Fisika, Universitas Lampung, Bandar Lampung, Indonesia, 35141
Email :^(a*)srirahayu100355@gmail.com, ^(b)posman65@unila.ac.id, ^(c)roniyus@unila.ac.id

Diterima (23 September 2019), Direvisi (25 April 2020)

Abstract. The titania synthesis of fluorine doping ($F\text{-TiO}_2$) was carried out through the sol-gel method. Titanium isopropoxide (TTIP), tween-80, isopropanol and ammonium fluoride (NH_4F) as sources of doping fluorine were used as the main ingredients. This research aimed to study the effect of fluorine doping injection rate using injection pumps on $F\text{-TiO}_2$ photocatalyst activity. Four fluorine doping samples were prepared with the respective penetration rate of 0.4 ml / 30 minutes; 0.4 ml / 60 minutes; 0.4 ml / 90 minutes and 0.4 ml / 120 minutes. The titania powder was calcined at 450 °C for 5 hours. The sintered sample was tested for photodegradation of remazol yellow under UV light. Physical characteristics were analyzed using transmission electron microscopy (TEM) and Uv-Vis spectrophotometer. The results of the Uv-Vis spectrophotometer showed that the particle size of samples with an injection rate of 0.4 ml / 90 minutes showed higher photocatalyst activity with particle sizes of $(14 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm})$.

Keywords: fluor doped, photodegradation, remazol yellow, titania

Abstrak. Sintesis titania doping fluor ($F\text{-TiO}_2$) dilakukan melalui metode sol-gel. Titanium isopropoksida (TTIP), tween-80, isopropanol dan ammonium fluorida (NH_4F) sebagai sumber doping fluor digunakan sebagai bahan utama. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh laju penginjeksian doping fluor menggunakan pompa injeksi terhadap aktivitas fotokatalis $F\text{-TiO}_2$. Empat sampel doping fluor dipreparasi dengan laju penetesa masing-masing 0,4 ml/30 menit; 0,4 ml/60 menit; 0,4 ml/90 menit dan 0,4 ml/120 menit. Serbuk titania dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 5 jam. Sampel yang disinter diuji untuk fotodegradasi remazol kuning di bawah sinar UV. Karakteristik fisika dianallisis menggunakan *transmission electron microscopy* (TEM) dan Spektrofotometer Uv-Vis. Hasil pengujian spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa ukuran partikel sampel dengan laju penginjeksian 0,4 ml/90 menit menunjukkan aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi dengan ukuran partikel sebesar $(14 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm})$.

Kata kunci: doping fluor, fotodegrasi, remazol kuning, titania

PENDAHULUAN

Nanoteknologi adalah teknologi pada struktur yang sangat kecil dengan kisaran ukuran 0,1 sampai 100 nm. Berdasarkan penelitian sebelumnya sifat-sifat nano berbeda, antara lain sensitivitas suhu tinggi, luas permukaan besar, ketahanan regangan

tinggi dan listrik rendah [1]. Selain itu nanoteknologi juga memiliki peran yang sangat penting dalam bidang nanokimia, nanofisika, nanomaterial, nanoelektronik, nanobionik dan nanometrologi [2].

Nanomaterial memiliki berbagai jenis, salah satunya yaitu titanium dioksida (TiO_2) atau nanotitania merupakan salah satu bahan

yang sedang dikembangkan. TiO_2 lebih unggul dibandingkan dengan semikonduktor yang lain dikarenakan lebih murah [3], tidak beracun [4]. Untuk nanopartikel TiO_2 aktivitas katalitik meningkat pada ukuran partikel di bawah 20 nm. TiO_2 memiliki tiga fase yaitu: anatase (tetragonal, celah pita 3,3 eV), rutile (tetragonal, celah pita 3,1 eV) dan brookite (ortorombik). Pada proses fotokatalisis fasa rutil maupun anatase dapat digunakan namun dalam aplikasinya anatase memiliki potensi yang paling besar untuk digunakan sebagai fotokatalis [5].

Sebagai fotokatalis, TiO_2 memiliki keunggulan antara lain memiliki potensial tinggi, harganya murah dan kestabilannya tinggi apabila dikenai cahaya [6]. Namun, celah pita energi dengan lebar ($\sim 3,2$ eV) menyebabkan efisiensi fotokatalis terbatas hanya sebesar $\sim 5\%$ [7], sehingga TiO_2 murni hanya mampu menggunakan sekitar 4% dari spektrum matahari [8]. Untuk memanfaatkan nanotitania sebaik mungkin, dapat dilakukan berbagai metode untuk mengecilkan celah pita, salah satunya adalah doping.

Doping merupakan suatu proses yang digunakan untuk memodifikasi konduktivitas suatu bahan. Terdapat berbagai macam bahan doping dalam nanoteknologi dan semikonduktor antara lain nitrogen [9], karbon [10], sulfur [11] dan fluor [12].

Selain itu, sintesis nanotitania dapat dilakukan dengan berbagai metode, diantaranya presipitasi, sol gel, penambahan lambat dari prekursor titanium alkoksida [13], dan hidrotermal [14]. Metode-metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan sehingga dapat mempengaruhi morfologi, struktur kristal, stabilitas fasa dari bahan yang digunakan dalam sintesis nanotitania [15]. Metode yang sering digunakan dalam sintesis nanotitania adalah metode sol gel. Metode sol-gel merupakan metode sintesis

dengan langkah yang sederhana, tidak memerlukan peralatan khusus dan tidak menghasilkan produk beracun [16].

Penambahan doping fluor (F) dengan menggunakan metode sol gel dipandang dapat meningkatkan kristalinitas nanotitania. Hasil uji *transmission electron microscopy* (TEM) dengan menggunakan doping fluor didapatkan ukuran partikel nanotitania 22,6 nm dan 21,1 nm [17].

Penelitian yang dilakukan Yu *et al.* (2002) telah membuktikan bahwa penambahan fluor pada TiO_2 dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis dan menurunkan ukuran partikel TiO_2 [18]. Sehingga pada penelitian ini dilakukan modifikasi TiO_2 doping fluor dengan variasi laju penginjeksian doping fluor dari NH_4F menggunakan pompa injeksi untuk melihat pengaruh laju injeksi doping fluor terhadap aktivitas fotokatalis TiO_2 menggunakan metode sol-gel.

METODE PENELITIAN

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah gelas sampel, mikro pipet, pengaduk magnetik, neraca digital, mortar akik, oven, *furnace*, lampu UV Ultra Vitalux 230 E27 Osram dan pompa injeksi XB-500. Sedangkan bahan yang digunakan adalah titanium (IV) isopropoksida [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$] dengan kemurnian 97% dari Sigma-Aldrich, 2-propanol pro analisis (isopropanol) 98% Merck, amonium fluorida (NH_4F) 98%, tween-80 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{26}$) Merck, remazol kuning dan aquades.

Sintesis F- TiO_2 dilakukan melalui pencampuran titanium isopropoksida, isopropanol, tween-80 dan NH_4F . Dalam hal ini, isopropanol sebagai pelarut dan NH_4F sebagai sumber doping fluor. Komposisi pada masing-masing sampel ditunjukkan pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Variasi laju injeksi doping fluor pada setiap sampel

Sampel	Tween-80 (gram)	i-PrOH (ml)	TTIP (ml)	NH ₄ F 1M (ml)	Laju injeksi doping (menit)
F-01	20	80	8	0,4	-
F-02	20	80	8	0,4	30
F-03	20	80	8	0,4	60
F-04	20	80	8	0,4	90
F-05	20	80	8	0,4	120

Proses sintesis dimulai dengan menimbang 20 gram tween-80 menggunakan neraca digital. Kemudian menambahkan 80 ml isopropanol dan diaduk selama 20 menit. Setelah itu menambahkan titanium isopropoksida sebanyak 8 ml ke dalam larutan dan dilanjutkan pengadukan selama 30 menit. Kemudian menambahkan NH₄F sebanyak 0,4 ml dengan variasi laju penginjeksian pada masing-masing sampel 0,4 ml/0 menit; 0,4 ml/30 menit; 0,4 ml/60 menit; 0,4 ml/90 menit dan 0,4 ml/120 menit. Lalu dilanjutkan pengadukan selama 24 jam untuk mencapai homogenitas.

Larutan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80 °C selama 72 jam untuk menghilangkan kadar uap air. Setelah itu dilakukan kalsinasi pada suhu 450 °C selama 5 jam untuk menghilangkan zat-zat yang tidak diperlukan. Serbuk yang terbentuk kemudian digerus menggunakan mortar akik dan diuji spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui aktivitas fotokatalis serta karakterisasi menggunakan TEM untuk melihat ukuran partikel F-TiO₂.

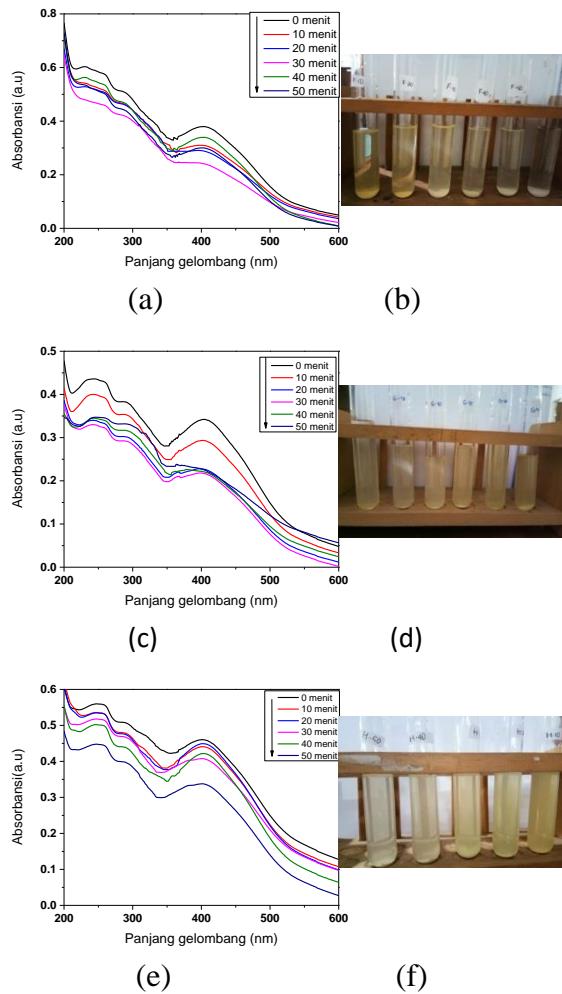
Pengujian fotokatalis dilakukan pada larutan remazol kuning 10 ppm dari 3 ml remazol kuning, 297 ml aquabides dan 0,25 gram TiO₂ doping sulfur. Ketiga bahan tersebut dicampur dan diaduk hingga larutan homogen. Kemudian dilakukan penyinaran dibawah lampu Osram Ultra Vitalux 300 Watt. Selanjutnya, dilakukan pengambilan larutan sebanyak 20 ml setiap 10 menit

sebanyak 5 kali. Larutan yang telah disinari kemudian diuji spektrofotometer UV-Vis menggunakan Cary 100 versi 12.00 untuk memperoleh data absorbansi pada panjang gelombang tertentu.

Untuk proses karakterisasi TEM diawali dengan mencampurkan sampel dengan dispersan. Terdapat tiga dispersan yang umumnya digunakan antara lain aquabides, etanol dan aseton yang disesuaikan dengan identitas sampel. Selanjutnya, sampel diletakkan pada *grid* atau substrat yang diketahui memiliki lubang-lubang tak kasat mata. Kemudian sampel siap untuk dikarakterisasi dengan alat TEM. Mula-mula sampel dimasukkan ke dalam alat TEM yang telah divakumkan sebelumnya. Kemudian dilakukan pengaturan tegangan sehingga elektron mampu menembus daerah terang atau lubang-lubang tak kasat mata pada grid. Kemampuan elektron tersebut yang selanjutnya digunakan untuk menunjukkan daerah sampel. Setelah itu, dilakukan penentuan fokus dan daerah yang akan dilakukan pengujian sehingga diperoleh hasil foto dengan skala pengukuran tertentu. Hasil foto tersebut dapat diolah untuk menentukan distribusi ukuran partikel menggunakan program ImageJ.

HASIL DAN PEMBAHASAN

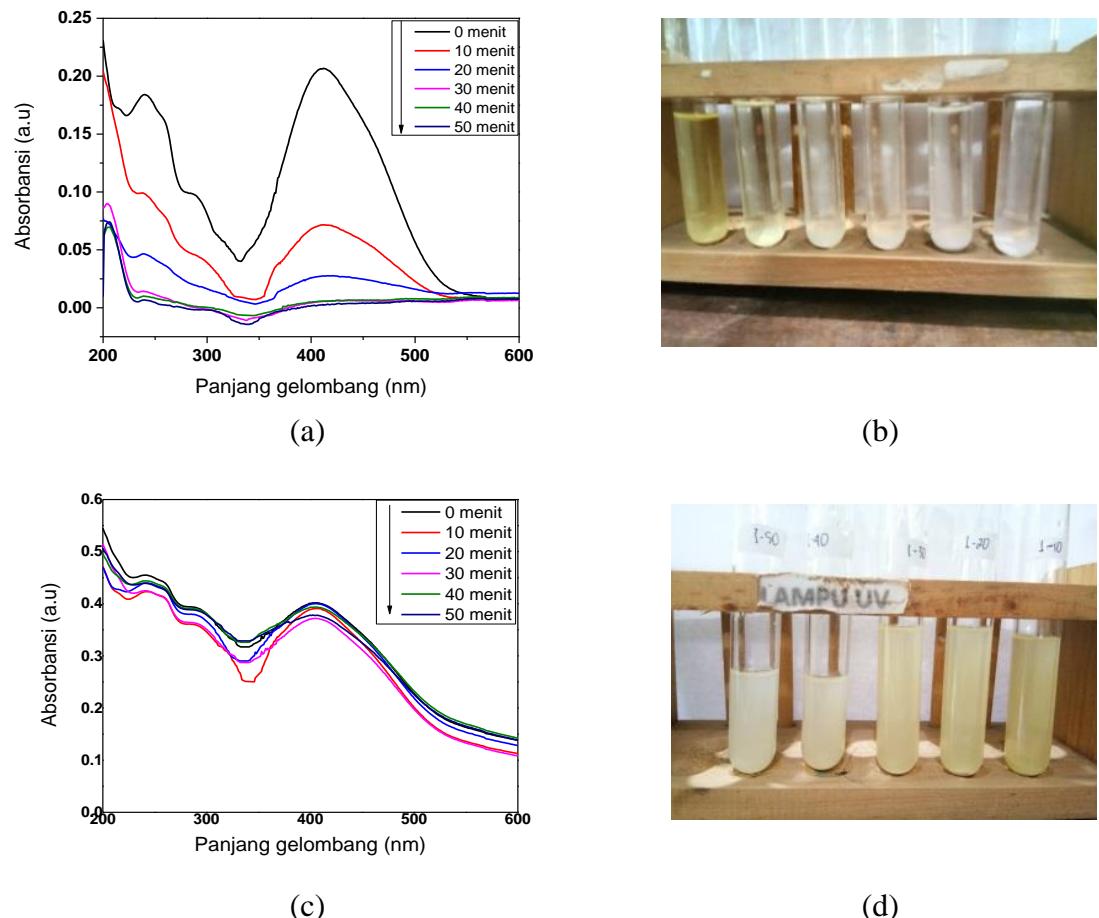
Gambar 1 merupakan hasil pengujian fotokatalis F-TiO₂.



Gambar 1. Hasil uji fotokatalis pendegradasian remazol kuning dibawah lampu UV (a) grafik F-01 (b) degradasi F-01 (c) grafik F-02 (d) degradasi F-02 (e) grafik F-03 dan (f) degradasi F-03

Gambar 1 menunjukkan hasil uji fotokatalis dari sampel F-01, F-02 dan F-03. Tampak bahwa degradasi perubahan warna yang dihasilkan untuk F-01, F-02, dan F-03 tidak terlihat secara signifikan dimana warna cenderung tetap seperti **Gambar 1.b., Gambar 1.d, dan Gambar 1.f.** Oleh karena itu, untuk mengetahui panjang gelombang maksimum dan degradasi larutan remazol kuning keemasan maka dilakukan uji spektrofotometer UV-Vis. Pada **Gambar 1.a.** menunjukkan adanya penurunan yang sangat kecil namun pada 40 menit pendegradasian mengalami kenaikan kembali. Hal tersebut mengakibatkan aktivitas fotokatalis sampel ini rendah dikarenakan menurut penelitian Sari, pendegradasian mengalami penurunan setiap 10 menit[17]. Sedangkan pada **Gambar 1.c.** diperoleh adanya penurunan, hal tersebut dikarenakan adanya pengaruh laju penginjeksian doping NH₄F selama 30 menit. Pada **Gambar 1.e.** menunjukkan adanya penurunan yang lebih baik dibandingkan sampel F-03. Hal tersebut menunjukkan aktivitas fotokatalis sampel ini mulai meningkat dengan pengaruh laju injeksi doping NH₄F terhadap pendegradasian larutan remazol kuning di bawah lampu UV selama 50 menit dengan pengambilan setiap 10 menit.

Degradasi larutan remazol kuning dapat diketahui melalui uji spektrofotometer UV-Vis. Hasil pengujian spektrofotometer UV-Vis sampel F-04 dan F-05 ditunjukkan pada **Gambar 2.**



Gambar 2. Hasil pengulasan spektrofotometri Uv-Vis menggunakan lampu UV (a) grafik F-04 (b) degradasi F-04 (c) grafik F-05 (d) degradasi F-05

Berdasarkan hasil pengulasan spektrofotometer Uv-Vis yang diperlihatkan **Gambar 2.b.** tampak terjadi perubahan warna yaitu berubah menjadi putih ini menunjukkan adanya penurunan absorbansi yang berarti aktivitas fotokatalis meningkat. Pada **Gambar 2.a.** tampak bahwa penyinaran 10 menit terlihat persentase penurunan absorbansi hingga ± 0.13 terhadap sampel 0 menit. Sedangkan pada penyinaran 50 menit dihasilkan nilai absorbansi nol. Hal tersebut menunjukkan bahwa remazol kuning keemasan sudah terurai dan hanya tersisa titania.

Dimana warna larutan sebelum dilakukan penyinaran adalah kuning terang

dan seiring dengan lamanya waktu penyinaran, warna larutan berubah menjadi putih bening. Perubahan warna terjadi akibat degradasi zat warna oleh TiO_2 sebagai fotokatalis yang merupakan bahan semikonduktor.

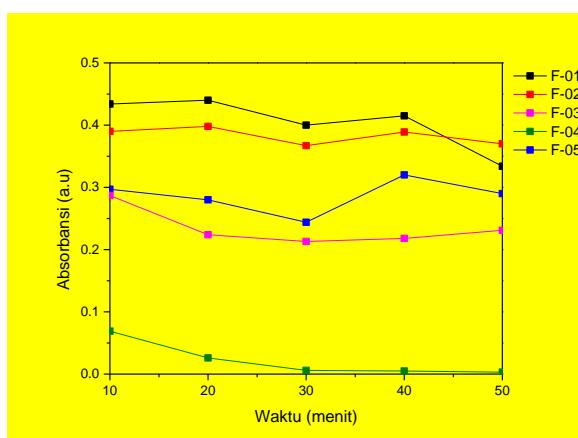
Proses fotokatalis diawali karena adanya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada material semikonduktor ketika dikenai energi dari lampu UV. Ketika semikonduktor TiO_2 yang memiliki pita valensi penuh dan pita konduksi kosong disinari panjang gelombang tertentu yang memiliki energi lebih besar dibandingkan celah pita energinya maka elektron (e^-) yang

terdapat pada pita valensi akan tereksitasi menuju pita konduksi sehingga meninggalkan lubang (h^+) pada pita valensi. Kondisi ini memungkinkan interaksi antara pasangan elektron dan lubang dengan zat kimia lain pada permukaan. Kemampuan ini yang dimanfaatkan untuk menyerap senyawa organik seperti zat warna dalam larutan [19].

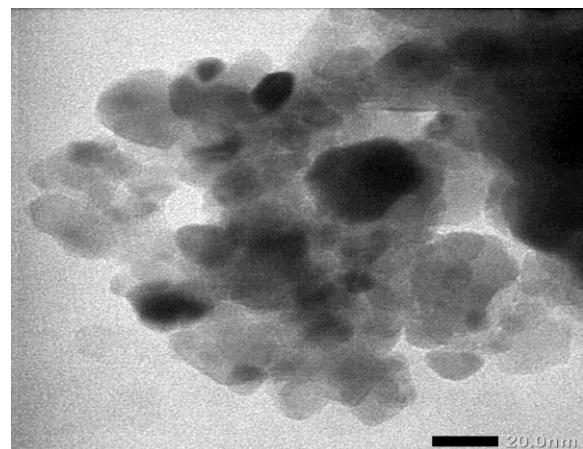
Pada **Gambar 2.c.** menunjukkan adanya penurunan nilai absorbansi namun lebih rendah dibandingkan F-04. Hal tersebut berarti bahwa penginjeksian doping maksimum terjadi pada injeksi dengan waktu 90 menit.

Berikut penurunan nilai absorbansi pada setiap sampel terhadap waktu penyinaran dalam bentuk grafik dapat dilihat pada **Gambar 3.**

Gambar 3. Nilai absorbansi terkecil dengan penurunan absorbansi terbesar diperoleh pada sampel F-04. Hal ini dapat dilihat dari nilai absorbansi pada waktu penyinaran 50 menit, yakni sebesar 0. Nilai ini merupakan nilai absorbansi terkecil dari semua sampel yang ada. Rendahnya nilai absorbansi mengindikasikan bahwa konsentrasi larutan remazol kuning berkurang karena adanya aktivitas fotokatalisis yang tinggi dari sampel F-04.



Gambar 3. Hasil pendegradasi remazol kuning.



Gambar 4. Hasil analisis TEM pada sampel F-04

Hasil analisis TEM yang ditampilkan pada **Gambar 4**, menunjukkan bahwa nanostruktur sampel laju injeksi doping fluor 90 menit. Terlihat tidak adanya proses adhesi pada sampel tersebut. Proses adhesi tersebut diradiasi dengan neutron, sehingga dapat mempengaruhi sifat elektrofisika bahan nano tersebut. Butiran yang dihasilkan berbentuk bulat, padat dan saling bersentuhan (*close packed particles*). Selain itu, terdapat bagian tertentu yang terang dan bagian yang gelap. Hal tersebut dikarenakan ketika elektron datang kemudian ditransmisikan melalui cuplikan tanpa terjadi interaksi didalam cuplikan, maka transmisi elektron akan berbanding terbalik dengan ketebalan sampel. Daerah cuplikan lebih tebal akan mentransmisikan elektron lebih sedikit sehingga citra terlihat lebih gelap. Sebaliknya, bila daerah cuplikan lebih tipis maka gambar TEM terlihat lebih terang. Setelah dilakukan identifikasi ukuran partikel dengan menggunakan perangkat lunak imageJ menunjukkan bahwa ukuran partikel rata-rata pada nanotitania adalah (14 ± 4) nm. Adapun dampak dari penetesan doping yang semakin lama, maka dapat memberikan kesempatan bahan untuk bereaksi. Sesuai dengan metode yang digunakan yaitu metode sol gel, bahwa semakin lambat laju pengendapan prekursor maka semakin kecil dan homogen butiran

yang diperoleh dari suatu bahan tersebut [20].

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat ditarik kesimpulan bahwa aktivitas fotokatalis maksimum terjadi pada panjang gelombang 410 nm ketika disinari dibawah lampu UV. Aktivitas fotokatalis terbaik terdapat pada sampel dengan injeksi 0.3 ml/jam dengan nilai absorbansi mencapai nol, dan ukuran butiran F-TiO₂ berdasarkan hasil uji karakterisasi TEM dengan menggunakan software ImageJ adalah 14 nm.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada Kepala Laboratorium Optik Jurusan Fisika serta Kepala Laboratorium Kimia Fisik dan Anorganik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung yang telah memfasilitasi laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] J. Yang and S. Tighe, "A Review of Advances of Nanotechnology in Asphalt Mixtures," *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 96, no. Cictp, pp. 1269–1276, 2013.
- [2] J. Parameswaranpillai, N. Hameed, T. Kurian, and Y. Yu, "Introduction to Nanomaterials and Nanocomposites," *Nanocomposite Mater.*, pp. 1–4, 2016.
- [3] G. Yang, Z. Yan, and T. Xiao, "Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO₂ nanocrystal," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 4016–4022, 2012.
- [4] S. T. Hayle and G. G. Gonfa, "Synthesis and characterization of titanium oxide nanomaterials using sol-gel method," vol. 2, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [5] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM," *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, vol. 42, pp. 357–361, 2008.
- [6] K. Nishizawa, M. Okada, and E. Watanabe, "New Preparation Method of Visible Light Responsive Titanium Dioxide Photocatalytic Films," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 05, no. 03, pp. 112–123, 2014.
- [7] R. K. Wahi *et al.*, "Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 48–56, 2005.
- [8] N. N. Binitha, Z. Yaakob, and R. Resmi, "Influence of synthesis methods on zirconium doped titania photocatalysts," *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 182–187, 2010.
- [9] S. J. Darzi, A. R. Mahjoub, and S. Sarfi, "Visible-light-active nitrogen doped tio2 nanoparticles prepared by sol-gel acid catalyzed reaction," *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, no. 3, pp. 17–23, 2012.
- [10] K. Palanivelu, J.-S. Im, and Y.-S. Lee, "Carbon Doping of TiO₂ for Visible Light Photo Catalysis - A review," *Carbon Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 214–224, 2007.
- [11] T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura, "Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light," *Chem. Lett.*, vol. 32, no. 4, pp. 364–365, 2003.
- [12] E. Fakhruddinova, A. V. Shabalina, and E. Sudareva, "Synthesis of TiO₂ and F-Doping TiO₂ Powders via 'Reverse' Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1085, pp. 95–100, 2015.
- [13] Y. Hendrix, A. Lazaro, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Influence of synthesis conditions on the properties of photocatalytic titania-silica

- composites,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 371, no. June 2018, pp. 25–32, 2019. [3]
- [14] M. YusoffM.S., M. Em., M. M, and W. Paulus, “Effect On Used Of Different HCl Molarities to the Characteristic of Nanotitania Powder Produced Via the Hydrothermal Method,” *APCBEE Procedia*, vol. 3, no. May, pp. 250–254, 2012. [4]
- [15] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004. [5]
- [16] W. Yu *et al.*, “Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blueby F-doped TiO₂,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, no. 1, pp. 107–112, 2014. [6]
- [17] F. M. M. Sol-gel and L. M. Sari, “No Title,” 2017. [7]
- [18] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, “Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 3808–3816, 2002. [8]
- [19] U. Diebold, “<(Surf.Sci.Rep.)[2003]The surface science of titanium dioxide.pdf>,” vol. 48, no. x, 2002. [9]
- [20] C. Su, B. Y. Hong, and C. M. Tseng, “Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide,” *Catal. Today*, vol. 96, no. 3, pp. 119–126, 2004. [10]
- [1] J. Yang and S. Tighe, “A Review of Advances of Nanotechnology in Asphalt Mixtures,” *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 96, no. Cictp, pp. 1269–1276, 2013. [11]
- [2] J. Parameswaranpillai, N. Hameed, T. Kurian, and Y. Yu, “Introduction to Nanomaterials and Nanocomposites,” *Nanocomposite Mater.*, pp. 1–4, 2016. [3]
- G. Yang, Z. Yan, and T. Xiao, “Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO₂ nanocrystal,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 4016–4022, 2012. [4]
- S. T. Hayle and G. G. Gonfa, “Synthesis and characterization of titanium oxide nanomaterials using sol-gel method,” vol. 2, no. 1, pp. 1–7, 2014. [5]
- K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, “Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM,” *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, vol. 42, pp. 357–361, 2008. [6]
- K. Nishizawa, M. Okada, and E. Watanabe, “New Preparation Method of Visible Light Responsive Titanium Dioxide Photocatalytic Films,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 05, no. 03, pp. 112–123, 2014. [7]
- R. K. Wahid *et al.*, “Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 48–56, 2005. [8]
- N. N. Binitha, Z. Yaakob, and R. Resmi, “Influence of synthesis methods on zirconium doped titania photocatalysts,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 182–187, 2010. [9]
- S. J. Darzi, A. R. Mahjoub, and S. Sarfi, “Visible-light-active nitrogen doped tio₂ nanoparticles prepared by sol-gel acid catalyzed reaction,” *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 9, no. 3, pp. 17–23, 2012. [10]
- K. Palanivelu, J.-S. Im, and Y.-S. Lee, “Carbon Doping of TiO₂ for Visible Light Photo Catalysis - A review ,” *Carbon Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 214–224, 2007. [11]
- T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura, “Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light,” *Chem. Lett.*, vol. 32,

- no. 4, pp. 364–365, 2003.
- [12] E. Fakhrutdinova, A. V. Shabalina, and E. Sudareva, “Synthesis of TiO₂ and F-Doping TiO₂ Powders via ‘Reverse’ Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1085, pp. 95–100, 2015.
- [13] Y. Hendrix, A. Lazaro, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, “Influence of synthesis conditions on the properties of photocatalytic titania-silica composites,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 371, no. June 2018, pp. 25–32, 2019.
- [14] M. YusoffM.S., M. Em., M. M, and W. Paulus, “Effect On Used Of Different HCl Molarities to the Characteristic of Nanotitania Powder Produced Via the Hydrothermal Method,” *APCBEE Procedia*, vol. 3, no. May, pp. 250–254, 2012.
- [15] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [16] W. Yu *et al.*, “Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, no. 1, pp. 107–112, 2014.
- [17] L. Sari, Megadia, "Sintesis dan Karakterisasi Nanotitania yang Didoping Fluor Menggunakan Metode Sol Gel," *Thesis*.2017.
- [18] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, “Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 3808–3816, 2002.
- [19] U.Diebold, “<(Surf.Sci.Rep.)[2003]The surface science of titanium dioxide.pdf>,” vol. 48, no. x, 2002.
- [20] C. Su, B Y. Hong, and C. M. Tseng, “Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide,” *Catal. Today*, vol. 96, no. 3, pp. 119–126, 2004.

