

SINTESIS LAPISAN TIPIS TiO₂ BERPORI YANG DIMODIFIKASI OLEH NITROGEN DENGAN METODE PEROKSO SOL-GEL, KARAKTERISASI DAN APLIKASINYA SEBAGAI MATERIAL PEMBERSIH DIRI (*SELF CLEANING MATERIAL*)

Diana Vanda Wellia^{a*}, Yulia Eka Putri^a, Nurul Pratiwi^a, dan Safni^b

^aLaboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Analitik dan Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

E-mail: nandadiana@fmipa.unand.ac.id

ABSTRACT

The photocatalytic properties of TiO₂ compound in anatase phase can be activated under visible light by nitrogen modification and its ability can be increased by generated porous structure using polietilen glikol (PEG) on TiO₂ thin film surface. The porous N/TiO₂ thin films were prepared by heating aqueous peroxotitanate thin films by addition of polietilen glikol (PEG) deposited uniformly on superhydrophilic uncoated glass at 500 °C for 1 h. The result of X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of only anatase phase for all samples. The UV-Vis spectroscopy showed the synthesized porous N/TiO₂ thin films exhibit the absorption in the visible range (400-500 nm). Photocatalytic activity of porous N/ TiO₂ thin films were evaluated by using fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR) to determine the ability of this photocatalyst for stearic acid degradation under visible light irradiation. The result showed that N/TiO₂/PEG-2.1 thin film degraded the stearic acid was about 87,86%, which was 1,12 times higher than that of N-doped TiO₂ and 9,9 times higher than that of undoped TiO₂ thin film.

Keywords: *anatase, porous, photocatalyst, self-cleaning, superhydrophilic*

PENDAHULUAN

Lapisan tipis titanium dioksida (TiO₂) mempunyai sifat fotokatalitik yang secara luas dapat diaplikasikan sebagai *self cleaning material*, *solar cells* dan pendegradasi berbagai polutan berbahaya^[1]. Namun, *band gap* dari TiO₂ pada fasa *anatase* murni yang besar (3,2 eV) hanya dapat diaktivasi pada sinar UV, sehingga penggunaan fotokatalis ini menjadi terbatas^[2]. Berbagai usaha telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya untuk dapat menggeser penyerapan cahaya dari fotokatalis TiO₂ ke daerah sinar tampak yaitu melalui doping dengan logam transisi (Fe, Mn, V)^[3-5] dan unsur non logam (N, C, S)^[6-8].

Pendopingan dengan unsur non logam diketahui dapat memperkecil band gap secara efektif. Dari semua unsur non logam, nitrogen merupakan dopan terbaik yang mampu memperkecil *band gap* TiO₂ secara langsung ataupun dengan membentuk pita terisolasi diantara pita valensi dan pita konduksi, sehingga TiO₂ dapat diaktivasi di bawah sinar tampak ($\lambda > 388 \text{ nm}$)^[6].

Beberapa metode telah dilakukan untuk mensintesis lapisan tipis TiO₂ yang didoping nitrogen seperti metode LP-MOCVD^[9], AP-CVD^[10], *radio frequency (RF) sputtering*^[11], pemanasan dibawah tekanan N₂ atau NH₃^[12], metode sol-gel^[13], dan lain-lain. Diantara semua metode tersebut, metode sol-gel merupakan metode yang sering digunakan

karena memiliki beberapa keuntungan seperti penggunaan alat yang sederhana, suhu yang rendah, dan mampu meningkatkan homogenitas dari lapisan tipis. Namun, metode sol-gel ini sering kali menggunakan pelarut organik yang mahal dan berbahaya. Modifikasi metode ini menjadi metode perokso sol-gel diketahui mampu menutupi kekurangan dari metode sol-gel biasa ini dalam proses pembuatan lapisan tipis TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen^[14]. Selain itu, keberadaan pori pada lapisan tipis TiO₂ dengan luas permukaan yang besar diketahui mampu meningkatkan efisiensi dari fotokatalis ini^[15].

Lapisan tipis TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen yang transparan, rata dan aktif pada sinar tampak telah berhasil disintesis sebelumnya melalui metode perokso sol-gel yang ramah lingkungan^[14]. Pada penelitian ini lapisan tipis N-doped TiO₂ yang disintesis dengan metode perokso sol-gel di modifikasi permukaannya dengan membentuk struktur berpori dengan menggunakan polietilen glikol (PEG) untuk meningkatkan kemampuan aktifitas fotokatalitik lapisan tipis ini pada sinar tampak. Lapisan tipis yang disintesis dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, SEM-EDX dan DRS UV-Vis. Sedangkan untuk aktivitas fotokatalitik lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen di evaluasi dengan mendegradasi asam stearat dibawah sinar tampak selama 24 jam.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan Kimia

Bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini adalah titanium(IV) klorida (TiCl₄) 99,9% (Merck), Hidrogen peroksida (H₂O₂) p.a 30% (Merck), amonium hidroksida p.a (NH₄OH) 25% (Merck), PEG 4000 (Merck), Aseton (Merck), Metanol (Merck), asam stearat (Merck), perak nitrat (Merck).

Peralatan

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah peralatan gelas, kaca silika normal (25,4 mmx 76,2 mm), *dip coater*, *furnace*, lampu halogen 500 W dan lain-lain. Sedangkan

instrumentasi yang digunakan adalah X-ray diffraction (XRD; Simadzu XRD 7000), *Scanning Electron Microscopy* (SEM; Hitachi S-3500), *Diffuse reflectance spectrophotometer UV-Vis* (DRS UV-Vis), *Fourier Transmission Infra Red* (FTIR; PerkinElmer).

Prosedur Penelitian

Pembuatan larutan asam perokso titanat (APT)

Sebanyak 3,6 mL alikuot TiCl₄ ditambahkan ke dalam 300 mL akuades tetes demi tetes dalam sebuah penangas air es dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah 30 menit, pH diatur menjadi 10 dengan penambahan amonia tetes demi tetes. Setelah pengadukan selama 24 jam, endapan putih yang dihasilkan disaring dan dicuci dengan akuades hingga tidak terdeteksi lagi Cl⁻ (diuji dengan mereaksikan air sisa pencucian dengan larutan AgNO₃). Kemudian endapan yang diperoleh ditambahkan dengan 80 mL akuades. Setelah itu, sebanyak 28 mL H₂O₂ ditambahkan kedalam larutan tetes demi tetes sambil diaduk. Selanjutnya, larutan tersebut ditambahkan dengan PEG 4000 dengan variasi penambahan 0,7 g, 1,4 g dan 2,1 g. Larutan diaduk selama 4 jam hingga membentuk larutan asam perokso titanat (APT) yang berwarna kuning transparan.

Pembuatan lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen

Kaca silika normal yang telah dipanaskan pada 500 °C selama 1 jam dicelupkan ke dalam larutan asam perokso titanat dengan penambahan PEG (APT/PEG). Selanjutnya kaca yang telah terlapisi di panaskan kembali pada 500 °C selama 1 jam. Skema dari pembuatan lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen diilustrasikan pada Gambar 1.

HASIL DAN DISKUSI

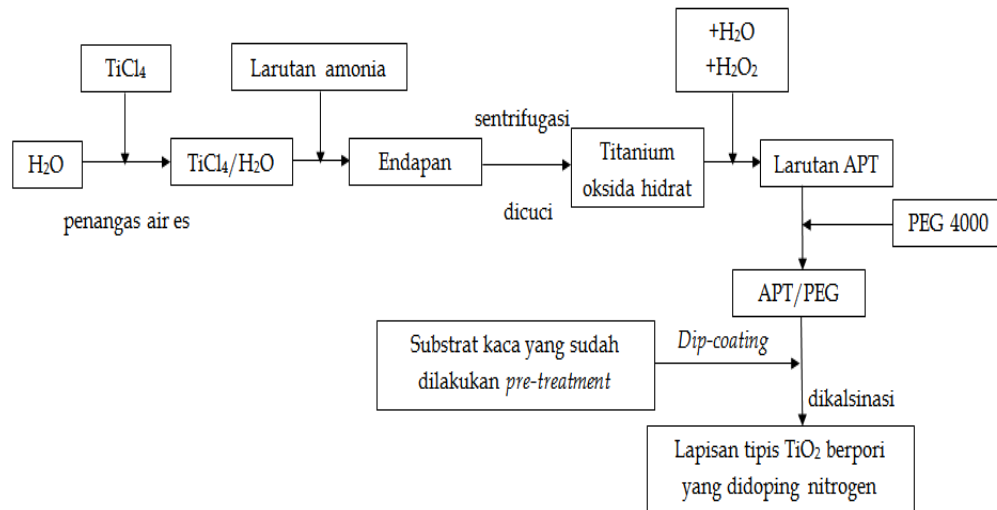
Produk Lapisan Tipis TiO₂ Berpori yang dimodifikasi oleh Nitrogen

Lapisan tipis yang disintesis pada penelitian ini ada tiga jenis yang pertama yaitu lapisan tipis TiO₂ tanpa pendopingan nitrogen yang diberi label *undoped-TiO₂*, yang kedua

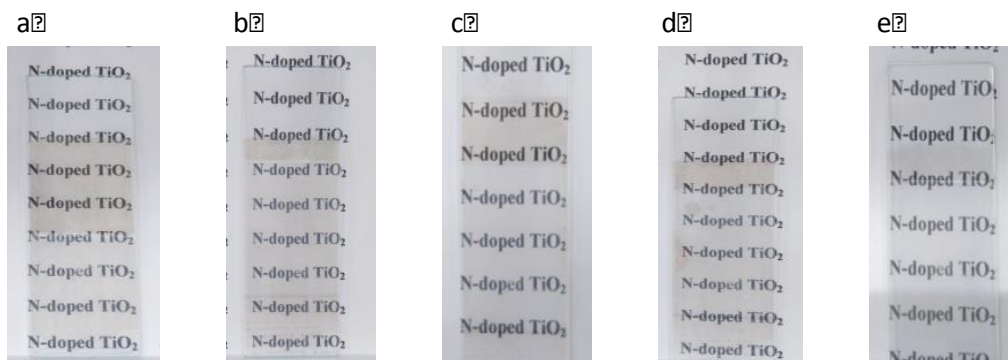
lapisan tipis TiO₂ dengan pendopingan nitrogen yang diberi label N/TiO₂, dan yang ketiga adalah lapisan tipis TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen dengan penambahan PEG sebagai pembentuk pori yang diberi label N/TiO₂/PEG-0.7, N/TiO₂/PEG-1.4 dan N/TiO₂/PEG-2.1.

oleh nitrogen dengan penambahan PEG juga terlihat berwarna sedikit kekuningan (gambar 2a, b dan c) seperti halnya dengan hasil pelapisan TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen tanpa penambahan PEG (gambar 2d). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan PEG tidak mempengaruhi kualitas hasil pelapisan. Sedangkan warna sedikit kekuningan yang dihasilkan pada lapisan mengindikasikan adanya pendopingan atom nitrogen pada lapisan tersebut.¹⁵ Hal ini sedikit berbeda dengan hasil pelapisan *undoped*-TiO₂ yang tidak terlalu terlihat warna kekuningan pada substrat kacanya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2e.

Gambar 2 menunjukkan semua sampel lapisan tipis TiO₂ yang disintesis. Pada gambar 2 ini terlihat bahwa lapisan tipis TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen dengan penambahan PEG (gambar 2a, b dan c) memberikan hasil pelapisan yang transparan, rata dan juga tidak ditemukan retakan. Selain itu hasil pelapisan TiO₂ yang dimodifikasi



Gambar 1. Skema pembuatan lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen.



Gambar 2. Foto lapisan tipis (a) N/TiO₂/PEG-0.7 (b) N/TiO₂/PEG-1.4 (c) N/TiO₂/PEG-2.1 (d) N/TiO₂ (e) *undoped*-TiO₂ pada kaca hidrofilik.

Hasil Karakterisasi Produk dengan X-Ray Diffractometer (XRD)

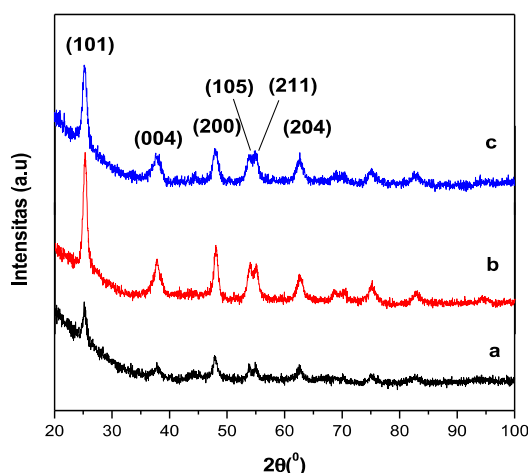
Fasa kristal dan ukuran kristal dari TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen ditentukan dengan menggunakan XRD (Gambar 3).

Pola XRD dari ketiga sampel yang dikarakterisasi menunjukkan puncak refleksi pada bidang kristal (101), (004), (200), (105), (211) dan (204). Nilai *hkl* ini mengacu kepada refleksi kristal anatase TiO₂^[17], yang mana hal ini mengindikasikan bahwa semua sampel TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen hanya mengandung fasa anatase dan juga berdasarkan hasil ini terlihat bahwa penambahan PEG terhadap TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen tidak mempengaruhi struktur kristal.

Ukuran kristal dari sampel yang dikarakterisasi dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Scherrer.

$$d = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$$

Dimana *d* adalah ukuran kristal (nm), λ adalah panjang gelombang yang digunakan ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), θ adalah sudut difraksi dan β adalah FWHM (*Full Width at Half Maximum*) pada $2\theta \times (\pi/180)$. Berdasarkan persamaan Scherrer, ukuran kristal dari *undoped*-TiO₂, N/TiO₂ dan N/TiO₂/PEG-2.1 secara berturut-turut adalah 12,0 nm, 11,2 nm dan 9,7 nm.



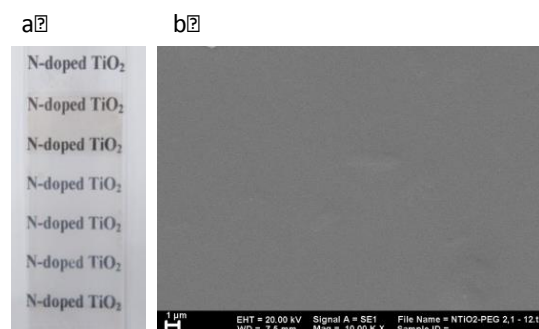
Gambar 3. Pola XRD dari (a) *undoped*-TiO₂ (b) N/TiO₂ (c) N/TiO₂/PEG-2.1.

Karakterisasi Morfologi Produk dengan SEM-EDX

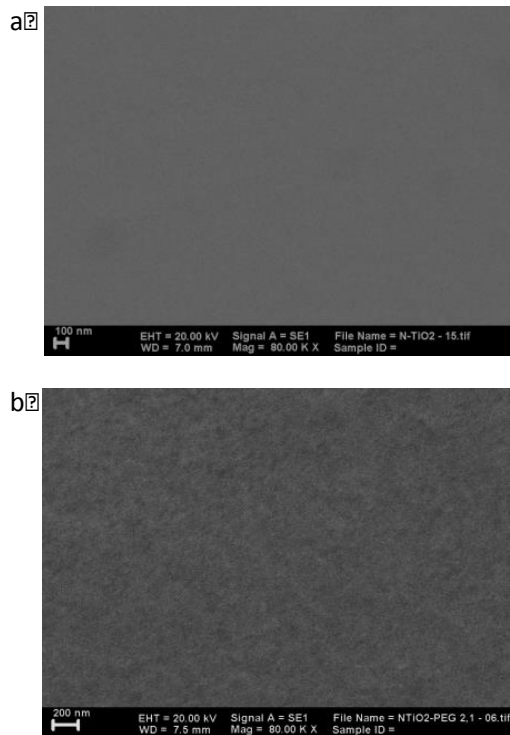
Karakterisasi SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dan komposisi kimia unsur-unsur penyusun pada permukaan sampel lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen yang telah disintesis. Pada penelitian ini, hasil SEM pada perbesaran 10.000 kali ditujukan untuk melihat ada tidaknya retakan pada lapisan tipis yang telah disintesis.

Lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen pada substrat kaca ditunjukkan pada gambar 4a. Lapisan tipis ini secara visual terlihat rata dan transparan dengan hasil pelapisan yang sedikit kuning akibat dari pengaruh pendopingan nitrogen. Hasil pelapisan ini dilihat lebih detail dengan menggunakan SEM dengan perbesaran 10.000 kali seperti yang ditunjukkan pada gambar 4b, dimana hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen tidak memiliki retakan pada permukaannya, yang mana hal ini dipengaruhi oleh penyerapan larutan APT yang rata pada permukaan kaca hidrofilik yang menghasilkan hasil pelapisan yang rata pula.

Gambar 5 merupakan hasil SEM yang menunjukkan bahwa sampel lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1 memiliki permukaan yang lebih berpori dibandingkan dengan lapisan tipis N/TiO₂ tanpa penambahan PEG. Adanya struktur berpori ini menyebabkan luas permukaan sampel menjadi lebih besar sehingga mampu memberikan pengaruh yang baik terhadap aktivitas fotokatalitiknya^[18].

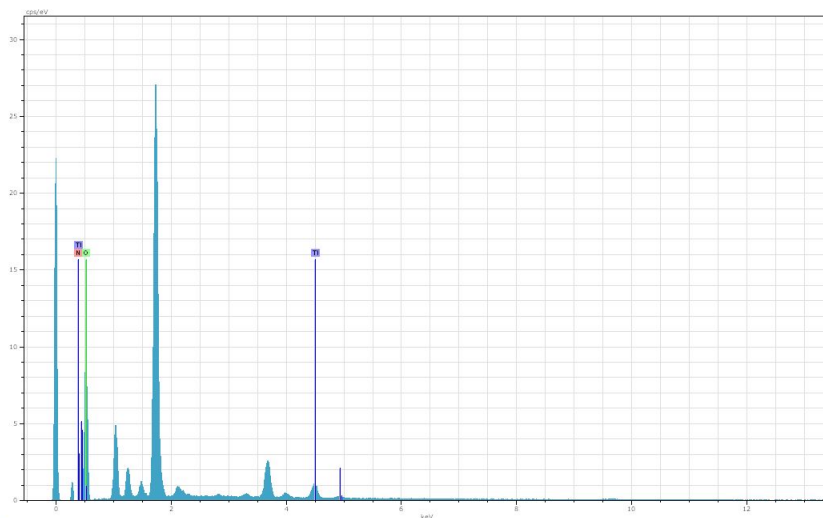


Gambar 4. (a) Foto lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1 pada substrat kaca (b) Foto SEM dari lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1.



Gambar 5. Foto SEM (a) N/TiO₂ (b) N/TiO₂/PEG-2.1 dengan perbesaran 80.000 kali.

Komposisi unsur kimia yang terdapat pada lapisan tipis N/TiO₂ berpori yang disintesis dapat diketahui dengan menggunakan EDX (gambar 6), dimana berdasarkan spektrum tersebut dapat diketahui bahwa sampel lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen hasil sintesis mengandung titanium, oksigen dan nitrogen



Gambar 6. Spektrum EDX lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1. (■ = Ti, ■ = O, ■ = N)

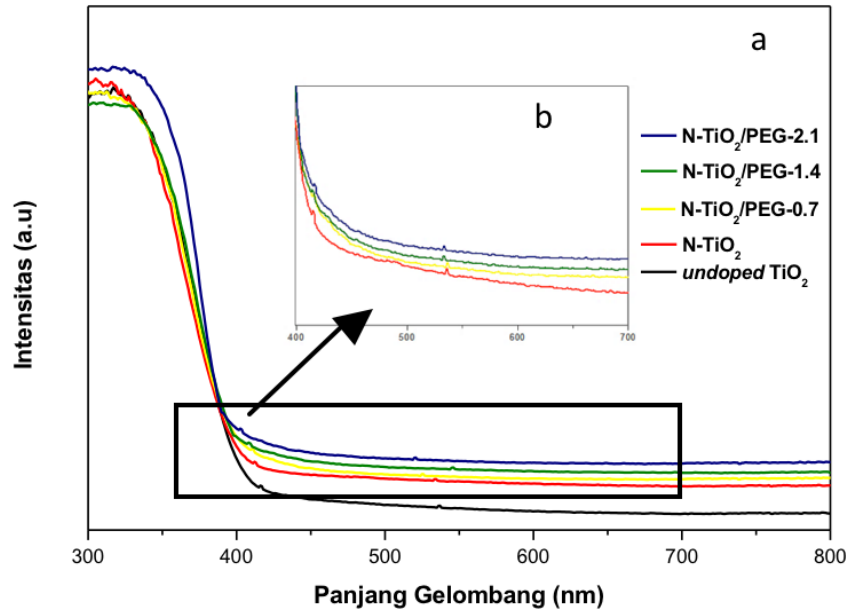
Karakterisasi Sifat Optik

Karakterisasi sifat optik dari sampel lapisan tipis yang disintesis diketahui dengan menggunakan DRS UV-Vis (Gambar 7) yang menunjukkan terjadinya peningkatan serapan pada daerah sinar tampak yaitu pada panjang gelombang 400–550 nm, yang mana hal ini diakibatkan oleh modifikasi atom nitrogen pada TiO₂^[19].

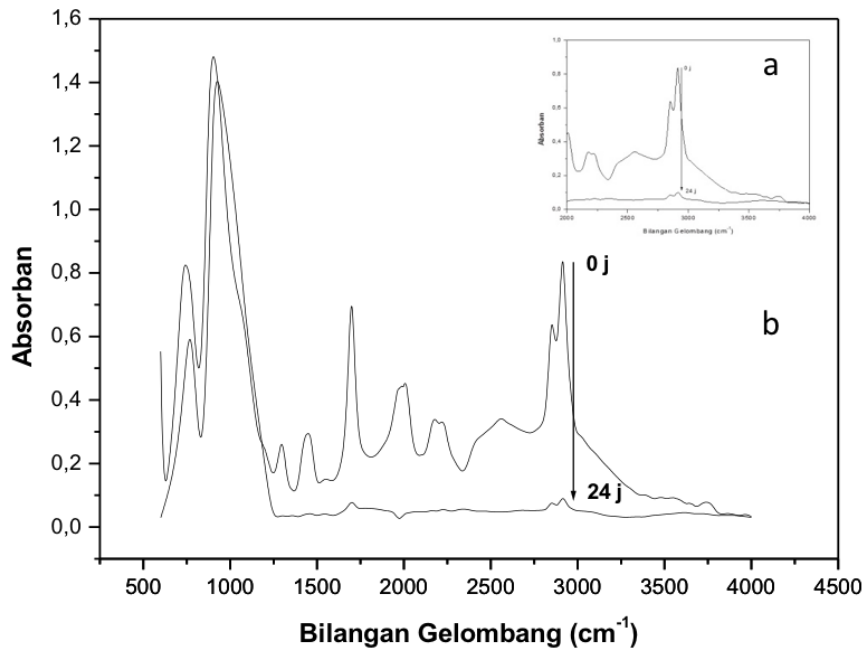
Uji Aktivitas Fotokatalitik

Aktivitas fotokatalitik dari semua sampel lapisan tipis yang telah disintesis diuji dengan mempelajari proses fotodegradasi dari asam stearat yang dilapiskan pada sampel lapisan tipis dan disinari dibawah sinar tampak selama 24 jam^[15].

Gambar 8 menunjukkan spektrum FTIR dari asam stearat pada lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1 sebelum dan setelah penyinaran dengan lampu halogen 500 W selama 24 jam. Berdasarkan gambar 8 tersebut dapat terlihat jelas besarnya penurunan absorban asam stearat pada lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1 dalam kurun waktu 24 jam. Penurunan absorban asam stearat ini secara spesifik dilihat pada bilangan gelombang 2917 cm⁻¹. Penurunan absorban inilah yang digunakan untuk menghitung persentase asam stearat yang terdegradasi selama 24 jam proses penyinaran.



Gambar 7. Spektrum DRS UV-Vis (a) semua sampel lapisan tipis yang disintesis pada daerah 300-800 nm (b) yang diperbesar pada daerah 400-700 nm.



Gambar 8. Spektrum FTIR asam stearat dari bilangan gelombang (a) 2000-4000 cm^{-1} (b) dari bilangan gelombang 600-4000 cm^{-1} sebelum (0 jam) dan setelah (24 jam) penyinaran.

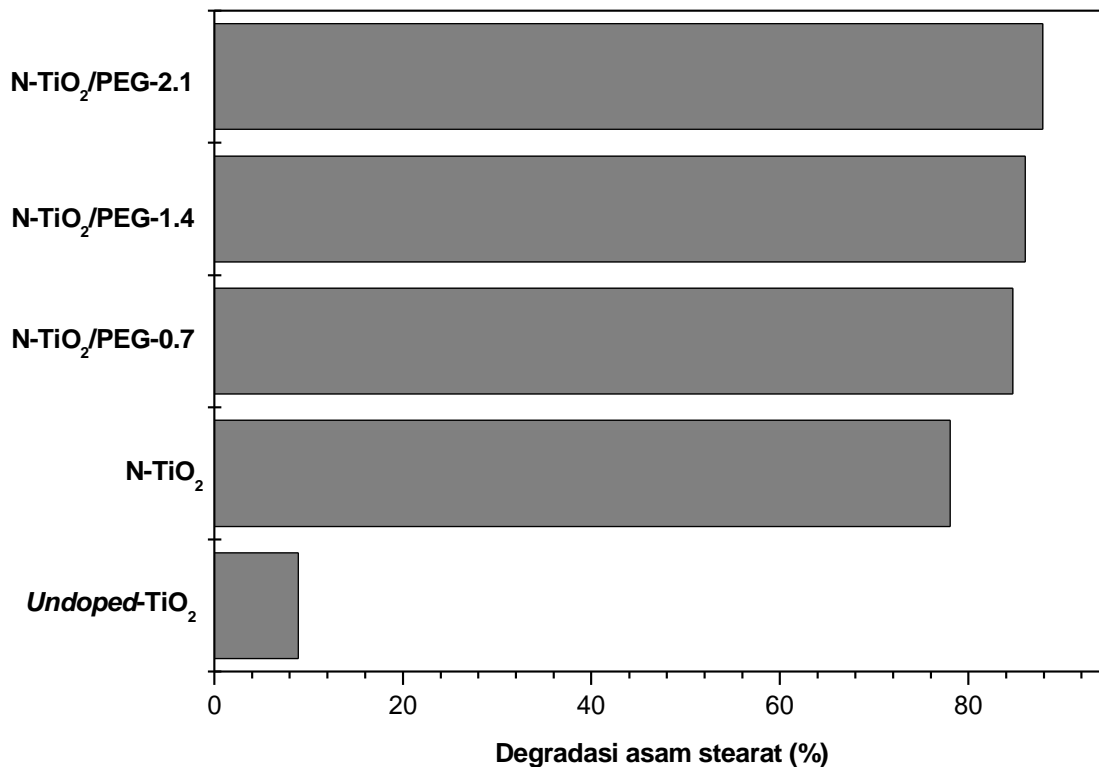
Analisis FTIR terhadap persentase degradasi asam stearat dari semua sampel lapisan tipis yang disintesis ditunjukkan oleh gambar 9. Berdasarkan gambar 9 diketahui bahwa

sampel lapisan tipis N/TiO_2 memiliki persentase degradasi 78,08%, yang mana hasil ini 8,77 kali lebih tinggi dibandingkan dengan persentase degradasi sampel lapisan

tipis *undoped* TiO₂. Hal ini dipengaruhi oleh modifikasi nitrogen pada lapisan tipis TiO₂ tersebut yang menyebabkan kemampuan penyerapan pada sinar tampak meningkat, sehingga aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi asam stearat juga meningkat ketika disinari oleh lampu halogen 500 W selama 24 jam. Namun jika dibandingkan lapisan tipis TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen tanpa penambahan PEG dengan sampel TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen dengan penambahan PEG, terlihat bahwa persentase degradasi asam stearat dari lapisan tipis TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen dengan penambahan PEG jauh lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitik dari sampel TiO₂ yang dimodifikasi oleh nitrogen dengan penambahan PEG meningkat, karena penambahan PEG menghasilkan struktur berpori pada lapisan tipis tersebut yang menyebabkan luas permukaannya menjadi lebih besar.

Faktor utama yang mempengaruhi tingginya aktivitas fotokatalitik lapisan tipis TiO₂

berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen pada sinar tampak adalah karena adanya peningkatan kemampuan serapan dari lapisan tipis tersebut pada daerah sinar tampak yang dibuktikan dengan hasil karakterisasi DRS Uv-Vis (Gambar 7). Hal ini disebabkan oleh adanya modifikasi atom nitrogen pada kristal TiO₂^[15]. Selain itu, faktor adanya struktur berpori yang menyebabkan luas permukaan menjadi lebih besar juga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari lapisan tipis tersebut^[18]. Faktor-faktor inilah yang mendukung sampel lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1 memiliki aktivitas fotokatalitik yang paling tinggi dibandingkan dengan sampel lapisan tipis yang lain yaitu dengan persentase degradasi asam stearat sebesar 87,86%. Hasil persentase degradasi lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1 ini terhadap asam stearat adalah 1,12 kali lebih tinggi dibandingkan dengan N/TiO₂ tanpa penambahan PEG dan 9,9 kali lebih tinggi dibandingkan dengan TiO₂ yang tidak terdoping dengan nitrogen.



Gambar 9. Aktivitas fotokatalitik dari lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen hasil sintesis dibawah penyinaran sinar tampak selama 24 jam.

KESIMPULAN

Lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen telah berhasil disintesis melalui metode perokso sol-gel dengan menggunakan PEG sebagai pembentuk pori. Lapisan tipis ini berwarna sedikit kekuningan, transparan, rata dan memiliki aktivitas fotokatalitik pada sinar tampak yang meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah penambahan PEG. Lapisan tipis TiO₂ berpori yang dimodifikasi oleh nitrogen yang memiliki aktivitas fotokatalitik yang paling tinggi adalah lapisan tipis N/TiO₂/PEG-2.1 dengan jumlah penambahan PEG sebesar 2,1 g dalam 100 ml larutan APT, dimana sampel ini mampu mendegradasi asam stearat sebesar 87,86%, yang mana 1,12 kali lebih tinggi dibandingkan N/doped TiO₂ dan 9,9 kali lebih tinggi dibandingkan dengan undoped TiO₂.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kadam, A. N., Dhabbe, R. S., Kokate, M.R., and Garadkar, K.M., Preparation of N-doped TiO₂ via Microwave-Assisted Method and its Photocatalytic Activity for Degradation of Malathion. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **133**: 669-676 (2014).
2. Darzi, S. J., Mahjoub, A. R., and Sarfi, S., Visible Light Active Nitrogen doped TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol-gel Acid Catalyzed Reaction. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, **9** (2012).
3. Anpo, M., Takeuchi, M., The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**: 505-516 (2003).
4. Ghosh, A. K., Maruska, H. P., Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **124**: 1516-1522 (1997).
5. Choi, W. Y., Termin, A., Hoffmann, M. R., Role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂-corelation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* **98**: 13669-13679 (1994).
6. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293**: 269-271 (2001).
7. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K., Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.*, **81**: 454-456 (2002).
8. Khan, S. U. M., Al-shahry, M., Ingler, J.W, B., Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, **297**: 2243-2245 (2002).
9. Guillot, J., Fabreguette, F., Imhoff, L., Heintz, O., Marco de Lucas, M. C., Sacilotti, M., Domenichini, B., Bourgeois, S., Amorphous TiO₂ in LP-OMCVD TiN_xO_y thin films revealed by XP. *Appl. Surf. Sci.*, **177**: 268 (2001).
10. Sato, N., Matsuda, M., Yoshinaga, M., Nakamura, T., Sato, S., Muramatsu, A., The synthesis and photocatalytic properties of nitrogen doped TiO₂ films prepared using the AC-PLD method. *Top. Catal.*, **52**: 1592 (2009).
11. Sakai, Y. W., Obata, K., Hashimoto, K., Irie, H., Enhancement on nitrogen and sulfur-doped TiO₂ thin film, *Vacuum*. **83**: 683-687 (2008).
12. Mi, L., Xu, P., Wang, P. N., Experimental Study on the Bandgap Narrowings of TiO₂ Films Calcined under N₂ or NH₃ Atmosphere, *Appl. Surf. Sci.* **255**: 2574 (2008).
13. Ananpattarachai, J., Kajitvichyanukul, P., Seraphin, S., Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants, *J Hazard Mater.* **168**: 253-261 (2009).
14. Xu, Q. C., Wellia, D. V., Amal, R., Liao, D. W., Loo, S. J. C., Tan, T. T. Y., Superhydrophilicity-assisted preparation of transparent and visible light activated N-doped titania film, *Nanoscale*. **2**: 1122-1127 (2010).
15. Bu, S., Jin, Z., Liu, X., Yang, L., Cheng, Z., Fabrication of TiO₂ porous thin film using peg template and chemistry of the process, *Materials Chemistry and Physics*. **88**: 273-279 (2004).
16. Barkul, R. P., Koli, V. B., Shewale, V. B., Patil, M. K., Delekar, S. D., Visible

- active nanocrystalline N-doped anatase TiO₂ particles for photocatalytic mineralization studies, *Materials Chemistry and Physics*. 1-10 (2016).
17. Gan, W. Y., Lam, S. W., Chiang, K, Amal, R., Zhao, H., Brungs, M. P., Novel TiO₂ thin film with non-UV activated superwetting and antifogging behaviours, *Journal of Materials Chemistry*. **17**: 952-954 (2007).
 18. Guo, X., Wang, X., He, F., Sol-gel synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ with high crystallinity and high visible light photocatalytic activity, *Applied Mechanics and Materials*. **217-219**: 857-861 (2012).