

SURFACE MODIFICATION OF SEMICONDUCTOR THIN FILM OF TiO₂ ON GRAPHITE SUBSTRATE BY Cu-ELECTRODEPOSITION

Modifikasi Permukaan Lapis Tipis Semikonduktor TiO₂ Bersubstrat Grafit dengan Elektrodeposisi Cu

Fitria Rahmawati*, Sayekti Wahyuningsih, and Nurani Handayani

Jurusan Kimia, Universitas Sebelas Maret Jl. Ir. Sutami 36 A Kentingan Surakarta, Central ja

Received 26 May 2008; Accepted 31 July 2008

ABSTRACT

Surface modification of graphite/TiO₂ has been done by mean of Cu electrodeposition. This research aims to study the effect of Cu electrodeposition on photocatalytic enhancing of TiO₂. Electrodeposition has been done using CuSO₄ 0,4 M as the electrolyte at controlled current. The XRD pattern of modified TiO₂ thin film on graphite substrate exhibited new peaks at $2\theta = 43-44^\circ$ and $2\theta = 50-51^\circ$ that have been identified as Cu with crystal cubic system, face-centered crystal lattice and crystallite size of 26-30 nm. CTABr still remains in the material as impurities. Meanwhile, based on morphological analysis, Cu particles are dissipated in the pore of thin film. Graphite/TiO₂/Cu has higher photoconversion efficiency than graphite/TiO₂.

Keywords: semiconductor, graphite/TiO₂, Cu electrodeposition

PENDAHULUAN

Deposisi semikonduktor lapis tipis secara kimia maupun elektrokimia telah banyak dipelajari para peneliti dengan aplikasi terutama untuk solar sel, dimana aplikasi ini memerlukan proses deposisi pada area yang luas dan biaya rendah, antara lain dilakukan oleh Kampman *et al.*[1] untuk produksi lapis tipis kadmium tellurida secara elektrodeposisi, produksi lapis tipis CdS secara *chemical bath deposition* oleh Lincot *et al.*[2] dan deposisi silika secara *chemical vapor deposition* [3]. Metode penempelan lapis tipis dengan memanfaatkan sifat aktif antarmuka surfaktan merupakan inovasi metode penempelan lapis tipis yang relatif sederhana dan mudah dibandingkan metode pembuatan lapis tipis yang sudah ada. Yang *et al.*[4] berhasil menumbuhkan lapisan mesopori silika yang dihidrolisis dengan asam klorida, HCl, pada permukaan grafit yang difasilitasi oleh adanya lapisan monolayer surfaktan setiltrimetil-ammonium klorida (CTACl) pada antarmuka grafit-larutan sintesis.

Senyawa TiO₂ relatif inert dibanding dengan senyawa-senyawa oksida lainnya [5] dan merupakan semikonduktor yang berfungsi sebagai fotokatalis yang memiliki fotoaktivitas dan stabilitas tinggi yang tersedia secara komersial dan preparasinya mudah dilakukan di laboratorium [6]. Semikonduktor fotokatalis menggunakan TiO₂ sebagai fotokatalis telah dilakukan untuk memecahkan berbagai masalah lingkungan antara lain untuk pemurnian air dan udara, destruksi mikroorganisme seperti bakteri dan virus, inaktivasi sel kanker [7], degradasi zat warna dan senyawa kimia beracun serta pembuatan gas hidrogen dari air [8].

Efektivitas fotokatalitik semikonduktor TiO₂ dapat berkurang karena adanya rekombinasi elektron dengan *hole* yang merupakan lubang positif yang ditinggalkan oleh elektron yang tereksitasi [9]. Jika foton dengan energi $h\nu$ sesuai atau lebih besar dari gap energi TiO₂ yaitu 3,2 eV maka elektron pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi dan menghasilkan *hole* pada pita valensi. Adanya kemungkinan rekombinasi *electron-hole* menyebabkan efektivitas fotokatalitik semikonduktor menurun [7]. Upaya pengurangan rekombinasi dapat dilakukan salah satunya dengan cara modifikasi permukaan semikonduktor.

Penempelan logam secara elektrodeposisi pada permukaan semikonduktor merupakan salah satu metode modifikasi permukaan semikonduktor. Elektrodeposisi adalah suatu metode pengendapan spesies kimia pada substrat atau logam lain secara elektrolisis. Metode ini memungkinkan sekali untuk dilakukan karena semikonduktor tertempel pada substrat yang konduktif yaitu grafit dan bentuk substrat sangat memungkinkan untuk ditempatkan sebagai katoda dalam sel elektrolisis. Penempelan atau deposisi logam pada permukaan semikonduktor terbukti efektif mengantisipasi kemungkinan rekombinasi *electron-hole*, karena logam dapat bertindak sebagai penjebak elektron sehingga dapat meningkatkan efektivitas fotokatalitik TiO₂. Penempelan Ag pada permukaan TiO₂ dapat meningkatkan produksi H₂ pada proses degradasi alkohol [8]. Peningkatan produksi H₂ yang lebih besar diamati pada semikonduktor TiO₂ yang dimodifikasi dengan Pt (Pt/TiO₂) [10]. Sedangkan Haber *et al.* [11] telah mendeposisikan Au pada titania dan

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-271-663375
Email address : fitria_r@mipa.uns.ac.id

mendapatkan aktivitas katalitik yang tinggi untuk oksidasi CO pada temperatur rendah (200 K).

Pada penelitian ini logam Cu dipilih sebagai logam yang dideposisikan pada permukaan TiO₂ karena Cu tidak mudah teroksidasi dan mempunyai potensial reduksi yang cukup tinggi yaitu 0,340 volt sehingga diperkirakan logam Cu dapat bertindak sebagai penjejak elektron dan dapat memperkecil rekombinasi *electron-hole*. Elektrodeposisi dilakukan dengan menggunakan larutan CuSO₄ pada arus terkontrol untuk mengatur massa logam yang terdeposisi dengan grafit/TiO₂ sebagai katoda dan batang grafit sebagai anode.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan meliputi titanium (IV) klorida (TiCl₄) (Merck), Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) (Merck), hidrogen klorida (HCl) 37% (Merck), batang grafit, kawat platina, CuSO₄ 5 H₂O (Merck), kalium iodida (KI) (Aldrich), I₂ (Merck).

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1 set alat elektrolisis (Analytic Analyzer Electrolysis Yanaco AES-2D dengan ketelitian $\pm 1 \times 10^{-2}$ volt), *magnetic stirrer* Heidolph MR 1000, *X-Ray Diffraction* Shimadzu 6000, Spektrofotometer UV-Vis Seiki Ogawa dengan lampu deuterium dan wolfram (100 Ma dan 10 mV), *Scanning Electron Microscope* Philips XL-20, Sanwa Multimeter Digital CD 751 (skala μ A, mV dan Ω), Thermolyne Furnace 4800 (maks temperatur 1000 °C), inkubator P selecta Hot Cold- M, Jangka Sorong Electronic Digital Caliper (skala mm dan inci), Desikator, Neraca Analitik Sartorius BP 110 (mak:110 g; min: 0,001 g).

Prosedur Kerja

Sintesis semikonduktor lapis tipis grafit/TiO₂

Keping-keping grafit dipanaskan pada temperatur 450 °C selama 4 jam, kemudian dibiarkan menjadi dingin dan ditimbang dengan neraca analitis dan dicatat beratnya. Larutan sintesis 100 mL dibuat dengan komposisi 1 M HCl : 0,1 M TiCl₄: 16 mM setil trimetil ammonium bromida dengan volume masing-masing sesuai perbandingan konsentrasinya dalam 100 mL larutan. Larutan diaduk dan dibiarkan dulu selama 5 menit untuk menstabilkan antar muka udara/air.

Keping-keping grafit diikat dengan tali dan digantung pada sel sintesis yang berisi larutan sintesis dan dipanaskan pada temperatur 60 °C selama 4 hari.

Keping grafit yang sudah terlapisi lapisan sintesis diambil dan dicuci dengan air bebas ion, kemudian dikalsinasi dalam furnace dengan pemanasan sampai temperatur mencapai 450 °C selama 4 jam. TiO₂ yang terdeposisi ditimbang sebagai bobot awal setelah dikurangi berat grafit yang belum terlapisi TiO₂.

Modifikasi semikonduktor grafit/TiO₂ dengan elektrodeposisi logam Cu

Modifikasi semikonduktor grafit/TiO₂ dilakukan dalam sel elektrolisis pada variasi arus terkontrol 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030 A dengan konsentrasi larutan CuSO₄ 0,4 M. Proses elektrodeposisi Cu dilakukan selama 30 menit. Pemilihan waktu elektrodeposisi tersebut didasarkan pada penelitian Rahmawati dkk [12] yang telah melakukan penempelan TiO₂ teknis pada permukaan grafit dan memodifikasi dengan penempelan Cu secara elektrodeposisi guna peningkatan efektivitas fotokatalitik TiO₂. Grafit/TiO₂ digunakan sebagai katoda dan Pt sebagai anode.

Material hasil sintesis dan modifikasi dianalisis kristalinitas dan sistem kristalnya menggunakan XRD dengan bantuan perangkat lunak RIETICA untuk *refinement* menggunakan metoda Rietveld, analisis morfologi menggunakan SEM dan uji fotoelektrokimia pada kisaran panjang gelombang 200-700 nm untuk mendapatkan %IPCE (% *Incident Photon to Current Efficiency*), dengan metode seperti Rahmawati dkk [13].

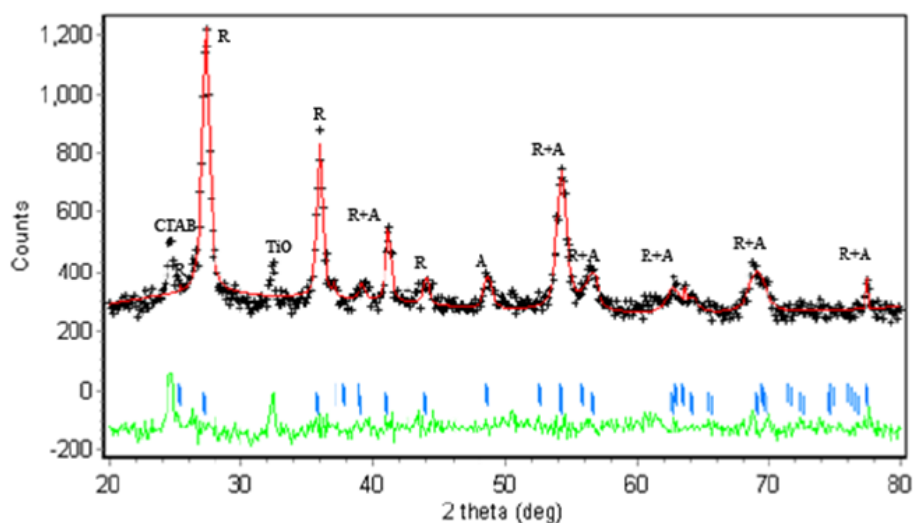
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis grafit/TiO₂

Pembuatan lapis tipis semikonduktor pada suatu substrat, dengan grafit sebagai substrat yang bersifat konduktif dapat dimodifikasi secara elektrodeposisi. Sintesis lapis tipis semikonduktor pada penelitian ini mengacu pada penelitian Rahmawati dkk [12], yaitu sintesis semikonduktor lapis tipis grafit/TiO₂ yang mendapatkan konsentrasi cetyl trimetil ammonium bromida 16 mM dan waktu perendaman 4 hari sebagai kondisi optimal pada deposisi TiO₂. Hal ini ditunjukkan dari harga luas permukaan t-plot yang tinggi (6822 m²/g) dan %IPCE paling tinggi (3,261%).

Analisis XRD menggunakan radiasi Cu K α ($\lambda = 1,5418$ angstrom) dilakukan dengan membandingkan nilai *d* (*d spacing*) dari puncak-puncak kristalin yang muncul dalam spektra dengan puncak-puncak standar dari TiO₂ anatase dan rutil. Hasil *refinement* difraktogram XRD menggunakan metode Rietveld dengan perangkat lunak RIETICA ditunjukkan pada Gambar 1.

Hasil *refinement* menunjukkan bahwa TiO₂ berada dalam dua fasa yaitu anatase dan rutil dengan



Gambar 1. Hasil *refinement* difraktogram XRD grafit/TiO₂ hasil sintesis. + : data eksperimen, garis *solid* : hasil kalkulasi

nilai faktor residual Rp= 5,818, Rwp= 9,233 dan $\chi^2=0,765$. Fasa anatase berada dalam sistem kristal tetragonal dengan grup ruang I 41/amd, dengan parameter sel a= 3,71570 dan b= 9,41490, $\alpha=\beta=\gamma$. Sedangkan fasa rutil berada dalam sistem kristal Tetragonal, grup ruang P 42/mnm dengan parameter sel a= 4.57080 dan b= 2.9490, $\alpha=\beta=\gamma$.

Puncak pada 2θ 24,4312 merupakan puncak setil trimetil ammonium bromide (CTABr) (berdasarkan perbandingan dengan data JCPDS *cas number* 48-2454) yang masih tertinggal dalam lapis tipis TiO₂ meskipun telah dilakukan pemanasan sampai 450°C. Sementara itu puncak pada 2θ 32,2161 diperkirakan merupakan puncak dari titanium(II)oksida (TiO). Perkiraan tersebut didasarkan pada perbandingan dengan data JCPDS *cas number* 23-1078.

Data difraktogram XRD yang paling kiri dari puncak kuat dari masing-masing fasa dapat digunakan untuk menentukan diameter kristalit dengan menggunakan persamaan Scherrer [14].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\delta W \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Dimana d adalah diameter kristalit (nm), K adalah konstanta bernilai ~1, λ adalah panjang gelombang logam target yang digunakan (nm), δW adalah lebar total pada setengah puncak maksimum atau *Full Width Half Maximum* (FWHM) (dinyatakan dalam radian) dan θ adalah sudut Bragg (deg).

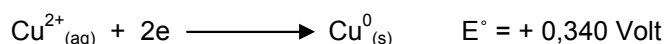
Dengan menggunakan persamaan (1) diperoleh diameter kristal rutil sebesar 9,746 nm pada $2\theta = 27,500^\circ$ d_{110} , sesuai dengan d 3,2286 Å yang merupakan puncak tertinggi pada standar rutil TiO₂ JCPDS *cas number* 88-1172 dan kristal anatase sebesar 12,266 nm pada $2\theta = 41,2500^\circ$ d_{112} . Fasa anatase dengan d_{101} tidak muncul pada TiO₂ hasil sintesis.

Elektrodeposisi Cu pada grafit/TiO₂

Modifikasi grafit/TiO₂ dilakukan dengan menempelkan logam Cu pada permukaan TiO₂ melalui elektrodeposisi dari larutan elektrolit CuSO₄.

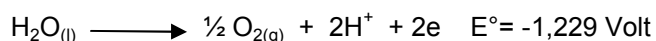
Reaksi yang terjadi selama proses elektrolisis adalah sebagai berikut :

Katoda :



Tembaga diendapkan pada katoda.

Anoda :

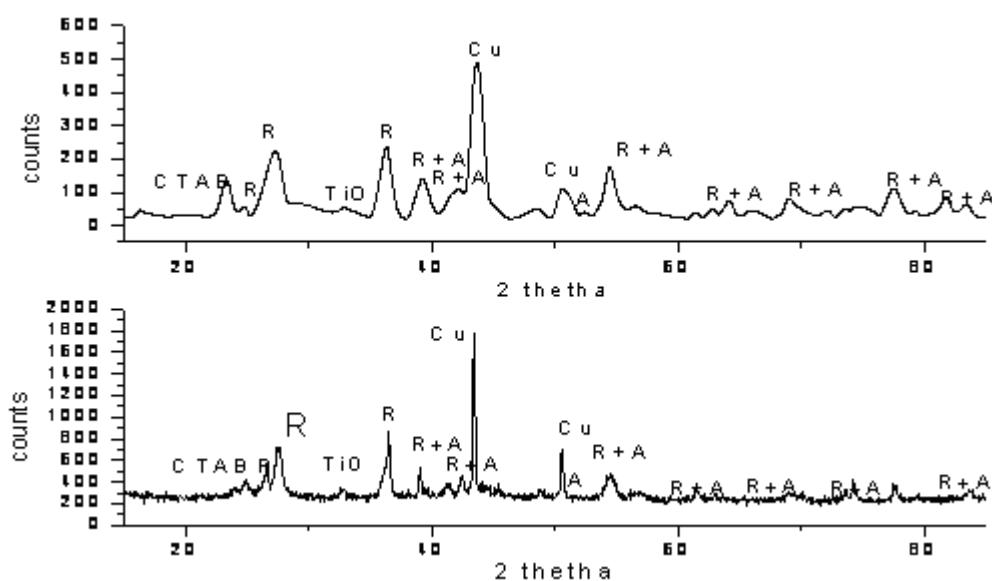


Oksigen dilepaskan pada anoda.

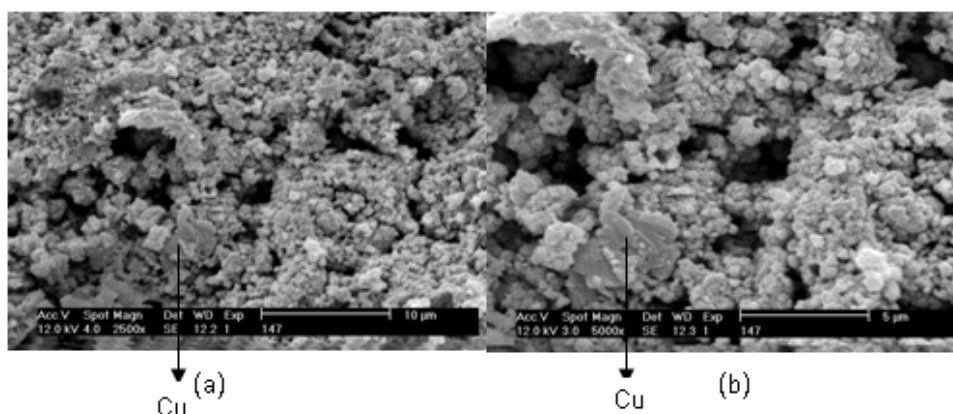
Pola difraksi grafit/TiO₂/Cu hasil elektrodeposisi Cu pada arus elektrodeposisi 0,010 A dan 0,030 A ditunjukkan pada Gambar 2.

Pola difraksi grafit/TiO₂/Cu (Gambar 2) yang dibandingkan dengan pola difraksi grafit/TiO₂ (Gambar 1) menunjukkan adanya puncak baru yang muncul pada $2\theta = 43-44^\circ$ dan $2\theta = 50-51^\circ$. Puncak baru tersebut diidentifikasi sebagai puncak logam Cu berdasarkan perbandingan dengan data JCPDS 03-1018, dengan sistem kristal kubik. Hal ini menunjukkan bahwa sudah ada logam Cu yang terdepositasi pada grafit/TiO₂ arus elektrodeposisi 0,010 A dengan persentase sebesar 16,582% dan pada arus elektrodeposisi 0,030 A 18,604%. Ukuran kristal Cu (diameter Cu) pada grafit/TiO₂/Cu arus elektrodeposisi 0,010 A diperkirakan menggunakan persamaan Scherrer yaitu sebesar 29,101 nm pada $2\theta = 43,3688^\circ$ dan untuk arus elektrodeposisi 0,030 A sebesar 26,366 nm pada $2\theta = 43,0728^\circ$.

Morfologi grafit/TiO₂/Cu hasil modifikasi pada arus elektrodeposisi 0,010 A dan 0,030 A dengan perbesaran 2500 kali dan 5000 kali ditunjukkan oleh Gambar 3.



Gambar 2. Pola difraksi X-Ray grafit/TiO₂/Cu dengan arus elektrodeposisi 0,010A (a); 0,030A (b)



Gambar 3. Grafit/TiO₂/Cu arus elektrodeposisi 0,010 A dengan perbesaran 2500x (a) dan perbesaran 5000x (b)

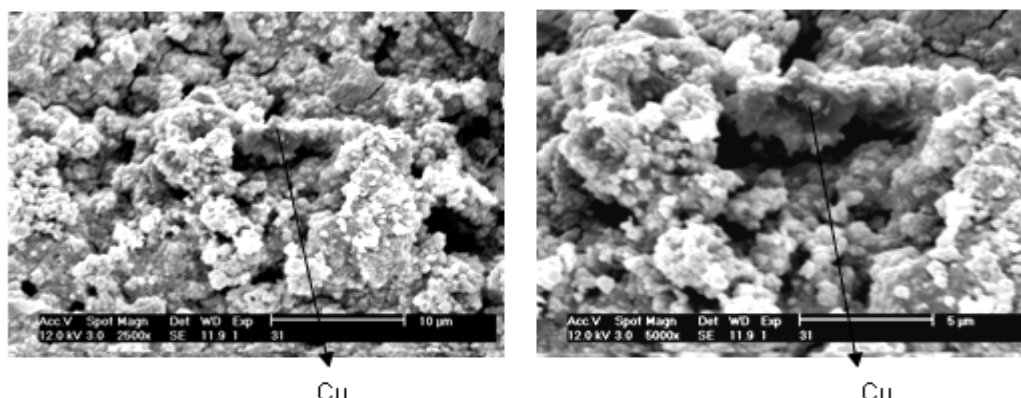
Penggunaan arus elektrodeposisi 0,010 A telah menunjukkan adanya logam Cu yang terdeposisi pada grafit/TiO₂. Logam Cu ini mengisi pori yang berhubungan dengan grafit sehingga homogenitas permukaan merupakan faktor yang berpengaruh terhadap deposisi logam Cu. Pada perbesaran 5000x logam Cu terlihat lebih jelas. Berdasarkan skala 17 mm=5μm, yang terdapat pada gambar (3), maka diperoleh ukuran *cluster* Cu sekitar 0.062 μm², atau panjang sisinya sekitar 235,3 nm-264,7 nm. Perbedaan ukuran kristal dengan perkiraan menggunakan rumusan Scherrer, dikarenakan pada SEM yang tampak merupakan agregat atau *cluster* dari kristal-kristal Cu, sedangkan perkiraan perhitungan Scherrer merupakan ukuran kristalit.

Pada arus elektrodeposisi 0,030 A juga sudah ada logam Cu yang terdeposisi pada grafit/TiO₂ meskipun kurang jelas terlihat karena Cu terdeposisi pada pori yang lebih dekat dengan grafit, sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 4. Berdasarkan skala yang ada

pada SEM, diperkirakan panjang sisi *cluster* Cu sekitar 1470 nm, atau ukuran luasnya 2,16 μm².

Deposisi Cu pada grafit/TiO₂ pada variasi arus menghasilkan data berat Cu seperti yang terlihat pada Tabel 1. Berat Cu eksperimen lebih kecil dari berat Cu teori. Perbedaan berat Cu antara teori dengan hasil eksperimen disebabkan oleh beberapa hal, diantaranya ukuran sampel grafit/TiO₂ yang dielektrodeposisi terlalu kecil (diameter rata-rata 8,01 mm dan tebal rata-rata 0,61 mm) sehingga media penempelan Cu relatif sempit dan ion Cu²⁺ yang ada dalam larutan ruah CuSO₄ masih banyak dan tidak terdeposisi pada semikonduktor grafit/TiO₂. Selain itu juga karena faktor pengadukan larutan yang tidak stabil sehingga menyebabkan sebagian Cu yang terdeposisi pada sampel grafit/TiO₂ rontok.

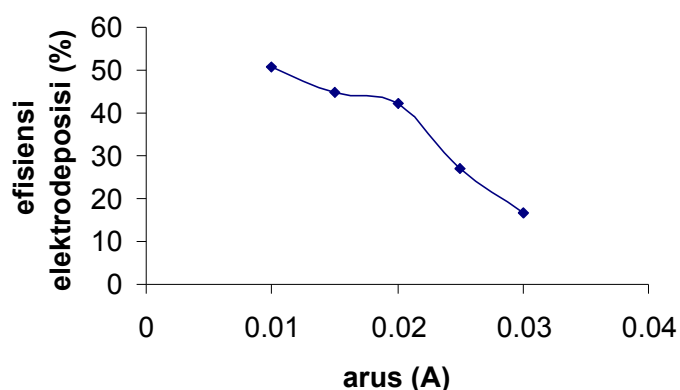
Penentuan efisiensi elektrodeposisi dihitung dengan membandingkan berat Cu eksperimen dengan berat Cu teoritis dan didapatkan kurva yang ditunjukkan oleh Gambar 5. Semakin besar arus elek



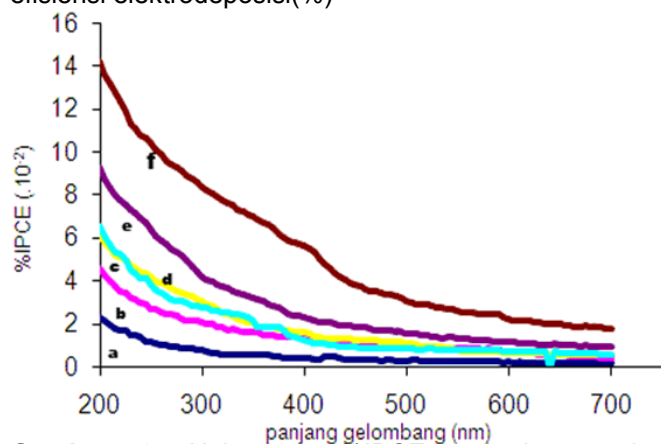
Gambar 4. Grafit/TiO₂/Cu arus elektrodeposisi 0,030 A dengan perbesaran 2500x (a) dan perbesaran 5000x (b)

Tabel 1. Data Berat Cu yang Terdeposisi pada Variasi Arus Elektrodeposisi dan Efisiensi Elektrodeposisi

Kuat Arus (A)	W exp (gram)	W teo (gram)	Efisiensi (%)
0,010	0,003	0,006	50,000
0,015	0,004	0,009	44,444
0,020	0,005	0,012	41,667
0,025	0,004	0,015	26,667
0,030	0,003	0,018	16,667



Gambar 5. Hubungan arus elektrodeposisi(A) versus efisiensi elektrodeposisi(%)



Gambar 6. Hubungan %IPCE terhadap panjang gelombang (nm).(a)Grafit/TiO₂,(b) grafit/TiO₂/Cu arus 0,01 A, (c) arus 0,015 A, (d) arus 0,02 A, (e) arus 0,025 A, dan (f) arus 0,03 A

trodeposisi maka efisiensi arusnya semakin kecil. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut, pada arus elektrodeposisi 0,010 A memiliki efisiensi elektrodeposisi paling besar karena pada arus kecil, reduksi ion-ion logam berlangsung lambat (memiliki kecepatan rendah) sehingga pertumbuhan kristal berlangsung lambat pula dan endapan yang terbentuk lebih halus dan lebih merata di permukaan grafit/TiO₂. Kenaikan arus akan mempercepat reduksi ion-ion logam dan pertumbuhan kristalpun berjalan lebih cepat. Hal ini mengakibatkan kristal yang terbentuk semakin besar dan kasar sehingga mudah rontok.

Efisiensi konversi induksi foton ke arus listrik yang dinyatakan dengan %IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*) menunjukkan efektivitas sifat fotokatalitik semikonduktor. Semikonduktor TiO₂ disinari cahaya dengan variasi panjang gelombang dari 200 nm sampai 700 nm dengan lampu deuterium dan wolfram 100 mA dan 10 mV. Gambar 6 menunjukkan bahwa %IPCE grafit/TiO₂/Cu lebih tinggi dari grafit/TiO₂ dan secara keseluruhan terjadi peningkatan %IPCE setelah semikonduktor dimodifikasi dengan penempelan Cu. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Apabila suatu semikonduktor dikenai cahaya (hv) dengan energi yang sesuai, maka elektron pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* pada pita valensi. Setelah mengalami eksitasi, elektron bermigrasi menuju logam Cu yang merupakan substrat konduktif sehingga akan terukur sebagai arus eksternal.

Jika grafit/TiO₂ tanpa logam Cu dikenai cahaya (hv) maka ada dua kemungkinan yang bisa terjadi, kemungkinan pertama yaitu elektron akan tereksitasi ke pita konduksi kemudian menuju ke sirkuit eksternal dan terukur sebagai arus, kemungkinan kedua yaitu elektron yang tereksitasi tersebut dapat kembali mengalami rekombinasi dengan *hole* sehingga probabilitas terukurnya arus juga berkurang karena adanya kemungkinan rekombinasi *electron-hole*. Logam Cu sendiri mempunyai aktifitas katalitik dan memodifikasi sifat fotokatalitik semikonduktor melalui perubahan distribusi elektronnya. Berdasarkan hasil

diatas terlihat bahwa %IPCE pada berbagai variasi arus terlihat *trend* naiknya %IPCE seiring dengan semakin besar arus elektrodeposisi yang digunakan. %IPCE maksimum terdapat pada grafit/TiO₂/Cu dengan arus elektrodeposisi 0,030 A (Gambar 6). Secara umum kisaran berat logam Cu yang terdeposisi yaitu sekitar 0,003 – 0,005 gram (terlihat pada Tabel 1). Pada semikonduktor grafit/TiO₂/Cu peningkatan %IPCE tidak selalu sejalan dengan semakin besarnya jumlah Cu yang terdeposisi pada grafit/TiO₂. Hal tersebut dimungkinkan karena semakin banyak logam Cu yang terdeposisi justru dimungkinkan dapat menutupi permukaan TiO₂ sehingga menghambat eksitasi awal TiO₂ oleh foton yang berakibat kemampuan logam Cu sebagai penjebak elektron akan turun. Dari Gambar 6 terlihat juga bahwa grafit/TiO₂/Cu dapat bekerja baik pada daerah UV ($\lambda = 200-400$ nm), dan semakin bergeser ke daerah visibel ($\lambda > 400$ nm) %IPCE semakin turun. Hal ini menunjukkan bahwa grafit/TiO₂/Cu tidak terlalu sensitif sebagai fotokatalisis bila digunakan di daerah visibel.

KESIMPULAN

Semikonduktor lapis tipis grafit/TiO₂ dapat dimodifikasi dengan penempelan logam tembaga (Cu) secara elektrodeposisi. Variasi arus terkontrol yang digunakan pada proses elektrodeposisi tidak terlalu berpengaruh terhadap berat logam Cu yang terdeposisi pada semikonduktor grafit/TiO₂, akan tetapi variasi arus terkontrol berpengaruh pada besarnya efisiensi elektrodeposisi. Semakin besar arus elektrodeposisi yang digunakan maka efisiensi elektrodeposisi semakin kecil. Efisiensi elektrodeposisi paling besar diperoleh pada arus elektrodeposisi 0,010 A yaitu 50,00%. Elektrodeposisi Cu meningkatkan %IPCE dari grafit/TiO₂, sehingga hasil modifikasi tersebut meningkatkan kemampuan fotokatalitik grafit/TiO₂.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi atas pendanaan proyek Hibah Bersaing XIII 2005/2006, dan kepada Pamularsih Ari Windu, S.Si, Setyaningsih, S.Si dan Syarifah, S.Si atas kerjasamanya dalam tim sintesis grafit/TiO₂.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kampman, A., Cowache, P., Lincot, D., and Vedel, J., 1999, *J. Electro. Chem. Soc.* 146, 150.
2. Lincot, D., Froment, M., and Cachet, H., 1999, *Advance in Electrochemical Science and Engineering*, Alkire. R.C. Kolb, D .M, Eds Wiley-VCH. New York, Vol 6. 165.
3. Fodor, K., Bitter, J.H., and de Jong, K.P., 2002, *Microporous and Mesoporous Materials*, 56, 101-109.
4. Yang, H., Coombs, N., Sokolov, L., Ozin, G.A., 1997, *J. Mater. Chem*, 7(7), 1285-1290.
5. Brown, G.N., Birks, J. W., and Koval, 1992, *Anal. Chem*, 64, 427-434.
6. Mursyidi, dkk, 1994, *Fotodegradasi Senyawa Organoklorin dengan Katalis Titan Dioksida*, Fakultas Farmasi, UGM, Yogyakarta.
7. Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., 1995, *Chem. Rev.* 95, 69-96.
8. Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T., 1995, *Chem. Rev.* 95 735-758.
9. Gunlazuardi, J., 2001, *Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂ : Aspek Fundamental dan Aplikasinya*, Seminar Nasional Kimia Fisika II, Universitas Indonesia, Jakarta.
10. Scalafani, A., Mozzanega, M.N., and Pichat, P., 1991, *J. Photochem and Photobiol, A: Chemistry*, 59, 181-189.
11. Haber, J., Nowak, P., and Zurek, P., 2003, *Langmuir*, 196-199.
12. Rahmawati, F., Masykur, A., dan Hartanti, A.D., 2006, Elektrodeposisi Tembaga (Cu) pada Permukaan lapis Tipis TiO₂ Teknis Bersubstrat Grafit Guna Peningkatan Efektivitas Fotokatalitik TiO₂, Seminar Nasional Kimia dan Industri, Jurusan Kimia, Universitas Sebelas Maret, 9 September 2006
13. Rahmawati, F., Wahyuningsih, S., dan Windu, P.A., 2006, *Indo. J. Chem.*, vol.6, no.2 July 2006.
14. Manorama, S.V., Reddy, K.M., Reddy, C.V.G., Narayanan, S., Raja, P.R., and Chatterji, P.R., 2002, *J. Phys. and Chem of Solids*, 63, 135-143.