

## PREDIKSI ENERGI CELAH PITA DALAM TiO<sub>2</sub>-ANATAS DAN TiO<sub>2</sub>-ANATAS TERDADAH PERAK (Ag)

Hari Sutrisno

Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Negeri Yogyakarta

### ABSTRAK

Energi celah pita dalam TiO<sub>2</sub>-anatase dan TiO<sub>2</sub>-anatase terdada perak (Ag-TiO<sub>2</sub>-anatase) dapat diprediksi dengan pendekatan *density functional theory* (DFT). Persamaan Kohn-Sham digunakan untuk perhitungan berdasarkan pendekatan *density-functional theory* (DFT) dengan fungsi korelasi perubahan *local density approximation* (LDA) and *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE). Perhitungan prinsip awal energi celah pita dilakukan menggunakan metode unit sel konvensional TiO<sub>2</sub>-anatase dan supercell (2x1x1) Ag-TiO<sub>2</sub>-anatase dengan program ADF-BAND versi 2014.10 yang terdapat dalam paket program Amsterdam Density Functional (ADF). Hasil perhitungan energi celah pita untuk TiO<sub>2</sub>-anatase diperoleh nilai energi celah pita berdasarkan LDA dan GGA+PBE sebagai fungsi korelasi perubahan, masing-masing sebesar 2,74 dan 2,87 eV. Pita antara (*intermediate band*) dihasilkan dari perhitungan energi celah pita dalam Ag-TiO<sub>2</sub>-anatase berdasarkan pendekatan DFT dengan fungsi korelasi perubahan LDA and GGA+PBE). Hasil perhitungan energi celah pita dalam Ag-TiO<sub>2</sub>-anatase dengan LDA sebesar 0,92 eV di atas pita valensi dan 1,74 eV di bawah pita konduksi, sedangkan dengan GGA+PBE sebesar 1,02 eV di atas pita valensi dan 1,78 eV di bawah pita konduksi.

Kata kunci: Anatase, TiO<sub>2</sub>, perhitungan prinsip awal, energi celah pita

### ABSTRACT

The band gaps of pure TiO<sub>2</sub>-anatase and Ag-doped TiO<sub>2</sub>-anatase have been predicted with density functional theory (DFT) approach. Kohn-Sham density functional theory calculations are performed using local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation from Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) for exchange-correlation functionals. The first-principle calculations were done using unit cell conventional dan supercell (2x1x1) methods for TiO<sub>2</sub>-anatase and Ag-doped TiO<sub>2</sub>-anatase, respectively, as implemented within Amsterdam Density Functional (ADF) package of ADF-BAND version 2014.10. The calculated band gaps of pure TiO<sub>2</sub>-anatase from LDA and GGA+PBE were 2.74 and 2.87 eV, respectively. The intermediate band has been resulted from the calculation of Ag-doped TiO<sub>2</sub>-anatase using LDA and GGA+PBE as exchange-correlation functionals. The calculated band gaps of Ag-doped TiO<sub>2</sub>-anatase using LDA were 0.92 eV above valence band and 1.74 eV below conduction band, meanwhile from GGA+PBE were 1.02 eV above valence band and 1.78 eV below conduction band.

Keywords: Anatase, TiO<sub>2</sub>, first-principle calculation, band gap

### PENDAHULUAN

Titanium dioksida atau titania (TiO<sub>2</sub>) merupakan salah satu material yang sangat menjanjikan untuk diterapkan dalam kehidupan manusia, dikarenakan sifat-sifat yang baik tentang stabilitas fisika-kimia, afinitas oksidasi, kekerasan mekanik, superior fotoreaktivitas, dan sifat-sifat optoelektronik. Titania digunakan secara luas sebagai pigmen putih dalam cat, kosmetik, fotoelektrokimia, dan fotokatalis dalam industri. Titanium dioksida merupakan semikonduktor tipe-n yang potensial untuk aplikasi dalam sel fotovoltaik (Grätzel, 2005; Tan

permukaan (Ashkarran & Mohammadzadeh, 2008; Masuda & Kato, 2008), fotokatalis (Awati dkk., 2003; Muctuma dkk., 2015; Zhang dkk., 2016), antibakteri (Galkina dkk., 2014; Haghi dkk., 2012; Huang dkk., 2000; Verdier, dkk., 2014), dan sensor (Goyal dkk., 2010; Pustelny dkk., 2012).

Titanium dioksida ditemukan hingga saat ini ada sebelas jenis alotropik, namun di alam terdapat tiga fasa TiO<sub>2</sub> yaitu anatase, rutil dan brookit (Mo dkk., 1995). Anatase dan rutil merupakan bentuk struktur yang paling stabil dan keduanya diproduksi dalam skala industri untuk

\* Korespondensi :

Telpon: -

E-mail: sutrisnohari@uny.ac.id

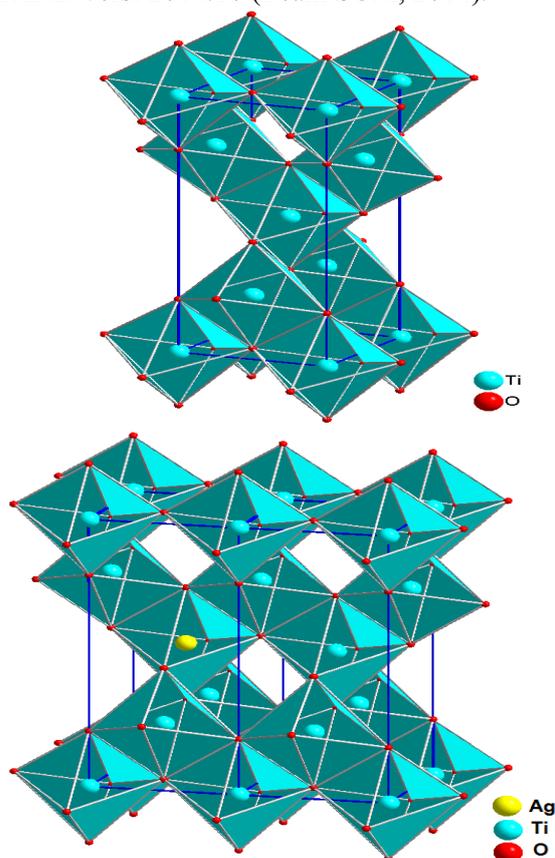
DOI: <https://doi.org/10.35799/cp.8.2.2015.13264>

berbagai aplikasi. Aplikasi TiO<sub>2</sub> berkaitan dengan sifat-sifat optik., oleh karena itu umumnya efektifitas dan efisiensi penggunaan TiO<sub>2</sub> ditentukan energi celah pitanya. Energi celah pita TiO<sub>2</sub> (*bulk*) fasa anatas sebesar 3,2 eV (Asahi dkk., 2001), fasa rutil sebesar 3.0 eV (Grant, 1959), dan fase brookit sebesar 3,4 eV (Tang dkk., 1994). Ketika TiO<sub>2</sub> diradiasi dengan sinar yang memiliki energi sama atau lebih tinggi dari energi celah pita, maka terjadi perpindahan elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang menghasilkan suatu kekosongan (*hole* atau h<sup>+</sup>) pada pita valensi dan elektron bebas (e<sup>-</sup>) pada pita konduksi. Peningkatan fotoaktivitas TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan menurunkan energi celah pita. Sejumlah metode telah diteliti untuk menurunkan energi beda pita TiO<sub>2</sub>. Metode yang banyak dilakukan dengan cara memasukkan pendadah (*dopant*) logam, seperti: Cr, Ce, Sc, V, Mn, Fe, Cu, Co, W, dll. (Chang dkk., 2014; Tian dkk., 2012; Thuy dkk., 2012; Zhang dkk., 2013) dan non-logam, seperti: S, N, C dll. (Dong dkk., 2008; Xu dkk., 2006; Zhao dkk., 2013) ke dalam struktur TiO<sub>2</sub> melalui penggantian (*substitution*) dan penyisipan (*interstition*) atom untuk memodifikasi struktur elektroniknya. Adanya pendadah tersebut dapat meningkatkan tepi pita valensi dan menurunkan energi celah pita tanpa menurunkan pita konduksi atau terbentuknya pita antara (*intermediate band*).

Logam perak (Ag) merupakan salah satu pendadah logam yang digunakan melalui penggantian dan penyisipan dalam struktur TiO<sub>2</sub> yang banyak digunakan sebagai bahan antibakteri dan fotokatalisator (Al-Hartomy, 2014; Ashkarran, 2011; Gupta dkk., 2013; Harikishore dkk., 2014; Ma dkk., 2014). Akhir-akhir ini, penelitian tentang pendadah logam perak disubstitusikan ke dalam struktur TiO<sub>2</sub> telah secara intensif dipelajari baik secara eksperimen maupun perhitungan teoritik dalam usaha untuk menggeser serapan TiO<sub>2</sub> dari daerah sinar UV ke daerah sinar tampak sehingga fotoaktifitasnya lebih baik. Berdasarkan hal tersebut, artikel ini membahas perhitungan awal untuk memprediksi energi celah pita TiO<sub>2</sub>-anatas terdadah perak (Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas) berdasarkan pendekatan *density-functional theory* (DFT) dengan *local density approximation* (LDA) dan *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) sebagai fungsi korelasi perubahan.

## BAHAN DAN METODE

Persamaan Kohn-Sham digunakan pada perhitungan prinsip awal secara *ab-initio* berbasis pendekatan *density-functional theory* (DFT) dengan *local density approximation* (LDA) (Kohn & Sham, 1965) dan *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) (Perdew dkk., 1996) sebagai fungsi korelasi perubahan dengan paket program Amsterdam Density Functional (ADF) ADF-BAND versi 2014.10 (Team SCM, 2014).



Gambar 1. Model struktur: (a) TiO<sub>2</sub>-anatas (unit sel) dan (b) TiO<sub>2</sub>-anatas terdadah perak (Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas) dengan metode supersel (2x1x1)

Model struktur yang digunakan dalam perhitungan ini berasal dari model struktur TiO<sub>2</sub>-anatas eksperimen tanpa dilakukan optimasi geometri, yang memiliki sistem kristal tetragonal dan grup ruang I4<sub>1</sub>/amd, dengan parameter kisi: a = b = 3,8048 Å dan c = 9,5962 Å (Hari Sutrisno, 2012). Struktur anatas digambarkan dalam keteraturan tiga dimensi terhubungan sisi dan puncak dari oktahedral TiO<sub>6</sub>. Masing-masing ion Ti<sup>4+</sup> dikelilingi secara oktahedral oleh enam ion oksigen (O<sup>2-</sup>). Atom titanium (Ti<sup>4+</sup>) dalam TiO<sub>2</sub>-anatas disubstitusi oleh atom pendadah perak

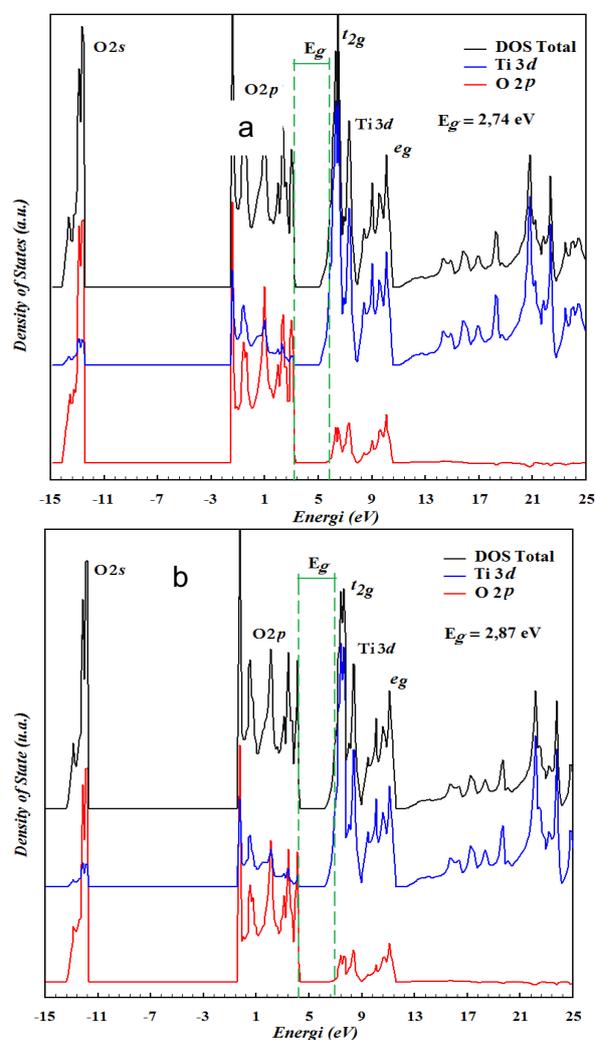
(Ag<sup>+</sup>) dalam metode super-sel (2x1x1) yang berisi total 24 atom, sehingga membentuk rumus molekul: Ti<sub>8</sub>AgO<sub>15</sub> dengan prosentase berat atom perak sebesar 14,76%.

## HASIL DAN DISKUSI

*Density of states* (DOS) berbasis pendekatan *density-functional theory* (DFT) dengan *local density approximation* (LDA) dan *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) sebagai fungsi korelasi perubahan untuk TiO<sub>2</sub>-anatas ditampilkan dalam Gambar 2, sedangkan untuk TiO<sub>2</sub>-anatas terdadah perak (Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas) ditampilkan dalam Gambar 3. Berdasarkan perhitungan untuk karakter DOS-anatas (Gambar 2), orbital atom: 1s, 2s, 2p dari Ti, dan orbital atom 1s dari O sebagai *core state*; orbital atom: 3s, 3p dari Ti, orbital atom 2s dari O sebagai *semi-core state*; orbital atom: 3d, 4s dari Ti, dan orbital atom 2p dari O sebagai *valence state*. Karakter DOS total untuk TiO<sub>2</sub>-anatas menunjukkan bahwa pita valensi utamanya kontribusi dari orbital atom O 2p, sedangkan pita konduksi kontribusi dari orbital atom Ti 3d.

Gambar 2(a) merupakan karakter DOS TiO<sub>2</sub>-anatas dengan LDA sebagai fungsi korelasi perubahan, tampak terdapat tiga grup pita yaitu pada daerah sekitar -14 eV hingga -12,5 eV merupakan orbital atom O 2s, daerah sekitar -1,5 eV hingga 3 eV (pita valensi) yang terletak di bawah Energi Fermi (E<sub>F</sub>) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p dan daerah sekitar 5,5 eV hingga 10,5 eV (pita konduksi) yang terletak di atas Energi Fermi utamanya tersusun dari orbital atom Ti 3d. Gambar 2(b) merupakan karakter DOS TiO<sub>2</sub>-anatas dengan GGA+PBE sebagai fungsi korelasi perubahan, tampak terdapat tiga grup pita yaitu pada daerah sekitar -13 eV hingga -12 eV merupakan orbital atom O 2s, daerah sekitar -0,5 eV hingga 4 eV (pita valensi) yang terletak di bawah Energi Fermi (E<sub>F</sub>) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p dan daerah sekitar 6,5 eV hingga 11,5 eV (pita konduksi) yang terletak di atas Energi Fermi utamanya tersusun dari orbital atom Ti 3d. Secara struktur, ion Ti<sup>4+</sup> dalam anatas dikelilingi 6 ion O<sup>2-</sup> dalam bentuk oktahedral. Tingkat energi 3d merupakan kontribusi terbentuknya pita konduksi terbelah menjadi dua tingkat energi yaitu tingkat energi lebih rendah t<sub>2g</sub> (berisi 3 orbital: 3d<sub>xy</sub>, 3d<sub>xz</sub> dan 3d<sub>yz</sub>) dan tingkat energi lebih tinggi e<sub>g</sub> (berisi 2 orbital: 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> dan 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>). Hasil perhitungan berdasar pendekatan DFT dengan LDA pada

TiO<sub>2</sub>-anatas diperoleh lebar tingkat energi t<sub>2g</sub> sebesar 2,27 eV dan lebar tingkat energi e<sub>g</sub> sebesar 2,47 eV, sedangkan berdasar pendekatan DFT dengan GGA+PBE diperoleh lebar tingkat energi t<sub>2g</sub> sebesar 2,15 eV dan lebar tingkat energi e<sub>g</sub> sebesar 2,55 eV.

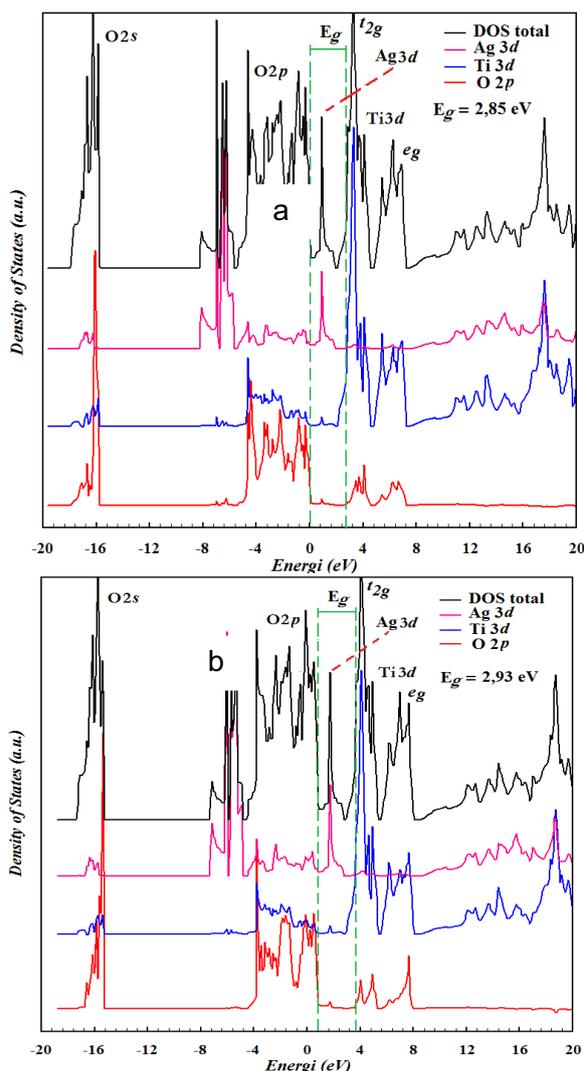


Gambar 2. *Density of States* (DOS) total dan parsial TiO<sub>2</sub>-anatas berdasar fungsi korelasi perubahan: (a). LDA dan (b). GGA+PBE

Hasil perhitungan diperoleh lebar pita valensi sebesar 4,75 eV (LDA) dan 4,76 eV (GGA+PBE) yang sesuai dengan data eksperimen yaitu 4,75 eV serta penelitian terdahulu (Mo & Ching, 1995; Rubio-Ponce dkk., 2008). Hasil perhitungan energi celah pita minimal untuk TiO<sub>2</sub>-anatas sebesar 2,74 eV (LDA) dan 2,8 eV (GGA+PBE), yang lebih kecil dari nilai pengukuran eksperimen yaitu 3.20 eV (Asahi dkk., 2001; Tang dkk., 1994). Hal ini dikarenakan perhitungan teoritik mengasumsikan kristal sempurna tanpa adanya defek, sebaliknya TiO<sub>2</sub>-anatas hasil eksperimen bukanlah kristal sempurna dan banyak ditemui defek atau

kekosongan atom O dan Ti. Hasil perhitungan energi celah pita TiO<sub>2</sub>-anatas sebesar 2,74 eV tersebut mirip dengan hasil perhitungan energi celah pita kristal TiO<sub>2</sub>-anatas menggunakan LDA sebagai fungsi perubahan potensial sebesar 2,0 - 2,7 eV (Mo & Ching, 1995) dan 2,47 eV (Xu dkk., 2006).

Gambar 3 menunjukkan DOS total dan parsial untuk Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas dari substitusi atom Ti oleh pendah atom Ag dalam struktur TiO<sub>2</sub>-anatas. Berdasarkan perhitungan untuk karakter DOS-anatas (Gambar 3), orbital atom: 1s, 2s, 2p dari Ti, dan orbital atom: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p dari Ag, orbital atom 1s dari O sebagai *core state*; orbital atom: 3s, 3p dari Ti, orbital atom: 4s, 4p dari Ag, orbital atom 2s dari O sebagai *semi-core state*; orbital atom: 3d, 4s dari Ti, orbital atom: 4d, 5s dari Ag, dan orbital atom 2p dari O sebagai *valence state*. Karakter DOS total untuk TiO<sub>2</sub>-anatas menunjukkan bahwa pita valensi kontribusi utama dari orbital atom O 2p, dan pita antara kontribusi utama dari orbital atom Ag 4d, sedangkan pita konduksi kontribusi utama dari orbital atom Ti 3d. Secara struktur, ion Ti<sup>4+</sup> dalam anatas dikelilingi 6 ion O<sup>2-</sup> dalam bentuk oktahedral. Tingkat energi 3d merupakan kontribusi terbentuknya pita konduksi terbelah menjadi dua tingkat energi yaitu tingkat energi lebih rendah t<sub>2g</sub> (berisi 3 orbital: 3d<sub>xy</sub>, 3d<sub>xz</sub> dan 3d<sub>yz</sub>) dan tingkat energi lebih tinggi e<sub>g</sub> (berisi 2 orbital: 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> dan 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>). Hasil perhitungan berdasar pendekatan DFT dengan LDA pada Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas diperoleh lebar tingkat energi t<sub>2g</sub> sebesar 2,07 eV dan lebar tingkat energi e<sub>g</sub> sebesar 2,25 eV, sedangkan berdasar pendekatan DFT dengan GGA+PBE diperoleh lebar tingkat energi t<sub>2g</sub> sebesar 2,12 eV dan lebar tingkat energi e<sub>g</sub> sebesar 2,27 eV. Hasil ini mirip dengan hasil perhitungan Wu *et. al.* (2011) dengan metode FP-LAPW dalam TiO<sub>2</sub>-anatas teradah perak (Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas) yaitu lebar tingkat energi t<sub>2g</sub> sebesar 2,14 eV dan lebar tingkat energi e<sub>g</sub> sebesar 2,24 eV.



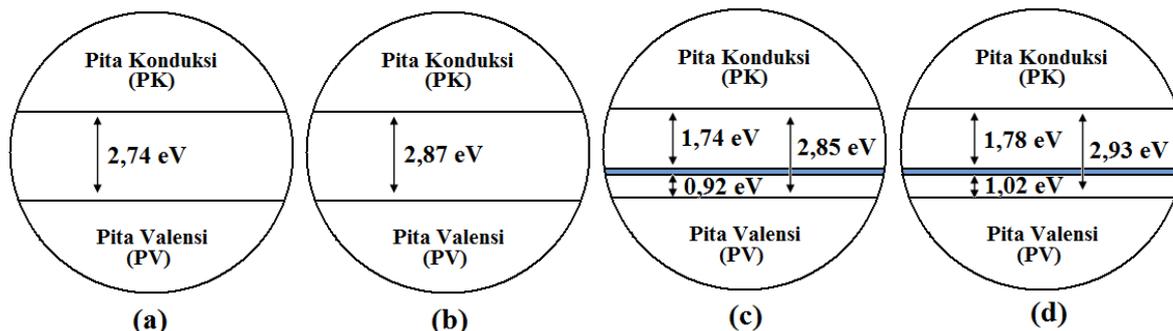
Gambar 3. *Density of States* (DOS) total dan parsial Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas berdasar fungsi korelasi perubahan: (a). LDA dan (b). GGA+PBE

Gambar 3(a) dan 3(b) terlihat empat grup pita yaitu pada daerah sekitar -17,5 eV hingga -16 eV merupakan orbital atom O 2s, pita pada daerah sekitar -8 eV hingga 0 eV (pita valensi) yang terletak di bawah Energi Fermi ( $E_F$ ) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p merupakan orbital O 2p dan Ag 4d, daerah sekitar 0,5 eV hingga 1,2 eV merupakan orbital atom Ag 4d (pita antara), dan daerah sekitar 2 eV hingga 7 eV (pita konduksi) yang terletak di atas Energi Fermi utamanya tersusun dari orbital atom Ti 3d. Pita antara setebal 0,29 eV pada daerah sekitar 0,85 eV yang diperoleh dengan LDA, sedangkan pita antara setebal 0,31 eV pada daerah sekitar 0,85 eV yang diperoleh dengan GGA+PBE merupakan kontribusi dari orbital atom Ag 4d. Energi celah pita antara pita valensi dengan pita konduksi sebesar 2,85 eV (LDA) dan 2,93 eV

(GGA+PBE). Adanya pita antara tersebut menghasilkan 2 energi celah pita yaitu 0,92 eV dan 1,74 eV dengan LDA, sedangkan dengan GGA+PBE yaitu 1,02 eV dan 1,78 eV.

Berdasarkan penjelasan di atas, dapat diketahui bahwa penambahan pendadah atom Ag

dalam struktur TiO<sub>2</sub>-anatas melalui substitusi atom Ti menyebabkan terbentuknya pita antara (*intermediate band*) yang terlokalisasi dekat pita valensi dan menghasilkan energi celah pita baru sebesar 1,74 eV (LDA) dan 1,78 eV (GGA+PBE) (Gambar 4).



Gambar 4. Energi celah pita: (a). TiO<sub>2</sub>-anatas (LDA), (b). TiO<sub>2</sub>-anatas (GGA+PBE), (c). Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas (LDA), dan (d). Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas (GGA+PBE)

Tabel 1. Energi celah pita TiO<sub>2</sub>-anatas dan Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas dari hasil perhitungan dan berbagai penelitian

	Energi celah pita (E <sub>g</sub> ) (eV)			
	TiO <sub>2</sub> -anatas		Ag-TiO <sub>2</sub> -anatas	
	(O2p - Ti3d)	(O2p-Ag4d)	(Ag4d-Ti3d)	(O2p-Ti3d)
<i>Artikel ini :</i>				
<i>Fungsi Korelasi Perubahan</i>				
LDA	2,74	0,92	1,74	2,85
GGA+PBE	2,87	1,02	1,78	2,93
<i>Kajian Teori</i>				
GGA (Huo dkk.,2009)	2,30			
GGA (Zhou, 2013)	2,54			
FP-LAPW (Wu dkk., 2011)	2,04	0,83	1,20	2,50
<i>Eksperimen</i>				
Nanopartikel (Zhao dkk., 2007)	3,28			
Nanopartikel (3 nm) (Reddy dkk., 2001)	3,167			
Nanopartikel (6 nm) (Reddy dkk., 2001)	3,145			
<i>Bulk</i> (Asahi dkk., 2001)	3,20			

Hasil perhitungan untuk TiO<sub>2</sub>-anatas menghasilkan energi celah pita sebesar 2,74 eV (LDA) dan 2,87 eV (GGA+PBE). Penambahan pendadah atom Ag sebesar 14,76 % menghasilkan pita antara setebal 0,29 eV yang berjarak dari pita valensi sebesar 0,92 eV dan jarak ke pita konduksi sebesar 1,74 eV dengan LDA, sedangkan dengan GGA+PBE menghasilkan pita antara sebesar 0,31 eV yang berjarak dari pita valensi sebesar 1,02 eV dan jarak ke pita konduksi sebesar 1,78 eV. Tabel 1 menunjukkan energi celah pita hasil perhitungan dan berbagai energi celah pita dari hasil penelitian maupun perhitungan terdahulu. Berdasarkan Tabel 1, hasil perhitungan energi celah pita selalu lebih kecil

dari nilai pengukuran eksperimen. Hal ini dikarenakan perhitungan teoritik mengasumsikan kristal sempurna tanpa adanya defek, sebaliknya TiO<sub>2</sub>-anatas hasil eksperimen bukanlah kristal sempurna dan banyak ditemui defek atau kekosongan atom O dan Ti.

## KESIMPULAN

Energi celah pita TiO<sub>2</sub>-anatas dan TiO<sub>2</sub>-anatas terdadah perak (Ag-TiO<sub>2</sub>-anatas) telah berhasil dipelajari berdasarkan perhitungan prinsip awal secara *ab-initio* menggunakan pendekatan *density funtional theory* dengan *local density approximation* (LDA) dan *generalized*

*gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) sebagai fungsi perubahan korelasi dengan metode supersel (2x1x1). Hasil perhitungan untuk TiO<sub>2</sub>-anatas menghasilkan energi celah pita sebesar 2,74 eV (LDA) dan 2,87 eV (GGA+PBE). Penambahan pendadah atom Ag sebesar 14,76 % menghasilkan pita antara setebal 0,29 eV yang berjarak dari pita valensi sebesar 0,92 eV dan jarak ke pita konduksi sebesar 1,74 eV berdasarkan LDA, sedangkan berdasarkan GGA+PBE menghasilkan pita antara sebesar 0,31 eV yang berjarak dari pita valensi sebesar 1,02 eV dan jarak ke pita konduksi sebesar 1,78 eV.

## DAFTAR PUSTAKA

- Al-Hartomy, O.A. 2014. Synthesis, characterization, photocatalytic and photovoltaic performance of Ag-doped TiO<sub>2</sub> load on the Pt-carbon spheres. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 71-78.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293(5528), 269-271.
- Ashkarran, A.A. 2011. Antibacterial properties of silver-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under solar simulated light. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 4-4, 1-8.
- Ashkarran, A.A. & Mohammadizadeh, M.R. 2008. Superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films using TiCl<sub>4</sub> as a precursor. *Materials Research Bulletin*. 43(3), 522-530.
- Awati, P.S., Awate, S.V., Shah, P.P. & Ramaswamy, V. 2003. Photocatalytic decomposition of methylene blue using nanocrystalline anatase titania prepared by ultrasonic technique. *Catalysis Communications*. 4(8), 393-400.
- Chang, S. M. & Liu, W. S. 2014. The Roles of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce and W) in the interfacial behavior of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 466-475.
- Dong, F., Zhao, W. & Wu, Z. 2008. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO<sub>2</sub> with 1D nano-structure prepared by the nano-confinement effect. *Nanotechnology*. 19(36), 365607-365617.
- Galkina, O. L., Sycheva, A., Blagodatskiy, A., Kaptay, G., Katanaev, V. L., Seisenbaeva, G. A., Kessler, V. G. & Agafonov, A.V. 2014. The Sol-gel synthesis of cotton/tio<sub>2</sub> composites and their antibacterial properties. *Surface and Coatings Technology*, 253, 171-179.
- Goyal, R. N., Kaur, D. & Pandey, A. K. 2010. Voltammetric sensor based on nano TiO<sub>2</sub> powder modified glassy carbon electrode for determination of dopamine. *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, 3(1), 115-122.
- Grant F. A. 1959. Properties of rutile (Titanium Dioxide). *Reviews of Modern Physics*, 31(3), 646-650.
- Grätzel, M. 2005. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry*. 44(20), 6841-6851.
- Gupta, K., Singh, R.P., Pandey, A. & Pandey, A. 2013. Photocatalytic Antibacterial performance of TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> against *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *E. coli*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 4, 345-351.
- Haghi, M., Hekmatafshar, M., Janipour, M.B., Gholizadeh S.S., Faraz, M.K., Sayyadifar, F., & Ghaedi, M., 2012, Antibacterial effect of tio<sub>2</sub> nanoparticles on pathogenic strain of *E. coli*. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 3(3), 621-624.
- Hari Sutrisno. 2012. Transformasi polimorfik dan karakterisasi mikrostruktur fasa tio<sub>2</sub> yang dihasilkan melalui kalsinasi nanopita hidrogen titanat. *Jurnal Sains Dasar*, 1(1), 18-32.
- Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T.A., & Rameshbabu, N., 2014. Effect of Ag doping on antibacterial and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Procedia Materials Science*, 6, 557-566.
- Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. & Jacoby, W. A. 2000. Bacteri-cidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(2-3), 163-170
- Huo, X.G., Huang, M.D., Wu, X.L. & Liu, A.D. 2009. First-principle calculations on implanted TiO<sub>2</sub> by 3d transition metal ions. *Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy*, 52(6), 838-842.
- Kohn, W., & Sham, L.J. 1965. Self-consistent equations including exchange and

- correlation effects. *Physical Review B*, 140, A1133- A1137.
- Ma, J., Guo, X., Zhang, Y. & Ge, H. 2014. Catalytic performance of  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  composites prepared by modified photo-deposition method. *Chemical Engineering Journal*, 258, 247-253.
- Masuda, Y. & Kato, K. 2008. Liquid-phase patterning and microstructure of anatase  $\text{TiO}_2$  Films on  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  substrates using superhydrophilic surface. *Chemistry of Material*, 20(3), 1057-1063.
- Mo, S. D. & Ching, W. Y. 1995. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Physical review. B, Condensed matter*. 51(19), 13023-13032.
- Muctuma, B. K., Shao, G. N., Kim, W. D., & Kim, H. T. 2015. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid Interface Science*, 442, 1-7.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letter*, 77(18), 3865-3868.
- Pustelny, T., Procek, M., Maciak, E., Stolarczyk, A., Drewniak, S., Urbańczyk, M., Setkiewicz, M., Gut, K., & Opilski, Z. 2012. Gas sensors based on nanostructures of semiconductors ZnO and  $\text{TiO}_2$ . *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 60(4), 853-959.
- Reddy, K.M., Reddy, C.V.G. & Manorama, S.V. 2001. Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase- $\text{TiO}_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 158(2), 180-186.
- Rubio-Ponce, A., Conde-Gallardo, A. & Olguín, D. 2008. First-principles study of anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  doped with Eu ions: A comparison of GGA and LDA+U calculations. *Physical Review B*, 78, 035107-1- 035107-8.
- Tan, B., & Wu, Y. 2006. Dye-sensitized solar cells based on anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticle/C nanowire composites. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), 15932-15938.
- Tang H., Prasad K., Sanjinès R., Schmidt P. E. & Lévy F. 1994. Electrical and optical properties of  $\text{TiO}_2$  anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75, 2042-2047.
- Team SCM, 2014. ADF-band version 2014.10, theoretical chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
- Thuy, N.M., Van, D.Q. & Hai, L.T.H., 2012, The visible light activity of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2:\text{V}^{4+}$  photocatalyst. *Nanomaterial and Nanotechnology*. 2, 1-8.
- Tian, B., Li, C., & Zhang, J. 2012. One step preparation, characterization and visible-light photo-catalytic activity of Cr-doped  $\text{TiO}_2$  with anatase and rutile bicrystalline phases. *Chemical Engineering Journal*, 191, 402-409.
- Verdier, T., Coutand, M., Bertron, A. & Roques, C. 2014. Antibacterial activity of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst alone or in coatings on *E. Coli*: The influence of methodological aspects. *Coatings*, 4(3), 670-686.
- Wu, X.Y., Liao, B., Liang, H. Zhang, X. & Liu, A.D. 2011. Theoretical and experimental studies on Titania nanotube doped with Ag metal ions. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 30(9), 1332-1340.
- Xu, T. H., Song C. L., Liu, Y. & Han, G. R. 2006. Band structures of  $\text{TiO}_2$  doped with N, C and B. *Journal of Zhejiang University Science B*, 7(4), 299-303.
- Zhang, D. R., Liu, H. N., Han, S. Y. & Piao, W. X., 2013. Synthesis of Sc- and V-doped  $\text{TiO}_2$  nano-particles and photodegradation of Rhodamine-B. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1838-1844.
- Zhang, J., Wu, B., Huang, L., Liu, P., Wang, X., Lu, Z., Xu, G., Zhang, E., Wang, H., Kong, Z., Xi, J., & Ji, Z. 2016. Anatase nano- $\text{TiO}_2$  with exposed curved surface for high photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 661, 441-447.
- Zhao, K., Wu, Z., Tang, R. & Jiang, Y. 2013. Preparation of highly visible-light photocatalytic active n-doped  $\text{TiO}_2$  microcuboids. *Journal of Korean Chemical Society*, 57(4), 489-492.
- Zhao, Y., Li, C., Liu, X., Gu, F., Jiang, H., Shao, W., Zhang, L. & He, Y. 2007. Synthesis and optical properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Materials Letters*. 61(1), 79-83.
- Zhou, X. 2013. Electronic structure primary principle based on anatase phase  $\text{TiO}_2$ . *International Journal of Advancements in Computing Technology*. 5(9), 230-237.