**Penentuan struktur mikro secara *ab initio* fasa-fasa titanium dioksida**

**dengan data difraksi sinar-x serbuk**

**(Ab initio microstructure determination of titanium dioxide phases**

**with powder X-rays diffraction data)**

**Hari Sutrisno**

*Jurdik Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta (UNY),*

 *Kampus Karangmalang, Sleman, DI Yogyakarta 55281*

*tel. 08122753549, faks. (0274) 548203 dan e-mail: sutrisnohari@uny.ac.id*

diterima 5 Agustus 2009, disetujui 1 Oktober 2009

**Abstrak**

Fasa-fasa titanium dioksida (TiO2) dihasilkan dari kalsinasi nanotabung hidrogen titanat pada temperature: 500, 700 dan 900°C selama 2 jam. Berasarkan model struktur TiO2 yang diturunkan dari metode Patterson dan Langsung (Direct Method), struktur mikro kristal tipe anatas dan rutil berhasil diidentifikasi dengan data difraksi sinar-X (DSX) serbuk melalui Metode Dua Tingkat (*The Two-Stage Method*).

Kata kunci: difraksi sinar-X, penentuan struktur, titanium dioksida, metode dua tingkat

**Abstract**

Titanium dioxide (TiO2) phases have been prepared by the calcination of hydrogen titanates nanotubes at 500, 700 and 900°C for 2 h respectively. Model of TiO2 structure was derived by Patterson and Direct method. Crystalline structures of TiO2 (anatase and rutile) have been determined with powder X-rays diffraction (XRD) data by The Two-Stage Method.

Key words: X-rays diffraction, structure determination, titanium dioxide, the two-stage method

**Pendahuluan**

Titanium dioksida (TiO2) merupakan oksida logam transisi yang banyak diaplikasikan sebagai: pewarna (*pigment*) putih dalam cat, plastik, kertas, tekstil, penyamakan kulit, farmasi [1], fotokatalis dan degradasi senyawa organik [2-6] dan pembersih air limbah [7]. Nanopartikel TiO2 menjadi perhatian yang penting dalam pembuatan membran yang berguna untuk pengembangan sel surya tipe Grätzel melalui penambahan zat warna (*dye*) [8-10], pengem-bangan hidrofil aktif permukaan atau fotohidrofil oleh sinar matahari atau ultra violet [11-12], dan sifat anti bakteri pada permukaan yang digunakan dalam lingkungan rumah sakit [13-14]. Konsep aplikasi TiO2 sebagai absorber sinar UV, fotokatalis, sel surya tipe Grätzel, fotohidrofil dan anti bakteri berdasarkan proses reaksi kimia yang terjadi di permukaan partikel dan bergantung kehadiran foton, sehingga luas permukaan spesifik dan ukuran partikel serta tipe struktur memiliki peran yang sangat penting. Ukuran partikel dan tipe struktur berkaitan dengan energi gap (*E*g) yang merupakan daerah panjang gelombang sinar ultra violet (Tabel 1).

**Tabel 1.** Nilai energi gap berbagai tipe struktur TiO2 dan ukuran partikel

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Material masif | **Rutil** | **Anatas** | **Brookit** |
| 3 eV | 3,2 eV | -- |
| Material nanometer | 3 eV(10-40 nm) | 3,2-3,4 eV(≤ 10 nm) | 3,4 ev(~10 nm) |

TiO2 memiliki sebelas polimorf atau alotrop. Tiga di antaranya terdapat di alam dalam bentuk mineral stabil: anatas (tetragonal, ***I***41/*amd*) [15], rutil (tetragonal, ***P***42/mnm) [16] dan brookit (ortorombik, ***P****bca*) [17]. Tiga yang lain bersifat metastabil yang dihasilkan secara sintesis yaitu TiO2(B) (monoklinik, ***C***2/*m*) [18], TiO2(H)-holandit (tetragonal, ***I***4/*m*) [19], TiO2(R)-ramsdelit (ortorombik, ***P****bnm*) [20], sedangkan lima lainnya dihasilkan melalui sintesis dengan perlakuan tekanan dan temperatur tinggi yaitu TiO2 tipe kolumbit α-PbO2(TiO2-II) (ortorombik, ***P****bnm*) [21-22], TiO2 tipe badeleyit (TiO2-MI) (monoklinik, ***P***21/*c*) [23-24], TiO2-ortorombik (TiO2-OI) (ortorombik, ***P****bca*) [25], TiO2 tipe fluorit CaF2 (kubik, ***F****m3m*) dan TiO2 tipe cotunit (ortorombik, ***P****nma*) [26].

Karakterisasi kristal dengan difraktometer sinar-X merupakan suatu teknik yang sangat tepat dan akurat. Secara khusus, difraktometer kristal tunggal digunakan secara luas dan rutin untuk menentukan sruktur krsistal. Namun, banyak kristal zat padat tidak dapat ditemukan dalam bentuk kristal tunggal dari segi ukuran ataupun kualitas kristalinitasnya, sehingga penentuan struktur atas dasar data difraksi sinar-X (DSX) serbuk merupakan sesuatu yang sangat esensial. Artikel ini bertujuan untuk menentukan struktur mikro beberapa fasa TiO2 dengan data DSX serbuk yang dihasilkan dari kalsinasi nanotabung hidrogen titanat secara *ab initio* dengan model struktur yang diperoleh melalui metode Patterson dan Langsung.

**Metode Penelitian**

*Preparasi dan karakterisasi fasa TiO2*

Fasa-fasa kristalin TiO2 dihasilkan dari kalsinasi hidrogen titanat yang memiliki morfologi nanotabung pada temperature 500, 700 dan 900°C selama 2 jam. Nanotabung hidrogen titanatdihasilkan dari petukaran natrium titanat dengan larutan 0,1 M HCl. Natrium titanat dihasilkan dari reaksi 10 M NaOH dengan [Ti8O12(H2O)24]Cl8•HCl•7H2O sebagai sumber titanium melalui metode hidrotermal [27].

Padatan fasa-fasa TiO2 dikarakterisasi dengan DSX serbuk merk Bruker D8 *Advance* dengan radiasi berasal dari Cu Kα. Pengukuran dilakukan pada daerah sudut 2θ: 10-85°, interval 0,03° dan waktu penyinaran per interval 5 detik.

*Analisis Struktur Mikro*

Penentuan struktur dilakukan dengan Metode Dua Tingkat (*The Two-Stage Method*) [28]: (a). tahap 1a: analisis profil dan tahap 1b: dekomposisi pola dan (b). tahap 2: perhitungan kristalografi meliputi: analisis *least squares*, struktur dan perhitungan yang lain. Metode Dua Tingkat atau Metode Intensitas Terintegrasi (*Integrated Intensity Method*) lebih baik daripada *Full-Patern* atau penghalusan struktur kristal dengan metode Rietveld. Metode ini memungkinkan untuk menentukan struktur kristal yang tidak diketahui secara *ab initio melalui* model struktur yang diperoleh dengan metode Patterson dan Langsung (*Direct Method*). Parameter kisi dan group ruang secara berturut-turut diperoleh dengan program *Dicvol* yang terintegrasi dalam program *Winplotr* [29] dan *Chekcell* [30]. Analisis profil, dekomposisi pola dan analisis *least squares* dilakukan dengan bantuan program *Fullprof* yang terintegrasi dalam program *Winplotr*, sedangkan penentuan struktur yang meliputi koordinat atom dan pergeseran isotropik atau anisotropik melalui metode Langsung dan Patterson dengan bantuan program *ShellXS* dan *ShelXL* terintegrasi dalam program *Oscail-X* [31]. Penggambaran struktur atom dalam tiga dimensi dilakukan dengan program *Diamond* [32].

**Hasil dan Diskusi**

*Fasa TiO2 hasil kalsinasi hidrogen titanat pada temperature 500°C*

Padatan yang dihasilkan dari kalsinasi nanotabung hidrogen titanatpada temperature 500°C memiliki kristalinitas rendah dan ukuran kristal kecil, hal ini diketahui dari pola DSX serbuknya dengan intensitas rendah dan bentuk sepektra yang lebar (Gambar 1). Beberapa parameter kisi yang merupakan kemungkinan parameter kisi fasa TiO2 diperoleh dengan program *Dicvol*, sedangkan grup ruangnya ditentukan dengan program *Chekcell*. Hasil analisis menunjukkan bahwa fasa TiO2 merupakan anatas dengan sistem kristal tetragonal, grup ruang ***I***41/*amd* (no. 141), dan parameter kisi: a = 3,801 Å dan c = 9,576 Å. Hasil analisis tersebut memiliki kemiripan sebagaimana hasil penelitian Weirich *et al.* [15]. Hasil analisis *least squares* menggunakan program *Fullprof* untuk mengekstraksi intensitas bidang kristal (***Ihkl***) diperoleh nilai *figure of merit*: Rp = 7,33; Rwp = 8,48; Reksp. = 7,26; χ2 = 1,37; R-faktor Bragg = 0,2174 dan Rf-faktor = 0,1564.



**Gambar 1.** Kesesuaian pola *Fullprof*  dari pola DSX anatas

***Ihkl*** yang diperoleh dari analisis *least squares* dengan program *Fullprof*, selanjutnya diperoleh model struktur kristalnya dengan metode Patterson dan Langsung menggunakan program *ShelXS* dan *ShelXL* yang terintegrasi dalam program *Oscail-X*. Mula-mula, posisi atom Ti dapat ditentukan karena memiliki berat atom yang besar sehingga memiliki kerapatan elektron yang tinggi, selanjutnya posisi-atom O dapat diperoleh, serta pergeseran parameter aniso-tropik (Tabel 2).

Parameter pergeseran anisotropik memi-liki nilai yang cukup besar. Kristal anatas terdiri dari 2 tipe Ti-O penyusun oktahedral yaitu 4 buah sebesar 1,946 Å yang terletak pada ekuatorial dan 2 buah sebesar 1,974 Å terletak pada aksial. Jarak antar atom Ti terdiri dari dua tipe yaitu tipe ikatan Ti-O-Ti dengan panjang ikatan 3,057 Å yang merupakan jarak antar oktahedral berikatan samping dan panjang ikatan 3,801 Å merupakan oktahedral berikatan ujung. Penggambaran struktur molekul dilakukan dengan bantuan program *Diamond*. Struktur molekul dalam anatas berisi oktahedral TiO6 yang terdiri dari 4 ikatan pada ekuatorial dan 2 ikatan Ti-O pada aksial. Ikatan Ti-O pada ekuatorial tidak dalam bidang yang sama (Gambar 2).

**Tabel 2.** Data kristal, koordinat atom, parameter pergeseran anisotropik dan jarak ikatan Ti-O dalam struktur anatas

|  |
| --- |
| Rumus molekul Ti4 O8Berat molekul 319,52Sistem kristal tetragonalGrup ruang *I* 41/a m d (no. 141)Dimensi unit sel *a* = 3,801(2) Å, *c* = 9,5763(20) ÅVolume sel 138,35(11) Å3Densitas terhitung 3,835 g/cm3Kode Pearson tI20Tipe Rumus NO2Sekuen Wyckoff hb**Koordinat atom****Atom Wyck. Occ. x y z**TI 4*b* 0 0 1/2 O 8*e* 0,5 0 -1/2 0,54383 **Parameter pergeseran Anisotropik (Å2)****Atom *U*11 *U*22 *U*33 *U*12 *U*13 *U*23**TI 0,06802 0,06802 0,06193 0,00000 0,00000 0,00000O 0,04427 0,10339 0,08842 0,00000 0,00000 0,00000**Parameter geometri (Å)**TI—Oi 1,946(1) TI—TIvi 3,801(2)TI—Oii 1,946(1) TI—TIvii 3,801(2)TI—O 1,946(1) TI—TIviii 3,801(2)TI—Oiii 1,946(1) TI—TIix 3,057(1)TI—Oiv 1,974(0) TI—TIx 3,057(1)TI—Ov 1,974(0) TI—TIxi 3,057(1)TI—TIi 3,801(2) TI—TIiv 3,057(1) |



**Gambar 2.** Struktur anatas: penggambaran struktur atom anisotropik dengan faktor probabilitas (*thermal ellipsoids*) 75 % dan struktur oktahedral

*Fasa TiO2 hasil kalsinasi hidrogen titanat pada temperature 700°C*

Gambar 3 merupakan kesesuaian pola *Fullprof* dari pola DSX padatan yang dihasilkan dari kalsinasi nanotabung hidrogen titanatpada temperature 700°C. Berdasarkan pola DSX menunjukkan adanya dua fasa kristal TiO2 dengan kristalinitas tinggi yaitu anatas (mayor) dan rutil (minor).



**Gambar 3.** Kesesuaian pola *Fullprof* dari pola DSX campuran *anatas dan rutil*

Hasil analisis pola DSX serbuk dengan program *Dicvol* dan *Chekcell* diperoleh sistem kristalin dari dua fasa: (1). fasa anatas dengan sistem kristal tetragonal, grup ruang ***I***41/*amd* (no. 141) dan kisi-kisi: a = 3,8068 Å dan c = 9,6039 Å yang mirip dengan hasil penelitian Weirich *et al.* [15] dan (2). fasa rutil memiliki sistem kristal tetragonal, grup ruang ***P***42/*mnm* (no. 136) dan parameter kisi: *a* = 4,6277 Å dan *c* = 2,9857 Å yang mirip dengan hasil penelitian Swope [16]. Hasil analisis *least squares* menggunakan program *Fullprof* untuk mengekstraksi ***Ihkl*** diperoleh nilai *figure of merit*: Rp = 9,95; Rwp = 12,4; Reksp. = 7,52; χ2 = 2,73; fasa **anatas**: R-faktor Bragg = 0,5305 dan Rf-faktor = 0,7423; dan fasa **rutil**: R-faktor Bragg = 3,716 dan Rf-faktor = 3,896.

***Ihkl*** yang diperoleh dari program *Fullprof* untuk masing-masing fasa, selanjutnya model struktur diperoleh dengan metode Patterson dan Langsung menggunakan program *ShellXS* dan *ShellXL* yang terintegrasi dalam program *Oscail-X*. Mula-mula, posisi atom Ti dapat ditentukan karena memiliki berat atom yang besar sehingga memiliki kerapatan elektron tinggi, selanjutnya posisi-atom O dapat diperoleh, serta pergeseran parameter anisotropik (Tabel 3 dan 4).

**Tabel 3.** Data kristal, koordinat atom, parameter pergeseran anisotropik dan jarak ikatan Ti-O dalam struktur anatas (mayor)

|  |
| --- |
|  ***(1). Fasa 1: Anatas (mayor)*** **Data kristal**Rumus molekul Ti4 O8Berat molekul 319,52Sistem kristal tetragonalGrup ruang *I* 41/a m d (no. 141)Dimensi unit sel *a* = 3,8068(20) Å dan *c* = 9,6039(20) ÅVolume sel 139,18(11) Å3Densitas terhitung 3,812 g/cm3Kode Pearson tI24Tipe rumus NO2Sekuen Wyckoff he**Koordinat atom****Atom Wyck. Occ. x y z**TI 4*b* 0,25 1/2 0 1/4O 8*e* 0 0 0,29613**Parameter pergeseran Anisotropik (Å2)****Atom *U*11 *U*22 *U*33 *U*12 *U*13 *U*23**TI 0,10896 0,10896 0,10289 0,00000 0,00000 0,00000O 0,08586 0,09306 0,10642 0,00000 0,00000 0,00000**Parameter geometri (Å)**TI—Oi 1,954(1) TI—TIvii 3,807(2)TI—O 1,954(1) TI—TIviii 3,807(2)TI—Oii 1,954(1) TI—TIiii 3,807(2)TI—Oiii 1,954(1) TI—TIix 3,064(1)TI—Oiv 1,958(0) TI—TIx 3,064(1)TI—Ov 1,958(0) TI—TIxi 3,064(1)TI—TIvi 3,807(2) TI—TIv 3,064(1)  |

Fasa anatas terdiri 2 tipe ikatan Ti-O penyusun oktahedral yaitu 4 buah sebesar 1,954 Å yang terletak pada ekuatorial dan 2 buah sebesar 1,958 Å pada aksial. Jarak antar atom Ti terdiri dari dua tipe yaitu tipe ikatan Ti-O-Ti dengan panjang ikatan 3,064 Å yang merupakan jarak antar oktahedral berikatan samping dan panjang ikatan 3,807 Å merupakan oktahedral berikatan ujung. Fasa rutil terdapat 2 tipe ikatan Ti-O yaitu 4 buah sebesar 1,971 Å terletak pada ekuatorial dan 2 buah sebesar 1,986 Å pada aksial, sedangkan Jarak antar atom Ti terdiri dari dua tipe yaitu tipe ikatan Ti-O-Ti dengan panjang ikatan 2,986 Å yang merupakan jarak antar oktahedral berikatan samping dan panjang ikatan 3,597 Å merupakan oktahedral berikatan ujung.

**Tabel 4.** Data kristal, koordinat atom, parameter pergeseran anisotropik dan jarak ikatan Ti-O dalam struktur rutil (minor)

|  |
| --- |
| ***(2). Fasa 2: Rutil (minor)*** **Data kristal**Rumus molekul Ti2 O4Berat rumus 159,76Sistem kristal tetragonalGrup ruang *P* 42/m n m (no. 136)Dimensi uni sel *a* = 4,6277(20) Å dan *c* = 2,9857(20) ÅVolume sel 63,94(6) Å3Densitas 4,149 g/cm3Kode Pearson tP12Tipe rumus NO2Sekuen Wyckoff jf**Koordinat atom****Atom Wyck. Occ. x y z**TI 2*b* 0,5 1/2 1/2 0 O 4*g* 0,5 0,69656 0,69656 -1/2 **Parameter pergeseran Anisotropik (Å2)****Atom *U*11 *U*22 *U*33 *U*12 *U*13 *U*23**TI 0,04703 0,04703 0,03947 -0,02148 0,00000 0,00000O 0,02726 0,02726 0,02370 -0,03680 0,00000 0,00000**Parameter geometri (Å)**TI—O 1,971(1) TI—TIvii 3,597(1)TI—Oi 1,971(1) TI—TIviii 3,597(1)TI—Oii 1,971(1) TI—TIix 3,597(1)TI—Oiii 1,971(1) TI—TIx 3,597(1)TI—Oiv 1,986(1) TI—TIxi 3,597(1)TI—Ov 1,986(1) TI—TIiv 3,597(1)TI—TIvi 2,986(2) TI—TIxii 3,597(1)TI—TIi 2,986(2) TI—TIxiii 3,597(1) |

Penggambaran struktur molekul dilakukan dengan program *Diamond*. Struktur molekul dalam anatas dan rutil berisi oktahedral TiO6 yang terdiri dari 4 ikatan pada ekuatorial dan 2 ikatan Ti-O pada aksial. Dalam struktur anatas, ikatan Ti-O pada ekuatorial tidak dalam bidang yang sama (Gambar 4a), sebaliknya pada rutil memiliki ikatan Ti-O dalam bidang yang sama (Gambar 4b). Struktur anatas lebih detail menunjukkan adanya oktahedral terhubung pada sisi searah sumbu **a** membentuk rantai zig-zag. Rantai zig-zag tersebut terhubung satu sama lain melalui puncak pada arah sumbu b, menghasilkan lapisan bidang **ab**, dan lapisan saling terhubung searah sumbu **c** melalui sisi untuk membentuk jaringan tiga dimensi. Struktur rutil dapat digambarkan sebagai hasil penumpukan heksagonal pejal dari atom oksigen. Setiap oktahedral terhubung dengan oktahedral lainnya membentuk rantai tak terbatas yang berkembang searah sumbu **c.**

**(b)**

**(a)**

**Gambar 4.** Penggambaran struktur atom dan struktur oktahedral: (a). anatas dan (b). rutil

*Fasa TiO2 hasil kalsinasi hidrogen titanat pada temperature 900°C*

Gambar 5 merupakan kesesuaian pola *Fullprof* dari pola DSX padatan yang dihasilkan dari kalsinasi nanotabung hidrogen titanat pada temperature 900°C. Berdasarkan pola *DSX* tersebut menunjukkan adanya dua fasa kristal TiO2: rutil (mayor) dan brookit (minor).

****

Brookit

Brookit

**Gambar 5.** Kesesuaian pola *Fullprof* dari pola DSX serbuk campuran fasa rutil dan brookit

Fasa brookit memiliki kuantitans sangat kecil sehingga sulit dianalisis dengan program *Fullprof*. Fasa rutil memiliki sistem kristal tetragonal, grup ruang ***P***42/*mnm* (no. 136), dan kisi-kisi: a = 4,6342 Å dan c = 2,9912 Å yang mirip dengan hasil penelitian Swope [16]. *Figure of merit* dari analisis *least squares* menggunakan program *Fullprof* untuk mengekstraksi ***Ihkl***: Rp =17,4; Rwp = 20,0; Reksp. = 8,55; χ2 = 5,48; R-faktor Bragg = 1,36 dan Rf-faktor = 1,545.

Mula-mula, posisi atom Ti ditentukan karena memiliki kerapatan elektron tinggi, selanjutnya posisi atom O dapat diperoleh, serta pergeseran parameter anisotropik (Tabel 5). Fasa rutil terdiri 2 tipe Ti-O penyusun oktahedral yaitu 4 buah sebesar 1,966 Å terletak pada ekuatorial dan 2 buah sebesar 2,000 Å terletak pada aksial. Jarak antar atom Ti terdiri dari 2 tipe yaitu tipe ikatan Ti-O-Ti dengan panjang ikatan 2,991 Å yang merupakan jarak antar oktahedral berikatan samping dan 3,602 Å berikatan ujung.

**Tabel 5.** Data kristal, koordinat atom, parameter pergeseran anisotropik dan jarak ikatan Ti-O dalam struktur rutil (mayor)

|  |
| --- |
| **Data kristal**Rumus molekul Ti2 O4Berat molekul 159,76Sistem kristal tetragonalGrup ruang *P* 42/m n m (no. 136)Dimensi unit sel *a* = 4,6342(20) Å dan *c* = 2,9912(20) ÅVolume sel 64,24(6) Å3Densitas terhitung 4,129 g/cm3Kode Pearson tP6Tipe molekul NO2Sekuen Wyckoff fa**Koordinat Atom** **Atom Wyck. x y z**TI1 2*a* 0 0 0 O1 4*g* -0,30525 0,30525 0 **Parameter pergeseran Anisotropik (Å2)****Atom *U*11 *U*22 *U*33 *U*12 *U*13 *U*23**TI1 0,08269 0,08269 0,08055 -0,00307 0,00000 0,00000O1 0,07853 0,07853 0,08578 -0,01654 0,00000 0,00000**Parameter geometri (Å)**TI1—O1i 1,966(1) TI1—TI1viii 3,602(1)TI1—O1ii 1,966(1) TI1—TI1ix 3,602(1)TI1—O1iii 1,966(1) TI1—TI1iii 3,602(1)TI1—O1iv 1,966(1) TI1—TI1iv 3,602(1)TI1—O1 2,000(1) TI1—TI1x 3,602(1)TI1—O1v 2,000(1) TI1—TI1xi 3,602(1)TI1—TI1vi 2,991(2) TI1—TI1xii 3,602(1)TI1—TI1vii 2,991(2) TI1—TI1xiii 3,602(1) |

Penggambaran struktur molekul dilakukan dengan program *Diamond*. Struktur molekul dalam rutil berisi oktahedral TiO6 yang terdiri dari 4 ikatan pada ekuatorial dan 2 ikatan Ti-O pada aksial. Dalam struktur anatas, ikatan Ti-O pada ekuatorial memiliki ikatan Ti-O dalam bidang yang sama (Gambar 6).

**Gambar 6.** Struktur rutil: penggambaran struktur atom anisotropik dengan faktor probabilitas (*thermal ellipsoids*) 75 % dan struktur oktahedral

**Kesimpulan**

 Fasa TiO2 yang dihasilkan dari kalsinasi nanotabung hidrogen titanat pada temperatur 500°C yaitu anatas dengan kristalinitas rendah yang memiliki sistem kristal tetragonal, grup ruang ***I***41/*amd* (no. 141). Kalsinasi nanotabung hidrogen titanat pada temperatur 700°C menghasilkan campuran dua fasa TiO2 yaitu anatas (mayor) (tetragonal, grup ruang ***I***41/*amd* (no. 141) dan rutil (minor) (tetragonal, grup ruang ***P***42/*mnm* (no. 136). Fasa TiO2 yang dihasilkan dari kalsinasi nanotabung hidrogen titanat pada temperatur 900°C merupakan campuran rutil (mayor) (tetragonal, grup ruang ***P***42/*mnm* (no. 136) dan brookit (sangat minor, tak dapat dianalisis strukturnya).

**Ucapan Terima Kasih**

 Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Dr. Luc Brohan dari grup CESES, Laboratoire IMN-Jean Rouxel, Université de Nantes, France, atas ijin penggunaan fasilitas peralatan dan laboratorium.

**Pustaka**

1. O Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33.
2. C-H Lu, W-H. Wu, R. B. Kale, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 649.
3. M. Aizawa, Y. Morikawa, Y. Namai, H. Morikawa, Y. Iwasawa, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 18831.
4. Yu.V. Kolen’ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, Appl. Catal. B: Env. 54 (2004) 51.
5. P.S. Awati, S.V. Awate, P.P. Shah, V. Ramaswamy, Catal. Commun. 4 (2003) 393.
6. S. Kim, W. Choi, Environ. Sci. Tech. 36 (2002) 2019.
7. Q. Dai, Z. Zhang, N. He, P. Li, C. Yuan, Mater. Sci. Eng. C8-9 (1999) 417.
8. M. Grätzel, Inorg. Chem. 44 (2005) 6841.
9. M. Grätzel, J. Photochem. Photobio. A: Chem. 164 (2004) 3.
10. M. Grätzel, J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev. 4 (2003) 145.
11. A.A. Ashkarran, M.R. Mohammadizadeh, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 522.
12. Y. Masuda, K. Kato, Chem. Mater. 20 (2008) 1057.
13. M.S.A.S. Shah, M. Nag, T. Kalagara, S. Singh, S.V. Manorama, Chem. Mater. 20 (2008) 2455.
14. Z. Huang, P.C. Maness, D.M. Blake, E.J. Wolfrum, S. Smolinski, W.A. Jacoby, J. Photochem. Photobio. A: Chem. 130 (2000) 163.
15. T.E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess, Ultramicroscopy 81(3-4) (2000) 263.
16. R.J. Swope, J.R. Smyth, A.C. Larson, American Mineral. 80 (2005) 448.
17. W. Luo, S.F. Yang, Z.C. Wang, Y. Wang, R. Ahuja, B. Johanssonb, J. Liu, G.T. Zou, Solid State Commun. 133 (2005) 49.
18. T.P. Feist, P.K. Davies, J. Solid State Chem. 101 (1992) 275.
19. M. Latroche, L., Brohan, R. Marchand and M. Tournoux, J. Solid State Chem. 31 (1989) 78.
20. J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, J. Solid State Chem. 113 (1994) 27.
21. I.E. Grey, C. Li, I.C. Madsen, G. Braunshausen, Mat. Res. Bull. 23(5) (1988) 743.
22. P.Y. Simons, F. Dachille, Acta Crystall. 23 (1967) 334.
23. M.Y. Kuo, C.L. Chen, C.Y. Hua, H.C. Yang, P. Shen, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8693.
24. H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Kusaba, Science 251(4995) (1991) 786.
25. N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V.B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.P. Weber, J.M. Osorio-Guillen, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 8727 (2001) 275501.
26. M. Mattesini, J. S. De Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, Phys. Rev. B, 70 (2004) 212101-(1).
27. Hari Sutrisno, Laporan Penelitian, Jurdik Kimia FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta, 2009.
28. G. Will, Powder Diffraction: The Rietveld Method and The Two-Stage Method, Springer-Verlag, Berlin, 2006, p. 125-128.
29. T. Roisnel, J. Ridriguez-Carvajal, WinPLOTR a Graphic Tool for Powder Diffraction, CNRS-Lab. de Chimie du Solide & Inorganique Moléculaire, Université de Rennes, Rennes, 2008.
30. J. Laugier, B. Bochu, Chekcell. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), Grenoble: 1992.

###### P. McArdle, K. Gilligan, D. Cunningham, R. Dark, M. Mahon. Oscail-X version 2.1.6. Crystallography Center School of Chemistry, NUI Galway, Galway, 2008.

1. K. Bradenburg, Diamond version 3.1., Crystal Impact GbR., Bonn, 2008.