

SYNTHESIS OF THIN FILM TiO₂ ON GRAPHITE SUBSTRATE BY CHEMICAL BATH DEPOSITION

Fitria Rahmawati, Sayekti Wahyuningsih, Pamularsih A.W
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
Sebelas Maret University

Thin film TiO₂ on graphite substrat have been prepared by means of chemical bath deposition. Surfactant cetyltrimethylammonium Bromide serve as linking agent of synthesized TiO₂ to graphite substrat. The optical microscope and Scanning Electron Microscope (SEM) indicate that surfactant concentration affect the pore morphology of thin film, which is including in mesopore category, based on Surface Area Analysis (SAA). The anatase TiO₂ quantity are arised as the surfactant concentration increase, thus yield high efficiency of induced photon conversion to current (% IPCE).

I. PENDAHULUAN

Pembuatan lapis tipis semikonduktor pada suatu substrat merupakan inovasi untuk mendapatkan semikonduktor fotokatalisis yang mudah ditangani dalam aplikasi fotokatalisis (dalam arti tidak mengalami kesulitan pemisahan semikonduktor dari larutan zat yang didegradasi) sehingga memungkinkan penggunaan lebih dari satu kali karena pencucian mudah dilakukan. Pemilihan substrat yang bersifat konduktif merupakan cara untuk dapat dengan mudah melakukan modifikasi penempelan logam pada permukaan semikonduktor dengan metode elektrolisis. Semikonduktor lapis tipis bersubstrat juga memudahkan metode perendaman untuk modifikasi *surface sensitizer* (pemisahan bentuk semikonduktor bersubstrat dari larutan *sensitizer* lebih mudah dilakukan dibandingkan bentuk powder). 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, seperti *magnetron sputtering* dan *vapor phase deposition*.

Penempelan lapis tipis semikonduktor TiO₂ pada substrat grafit yang dilakukan pada penelitian ini menggunakan metode penempelan dengan memanfaatkan surfaktan CTABr (Cetyltrimethylammonium Bromida) sebagai agen penghubung antara substrat grafit dengan material TiO₂ yang terbentuk dari hidrolisis TiCl₄ dalam kondisi asam HCl dengan pelarut air dan metanol

Dalam mempelajari peran surfaktan sebagai agen penghubung terhadap permukaan grafit dan sebagai pencetak pori (pore template) penelitian memvariasikan penggunaan konsentrasi surfaktan pada 4, 8, 12, 16 mM dengan pertimbangan, konsentrasi yang dipakai merupakan konsentrasi di atas konsentrasi kritis misel, sehingga surfaktan sudah dapat membentuk misel dalam perannya sebagai pencetak pori, dan kisaran konsentrasi yang dipakai diharapkan dapat mewakili bentuk-bentuk misel yang mungkin dari surfaktan CTABr yang dipakai. Lama waktu perendaman dalam larutan sintesis diharapkan dapat memberikan perbedaan hasil pada jumlah (dinyatakan dengan massa) lapisan semikonduktor yang tertempel ke grafit.

I. EKSPERIMEN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Oven/ furnace, alat pemotong grafit, stirer magnetik, spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer X-ray *diffraction*, SEM (*Scanning Electron Microscope*), *Surface Area Analysis*, Spektrofotometer UV-Vis Seiki Ogawa dengan lampu deuterium dan wolfram, 1 set alat uji fotoelektrokimia, ampermeter (skala μA), alat refluks dan alat-alat gelas.

Bahan-bahan yang digunakan meliputi batang grafit, Titanium(IV) klorida (TiCl_4) p.a., CTABr p.a, asam klorida 37% p.a., deionized akuades, metanol absolut, I_2 p.a., Kalium Iodida (KI) p.a., asetil asetonat, isobutanol.

Sintesis lapis tipis grafit/ TiO_2

Sintesis grafit/ TiO_2 dilakukan dalam sel sintesis pada temperatur 60°C dengan larutan sintesis 1 M HCl : 0,1 M TiCl_4 dan CTABr dengan variasi konsentrasi 4, 8, 12, dan 16 mM, dan lama waktu sintesis 2,3,4 hari.

Plat grafit yang sudah terlapis TiO_2 dicuci dengan *deionized* akuades, dan dikalsinasi dalam *furnace* dengan pemanasan pada temperatur 450°C selama 4 jam (berdasarkan Yang, *et al*, 1997). Lapis tipis hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan XRD spectroscopy untuk mengetahui kristalinitas dan sistem kristal, UV-Vis spektrometer pada lapis tipis glass silika/ TiO_2 untuk mengetahui kisaran respon panjang gelombang pada daerah UV- visible, mikroskop optik yang dihubungkan dengan kamera untuk

menganalisis morfologi lapis tipis pada permukaan silika gelas, *surface area analysis* untuk mengetahui luas permukaan serta distribusi pori material, serta uji fotoelektrokimia untuk menganalisis efisiensi konversi induksi foton ke arus listrik dan stabilitas fotokimia.

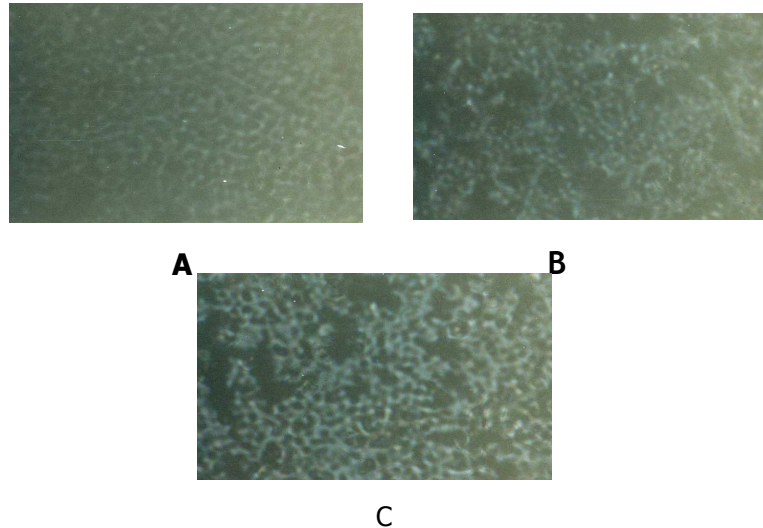
II. HASIL DAN PEMBAHASAN

Surfaktan CTABr yang digunakan dalam proses sintesis lapis tipis TiO₂ dari hidrolisis TiCl₄ dalam kondisi asam pada penelitian ini, berfungsi sebagai agen penghubung antara substrat grafit dengan TiO₂, dan sebagai media pencetak pori pada grafit. Interaksi hidrofobik antara rantai alkana surfaktan dengan grafit menyebabkan surfaktan terorientasi pada permukaan grafit. Kesesuaian geometris gugus metilen dalam rantai alkana dengan cincin aromatik karbon pada permukaan grafit, menyebabkan orientasi *head-to-head* dan *tail-to-tail* surfaktan sepanjang sumbu simetri grafit. Orientasi tersebut dipicu oleh gaya hidrofobik, gaya elektrostatis antar *ion-pair* dan gaya antar *dipole* antara surfaktan dan permukaan grafit yang secara elektrik bersifat konduktif. Surfaktan ini kemudian berfungsi sebagai templat bagi penempelan TiO₂ pada permukaan grafit.

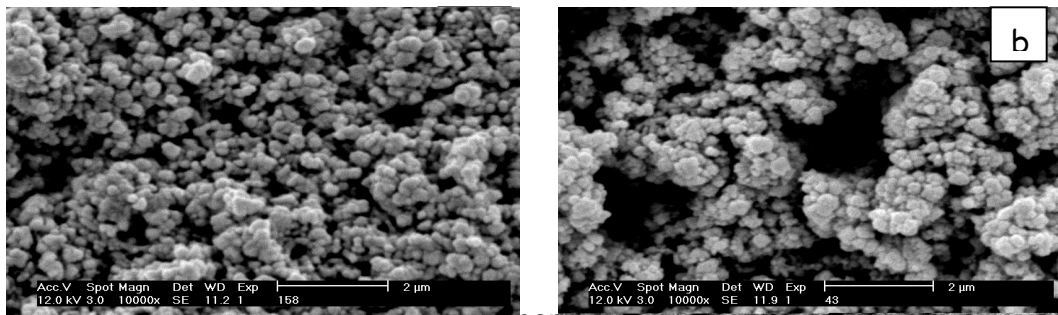
Kalsinasi pada 450°C selama 4 jam berfungsi untuk menghilangkan komponen surfaktan sehingga akan terbentuk pori-pori pada lapis tipis TiO₂. Pemanasan pada temperatur ini diharapkan belum merubah fase TiO₂ dari anatase ke rutil. Di mana dalam keadaan murni fase brookit dan anatase akan berubah ke bentuk yang lebih stabil yaitu rutil pada pemanasan mencapai 700°C. Ollis dan Elkabi (1993) mengungkapkan bahwa dari tiga bentuk kristal TiO₂, yang memiliki aktivitas fotokatalitik paling baik adalah anatase. Bentuk kristal anatase diamati terjadi pada pemanasan TiO₂ bubuk mulai dari suhu 120 °C dan mencapai sempurna pada 500 °C.

Variasi konsentrasi surfaktan yang diterapkan pada sintesis semikonduktor lapis tipis berpengaruh pada morfologi lapisan TiO₂. Hasil foto dari mikroskop optik dapat dilihat pada gambar 1.

Dari foto (gambar 1) dapat diketahui bahwa semakin besar konsentrasi CTABr yang digunakan, morfologi pori makin tidak teratur. Hal ini dimungkinkan karena misel yang terjadi berubah bentuk dengan berubahnya konsentrasi surfaktan yang terlibat, didukung oleh hasil SEM (gambar 2).



Gambar 1. Hasil foto mikroskop optik TiO₂ dengan CTAB: 4 mM (A), 12 mM (B), dan 16 mM (C)

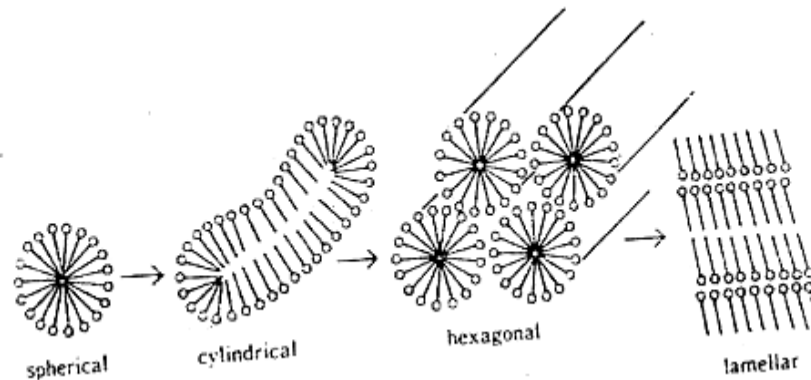


Gambar 2. Analisis SEM pada permukaan lapisan grafit/TiO₂. a) 8 mM CTABr, b). 16 mM CTABr

Konsentrasi mula - mula larutan surfaktan, dimana monomolekul berkumpul membentuk misel disebut KKM (konsentrasi kritis misel). Pada konsentrasi yang makin tinggi, misel akan mengalami perubahan bentuk dari fase sferis, silindris, heksagonal hingga lamellar. Perubahan bentuk misel sebagai fungsi konsentrasi dapat dilihat pada gambar 3.

Variasi waktu kontak antara grafit dan larutan sintesis tidak berpengaruh signifikan karena lapisan TiO₂ secara fisik tidak dapat dibedakan antara hasil penempelan TiO₂ dengan waktu perendaman 2, 3, ataupun 4 hari, karena dimungkinkan pada hari kedua TiO₂ telah cukup banyak menempel pada permukaan grafit, sehingga hari berikutnya tinggal sedikit tersisa untuk tertempel ke plat grafit. Sehingga adanya variasi waktu perendaman saja tidak

dapat digunakan sebagai faktor pengontrol ketebalan lapis tipis TiO₂ pada substrat grafit. Sehingga kajian pengontrolan ketebalan lapisan melalui pengaturan konsentrasi reaktan dan waktu kontak perlu untuk dilakukan.

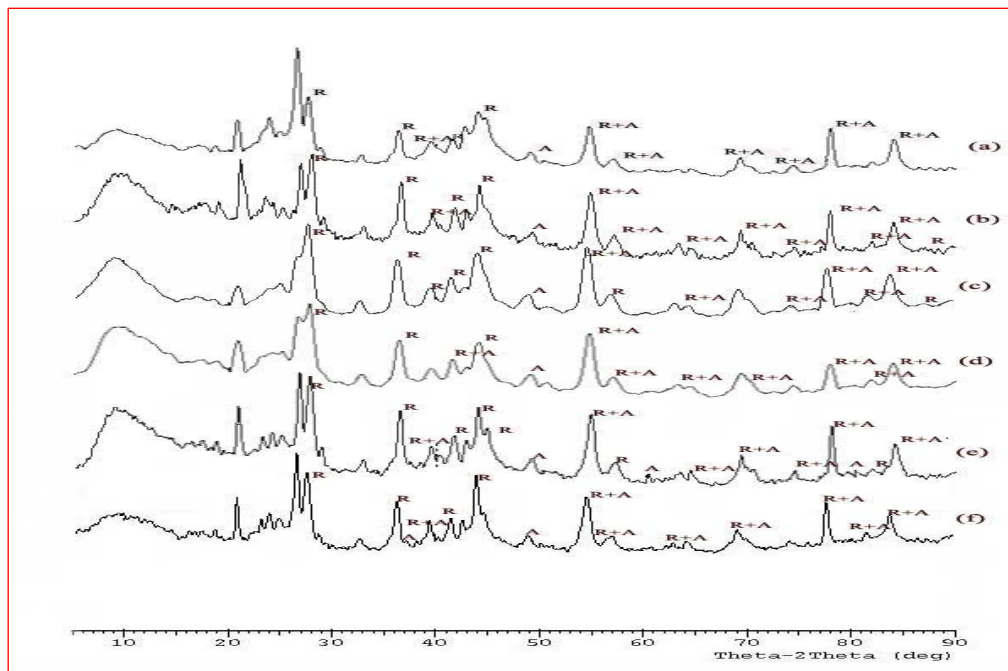


Gambar 3. Perubahan bentuk misel ionik dengan meningkatnya konsentrasi ion surfaktan (Moroi, 1992).

Berdasarkan spektra XRD yang diperoleh (gambar 4), diketahui bahwa semikonduktor grafit/TiO₂ hasil sintesis memiliki kristalinitas yang cukup bagus, dibuktikan dari adanya peak - peak yang muncul dengan cukup tajam. Dengan perhitungan (dengan rumusan Scherrer), diperoleh ukuran kristal TiO₂ rutil berkisar antara 9,667 - 11,878 nm dan anatase pada range 10,153 - 53,438 nm. Perubahan ukuran kristal yang terjadi tidak menunjukkan *trend* tertentu dengan berubahnya konsentrasi CTABr yang digunakan. Spektra yang terjadi juga tampak tidak berubah secara signifikan dengan adanya variasi konsentrasi CTABr maupun variasi lama waktu perendaman. Tidak terjadi munculnya peak baru ataupun hilangnya peak yang pernah muncul pada spektra sampel lainnya. Perubahan spektra hanya sedikit terjadi pada daerah $2\theta \pm 25 - 29$. Perpecahan spektra yang terjadi pada daerah tersebut menunjukkan perpaduan antar sistem kristal anatase dan rutil yang sedikit berubah dengan berubahnya [CTABr].

Dari data tabel 1 dapat diketahui bahwa variasi [CTABr] berpengaruh pada kemurnian fase rutil, anatase maupun CTABr. CTABr yang tersisa sebagai pengotor makin menurun dengan bertambahnya konsentrasi. Hal ini dimungkinkan karena perbedaan fase misel yang terjadi pada tiap konsentrasi. Pada [CTABr] 4 mM, misel masih berbentuk sferis (analog pada gambar 1)

sehingga ikatan antar molekul masih relatif kuat. Akibatnya saat dikalsinasi CTABr masih banyak yang bertahan di dalam semikonduktor. Sementara pada [CTABr] 16 mM, misel dimungkinkan sudah bukan sferis lagi tetapi sudah berbentuk silindris, heksagonal, atau bahkan mungkin gabungan dari keduanya, sehingga ikatan antar molekul surfaktan relatif kurang kuat dan mudah lepas pada saat kalsinasi.

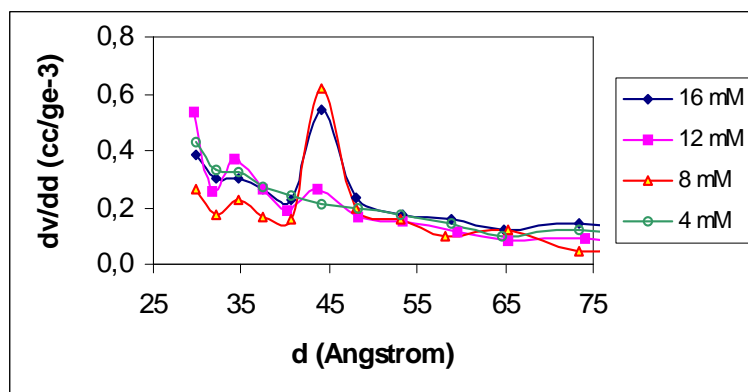


Gambar 4. Spektrum XRD untuk grafit/TiO₂ pada 4 hari sintesis dengan [CTABr] 4 mM (a), 8 mM (b), 12 mM (c), 16 mM (d) dan pada 16 mM CTABr dengan sintesis 3 hari (e), 2 hari (f)

Tabel 1. Kelimpahan fase rutil, anatase, dan CTABr dari hasil XRD sampel grafit/TiO₂ yang telah dibandingkan dengan standar JCPDS, dan ukuran kristal TiO₂

[CTABr]	Waktu perendaman	% rutil	% anatase	% CTABr	d (nm)	
					anatase	rutil
4 mM	4 hari	56,87	31,69	11,45	18,705	10,001
8 mM	4 hari	58,50	33,88	7,62	39,311	11,721
12 mM	4 hari	64,21	33,83	1,96	10,153	9,667
16 mM	4 hari	63,52	36,11	0,37	32,947	9,829
16 mM	3 hari	60,39	36,31	3,30	31,714	11,619
16 mM	2 hari	58,96	35,29	5,75	53,438	11,878

Penentuan luas permukaan dan distribusi ukuran pori menggunakan SAA (*Surface Area Analysis*) dilakukan pada material TiO₂ hasil sintesis dengan variasi konsentrasi CTABr untuk mengetahui pengaruh CTABr sebagai media pencetak pori dalam material. Luas permukaan spesifik untuk sampel TiO₂ dengan [CTABr] 4 mM adalah 15,0663 m²/g, dan berturut - turut untuk [CTABr] 8, 12, dan 16 mM masing - masing adalah 11,7104 m²/g, 16,5057 m²/g, dan 14,1473 m²/g.



Gambar 5. Kurva diameter pori vs selisih volume pori

Distribusi ukuran pori pada TiO₂ dengan [CTABr] 8 mM dan 16 mM banyak berada pada sekitar 45 angstrom (Gambar 5). Sementara pada [CTABr] 4 mM dan 12 mM memiliki distribusi yang relatif lebih heterogen, tidak terdistribusi pada diameter pori tertentu. Berdasarkan ukuran jari - jari porinya, material TiO₂ yang telah disintesis dengan variasi konsentrasi CTABr tersebut termasuk dalam kategori mesopori (ukuran pori berada di antara 20 Å dan 500 Å).

Pengukuran serapan tepi (*absorbance adge*), λ_g , dilakukan dengan mengukur absorbansi TiO₂ yang telah ditempelkan tipis pada kaca preparat menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hal ini dilakukan untuk meminimalisir aglomerasi partikel TiO₂ yang mungkin terjadi, sebagaimana telah dilakukan oleh Chandler, *et al.*(1993). Menurut Chandler, untuk mencegah aglomerasi *cluster* pada semikonduktor koloid, hal yang dapat dilakukan adalah mencegah terjadinya kontak antar komponen *cluster*, yaitu dengan menempelkannya pada *stabilizing* media, seperti gelatin, kaca, atau material lainnya. Karena itu, pengukuran *energi gap* lapis tipis TiO₂ ini dilakukan dengan menempelkannya

pada kaca preparat, kemudian diukur serapannya terhadap sinar UV maupun visibel.

Tabel 2. Data λ_g dan E_g berdasarkan variasi [CTABr] pada 4 hari sintesis

[CTABr	λ_g (nm)	E_g (eV)
4 mM	341 \pm 1,414	3,630 \pm 0,015
8 mM	337 \pm 2,828	3,673 \pm 0,031
12 mM	337 \pm 2,121	3,679 \pm 0,023
16 mM	315 \pm 24,749	3,948 \pm 0,311

Tabel 3. Data λ_g dan E_g dengan variasi waktu perendaman pada [CTABr] 16 mM

waktu perendaman	λ_g (nm)	E_g (eV)
2 hari	335 \pm 0,000	3,695 \pm 0,000
3 hari	335 \pm 2,121	3,701 \pm 0,023
4 hari	315 \pm 24,749	3,948 \pm 0,311

Berdasarkan data table 2 dan 3, E_g TiO₂ rata - rata dari semua sampel TiO₂ hasil penelitian dengan berbagai variasi konsentrasi CTABr maupun waktu perendaman, diperoleh sebesar 3,744 \pm 0,096 eV. Hal ini berbeda dengan E_g TiO₂ *bulk* yaitu sekitar 3,05 hingga 3,29 eV seperti yang pernah diteliti oleh Li, *et al* (1999), dengan ukuran partikel sekitar 100 nm. Perbedaan yang cukup besar ini dimungkinkan karena TiO₂ yang disintesis pada penelitian ini memiliki ukuran partikel yang relatif jauh lebih kecil jika dibandingkan hasil penelitian Li, *et al*, tersebut. Chandler, *et al.*(1993) telah berhasil membuktikan bahwa serapan tepi dari material CdS bergeser ke energi yang lebih tinggi dengan makin kecilnya ω (rasio komposisi air dan surfaktan). Di mana makin kecil harga ω , menyebabkan ukuran partikel semakin kecil. Berdasarkan data XRD diketahui bahwa ukuran (diameter) kristal TiO₂ hasil sintesis berada pada range 9,667 nm hingga 53,438 nm, sehingga serapan tepinya berada di daerah energi lebih tinggi dari TiO₂ *bulk*.

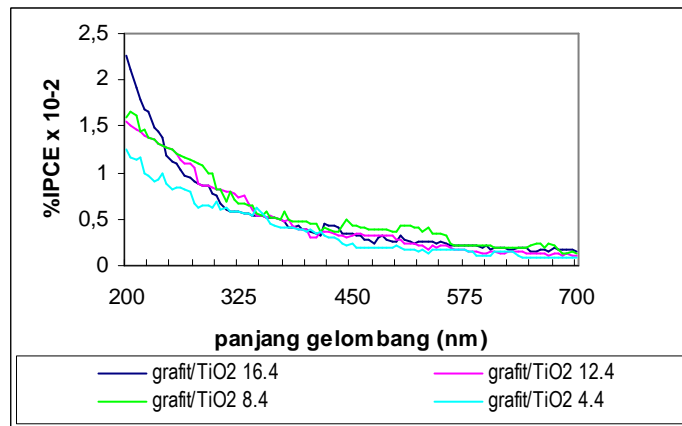
Efektifitas fotokatalitik semikonduktor dapat diketahui dan dilihat dari efisiensi konversi foton ke arus listrik (%IPCE). Apabila suatu semikonduktor dikenai cahaya ($h\nu$) dengan energi yang sesuai, maka elektron (e^-) pada pita valensi akan pindah ke pita konduksi, dan meninggalkan lubang positif ($hole^+$, disingkat sebagai h^+) pada pita valensi. Sebagian besar pasangan e^- dan h^+ ini

akan berekombinasi kembali, baik di permukaan atau di dalam *bulk* partikel. Sementara itu sebagian pasangan e^- dan h^+ dapat bertahan sampai pada permukaan semikonduktor, dimana h^+ dapat menginisiasi reaksi oksidasi dan di lain pihak e^- akan menginisiasi reaksi reduksi zat kimia yang ada di permukaan semikonduktor.

Mekanisme fotokatalisis tersebut akan berimplikasi pada terjadinya aliran elektron dalam semikonduktor. Apabila elektron- elektron tersebut tertangkap oleh substrat konduktif, dalam hal ini grafit merupakan substrat konduktif, kemudian melewati sirkuit eksternal , maka arus listrik yang dapat terukur oleh ampermeter. Arus listrik tersebut menunjukkan besarnya konversi energi foton ke arus listrik (%IPCE). Pada pengukuran %IPCE, semikonduktor grafit/TiO₂ diberi energi cahaya pada panjang gelombang UV sampai dengan visibel, yaitu pada 300 hingga 700 nm. Arus yang terukur dicatat pada setiap perubahan λ 5 nm untuk mengetahui setiap perubahan yang terjadi secara teliti. %IPCE diperoleh dari besarnya arus terukur yang diolah menggunakan persamaan (2).

$$IPCE(\%) = \frac{I_{sc}(A/cm^2)}{I_{inc}(W/cm^2)} \times \frac{1240}{\lambda(nm)} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

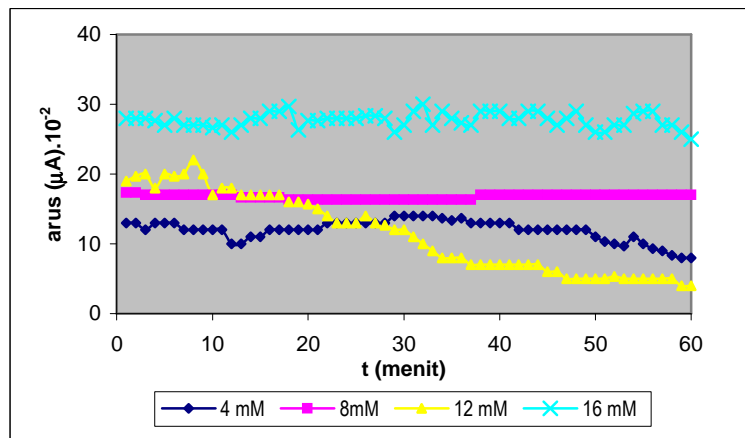
Gambar 6 menunjukkan bahwa lapis tipis grafit/TiO₂ menunjukkan aktivitas tinggi pada daerah ultra violet, dan aktivitasnya menurun pada daerah visible. Pada daerah panjang gelombang 200 -250 nm %IPCE tertinggi diperoleh dari semikonduktor dengan konsentrasi surfaktan paling besar yaitu 16 mM, kemudian mendekati paparan sinar visible, %IPCE dari keempat jenis lapis tipis tersebut relatif sama (berimpit). Pada daerah ultra violet, yang merupakan daerah aktif lapis tipis hasil sintesis, diketahui bahwa grafit/TiO₂ yang disintesis dengan konsentrasi surfaktan cukup besar memberikan %IPCE yang lebih baik.



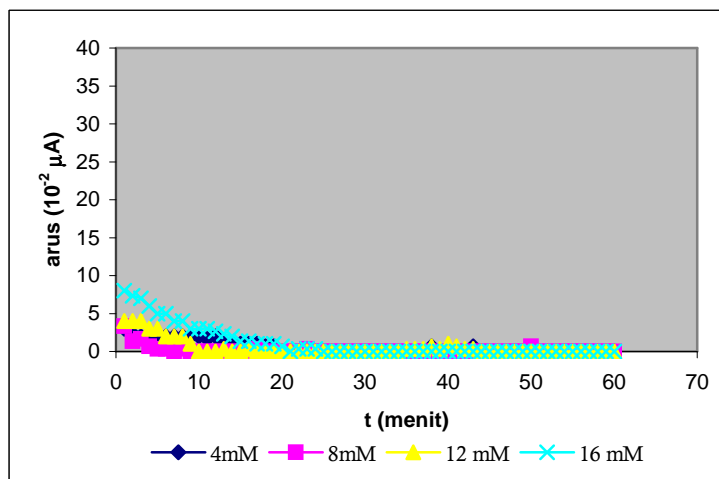
Gambar 6. % IPCE grafit/TiO₂ pada variasi waktu sintesis

Pada konsentrasi CTABr yang cukup besar (8,12,16 mM), %TiO₂ secara umum lebih besar daripada penggunaan [CTABr] 4 mM, sebagaimana dapat dilihat dari data XRD (Tabel 1). Pada [CTABr] 16 mM, % TiO₂ dalam bentuk anatase dalam semikonduktor lebih banyak, yaitu 36,11%. Diketahui bahwa fase anatase memiliki aktivitas fotokatalitik yang bagus, sehingga makin banyak fase anatase TiO₂ yang terdapat dalam semikonduktor, kemampuan TiO₂ dalam merespon energi foton yang mengenainya makin bertambah sehingga hal ini berimplikasi pada efektifitas TiO₂ yang tampak pada %IPCE.

Stabilitas fotoelektrokimia semikonduktor grafit/TiO₂ ditentukan dengan metode yang sama dengan pengukuran arus untuk menentukan %IPCE. Pada pengukuran stabilitas ini arus hanya diukur pada panjang gelombang sinar tertentu saja, yaitu panjang gelombang serapan maksimum TiO₂. Sinar yang diberikan pada panjang gelombang maksimum material berfungsi sebagai sumber energi foton yang akan mengeksitasi elektron sehingga akan menghasilkan arus listrik. Hasil penelitian menunjukkan panjang gelombang serapan maksimum TiO₂ hasil sintesis terhadap sinar UV-Visibel jatuh pada daerah UV, yaitu pada 300 nm. Untuk mengetahui kestabilan semikonduktor di tempat gelap, arus juga diukur dengan mengkondisikan semikonduktor grafit/TiO₂ benar - benar terlindungi dari cahaya atau sinar apapun. Data stabilitas fotoelektrokimia (hambatan dalam rangkaian, R = 0,5 Ω) grafit/TiO₂ dengan waktu perendaman grafit dalam larutan sintesis selama 4 hari, dapat dilihat pada gambar 7.



Gambar 7. Stabilitas fotokimia grafit/TiO₂ hasil sintesis



Gambar 8. *dark current* grafit/TiO₂ hasil sintesis

Secara teori, stabilitas fotoelektrokimia yang bagus ditunjukkan dengan arus yang besar tetapi memiliki slope yang kecil. Data gambar 7 menunjukkan bahwa grafit/TiO₂ yang disintesis dengan [CTABr]= 16 mM memberikan arus paling besar pada penyinaran dengan panjang gelombang 300 nm dan pada pengukuran selama 60 menit menunjukkan arus terukur yang relatif stabil, berkisar 26 - 29 mikroampere. Material grafit/TiO₂ sebagai material fotokatalis ditunjukkan oleh besarnya pengaruh induksi foton pada besarnya arus yang terukur, hal ini terlihat pada gambar 8, pada kondisi gelap arus yang terukur sangat kecil, bahkan setelah sekitar 12 menit arus yang terukur berada pada 0 μA. Arus yang terukur pada kondisi gelap (*dark current*) dimungkinkan terukur

sebagai hasil pergerakan ion-ion elektrolit dalam sel pengukuran (ion-ion K^+ , I^- , dan I_3^- yang mungkin sudah terbentuk).

II. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat diambil beberapa kesimpulan yaitu :

1. Lapis tipis semikonduktor grafit/ TiO_2 dapat disintesis dengan metode *chemical bath deposition* (CBD) dari hidrolisis $TiCl_4$ pada kondisi asam HCl dengan memanfaatkan sifat antarmuka surfaktan CTABr sebagai agen penghubung ke permukaan grafit.
2. Konsentrasi surfaktan berpengaruh pada morfologi pori dari lapisan tipis TiO_2 . Pori-pori yang terbentuk berada dalam ukuran mesopori. TiO_2 anatase meningkat dengan peningkatan konsentrasi surfaktan berakibat pada peningkatan %IPCE dengan kenaikan konsentrasi surfaktan. Lama waktu sintesis pada konsentrasi reaktan tetap tidak menunjukkan perubahan pada kuantitas molekul TiO_2 yang menempel ke grafit.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih penulis ucapkan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional atas pendanaan pada tahun I Proyek Hibah Bersaing XIII, kepada Setyaningsih,S.Si dan Syarifah atas kerjasamanya selama masa penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

Babonneau, F., Dire, S., Bonhome, Coury, L., dan Livage, 1994, *Sol-gel Sythesis of Heterometallic Oxopolimer*, In: *Inorganic and Organometallic Polimers*, Neilson, P.W., Allcock, H.R., dan Wynne, K.J, ACS Symposium Series 572, American Chanical Society, Washington, PC, 183-194.

Chandler,R.R., Bigham,S.R., Coffey,J.L., 1993, Spectroscopic Analysis of Semiconductor Colloids, *Journal of Chemical Education*, 70.

Moroj, Y., 1992, *Micelles : Theoretical and Applied Aspect*, Plenum Press, New York.

Ollis dan Elkabi (1993)

- Yang,H., Coombs,N., Sokolov,I., and Ozin,G.A., 1997, *Registered growth of Mesoporous Silica Films on Graphite*, J.Mater.Chem, 7(7), 1285-1290.
- Yang,H., Coombs,N., Dag,O., Sokolov,I., and Ozin,G.A., 1997, *Free- Standing Mesoporous Silica Films; Morphogenesis of Channel and Surface Patterns*, J.Mater. Chem, 7(9), 1755 -1761.
- Li, Y., Hagen, J., Schaffrath, W., Otschik, P.,and Haarer, D., 1999, "Titanium Dioxide Films For Photovoltaic Cells Derived From A Sol-gel Process", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56, 167-174