

## Studi *Density Functional Theory* (DFT) Pengaruh Co-doping Zn dan N pada TiO<sub>2</sub> Anatas

Muhammad Shofiyullah\*, Wirda Udaibah, Ika Nur Fitriani

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Walisongo Semarang, Indonesia

\*E-mail: [Shofiyullah55@gmail.com](mailto:Shofiyullah55@gmail.com)

### Abstrak

Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) merupakan salah satu bahan yang menjanjikan yang memenuhi persyaratan fotokatalis. Penelitian ini mempelajari pengaruh doping Zn dan N pada struktur geometri dan elektronik TiO<sub>2</sub> anatas. Untuk mengetahui struktur dan proses kinerja fotokatalitik digunakan perhitungan *density functional theory* (DFT) dengan algoritma *generalized gradient approximation* (GGA) menggunakan parameterisasi Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol). Perhitungan struktur elektronik menggunakan parameter Hubbard *U*. Setelah optimasi terjadi distorsi volume kisi doping Zn 1,011 Å, doping N 1,209 Å dan co-doping Zn-N 1,646 Å. Data tersebut menunjukkan bahwa doping dapat mempengaruhi perubahan struktural. Perhitungan struktur elektronik menghasilkan celah pita TiO<sub>2</sub> murni sebesar 3,18 eV, kemudian terjadi penyempitan celah pita yang disebabkan oleh dopan. Celah pita doping Zn 2,9 eV, doping N 2,78 eV dan co-doping Zn-N 2,74 eV. Struktur elektronik baru hasil doping tidak hanya menyebabkan penyempitan celah pita tapi juga dapat menghambat rekombinasi pasangan elektron-hole, secara signifikan dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub> di daerah cahaya tampak.

Kata kunci: Aktivitas Fotokatalitik; Co-doping; TiO<sub>2</sub> anatas

### Abstract

*Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of promising material that meets the requirements of photocatalysts. This research studies the effect of Zn and N doping on the geometric and electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub>. To determine the structure and process of photocatalytic performance, density functional theory (DFT) calculations are used with the generalized gradient approximation (GGA) algorithm using Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol) parameterization. The calculation of the electronic structure used Hubbard U parameters. After optimization, the volume distortion of Zn doping was 1,011 Å, doping N 1,209 Å and Zn-N co-doping 1,646 Å. These data suggest that doping can affect structural changes. The calculation of the electronic structure resulted in a pure TiO<sub>2</sub> bandgap of 3.18 eV, then the bandgap narrowing was caused by dopants. Band gap for Zn doping 2.9 eV, N doping 2.78 eV and Zn-N co-doping 2.74 eV. The new doping electronic structure not only causes band gap narrowing but can also inhibit the recombination of electron-hole pairs, significantly increasing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> in the visible light region.*

Keywords: Anatase TiO<sub>2</sub>; Co-doping; Photocatalytic activity

## Pendahuluan

Pengembangan bahan fotokatalitik yang aman, melimpah, dan murah merupakan aspek yang penting dalam mengatasi krisis energi dan lingkungan. Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) merupakan salah satu bahan menjanjikan yang memenuhi persyaratan fotokatalis. Oleh karena itu, menjadi perhatian luas dalam beberapa tahun terakhir yang digunakan dalam produksi gas hidrogen (Jani et al., 2020), antibakteri (Pragathiswaran et al., 2020) dan sel surya peka warna (DSSC) (Shalini et al., 2020).

$\text{TiO}_2$  memiliki tiga polimorf: anatas, rutil dan broonkit. Anatas menunjukkan sifat fotokatalitik, stabilitas fase, dan peningkatan aktivitas fotokatalitik sehingga menjadi fokus utama penelitian ini. Selain itu,  $\text{TiO}_2$  adalah fotokatalis yang menjanjikan karena stabilitas kimianya, tidak beracun, dan harganya murah. Namun,  $\text{TiO}_2$  anatas adalah semikonduktor mempunyai lebar celah pita 3,2 eV yang menyerap hanya sekitar 4% dari cahaya matahari. Selain itu, tingkat rekombinasi pasangan elektron-hole sangat tinggi sehingga kemampuan fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  menjadi menurun (Tehare et al., 2017).

Banyak upaya telah dilakukan untuk mengurangi celah pita serta meningkatkan kinerja fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  di daerah cahaya tampak, seperti doping menggunakan logam transisi (V, Mn, Fe, Cu, Ce, W, Cr, Co, Ag) (Chang & Liu, 2014), doping nonlogam (B, N, P, I) (Kuo et al., 2019) dan deposisi logam mulia (Ag, Pd, Pt) pada permukaan  $\text{TiO}_2$  (Gomes et al., 2018).

Doping logam dan nonlogam merupakan salah satu metode modifikasi yang paling efektif dan menjadi minat yang besar bagi para peneliti (Schneider et al., 2014). Dalam doping ion nonlogam umumnya menempati posisi oksigen yang menyebabkan sebagian besar pita valensi  $\text{TiO}_2$  terdiri dari keadaan O  $2p$ . Orbital  $p$  ini akan berpasangan dengan orbital  $p$  dopan nonlogam, sehingga menyebabkan keadaan

elektronik pengotor di atas pita dan menghasilkan penyempitan celah pita. Perhitungan struktur elektronik  $\text{TiO}_2$  yang didoping berbagai konsentrasi N dengan substitusi N ke situs O menunjukkan bahwa keadaan pengotor N  $2p$  muncul di bagian atas pita valensi dan bercampur dengan keadaan O  $2p$  sehingga menyebabkan penurunan celah pita (Wu et al., 2012).

Doping ion logam, terutama logam transisi juga dapat meningkatkan kinerja fotokatalitik  $\text{TiO}_2$ . Pita konduksi  $\text{TiO}_2$  sebagian besar terdiri dari keadaan Ti  $3d$ , yang akan berpasangan dengan orbital  $d$  ion logam transisi, sehingga menghasilkan sifat struktur elektronik baru. Kehadiran dopan logam transisi secara signifikan meningkatkan aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  serta meningkatkan koefisien absorpsi cahaya. Perhitungan elektronik menunjukkan bahwa orbital  $3d$  dari elemen logam transisi secara dominan mengurangi celah pita. Selain itu, ketika atom Ti digantikan oleh elemen logam transisi  $3d$  dengan diameter atom yang lebih kecil, maka dapat meningkatkan transisi elektronik yang baik (Liu et al., 2018).

Metode lain yang efektif adalah co-doping: logam, nonlogam, atau secara bersamaan logam-nonlogam. Co-doping ion  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  pada  $\text{TiO}_2$  menghasilkan sifat fotokatalitik yang lebih baik dibandingkan dengan bahan yang didoping ion besi atau seng saja (Yuan et al., 2018). Contoh lain dari co-doping logam adalah  $\text{TiO}_2$  yang didoping dengan logam Fe dan Ni (Lin et al., 2017). Ditemukan bahwa co-doping Fe dan Ni menyebabkan beberapa keadaan pengotor Fe  $3d$  dan Ni  $3d$  di celah pita sistem  $\text{TiO}_2$ , yang meningkatkan penyerapan optik  $\text{TiO}_2$  di wilayah cahaya tampak dan cahaya inframerah. Efek sinergis dari co-doping Fe dan Ni menyebabkan penyempitan celah pita. Dengan cara yang sama, aktivitas fotokatalitik di daerah cahaya tampak meningkat dengan co-doping nonlogam (ion nitrogen dan sulfur) dibanding dengan doping tunggal (Chen et al., 2018)

Penggunaan co-doping logam nonlogam secara signifikan dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik misalnya co-doping Cr dan C menyebabkan penyempitan celah pita dan menghambat rekombinasi pasangan elektron-hole sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik di daerah cahaya tampak (X. Li et al., 2017). Co-doping Zn dan F lebih efisien meningkatkan fotokatalitik di daerah cahaya tampak dan stabilitas yang tinggi dalam degradasi polutan dibanding doping tunggal. Dilaporkan juga oleh Sun et al. bahwa penyerapan di daerah cahaya tampak dan penyempitan celah pita sangat bergantung pada konsentrasi donor-akseptor dopan (Sun et al., 2020).

Co-doping logam-nonlogam melibatkan penggantian ion titanium dengan kation yang didoping dan ion oksigen dengan anion yang didoping. Oleh karena itu, dopan harus dipilih berdasarkan jari-jari ioniknya. Karena radius seng mendekati radius titanium, seng dianggap dopan yang menjanjikan (Bayan et al., 2020). Ukuran ion nitrogen juga sangat dekat dengan oksigen (Rahm et al., 2016). Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh doping Zn dan N pada struktur geometri dan elektronik  $\text{TiO}_2$  anatas menggunakan perhitungan *density functional theory* (DFT).

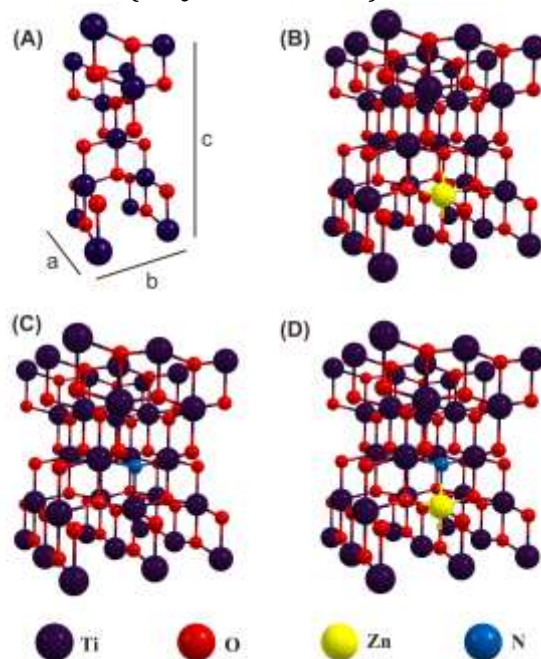
## Metode Penelitian

### Model Komputasi

Dalam penelitian ini digunakan supercell  $\text{TiO}_2$  anatas  $2 \times 2 \times 1$  yang mengandung 48 atom dan memiliki simetri  $I4_1/amd$ . Untuk membangun sistem mono-doping substitusional, satu atom N dopan menempati lokasi kisi atom O, sedangkan satu atom Ti digantikan oleh satu atom Zn. Untuk sistem co-doping Zn-N, satu atom Ti dan O diganti masing-masing dengan satu atom Zn dan satu atom N. Konsentrasi atom mono-doping sekitar 2,08 % dan co-doping Zn-N sekitar 4,16 % ditunjukkan pada Gambar 1.

### Metode Komputasi

Semua perhitungan didasarkan pada *density functional theory* (DFT) menggunakan pseudopotensial *projector augmented wave* (PAW) yang diterapkan dalam perangkat lunak Quantum-ESPRESSO. (Giannozzi et al., 2009). Fungsi korelasi pertukaran menggunakan *generalized gradient approximation* (GGA) dengan parameterisasi Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol) (Perdew et al., 2008). Energi *cut-off* 703,06 eV digunakan untuk fungsi gelombang dan 7830,67 eV untuk kerapatan muatan. Optimasi struktur menggunakan skema Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Pengambilan sampel zona Brillouin digunakan  $2 \times 2 \times 2$  *k-point grid* untuk optimasi struktur geometri dan  $5 \times 5 \times 5$  *k-point grid* untuk perhitungan struktur elektronik yang dihasilkan sesuai dengan skema Monkhorst-Pack (Pack & Monkhorst, 1977). Dalam perhitungan struktur elektronik digunakan GGA + U dengan parameter *U* (Hubbard) 8 eV pada Ti 3d (R. Q. Li et al., 2019).



**Gambar 1.** Unitcell dan tiga konfigurasi doping untuk supercell  $2 \times 2 \times 1$   $\text{TiO}_2$  anatas (A) unitcell  $\text{TiO}_2$  (B) konfigurasi  $\text{TiO}_2@Zn$ , (C) konfigurasi  $\text{TiO}_2@N$  dan (D) konfigurasi  $\text{TiO}_2@ZnN$

**Hasil Penelitian dan Pembahasan**

**Struktur Geometri**

Struktur geometri mengalami perubahan disebabkan oleh pengaruh dopan. Penelitian ini membandingkan parameter kisi TiO<sub>2</sub> murni yang telah dioptimasi dengan eksperimen. Parameter kisi yang dioptimasi ditunjukkan pada Tabel 1. parameter kisi TiO<sub>2</sub> murni setelah dioptimasi sebesar (a = b = 3,778 Å, c = 9,524 Å) mendekati dengan data eksperimen (a = b = 3,785 Å, c = 9,520 Å) dengan perubahan volume kisi sebesar 0,447 Å.

**Tabel 1.** Parameter kisi, volume kisi dan perubahan kisi TiO<sub>2</sub> anatas setelah optimasi

Struktur	a=b/ Å	c/Å	V/Å <sup>3</sup>	ΔV/Å <sup>3</sup>
Eksperimen (Rezaee et al., 2011)	3,78 5	9,52 0	136,3 85	-
TiO <sub>2</sub>	3,77 8	9,52 4	135,9 38	-
TiO <sub>2</sub> @Zn	3,77 6	9,60 5	136,9 49	1,011
TiO <sub>2</sub> @N	3,78 9	9,55 3	137,1 47	1,209
TiO <sub>2</sub> @ZnN	3,80 7	9,49 3	137,5 84	1,646

Struktur kristal akan berubah dalam model doping disebabkan radius atom yang berbeda. Jari-jari N lebih besar 0,09 Å dari pada atom O, sedangkan jari-jari Zn lebih kecil 0,35 Å dari pada atom Ti (Rahm et al., 2016). Sehingga volume kisi TiO<sub>2</sub>@N lebih besar dari pada TiO<sub>2</sub>@Zn. sedangkan untuk co-doping, volume kisinya lebih mengembang dibandingkan dengan doping tunggal yang ditunjukkan pada Tabel 1.

TiO<sub>2</sub> anatas memiliki struktur simetris, dimana setiap atom Ti terikat pada empat tetangga atom O terdekat dan dua tetangga atom O lainnya dengan panjang ikatan masing-masing 1,931 Å dan 1,983 Å. Pemasukan dopan N ke TiO<sub>2</sub> anatas mengarah pada pemanjangan jarak Ti-N tanpa merusak simetri. Pemasukan dopan Zn

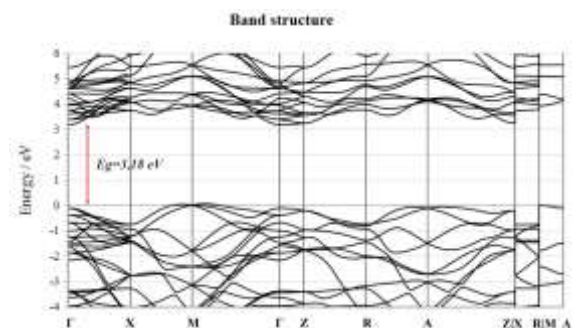
juga menyebabkan pemanjangan ikatan Zn-O tanpa merusak simetri. Sedangkan co-doping Zn dan N menyebabkan pemanjangan ikatan Zn-O, Z-N dan Ti-N. Struktur co-doping Zn-N sangat terdistorsi dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> doping tunggal. Rata-rata jarak Zn-O 2,009 Å Jarak Zn-N 1,997 Å sedangkan jarak Ti-N sebesar 2,028 Å.

**Tabel 2.** Rata-rata panjang ikatan setelah optimasi

Struktur	Panjang Ikatan (Å)			
	Ti-O	Ti-N	Zn-O	Zn-N
TiO <sub>2</sub>	1,948	-	-	-
TiO <sub>2</sub> @Zn	1,939	-	2,034	-
TiO <sub>2</sub> @N	1,941	2,036	-	-
TiO <sub>2</sub> @ZnN	1,963	2,028	2,009	1,997

**Struktur Elektronik**

Gambar 2. Menunjukkan bahwa sistem TiO<sub>2</sub> anatas murni adalah semikonduktor dengan celah pita langsung, yang dihitung di antara bagian atas pita konduksi dan bagian bawah pita valensi sebesar 3,18 eV. Nilai ini mendekati nilai eksperimen sebesar 3,2 eV (Reddy et al., 2003).



**Gambar 2.** Struktur pita TiO<sub>2</sub> anatas menggunakan pendekatan GGA-PBEsol+U

Penelitian ini menyajikan tiga konfigurasi doping yang menghasilkan tiga struktur elektronik yang berbeda, sehingga menghasilkan kinerja fotokatalitik tinggi di daerah cahaya tampak. Untuk menguji lebih jauh efek dari tiga model doping, peneliti memplot *density of state* (DOS) sistem TiO<sub>2</sub> murni, TiO<sub>2</sub>@N, TiO<sub>2</sub>@Zn dan TiO<sub>2</sub>@ZnN yang ditunjukkan pada Gambar 3.



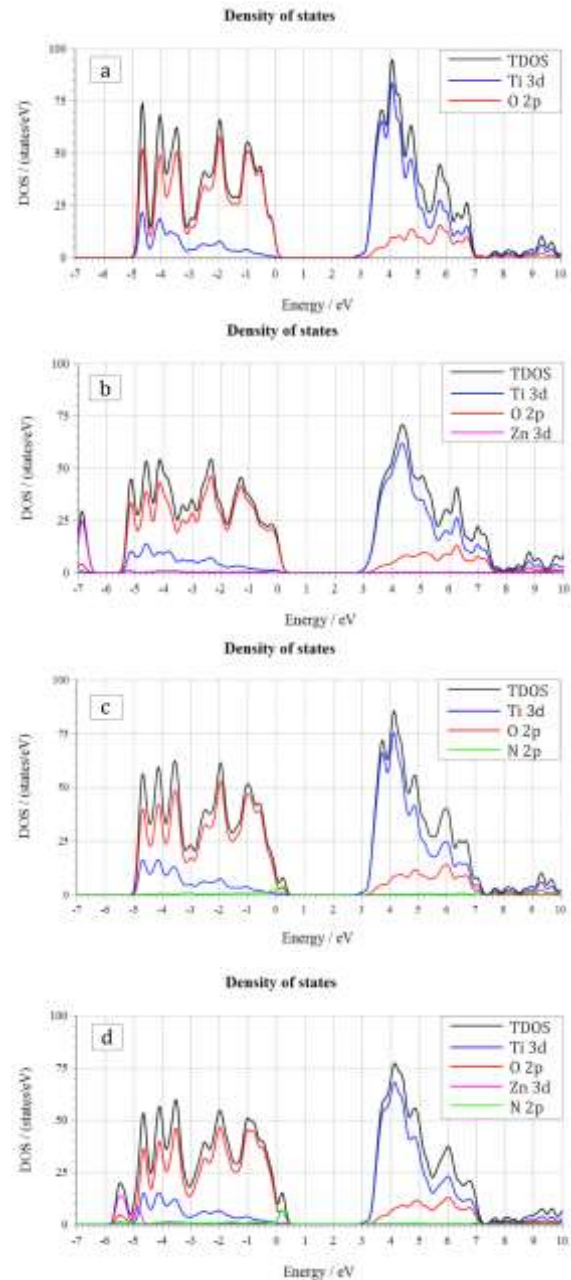
Dalam Gambar 3. menunjukkan pita valensi  $\text{TiO}_2$  murni sebagian besar dalam keadaan  $\text{O } 2p$  dengan kontribusi kecil dari keadaan  $\text{Ti } 3d$ . Sedangkan pita konduksi sebagian besar terdiri dari keadaan  $\text{Ti } 3d$  dengan kontribusi kecil dari keadaan  $\text{O } 2p$ . Hasil ini sangat konsisten dengan laporan dari beberapa penelitian sebelumnya (X. Li et al., 2017; R. Q. Li et al., 2019)

DOS  $\text{TiO}_2@Zn$  satu keadaan pengotor muncul di bawah pita valensi. Hal ini membuat tepi pita valensi sedikit bergeser ke arah pita konduksi sehingga mempersempit celah pita. Kemudian celah pita dari konfigurasi doping Zn menyempit menjadi 2,9 eV.

Untuk  $\text{TiO}_2@N$  menghasilkan satu keadaan pengotor yang muncul di atas pita valensi. Hal ini membuat penyempitan celah pita, sehingga celah pita  $\text{TiO}_2$  doping N berkurang menjadi 2,78 eV. Selain mempersempit celah pita, keadaan pengotor di atas pita valensi dapat menerima elektron yang tereksitasi dari pita valensi dan kemudian mentransfernya ke pita konduksi dengan penyerapan energi yang lebih rendah. Lebih lanjut, keadaan ini termasuk keadaan pengotor dangkal (*shallow impurity state*), yang dapat menjebak *photo-excited holes* dan secara efektif dapat mengurangi rekombinasi elektron-hole. Oleh karena itu, keberadaan pengotor dari N  $2p$  ini akan secara signifikan meningkatkan kinerja fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  di bawah daerah cahaya tampak.

Dalam kasus  $\text{TiO}_2@ZnN$  muncul tiga keadaan pengotor, satu dibagian atas pita valensi dan dua dibawah pita konduksi. Keadaan pengotor satu disebabkan oleh keadaan N  $2p$  Sedangkan dua pengotor lain disebabkan oleh Zn  $3d$  yang dapat menggeser sedikit ke arah pita konduksi. Sehingga penyempitan celah pita menjadi 2,74 eV. Oleh karena itu, co-doping Zn dan N secara efektif dapat memperpanjang tepi absorpsi ke daerah cahaya tampak. Ada juga status pengotor terisolasi di dekat bagian bawah pita valensi yang termasuk ke dalam

keadaan pengotor dangkal. Keadaan ini dapat menjebak *photo-excited holes* sehingga menghambat rekombinasi pasangan elektron-hole yang bermanfaat bagi reaksi fotokatalitik.



**Gambar 3.** Density of state (a)  $\text{TiO}_2$  murni (b)  $\text{TiO}_2@N$  (c)  $\text{TiO}_2@Zn$  (d)  $\text{TiO}_2@ZnN$

## Simpulan

Efek doping menyebabkan distorsi struktural sehingga volume kisi TiO<sub>2</sub> berubah, doping Zn 1,011 Å, doping N 1,209 Å dan co-doping Zn-N 1,646 Å. Kemudian terjadi penyempitan celah pita TiO<sub>2</sub> doping Zn 2,9 eV, doping N 2,78 eV dan co-doping Zn-N 2,74 eV. Sehingga dapat menghambat rekombinasi pasangan elektron-hole dan secara signifikan akan meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub> di daerah cahaya tampak.

## Daftar Pustaka

- Bayan, E. M., Lupeiko, T. G., Pustovaya, L. E., Volkova, M. G., Butova, V. V., & Guda, A. A. (2020). Zn-F co-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials: Synthesis, structure and photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153662>
- Chang, S. min, & Liu, W. szu. (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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.044>
- Chen, H., Li, X., Wan, R., Kao-walter, S., Lei, Y., & Leng, C. (2018). A DFT study on modification mechanism of (N, S) interstitial co-doped. *Chemical Physics Letters*, 695, 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.044>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(39). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Gomes, J. F., Lopes, A., Bednarczyk, K., Gmurek, M., Stelmachowski, M., Zaleska-Medynska, A., Quinta-Ferreira, M. E., Costa, R., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2018). Effect of noble metals (Ag, Pd, Pt) loading over the efficiency of TiO<sub>2</sub> during photocatalytic ozonation on the toxicity of parabens. *ChemEngineering*, 2(1), 1–14. <https://doi.org/10.3390/chemengineering2010004>
- Jani, N. A., Haw, C., Chiu, W., Rahman, S. A., Khiew, P., Lim, Y., Abd-Shukor, R., & Hamid, M. A. A. (2020). Photodeposition of Ag Nanocrystals onto TiO<sub>2</sub> Nanotube Platform for Enhanced Water Splitting and Hydrogen Gas Production. *Journal of Nanomaterials*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/7480367>
- Kuo, C. Y., Jheng, H. K., & Syu, S. E. (2019). Effect of non-metal doping on the photocatalytic activity of titanium dioxide on the photodegradation of aqueous bisphenol A. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 0(0), 1–24. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1674930>
- Li, R. Q., Li, D. X., Zhou, D. T., Qin, X. M., & Yan, W. J. (2019). Theoretical studies on the electronic structures and optical properties of (Cu, C)-codoped rutile TiO<sub>2</sub> from GGA+U calculations. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 90, 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2019.04.002>
- Li, X., Shi, J., Chen, H., Wan, R., Leng, C., Chen, S., & Lei, Y. (2017). A DFT study on the modification mechanism of (Cr, C) co-doping for the electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*, 129, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.029>

- Lin, Y., Jiang, Z., Zhu, C., Zhang, R., Hu, X., Zhang, X., Zhu, H., & Lin, S. H. (2017). The electronic structure, optical absorption and photocatalytic water splitting of (Fe + Ni)-codoped TiO<sub>2</sub>: A DFT + U study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(8), 4966–4976. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.077>
- Liu, X., Li, Y., Wei, Z., & Shi, L. (2018). A Fundamental DFT Study of Anatase (TiO<sub>2</sub>) Doped with 3d Transition Metals for High Photocatalytic Activities. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 33(2), 403–408. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1836-5>
- Pack, J. D., & Monkhorst, H. J. (1977). “special points for Brillouin-zone integrations”-a reply. *Physical Review B*, 16(4), 1748–1749. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- Pragathiswaran, C., Smitha, C., Barabadi, H., Al-Ansari, M. M., Al-Humaid, L. A., & Saravanan, M. (2020). TiO<sub>2</sub>@ZnO nanocomposites decorated with gold nanoparticles: Synthesis, characterization and their antifungal, antibacterial, anti-inflammatory and anticancer activities. *Inorganic Chemistry Communications*, 121(August), 108210. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108210>
- Rahm, M., Hoffmann, R., & Ashcroft, N. W. (2016). Atomic and Ionic Radii of Elements 1–96. *Chemistry - A European Journal*, 22(41), 14625–14632. <https://doi.org/10.1002/chem.201602949>
- Reddy, K. M., Manorama, S. V., & Reddy, A. R. (2003). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7)
- Rezaee, M., Mousavi Khoie, S. M., & Liu, K. H. (2011). The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm*, 13(16), 5055–5061. <https://doi.org/10.1039/c1ce05185g>
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- Shalini, S., Kumar, T. S., Prasanna, S., & Balasundaraprabhu, R. (2020). Investigations on the effect of co-doping in enhancing the performance of nanostructured TiO<sub>2</sub> based DSSC sensitized using extracts of Hibiscus Sabdariffa calyx. *Optik*, 212(March). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164672>
- Sun, M., Liu, H., Sun, Z., & Li, W. (2020). Donor-acceptor codoping effects on tuned visible light response of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104168. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104168>
- Tehare, K. K., Bhande, S. S., Mutkule, S. U., Stadler, F. J., Ao, J. P., Mane, R. S., & Liu, X. (2017). Low-temperature chemical synthesis of rutile and anatase mixed phase TiO<sub>2</sub> nanostructures for DSSCs photoanodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.358>

- Wu, H. C., Lin, S. W., & Wu, J. S. (2012). Effects of nitrogen concentration on N-doped anatase TiO<sub>2</sub>: Density functional theory and Hubbard U analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 522, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.071>
- Yuan, R., Liu, D., Wang, S., Zhou, B., & Ma, F. (2018). Enhanced photocatalytic oxidation of humic acids using Fe<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>: The effects of ions in aqueous solutions. *Environmental Engineering Research*, 23(2), 181–188. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.062>