

توسعه عملکرد فتوولتائیک سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای با استفاده از لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم مزومتخلخل دوپ شده با لیتیوم

مهرداد حسین‌بر^۱، سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد^{۲*}، شروین دانشور اصل^۳

۱- فارغ التحصیل دوره کارشناسی، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

*sadrnezh@sharif.edu

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۲۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۷/۰۸)

چکیده

لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با مقادیر مختلف لیتیوم روی زیرلایه‌ی اکسید قلع دوپ شده با فلئوئور (FTO) با استفاده از فناوری دکتر بلید ایجاد شد. خواص ساختاری، نوری و مورفولوژی این فیلم توسط پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و تست طیف‌نگاری بازتاب نفوذی (DRS) و خصوصیات سلول ساخته شده توسط مشخصه‌یابی ولتاژ - چگالی جریان (V-I) بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که تنها فاز تشکیل شده آاناتاز است. اندازه‌ی کریستالیت‌های آاناتاز با افزایش غلظت لیتیوم، کاهش یافت. تصاویر SEM نشان داد که لایه‌های نازک تولید شده از لحاظ ساختاری یکنواخت بوده و دارای ذرات با اندازه‌ی ۲۰ تا ۴۰ نانومتر است. افزودن لیتیوم باعث بزرگ شدن مساحت سطح ویژه و کاهش اندازه‌ی حفره‌های تخلخل در لایه نازک شد. مشخصه‌یابی V-I نشان داد که حضور لیتیوم باعث افزایش چگالی جریان می‌شود، به طوری که مقدار I_{sc} نمونه‌ی حاوی ۰/۷ درصد وزنی لیتیوم در مقایسه با نمونه‌ی بدون لیتیوم، از ۱/۱۷ به ۲/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بهبود می‌یابد. از آزمایش‌های DRS مشخص شد که با افزایش غلظت لیتیوم، لبه‌ی جذب فیلم به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جا به جا می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

سلول خورشیدی، دی‌اکسید تیتانیوم، مزومتخلخل، دوپ کردن با لیتیوم، رنگ‌دانه‌ای

۱- مقدمه

قابل شارژ [۶-۷] و بازیابی و ذخیره‌ی انرژی پاک [۸-۹] کاربرد یافته است. استفاده از این ماده برای ساخت سلول خورشیدی، در عین حال، دو محدودیت دارد: کوچک بودن بازدهی جذب سلول خورشیدی ساخته شده با TiO_2 [۱۰-۱۱] به سبب محدودیت طول موج قابل جذب در

لایه نازک TiO_2 با ساختار مزومتخلخل به سبب فرایند ساخت آسان، پایداری شیمیایی مطلوب، هزینه تولید کم و خواص الکتریکی و نوری مناسب در ساخت فتوکاتالیست [۱-۲]، سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای [۳-۴]، سنسور [۵]، باتری لیتیومی

(Aldrich) به عنوان آغازگر، الکل ۲- پروپانول با خلوص $\geq 99\%$ (Sigma) به عنوان حلال، اسید نیتریک (Merck) به عنوان کاتالیزور، لیتیوم هیدروکسید با خلوص $\geq 98\%$ Aldric به عنوان عامل آلاینده و آب مقطر. ابتدا ۵ میلی لیتر TTIP به ۱۵ میلی لیتر ۲- پروپانول اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. این مخلوط به یک بالون حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر با دمای تقریبی ۶۵ درجه سانتی گراد که pH آن توسط افزودن اسید نیتریک به عدد ۲ رسانده شده بود، در حال هم زدن قطره قطره اضافه شد. هم زدن سل در این دما مدت ۴ ساعت ادامه یافت. برای ساخت نمونه های حاوی ناخالصی لیتیوم، قبل از اضافه کردن مخلوط ۲- پروپانول و TTIP، مقدار مشخصی LiOH (۰/۳۶، ۰/۷ و ۱/۱۴ درصد وزنی سل) به محلول آبی اضافه شد و مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد.

نمونه ها داخل آون در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد، مدت ۳۰ ساعت نگه داشته شد تا خشک شده و پودر دی اکسید تیتانیوم آمورف به دست آید. برای تهیه خمیر، پودر حاصل در محلول ۱۰ درصد وزنی اتانول همراه با ۹ درصد وزنی اتیل سلولز به کمک همزن اولتراسونیک پخش شد. سپس ترینئول به میزان ۷۱ درصد وزنی به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد. محلول در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی، هم زده شد و با تبخیر اتانول، خمیر مورد نیاز برای تهیه سلول خورشیدی به دست آمد. این خمیر با استفاده از تکنیک دکتر بلید روی زیرلایه ی اکسید قلع آلاییده شده با فلورین (FTO) پوشش داده شد و برای تهیه فیلم نازک دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با لیتیوم، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت تکلیس شد. فتوالکترو د تهیه شده برای جذب مولکول های رنگ دانه به مدت ۲۴ ساعت در محلول اتانول ۰/۵ میلی مولار از رنگ دانه ی N719 غوطه ور شد. سلول خورشیدی با استفاده از فتوالکترو د حساس شده با رنگ و FTO پوشش داده شده با پلاتین (به عنوان الکترود کمکی) به حالت ساندویچی بسته شد. برای تزریق الکترولیت به داخل سلول از سوراخ های تعبیه شده روی الکترود کمکی بهره گرفته شد. در

حد کم تر از ۳۸۷ نانومتر یعنی پرتو ماوراء بنفش که فقط حدود ۴ درصد نور خورشید را تشکیل می دهد.

بالا بودن نرخ ترکیب مجدد جفت الکترون- حفره که باعث کاهش جدایش حامل های بار و تنزل امکان بکارگیری مفید آن- ها می شود [۱۲].

یک راه حل ساده برای رفع این محدودیت ها استفاده از فلزات انتقالی به عنوان عامل آلاینده می باشد که نرخ جفت شدن الکترون- حفره را کاهش داده و امکان خارج سازی الکترون از اکسید تیتانیوم را بیش تر می کند [۱۳-۱۵].

روش های ساخت متنوعی مانند تبخیر با استفاده از پرتوی الکترونی [۱۶]، نشانندن شیمیایی بخار [۱۷]، رسوب دهی توسط لیزر پالسی [۱۸]، کندوباش مغناطیسی [۱۹]، تجزیه حرارتی لایه پاششی [۲۰]، روش هیدروترمال [۲۱] و فرایند سل-ژل [۲۲] برای تولید فیلم های نازک TiO_2 بکار گرفته می شود. در این پژوهش، از تکنیک دکتر بلید، که به عنوان یک روش موثر برای ایجاد لایه نازک شناخته می شود، به منظور تولید فیلم نازک از نانو ذرات TiO_2 سنتز شده به روش سل-ژل استفاده می شود.

اگرچه تاثیر آرایش با یون یک فلز انتقالی مانند Co ، Ni ، Sn ، Cr ، Nb و Cd روی فیلم نازک TiO_2 تقریباً شناخته شده است [۲۳-۲۷]، اما درباره تاثیر یون Li^+ بر خصوصیات لایه نازک مزومتخلخل TiO_2 اطلاعات قابل توجهی وجود ندارد. به علت تفاوت شعاع یونی Li^+ با Ti^{4+} ، انتظار می رود آرایش با Li^+ باعث تغییر قابل ملاحظه ی خواص فیلم TiO_2 شود. این مقاله به تاثیر یون Li^+ بر خصوصیات ساختاری، مورفولوژی و خواص نوری لایه نازک TiO_2 و ویژگی های فتوولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده با اکسید تیتانیوم دوپ شده با لیتیوم می پردازد.

۲- مواد و روش تحقیق

از روش سل-ژل برای ساخت نانو ذرات اکسید تیتانیوم استفاده شد. مواد مصرفی برای تولید سل عبارت بودند از تترا- ایزوپروپوکسید تیتانیوم (TTIP) با خلوص ۹۷ درصد

این تحقیق از الکترولیت پایه‌ی ید برای بستن سلول استفاده شد. ترکیب فازی و اندازه‌ی کریستالیت‌های پوشش توسط پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش Cu-Ka و فیلتر Ni در ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر تعیین شد. برای مطالعه‌ی مورفولوژی و ابعاد نانو ساختارهای تشکیل شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. خصوصیات فتوالکتروشیمیایی سلول خورشیدی به کمک مشخصه‌یابی ولتاژ - چگالی جریان تحت شرایط نور دهی ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتیمتر مربع با استفاده از شبیه‌ساز خورشیدی بررسی شد. طیف بازتاب نفوذی در محدوده‌ی طول موج ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر توسط تست DRS مورد تحقیق قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش XRD پودرهای TiO_2 دوپ شده با مقادیر مختلف لیتیوم پس از تکلیس در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. مطابق این شکل دی‌اکسید تیتانیوم در همه‌ی نمونه‌ها به صورت فاز آاناتاز متبلور شده و هیچ پیک‌ی مبنی بر وجود فاز روتیل در الگوها نیست. با دو برابر کردن غلظت لیتیوم از ۰/۳۵ به ۰/۷ درصد وزنی، شدت پیک‌های آاناتاز کاهش و پهنای آن‌ها افزایش یافته است که این امر، نشان‌گر کاهش اندازه‌ی کریستالیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم است. میانگین اندازه‌ی دانه‌های فاز آاناتاز در فیلم نازک TiO_2 دوپ-شده با Li^+ توسط رابطه‌ی شرر محاسبه شد:

$$d = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که d میانگین اندازه‌ی دانه‌ها، λ طول موج اشعه‌ی ایکس (Å) $(\lambda = 1/5406)$ ، K مقدار ثابت و برابر ۰/۹۰، θ زاویه‌ی پراش بر حسب درجه و B عرض کامل در نصف بیشینه‌ی پیک پراش بر حسب رادیان است. اندازه‌ی دانه‌ی آاناتاز در نمونه‌ی دوپ نشده ۱۷/۵ نانومتر به دست آمد که با افزودن لیتیوم، کاهش یافت. این مقدار برای نمونه دارای ۰/۷ درصد وزنی لیتیوم، ۱۳ نانومتر

محاسبه شد.

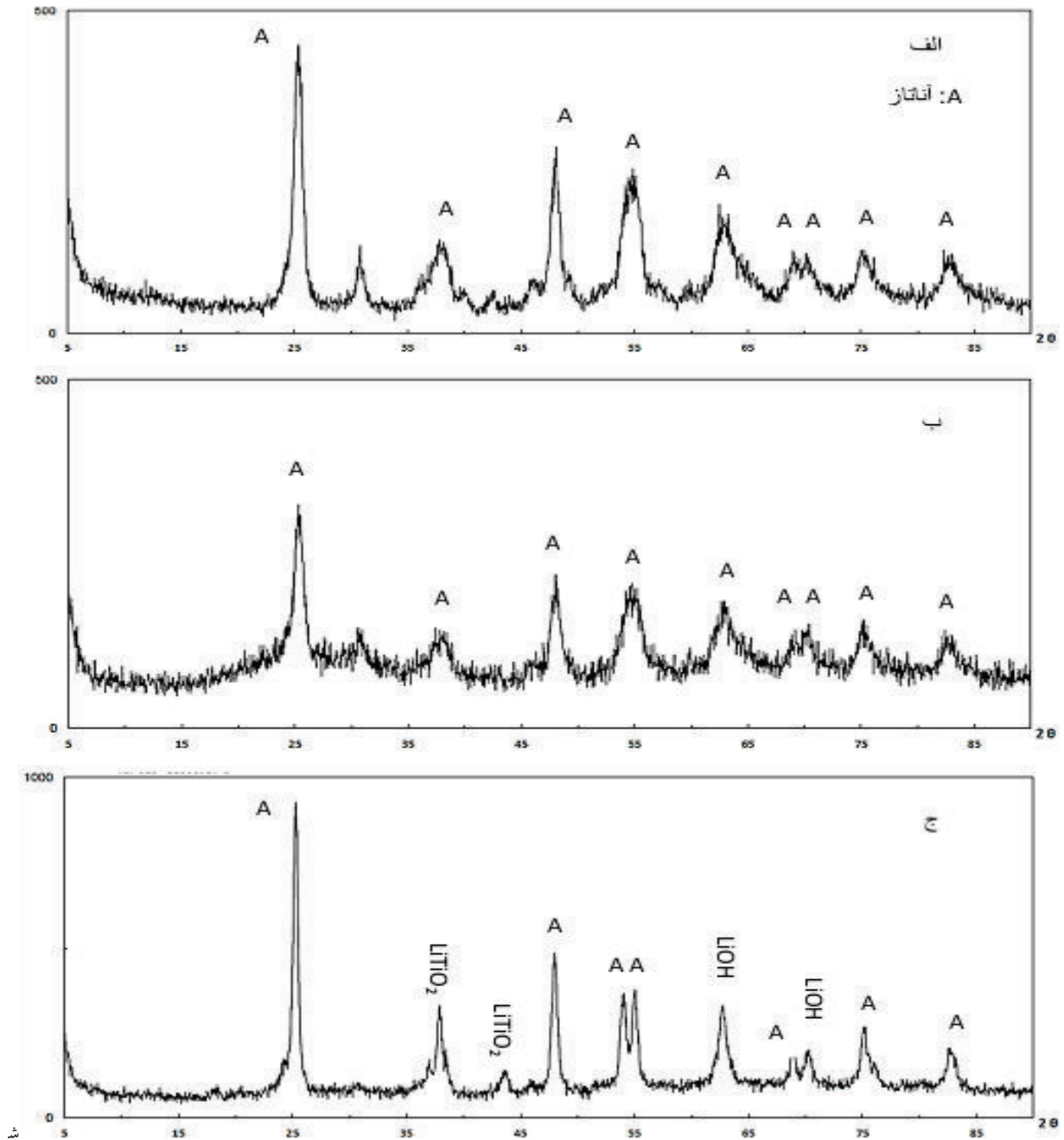
افزایش غلظت عامل دوپ‌کننده باعث ازدیاد یون‌های Li^+ قرار گرفته در شبکه‌ی TiO_2 می‌شود و حضور این یون‌ها از رشد نانو کریستال‌های آاناتاز جلوگیری می‌کند. این احتمال وجود دارد که افزایش بیش از حد یون‌های Li^+ قرار گرفته در شبکه‌ی TiO_2 ، استحاله‌ی فازی از فاز آمورف به کریستالی را به تاخیر بیندازد. همان‌طور که در قسمت (ج) شکل ۱ دیده می‌شود، نمونه‌ی حاوی ۱/۱۴ درصد وزنی لیتیوم، علاوه بر فاز آاناتاز دربردارنده‌ی دو فاز $LITiO_2$ و $LiOH$ نیز می‌باشد. حضور فاز اول حاکی از ایجاد یک کمپلکس فلزی و وجود مقدار ناچیز از فاز $LiOH$ حاکی از این است که با اضافه آمدن مقداری از عامل دوپ‌کننده‌ی لیتیوم، عمل دوپینگ به طور کامل انجام نشده است که این می‌تواند باعث افت عملکرد سلول خورشیدی شود.

شکل ۲ تصویر تهیه شده توسط SEM از فیلم نازک TiO_2 دوپ شده با ۰/۷ درصد وزنی لیتیوم را نشان می‌دهد. از شکل دیده می‌شود که فیلم، ساختار متخلخل نسبتاً همگنی دارد. در نتیجه چنین به نظر می‌رسد که نانو کریستال‌های آاناتاز با اتصال به یک‌دیگر یک شبکه‌ی مزومتخلخل تشکیل می‌دهند. این تصویر همچنین نشان می‌دهد که لایه‌ی نازک سنتز شده از لحاظ ساختاری یکنواخت و دارای محدوده‌ی اندازه‌ی ذرات ۲۰ تا ۴۰ نانومتر است.

طیف بازتاب نفوذی فیلم‌های نازک TiO_2 دوپ شده با غلظت-های مختلف Li^+ در محدوده‌ی طول موج ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر در شکل ۳ نشان داده شده است. از نمودار دیده می‌شود که با افزایش غلظت Li^+ ، لبه‌ی جذب فیلم‌ها به سمت طول موج‌های کم‌تر با انرژی بالاتر جابه‌جا شده است.

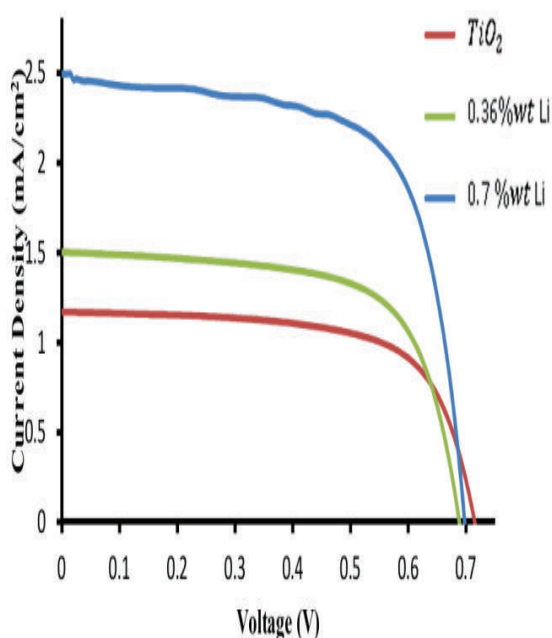
برای بررسی عملکرد سلول فتوولتائیک ساخته شده با فیلم نازک TiO_2 خالص و دوپ شده، منحنی‌های ولتاژ - چگالی جریان (V-I) سلول‌های خورشیدی ساخته شده با نمونه‌های این تحقیق با استفاده از شبیه‌ساز خورشیدی اندازه گرفته شد. نتایج به دست آمده در شکل ۴ آمده است. نمودارهای شکل ۴ نشان می‌دهد

که فتو الکترو د TiO_2 دوپ شده با ۰/۷ درصد وزنی Li، بیش -
ترین چگالی جریان کوتاه (I_{sc}) و بازدهی تبدیل فتوولتائیک
(η) را داراست. در حالی که کمترین مقدار I و η مربوط به
فتو الکترو د خالص می باشد.



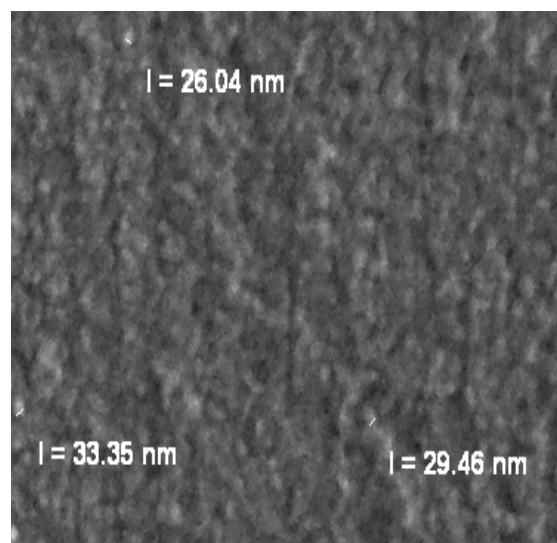
شکل (۱): الگوی XRD مربوط به پودرهای TiO_2 دوپ شده با: (الف) ۰/۳۶، (ب) ۰/۷ و (ج) ۱/۱۴ درصد وزنی لیتیوم.

شده است.

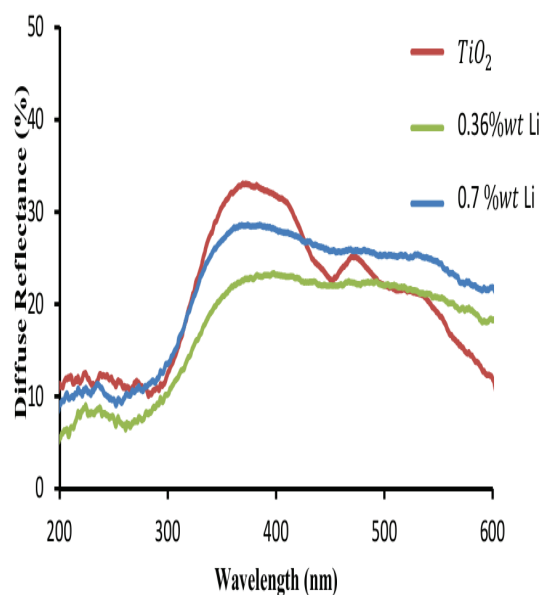


شکل (۴): منحنی I-V سلول‌های خورشیدی بر پایه فیلم نازک TiO_2 خالص و دوپ شده با غلظت‌های مختلف از Li .

ملاحظه می‌شود که ولتاژ مدار باز در تمام سلول‌ها تقریباً ۰/۷ ولت است در حالی که چگالی جریان با افزایش Li زیاد شده و مقدار آن برای فتوالکترودهی حاوی ۰/۷ درصد وزنی لیتیوم به $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ می‌رسد. این امر منجر به افزایش بازدهی سلول خورشیدی به میزان بیش از ۱۰۰ درصد نسبت به سلول خورشیدی بر پایه فیلم نازک TiO_2 خالص می‌شود. پخش بهتر ذرات در خمیری که این فتوالکترودهی از آن تهیه شده، باعث توزیع بهتر ذرات TiO_2 و در نتیجه انتقال بهتر الکترون و جذب بیشتر نور در این سلول می‌شود. از طرفی اضافه کردن ناخالصی می‌تواند تأثیر بسزایی در میزان یون‌های سطحی دی‌اکسید تیتانیوم داشته باشد که این پدیده باعث جذب بیشتر مولکول رنگ‌دانه به بدنه‌ی دی‌اکسید تیتانیوم و در نهایت تولید بیشتر الکترون می‌شود.



شکل (۵): تصویر تهیه‌شده توسط میکروسکوپ الکترونی از فیلم نازک اکسید تیتانیوم دوپ شده با ۰/۷ درصد وزنی لیتیوم. به عنوان نمونه، قطر ۳ ذره روی تصویر مشخص شده است.



شکل (۶): طیف بازتاب نفوذی فیلم‌های نازک TiO_2 دوپ شده با غلظت‌های مختلف از Li^+ .

مقادیر ولتاژ مدار باز (V_{oc})، فاکتور پرکنندگی (FF)، چگالی جریان کوتاه (I_{sc}) و بازدهی تبدیل فتوولتائیک (η) برای سه نمونه فتوالکترودهی ساخته‌شده در این تحقیق در جدول (۱) ارائه

جدول (۱): پارامترهای جریان برق تولید شده توسط فتوالکترود لایه نازک TiO_2 خالص و دوپ شده با مقادیر مختلف لیتیوم.

جنس الکترو د کاری	بازدهی (%)	فاکتور پر کنندگی	ولتاژ مدار باز (V)	چگالی جریان کوتاه $\left(\frac{mA}{cm^2}\right)$
TiO_2	۰/۵۶	۶۶/۱۴	۰/۷۲	۱/۱۷
TiO_2 (0.36wt Li ⁺ doped)	۰/۶۸	۶۵/۹۷	۰/۶۹	۱/۵
TiO_2 (0.7wt Li ⁺ doped)	۱/۱۶	۶۶/۲۰	۰/۷	۲/۵

۴- نتیجه گیری

۵- تشکر و قدردانی

لازم است از حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی شریف از فعالیت های پژوهشی قدردانی شود.

لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با غلظت های مختلف از لیتیوم روی زیر لایه ی FTO با استفاده از تکنیک دکتر بلید به طور موفق ایجاد شد. اثر افزایش غلظت Li^+ بر خواص ساختاری، نوری و مورفولوژی فیلم ها بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که تنها فاز تشکیل شده آناتاز می باشد و اندازه ی دانه های این فاز با افزایش غلظت لیتیوم کاهش می یابد. همچنین، افزودن لیتیوم باعث افزایش مساحت سطح ویژه و کاهش اندازه ی حفره های لایه می شود. تصاویر SEM نشان داد که لایه های نازک تولید شده از لحاظ ساختاری یکنواخت و دارای محدوده ی اندازه ی ذرات ۲۰ تا ۴۰ نانومتر است.

۶- مراجع

- [1] N. Venkatachalam, M. Palanichamy & V. Murugesan, "Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO_2 : Its photocatalytic performance", Materials Chemistry and Physics, vol. 104, pp. 454-459, 2007.
- [2] S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda & S. Awatsu, "Highly porous $(TiO_2-SiO_2-TeO_2)/Al_2O_3/TiO_2$ composite nanostructures on glass with enhanced photocatalysis fabricated by anodization and sol-gel process", The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, pp. 6586-6589, 2003.
- [3] A. C. Arango, L. R. Johnson & V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter and H. H. Hörhold, "Efficient titanium oxide/conjugated polymer photovoltaics for solar energy conversion", Advanced Materials, vol. 12, pp. 1689-1692, 2000.
- [4] A. Arango, S. Carter & P. Brock, "Charge transfer in photovoltaics consisting of interpenetrating networks of conjugated polymer and TiO_2 nanoparticles", Applied Physics Letters, vol. 74, pp. 1698-1700, 1999.
- [5] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G.

از آزمایش های DRS مشخص شد که با افزایش غلظت Li ، لایه ی جذب فیلم به سمت طول موج های کوتاه تر جابه جا می شود. مشخصه یابی $V-I$ نشان داد که حضور Li باعث افزایش چگالی جریان می شود، به طوری که مقدار I_{sc} نمونه ی حاوی ۰/۷ درصد وزنی لیتیوم در مقایسه با نمونه ی بدون آن، از ۱/۱۷ به ۲/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، بهبود یافته است. این امر افزایش بازدهی سلول خورشیدی به میزان بیش از ۱۰۰ درصد نسبت به سلول خورشیدی بر پایه ی فیلم نازک TiO_2 خالص را سبب می شود.

- titanium dioxide powders doped with ferric ions", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, pp. 274-282, 1991.
- [14] A. J. Frank, N. Kopidakis & J. v. d. Lagemaat, "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, pp. 1165-1179, 2004.
- [15] J. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro & M. Awano, "Preparation and characterization of the Sb-doped TiO₂ photocatalysts", *Journal of materials science*, vol. 36, pp. 949-955, 2001.
- [16] D. Bhattacharyya, N. Sahoo, S. Thakur & N. Das, "Spectroscopic ellipsometry of TiO₂ layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation", *Thin Solid Films*, vol. 360, pp. 96-102, 2000.
- [17] X. Zhang, M. Zhou & L. Lei, "Co-deposition of photocatalytic Fe doped TiO₂ coatings by MOCVD", *Catalysis Communications*, vol. 7, pp. 427-431, 2006.
- [18] E. György, G. Socol, E. Axente, I. Mihailescu, C. Ducu & S. Ciuca, "Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications", *Applied Surface Science*, vol. 247, pp. 429-433, 2005.
- [19] D. Mardare, V. Nica, C. M. Teodorescu & D. Macovei, "Fe-doped TiO₂ thin films", *surface science*, vol. 601, pp. 4479-4483, 2007.
- [20] I. Oja, A. Mere, M. Krunk, R. Nisumaa, C. H. Solterbeck & M. Es-Souni, "Structural and electrical characterization of TiO₂ films grown by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 674-677, 2006.
- [21] S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami & Y. Kera, "Mesoporous electrodes having tight agglomeration of single-phase anatase TiO₂ nanocrystallites: Application to dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, pp. 427-441, 2000.
- [22] U. Cernigoj, U.L. Stangar, P. Trebse, U.O. Krasovec & S. Gross, "Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing", *Thin Solid Films*, vol. 495, pp. 327-332, 2006.
- Ong, E. C. Dickey & C. A. Grimes, "Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure", *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 624-627, 2003.
- [6] L. Kavan, J. Rathousky, M. Grätzel, V. Shklover & A. Zukal, "Surfactant-templated TiO₂ (anatase): Characteristic features of lithium insertion electrochemistry in organized nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 12012-12020, 2000.
- [7] O. Wilhelm, S. Pratsinis, E. de Chambrier, M. Crouzet & I. Exnar, "Electrochemical performance of granulated titania nanoparticles", *Journal of Power Sources*, vol. 134, pp. 197-201, 2004.
- [8] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar & C. A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 2011-2075, 2006.
- [9] R. Zhang, L. Gao & Q. Zhang, "Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium", *Chemosphere*, vol. 54, pp. 405-411, 2004.
- [10] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma & Y. Liu, "Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide", *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 1548-1552, 2005.
- [11] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang & L. Zhang, "Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders", *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 3808-3816, 2002.
- [12] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen & D. He, "Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, pp. 572-579, 2008.
- [13] J. Soria, J. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello & A. Sclafani, "Dinitrogen photoreduction to ammonia over

- pp. 84-90, 2003.
- [26] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang & M. Anpo, "Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 216, pp. 35-43, 2004.
- [27] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng & H. Yu, "Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 93, pp. 159-163, 2005.
- [23] F. Ghodsi, F. Tepehan & G. Tepehan, "Study of time effect on the optical properties of spin-coated CeO₂-TiO₂ thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 68, pp. 355-364, 2001.
- [24] A. Rampaul, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills & N. Elliott, "Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts", *Polyhedron*, vol. 22, pp. 35-44, 2003.
- [25] F. Gracia, J. Holgado, L. Contreras, T. Girardeau & A. Gonzalez-Elipe, "Optical and crystallisation behaviour of TiO₂ and V/TiO₂ thin films prepared by plasma and ion beam assisted methods", *Thin Solid Films*, vol. 429,