

МОДИФИКАЦИЯ ОЗОНОМ СТРУКТУРИРОВАННЫХ НА НАНОУРОВНЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. О. В. Алексеева¹, С. С. Козлов¹, М. Л. Константинова¹, О. И. Шевалеевский^{1*}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: shevale2006@yahoo.com

Поступила в редакцию 02.07.2020;

после доработки 02.07.2020;

принята в печать 21.09.2020

Изучена кинетика реакции озона с диоксидом титана. Структура и оптические характеристики структурированных на наноуровне тонких слоев диоксида титана (TiO_2), обработанных озон-кислородной смесью с различной концентрацией озона, исследованы методами оптической и инфракрасной спектроскопии. Показано, что обработка озonom увеличивает адсорбцию рутениевого красителя (N719) в объеме структурированного на наноуровне слоя TiO_2 . Обработанные озonom слои TiO_2 были использованы в качестве фотоэлектродов для конструирования сенсibilизированных солнечных элементов (СЭ). Исследование фотовольтаических параметров сенсibilизированных СЭ при стандартном освещении (спектр АМ 1.5g, уровень освещенности — 1000 Вт/м^2) показало, что модификация TiO_2 озonom приводит к увеличению эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую с 7.5 до 8.2%.

Ключевые слова: наноструктуры, тонкие пленки, диоксид титана, озон, сенсibilизированные красителем СЭ, фотовольтаика.

DOI: 10.31857/S0207401X21020023

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одними из основных задач солнечной фотовольтаики являются поиск и создание новых видов солнечных элементов (СЭ), которые могли бы составить конкуренцию традиционным фотопреобразователям на основе кремния, обладая при этом сравнимой эффективностью при более дешевой технологии изготовления [1, 2]. В этом отношении особый интерес представляют сенсibilизированные красителем СЭ (dye-sensitized solar cells (DSCs)) на основе структурированных на наноуровне слоев диоксида титана (TiO_2), которые в последние два десятилетия стали предметом многочисленных поисковых исследований [3]. Основные преимущества DSCs по сравнению с наиболее распространенными СЭ на основе кремния — относительно простая технология изготовления, низкая себестоимость, а также их способность к эффективной работе в условиях низкой и диффузной освещенности [4–7]. Рекордная эффективность DSCs в условиях стандартного освещения (спектр АМ 1.5g, уровень освещенности — 1000 Вт/м^2) составляет ~13% [8], что уступает эффективности традиционных СЭ на основе кристаллического кремния [9, 10].

Для повышения эффективности DSCs используются различные методы модификации поверхности слоев диоксида титана. Среди наиболее распространенных методов модификации следует отметить следующие: высокоэффективная очистка поверхности и удаление органических остатков в плазме [11, 12], длительная обработка кислородом, ультрафиолетовое (УФ) облучение [13], погружение в кислоты и щелочи, обработка перекисными соединениями [14, 15]. Например, в случае обработки TiO_2 пероксидом наблюдалось улучшение покрытия структурированных на наноуровне слоев диоксида титана молекулами красителя [14]. Также было показано, что одним из наиболее эффективных методов предобработки поверхности металлооксидов (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) является комбинированная обработка УФ-излучением и озonom (UV-ozone treatment) [16]. В настоящее время данный способ применяется в основном в качестве промежуточной стадии очистки тонких слоев TiO_2 и SnO_2 при создании сенсibilизированных и перовскитных СЭ [17]. Известно, что такая обработка приводит к значительному улучшению фотоэлектрических характеристик СЭ [18]. Однако в условиях комбинированной обработки “УФ + озон” не представляется возмож-

ным контролировать концентрацию озона (озон генерируется из воздуха в условиях УФ-облучения, наблюдается сильное повышение температуры) [19], также не ясен вклад каждого из факторов в наблюдаемые изменения фотоэлектрических характеристик СЭ. Обработка озоном структурированных на наноуровне слоев диоксида титана в контролируемых условиях (концентрация O_3 , температура) [20, 21] в отсутствие УФ-обработки является перспективным подходом для создания высокоэффективных сенсibilизированных СЭ, поскольку озон инициирует формирование специфических групп на поверхности слоя TiO_2 , которые способствуют увеличению сорбции красителя и, как следствие, улучшают фотоэлектрические параметры СЭ [22].

В данной работе были исследованы основные процессы, происходящие в нанесенных на стеклянные подложки тонких слоях диоксида титана (TiO_2) под действием озона. Исследована кинетика реакции озона с диоксидом титана. Выявлено, что она протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Исследованы процессы адсорбции красителя в структурированных на наноуровне слоях TiO_2 и установлены оптимальные параметры процесса обработки диоксида титана озоном. Определены фотоэлектрические характеристики сенсibilизированных СЭ на основе обработанных озоном слоев TiO_2 . Показана возможность регулирования и оптимизации процессов озонирования тонких слоев TiO_2 с целью повышения эффективности сенсibilизированных красителем СЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструирование сенсibilизированных СЭ

Для создания фотопреобразователей типа DSCs в качестве подложек были использованы стекла ТЕС-8 марки Pilkington с проводящим слоем FTO на основе допированного фтором оксида олова (сопротивление $\sim 8 \text{ Ом/см}^2$). Подложки размером $2 \times 2 \text{ см}$ были предварительно очищены в ультразвуковой ванне последовательно в растворах детергента, этанола и ацетона, после чего они прокаливались при 500°C в течение 30 мин. Далее подложки обрабатывались в 40 мМ водном растворе $TiCl_4$ в течение 30 мин при 70°C для образования компактного буферного слоя TiO_2 . После обработки они промывались водой и этанолом и прокаливались при 500°C в течение 30 мин.

На следующими этапе, следуя описанной ранее методике [23], на подложки последовательно наносились структурированные на наноуровне слои TiO_2 двух типов – сначала прозрачный слой толщиной $\sim 10 \text{ мкм}$ на основе наночастиц размером 30–40 нм, а потом рассеивающий слой толщиной $\sim 5 \text{ мкм}$ на основе наночастиц размером

300–400 нм. Общая толщина фотоэлектрода составляла около 15 мкм. Затем фотоэлектроды подвергались повторной обработке в 40 мМ водном растворе $TiCl_4$ и последующему отжигу. Далее проводилась обработка полученных фотоэлектродов озоном высокой концентрации в закрытом реакторе (см. ниже).

Процесс сенсibilизации фотоэлектродов проводился в течение 24 ч в 0.3 мМ растворе красителя N719 производства компании Sigma-Aldrich (USA) в смеси ацетонитрила и трет-бутилового спирта в соотношении 1 : 1 [24]. В качестве противоэлектрода использовалась стеклянная проводящая подложка, на которую наносился раствор H_2PtCl_6 (2 мг Pt в 1 мл этанола) с последующим отжигом при 400°C в течение 15 мин. При окончательной сборке СЭ сенсibilизированный фотоэлектрод и противоэлектрод накладывались друг на друга с последующей герметизацией по периметру с помощью пленки марки Surlin 1702. Пространство между электродами через отверстия в противоэлектроде заполнялось электролитом, представляющим собой раствор 0.6 М йодида 1-бутил-3-метилимидазола, 0.03 М I_2 , 0.1 М гуанидин тиоцианата и 0.5 М 4-tert-бутилпиридина в смеси валеронитрила и ацетонитрила в соотношении 85/15. В результате была приготовлена серия СЭ типа DSCs рабочей площадью $\sim 0.25 \text{ см}^2$.

Озонирование

Все эксперименты по обработке озоном фотоэлектродов на основе диоксида титана проводились с использованием прибора MedOzone-UOTA-60. Озон получали при пропускании струи кислорода через зону электрического разряда (4 кВ) при скорости потока 10–100 мл/мин [27]. Концентрацию озона определяли спектрофотометрически при $\lambda = 254 \text{ нм}$ [25, 26]. Озонирование проводили при комнатной температуре и влажности в трехгорлом реакторе при трех различных концентрациях озона: 20 мг/л ($4.16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$), 40 мг/л ($8.3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$), 60 мг/л ($1.25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

Скорость и глубину реакции оценивали по разнице между концентрациями озона на входе ($[O_3]_0$) и выходе ($[O_3]_r$) из реактора: $\Delta[O_3] = [O_3]_0 - [O_3]_r$, при концентрации озона $[O_3]_0 = 3.65 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ и скорости подачи озono-кислородной смеси $V_r = 0.1 \text{ л/мин}$ [27].

Методы исследования

Количество красителя N719, поглощенного структурированными на наноуровне слоями TiO_2 , определяли путем десорбции красителя в 0.1 М водном растворе NaOH. Концентрацию десорбированного красителя определяли с использованием спектрофотометрического метода [28].

Исследование слоев TiO_2 методом ИК-фурье-спектроскопии проводили на установке FTIR Spectrum Two фирмы "PerkinElmer, Inc." (USA) с модифицированной приставкой DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), использование которой позволяет проводить измерения твердых образцов [29, 30]. Вместо стандартной чашки для проб DRIFT использовались небольшие столики из нержавеющей стали диаметром 13 мм. При этом плоская поверхность столиков действует как зеркало, а инфракрасный луч проникает внутрь образца. Структурированные на наноуровне слои TiO_2 соскребались со стеклянной подложки непосредственно перед измерением и помещались на поверхность столика. Положение держателя образца было оптимизировано перед измерением с использованием чистого металлического валика. Инфракрасные спектры записывались в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} и усреднением 16 последовательных сканов.

Фотоэлектрические параметры сконструированных сенсibilизированных СЭ измерялись в стандартных условиях освещения (AM 1.5g, 1000 Вт/м^2) с использованием имитатора солнечного излучения Abet 10500 компании Abet Technologies (USA). Вольт-амперные характеристики записывались с помощью измерительной системы Keithley 4200-SCS (Keithley, USA). Спектры внешней квантовой эффективности СЭ (IPCE) в диапазоне длин волн $300\text{--}800\text{ нм}$ были получены с использованием автоматизированной установки QEX10 производства компании PV Measurements (USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

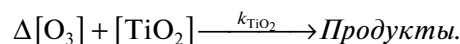
Использование озона в контролируемых условиях для создания высокоэффективных сенсibilизированных СЭ предполагает исследование кинетики реакции озона с диоксидом титана в тонких слоях. Реакции озона с образцами в тонких слоях отличаются от аналогичных реакций в растворе или на поверхности твердых образцов [31–33]. В настоящей работе диоксид титана имеет мезопористую структуру и движение газа (озона) наблюдается не только вдоль поверхности, но и внутрь образца. Варьирование толщин наносимых на стеклянную подложку слоев диоксида титана и концентраций подаваемого в реактор озона позволяет найти оптимальный режим обработки.

Подготовленные образцы в виде стеклянных подложек с нанесенными на них структурированными на наноуровне слоями TiO_2 помещались в реактор, заполненный озono-кислородной смесью, с непрерывной подачей газа. Изучение кинетики реакции озона с тонкими слоями невозможно при больших концентрациях озона. При концентрации озона 20 мг/л ($4.16 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$) реакция на по-

верхности любых образцов протекает с очень большой скоростью и анализ кинетики затруднен, поэтому опыты проводили при концентрации озона $[\text{O}_3]_0 = 3.65 \cdot 10^{-7}\text{ моль/л}$ и $V_r = 0.1\text{ л/мин}$. Толщины слоев TiO_2 составляли 15, 25, 30 и 35 мкм.

На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения во времени концентрации озона на входе и выходе из пустого реактора и реактора с образцами TiO_2 . Было показано, что реакция озона со структурированным на наноуровне слоем диоксида титана протекает относительно быстро. Площадь, ограниченная кривыми 1 и 6 (заштрихованная область), отражает потери озона на заполнение пустого реактора, а площадь, ограниченная кривыми 2 и 6, 3 и 6, 4 и 6, 5 и 6, — количество озона, затраченное на реакцию с образцами TiO_2 различной толщины плюс потери на заполнение реактора. Разница между площадями соответствует затратам озона на химический процесс. Как видно из рис. 1, при проведении реакции озono-кислородной смеси с TiO_2 в нормальных условиях увеличение толщины слоя диоксида титана приводит к пропорциональному увеличению расхода озона. Для любой произвольной точки кинетических кривых поглощения озона диоксидом титана наблюдаемое изменение $\Delta[\text{O}_3]$ связано с изменением константы скорости и количеством окисленных групп в образце диоксида титана:

$$\Delta[\text{O}_3] = [\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_r,$$



В условиях проведения опытов реализовывался стационарно-динамический режим, при котором время контакта (τ) озона со слоем TiO_2 можно сопоставить с истинным временем реакции. Численные значения удельной скорости реакции озона с диоксидом титана (w_{TiO_2}) для любых моментов времени протекания процесса можно найти, используя разработанную ранее кинетическую модель, которая отражает особенности топочимии исследуемых процессов [31]. Величина w_{TiO_2} определяется следующим уравнением:

$$w_{\text{TiO}_2} = -\ln(1 - \Delta[\text{O}_3]_\tau / [\text{O}_3]_0) / (\tau \alpha [\text{TiO}_2]_0 \gamma), \quad (1)$$

где γ — объем слоя, $\alpha = [\text{O}_3]_0 / [\text{O}_3]_r$, $[\text{TiO}_2]_0$ — исходное количество диоксида титана на поверхности подложки [31].

Результаты расчета w_{TiO_2} для образцов TiO_2 различной толщины приведены на рис. 2. Было показано, что в начале процесса реакция идет с большой скоростью, но в дальнейшем последняя уменьшается (стрелка) по мере расходования озона и накопления продуктов реакции. При увеличении толщины слоя диоксида титана до 35 мкм наблюдается уменьшение удельной скорости реакции озона с TiO_2 . Скорость реакции начинает

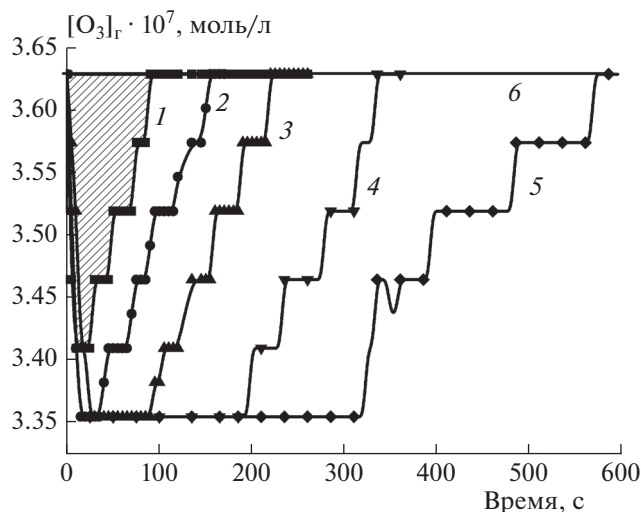


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации озона на выходе из пустого реактора и реактора с образцами TiO_2 . Кривая 1 — пустой реактор; образцы TiO_2 толщиной: 2 — 15 мкм, 3 — 25 мкм, 4 — 30 мкм, 5 — 35 мкм; 6 — концентрация озона на входе в реактор. Площадь под кривыми 1 и 6 отражает потери озона на заполнение пустого реактора.

определяться процессом диффузии озона в подповерхностные слои образца и сквозь барьерный слой продуктов реакции к нижележащим слоям диоксида титана, и процесс, протекающий вначале в кинетическом режиме, плавно переходит в диффузионно-кинетический.

Максимальная удельная скорость процесса (крайние правые точки на рис. 2) соответствует эффективной константе скорости реакции k_{TiO_2} и составляет $8.2 \cdot 10^6$, $1.9 \cdot 10^6$, $3.16 \cdot 10^5$ и $1.19 \cdot 10^5$ л/(моль · с) для слоя TiO_2 толщиной 15, 25, 30 и 35 мкм соответственно. Топохимические эффекты, полученные для реакции озона со структурированным на наноуровне слоем TiO_2 , сопоставимы с данными по реакциям озона на поверхности полимерных тонких пленок или с образцами, имеющими развитую поверхность [20, 31]. Таким образом, толщина слоя диоксида титана ~15 мкм является оптимальной для модификации озонотом.

Исследование озонированных пленок TiO_2 методом ИК-спектроскопии показало, что основные характеристические полосы для контрольного образца TiO_2 наблюдались в областях 3696 и 3440 см^{-1} (поверхностно-адсорбированная вода), 1639 см^{-1} (гидроксильная группа $\text{Ti}-\text{OH}$), 1463 см^{-1} (растяжение связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$). После обработки озонотом слоя TiO_2 наблюдается уменьшение полос поглощения при 3440 и 3693 см^{-1} , а также полосы при 1635 см^{-1} , что говорит о сокращении количества OH -групп на поверхности TiO_2 . Появление полосы при 1249 см^{-1} говорит об

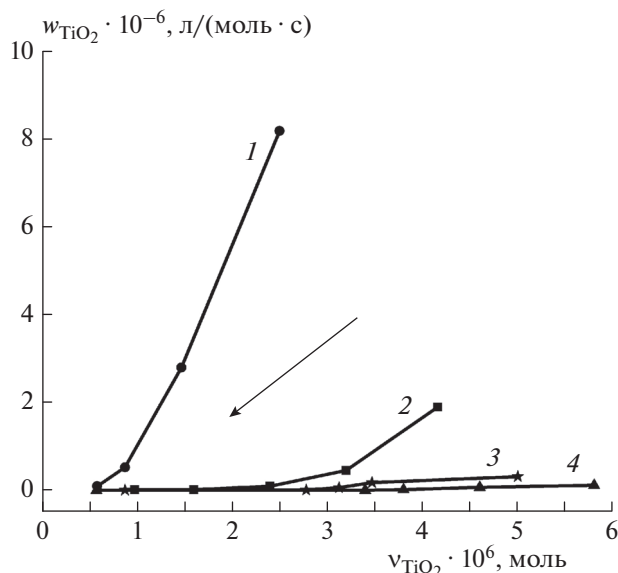


Рис. 2. Зависимость удельной скорости реакции озона с образцами TiO_2 различной толщины (1 — 15 мкм, 2 — 25 мкм, 3 — 30 мкм, 4 — 35 мкм) от количества прореагировавшего вещества.

образовании перекисных групп (также в виде свободной перекиси, находящейся в порах) в результате обработки озонотом пленок TiO_2 [32, 33].

Важным параметром, влияющим на эффективность сенсibilизированных СЭ, является количество красителя, адсорбированного на поверхности диоксида титана. На рис. 3 приведены УФ-спектры поглощения десорбированного красителя N719 для контрольного образца TiO_2 и для слоев TiO_2 , озонированных при трех различных концентрациях озона: 20, 40 и 60 мг/л (время обработки — 10 мин). Спектры показывают типичные полосы поглощения красителя N719 около 375 и 510 нм.

Концентрация адсорбированного красителя рассчитывалась на основе закона Ламберта—Бера: $A = \epsilon lc$, где A — оптическая плотность, ϵ — молярный коэффициент экстинкции при 515 нм ($\epsilon = 12406$ (М · см) $^{-1}$), l — длина пути светового пучка, c — концентрация красителя. Количество адсорбированного на единицу активной площади красителя приведено в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют, что обработка озонотом в концентрации 20 мг/л приводит к увеличению адсорбции красителя слоем TiO_2 ($7.7 \cdot 10^{-8}$ моль/см ^{2}) по сравнению с контрольным образцом ($7.2 \cdot 10^{-8}$ моль/см ^{2}). Дальнейшее увеличение концентрации озона приводит к снижению сорбции молекул красителя структурированным на наноуровне слоем диоксида титана. Присутствие свободной перекиси внутри слоя TiO_2 также

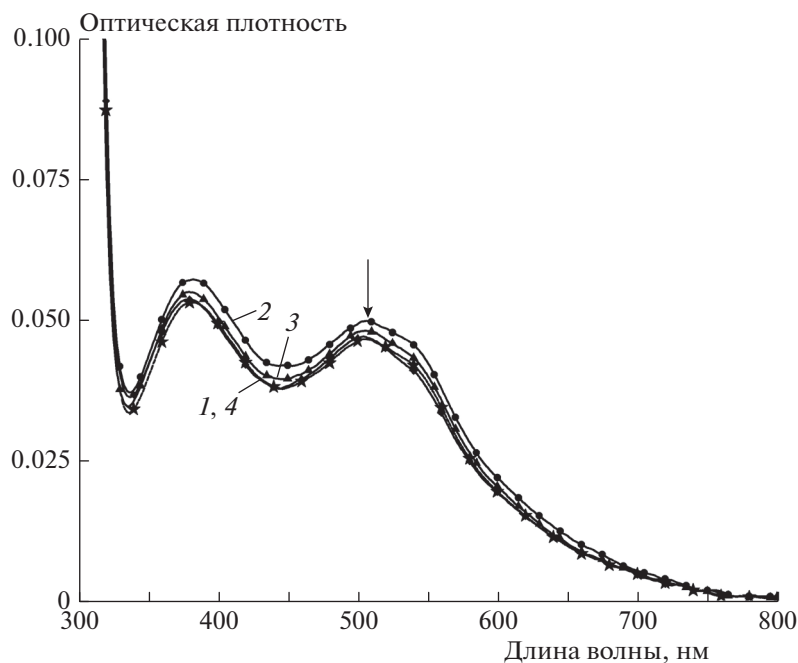
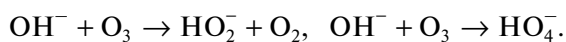


Рис. 3. УФ-спектры поглощения красителя N719, десорбированного из исходного образца (1) диоксида титана и образцов TiO_2 , обработанных озоном в концентрации 20 (2), 40 (3) и 60 мг/л (4).

оказывает влияние на сорбционную способность образца за счет увеличения количества доступных $-\text{OH}$ -групп. Краситель адсорбируется в результате взаимодействия карбоксильной группы красителя N719 с OH -группами на поверхности диоксида титана. При увеличении концентрации озона количество групп сокращается в связи с разрушением связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ и образованием на поверхности групп $\text{Ti}-\text{O}_2\text{H}^-$. Перекисные группы должны способствовать прониканию красителя в образец при больших концентрациях обработки. Однако подобная картина наблюдается только при обработке озоном в концентрации 20 мг/л, а в случае больших концентраций сорбция падает, но не до исходных значений. Скорее всего, это происходит из-за обезвоживания образцов озоном в концентрациях выше 20 мг/л. Большая часть реакционно-способных групп удаляется с поверхности, что может продемонстрировать следующий механизм:



Таким образом, обработка структурированных на наноуровне слоев TiO_2 озоном в концентрации 20 мг/л будет оптимальной для улучшения адсорбции красителя слоем диоксида титана и дальнейшего создания сенсibilизированных СЭ на основе озонированных фотоэлектродов.

Для демонстрации влияния озонирования на фотоэлектрические характеристики сенсibilизированных СЭ была приготовлена серия образцов СЭ на основе мезоскопических слоев TiO_2 , озонированных при $[\text{O}_3] = 20$ мг/л. Были проведены сравнительные исследования фотоэлектрических параметров сенсibilизированных СЭ, изготовленных на основе необработанных и обработанных озоном фотоэлектродов. На рис. 4 и 5 приведены соответствующие спектры IPCE и вольт-амперные характеристики СЭ. Видно, что для СЭ на основе озонированных фотоэлектродов наблюдается увеличение плотности тока короткого замыкания (J_{SC}) и значений внешней квантовой эффективности. Полученные результаты хорошо объясняются увеличением сорбции красителя N719 в результа-

Таблица 1. Адсорбция красителя N719 фотоэлектродами на основе диоксида титана

Образец	Количество адсорбированного красителя N719, 10^{-8} моль/см ²
TiO_2	7.2
$\text{TiO}_2 + 20$ мг/л O_3	7.7
$\text{TiO}_2 + 40$ мг/л O_3	7.4
$\text{TiO}_2 + 60$ мг/л O_3	7.4

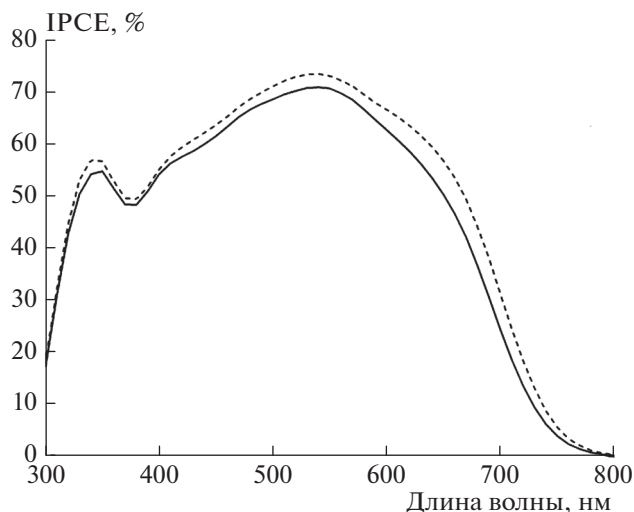


Рис. 4. Сравнительный вид спектральных характеристик внешней квантовой эффективности сенсibilизированных СЭ на основе стандартного (сплошная кривая) и обработанного озонном (штриховая) фотоэлектродов.

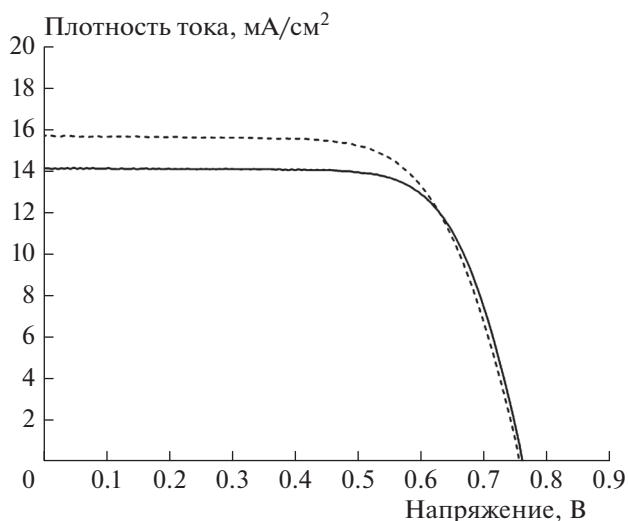


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики для сенсibilизированных СЭ на основе стандартного (сплошная кривая) и обработанного озонном (штриховая) фотоэлектродов.

те обработки мезоскопических фотоэлектродов озонном при концентрации последнего 20 мг/л.

Значения фотоэлектрических параметров исследованных сенсibilизированных СЭ приведены в табл. 2. Коэффициент полезного действия фотопреобразования (η) рассчитывался по известной формуле:

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где J_{SC} — плотность тока короткого замыкания, V_{OC} — напряжение холостого хода, FF — коэффициент заполнения, P_{in} — интенсивность освещения (1000 Вт/м²).

Как видно из табл. 2, обработка озонном в концентрации 20 мг/л приводит к увеличению КПД сенсibilизированных СЭ до 8.2% по сравнению с контрольным образцом (7.7%). Таким образом, показано, что обработка мезоскопических слоев TiO_2 озонном высокой концентрации является эффективным способом увеличения КПД сенсibilизированных красителем СЭ на основе диоксида титана.

Таблица 2. Значения фотоэлектрических параметров сенсibilизированных СЭ на основе структурированных на наноразмере слоев TiO_2 (контрольный образец и после обработки озонном с концентрацией 20 мг/л)

Образец	J_{SC} , mA/cm^2	V_{OC} , В	FF	КПД, %
TiO_2	14.1	0.76	0.72	7.7
$\text{TiO}_2 + \text{O}_3$ (20 мг/л)	15.7	0.755	0.69	8.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена кинетика реакции озона с диоксидом титана в структурированных на наноразмере слоях TiO_2 различной толщины. Показано, что реакция озона с TiO_2 протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Определены численные значения эффективных констант скоростей и удельных скоростей процесса озонирования. Установлена оптимальная концентрация озона в процессе обработки (20 мг/л), необходимая для улучшения адсорбции красителя N719 структурированным на наноразмере слоем диоксида титана. Модифицированные озонном слои TiO_2 были использованы в качестве фотоэлектродов для конструирования сенсibilизированных красителем СЭ. Проведены сравнительные исследования фотоэлектрических параметров СЭ на основе стандартного и обработанного озонном фотоэлектродов. Показано, что обработка озонном в концентрации 20 мг/л увеличивает КПД сенсibilизированных СЭ на 6%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках темы № 01201253312 и частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 19-08-01042.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. et al. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2017. V. 25. № 7. P. 668.
2. Chu S., Majumdar A. // Nature. 2012. V. 488. № 7411. P. 294.
3. Gratzel M. // J. Photochem. Photobiol., C. Rev. 2003. V. 4. № 2. P. 145.

4. *Hardin B.E., Snaith H.J., McGehee M.D.* // Nat. Photon. 2012. V. 6. № 3. P. 162.
5. *Reddy K.G., Deepak T.G., Anjusree G.S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 15. P. 6838.
6. *Vildanova M.F., Nikolskaia A.B., Kozlov S.S. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 643. P. 012106.
7. *Шевалеевский О.И., Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Козлов С.С., Алексеева О.В., Вишнёв А.А., Ларина Л.Л.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 36.
8. *Mathew S., Yella A., Gao P. et al.* // Nat. Chem. 2014. V. 6. № 3. P. 242.
9. *Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W. et al.* // Nat. Energy. 2017. V. 2. № 5. P. 17032.
10. *Battaglia C., Cuevas A., Wolf S.D.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1552.
11. *Park K.-H., Dhayal M.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. № 1. P. 75.
12. *Kim Y., Yoo B.J., Vittal R. et al.* // J. Power Sources. 2008. V. 175. № 2. P. 914.
13. *Chu Y., Cai H., Huang L. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2019. V. 216. № 6. P. 1800669.
14. *Subramanian A., Wang H.-W.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 20. P. 7833.
15. *Sireesha P., Sun W.G., Su C. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 1. P. 354.
16. *Saekow S., Maiakgree W., Jarernboon W. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. P. 2496.
17. *Méndez P. F., Muhammed S.K.M., Barea E.M. et al.* // Solar RRL. 2019. V. 3. № 9. P. 1900191.
18. *Kleine A., Hilleringmann U.* // Renewable Energies & Power Quality J. 2016. № 14. P. 102.
19. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
20. *Alekseeva O., Konstantinova M., Rasumovskii S.* // Heteroatom Chem. 2008. V. 19. № 7. P. 661.
21. *Valdés H., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. et al.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 6. P. 2111.
22. *Jang I., Song K., Park J.-H. et al.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2013. V. 34. № 10. P. 2883.
23. *Ito S., Shen P., Comte P. et al.* // Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2007. V. 15. № 7. P. 603.
24. *Kozlov S., Nikolskaia A., Larina L., Vildanova M., Vishnev A., Shevaleevskiy O.* // Phys. Status Solidi A. 2016. V. 213. № 7. P. 1801.
25. *Alekseeva O.V., Konstantinova M.L., Rasumovskii S. et al.* // Oxid. Commun. 2009. V. 32. № 3. 537.
26. *Разумовский С.Д., Гриневич Т.В., Коровина Г.В.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 10. С. 54.
27. *Alekseeva O.V., Rasumovskii S.D.* // Kinet. Catal. 2006. V. 47. № 4. P. 533.
28. *Hwang K.-J., Shim W.-G., Kim Y. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 21974.
29. *Shchegolikhin A.N., Lazareva O.L.* // Intern. J. Vib. Spect. 1997. V. 1. № 4. P. 95.
30. *Shchegolikhin A.N., Lazareva O.L.* // Ibid. 1997. V. 1. № 4. P. 26.
31. *Alekseeva O.V., Konstantinova M.L., Rasumovskii S.D.* // Polym. Sci. Ser. B. V. 46. № 9. P. 301.
32. *Кумпаненко И.В., Рошин А.В., Иванова Н.А. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 25.
33. *Tai J.Y., Leong K.H., Saravanan P. et al.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 19. P. 11630.