

ГИБРИДНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И P3HT:C₆₀(CF₃)H

Н.А. Малкин, В.А. Броцман, Н.С. Луконина, А.А. Горюнков

Никита Андреевич Малкин (ORCID 0009-0003-2739-3588), Виктор Андреевич Броцман (ORCID 0000-0002-8374-9265), Наталья Сергеевна Луконина (ORCID 0000-0003-4017-8930), Алексей Анатольевич Горюнков (ORCID 0000-0003-4460-5370)*

Кафедра физической химии, Химический факультет, Московский государственный университет, Ленинские горы, 1, стр.3, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: maalkinn@mail.ru, brotsman_va@mail.ru, lukoninans@my.msu.ru, aag@thermo.chem.msu.ru*

В работе исследованы безметалльные фотоэлектрокатализаторы реакции восстановления кислорода (РВК) на основе электровосстановленного оксида графена (ERGO), донорного полимера P3HT и фуллеренового акцептора C₆₀(CF₃)H. Показано, что для дизайна эффективных и стабильных фотоэлектродов РВК перспективно вводить интерфейсный слой восстановленного оксида графена. Для создания гибридных фотоэлектродов были использованы стеклянные подложки с нанесенным электропроводящим слоем оксида олова, легированного фтором (fluorine-doped tin oxide, FTO). На поверхность FTO наносили тонкую пленку оксида графена и подвергали ее электрохимическому восстановлению для формирования пленки ERGO. На гибридный электрод FTO/ERGO наносили слой объемного гетероперехода (BHJ) из смеси P3HT и C₆₀(CF₃)H и отжигали полученный фотоэлектрод FTO/ERGO/BHJ. Каталитическая активность в РВК для фотоэлектродов FTO, FTO/ERGO, FTO/BHJ и FTO/ERGO/BHJ оценена методом циклической вольтамперометрии (натрий-фосфатный буфер, pH=7,4; облучение дневным светом, 100 мВт см⁻²). Фотоэлектрод FTO/ERGO является электрокатализатором РВК, обеспечивая 27-кратный рост плотности тока РВК и снижение перенапряжения на 0,1 В относительно фотоэлектрода FTO. Фотоэлектроды FTO/BHJ и FTO/ERGO/BHJ проявляют ярко выраженный фотокаталитический эффект. Облучение фотоэлектродов FTO/BHJ и FTO/ERGO/BHJ увеличивает плотность тока РВК более чем в 2 и 3 раза, соответственно, по сравнению с FTO/ERGO, а перенапряжение снижается на 0,3 В. Хроноамперометрические исследования показали, что интерфейсный слой ERGO обеспечивает стабильную эксплуатацию фотоэлектрода FTO/ERGO/BHJ более 20 ч, в то время как фотоэлектрод FTO/BHJ подвергается отслаиванию фотоактивной пленки BHJ. Гибридные фотоэлектроды FTO/ERGO/BHJ демонстрируют высокую эффективность, обеспечивая протекание РВК с перенапряжением, характерным для эффективных металлсодержащих электрокатализаторов неплатиновой группы и длительность эксплуатации более 20 ч. Нанесение на FTO слоя ERGO улучшает адгезию фотоактивного слоя при сохранении высоких зарядово-транспортных характеристик. Полученные результаты доказывают возможность создания долговечных полимерсодержащих фотоэлектродов РВК и подчеркивают принципиальную важность введения интерфейсных слоев в состав тонкопленочных фотоэлектродов.

Ключевые слова: реакции восстановления кислорода, фотокатализ, электрокатализ, фотоэлектрокатализ, фотоэлектроды, фуллерены, оксид графена, электрохимически восстановленный оксид графена, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия

Для цитирования:

Малкин Н.А., Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А. Гибридный фотоэлектрокатализатор восстановления молекулярного кислорода на основе восстановленного оксида графена и P3HT:C₆₀(CF₃)H. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 90–98. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.1y.

For citation:

Malkin N.A., Brotsman V.A., Lukonina N.S., Goryunkov A.A. Hybrid photoelectrocatalyst for molecular oxygen reduction based on reduced graphene oxide and P3HT:C₆₀(CF₃)H. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 9. P. 90–98. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.1y.

HYBRID PHOTOELECTROCATALYST FOR MOLECULAR OXYGEN REDUCTION BASED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE AND P3HT:C₆₀(CF₃)H

N.A. Malkin, V.A. Brotsman, N.S. Lukonina, A.A. Goryunkov

Nikita A. Malkin (ORCID 0009-0003-2739-3588), Victor A. Brotsman (ORCID 0000-0002-8374-9265), Natalia S. Lukonina (ORCID 0000-0003-4017-8930), Alexey A. Goryunkov (ORCID 0000-0003-4460-5370)*

Physical Chemistry Division, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1–3, Moscow, 119991, Russia

E-mail: maalkinn@mail.ru, brotsman_va@mail.ru, lukoninans@my.msu.ru, aag@thermo.chem.msu.ru*

Metal-free photoelectrocatalysts of the oxygen reduction reaction (ORR) composed of electroreduced graphene oxide (ERGO), donor polymer P3HT and fullerene acceptor C₆₀(CF₃)H are described. We have shown that the utilization an ERGO interface layer is beneficial for the design of the efficient and stable ORR photoelectrodes. FTO-coated glass substrates (fluorine-doped tin oxide) were used for the photoelectrodes fabrication. A thin layer of graphene oxide was deposited by spin-coating at the FTO surface following by its electrochemical reduction to form ERGO layer. Then, a bulk heterojunction (BHJ) layer of P3HT and C₆₀(CF₃)H was deposited at FTO/ERGO surface via spin-coating following by its annealing to form the photoelectrode FTO/ERGO/BHJ. ORR catalytic activity of the fabricated FTO, FTO/ERGO, FTO/BHJ, and FTO/ERGO/BHJ photoelectrodes was compared using cyclic voltammetry (PBS, pH=7.4; white light irradiation, 100 mW cm⁻²). The FTO/ERGO photoelectrode demonstrates the ORR electrocatalytic behavior. For the FTO/ERGO photoelectrode, the ORR current density increases by 27 times, and the overpotential decreases by 0.1 V compared to the values for the FTO photoelectrode. The FTO/BHJ and FTO/ERGO/BHJ photoelectrodes have a pronounced photocatalytic effect. The irradiation of the FTO/BHJ and FTO/ERGO/BHJ photoelectrodes with white light increases the ORR current density more than 2 and 3 times, respectively, compared with the values for the FTO/ERGO photoelectrode. The overpotential is reduced by 0.3 V. Chronoamperometric studies have shown that the FTO/ERGO/BHJ photoelectrode works stably for more than 20 h, while the FTO/BHJ photoelectrode undergoes peeling of the BHJ photoactive film. The hybrid FTO/ERGO/BHJ photoelectrodes are high-efficient ORR photoelectrocatalysts with decreased overpotential (similar with that for the efficient metal-containing electrocatalysts of the non-platinum group), and operating lifetime of more than 20 h. Deposition of ERGO layer at the FTO surface improves the adhesion of the photoactive layer while maintaining high charge-transport characteristics. Thus, the engineering of the long-lifetime polymer-based ORR photoelectrodes is possible via introduction of the ERGO interface layer between photoactive BHJ and FTO layers.

Keywords: oxygen reduction reactions, photocatalysis, electrocatalysis, photoelectrocatalysis, photoelectrodes, fullerene, graphene oxide, electrochemically reduced graphene oxide, cyclic voltammetry, chronoamperometry

ВВЕДЕНИЕ

Безметалльные фотоэлектрокатализаторы ключевых энергетических процессов, включая реакции выделения водорода (HER) и кислорода (OER), восстановления кислорода (ORR, PBK), расщепления воды и восстановления диоксида углерода, сегодня являются объектом интенсивной исследовательской работы в поисках замены дорогостоящих катализаторов на основе металлов платиновой группы, а также для создания более экологических и эффективных технологий использования и конверсии энергии из различных источников [1-5].

Среди используемых материалов для создания таких каталитических систем отдельное внимание уделяется фуллеренам, являющимся полупроводниками с электронным типом проводимости и с низкой энергией реорганизации, что делает их уникальными углеродными материалами для улучшения электронного транспорта [2, 6]. Растворимость в органических растворителях, химическая и термическая стабильность, способность электрохимически обратимо восстанавливаться, устойчивость в коррозионных условиях, а также возможность направленной их функционализации расширяет спектр потенциальных применений

фуллеренов и их производных в различных областях органической электроники, включая создание солнечных батарей [7, 8], катализаторов восстановления кислорода, выделения водорода, расщепления воды [2, 5, 9-11], электронных переносчиков и электродных материалов в составе систем хранения энергии [12-14], а также для настройки сорбционных свойств интерфейсов на границе разделов водных фаз [15] и получения упороченных фаз [16].

Ранее на примере донорного полимера РЗНТ и $C_{60}(CF_3)H$ мы показали эффективность использования гидридов акцепторных производных фуллеренов для создания безметалльных фотоэлектродкатализаторов РВК и фотоэлектродов на их основе, позволяющих достичь более высокой каталитической активности по сравнению с традиционно применяемым в фотовольтаике метанофуллереном РСВМ [17]. Хотя традиционно считается, что в световых аэробных условиях полимер РЗНТ должен быстро деградировать [18], была продемонстрирована стабильность работы фотоэлектродов FTO/РЗНТ:РСВМ и FTO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$ в течение 20 мин при многократном (> 200) циклировании [17]. Поскольку более длительная экспозиция фотоэлектрода в такой конфигурации приводит к резкому падению плотности катодного тока из-за отслаивания слоев объемного гетероперехода от FTO, в настоящей работе мы сосредоточились на возможности повышения эффективности и долговечности функционирования таких фотоэлектродов за счет введения интерфейсного слоя восстановленного оксида графена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление образцов. Гидрид $C_{60}(CF_3)H$ был синтезирован по литературной методике [19], которая была адаптирована для препаративного синтеза в работе [17]. Реакцию проводили кипячением трифторацетата цезия (CF_3COOCs) и фуллерена C_{60} в смеси растворителей *орто*-дихлорбензола (*о*-ДХБ) и бензонитрила в присутствии каталитических количеств 18-краун-6, используемого в качестве катализатора межфазного переноса. Выделение целевого продукта $C_{60}(CF_3)H$ с чистотой 99+% было осуществлено при помощи препаративной ВЭЖХ.

Оксид графена (GO) был синтезирован модифицированным методом Хаммерса: окислением $KMnO_4$ терморасширенного графита, диспергированного в смеси концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4 , с последующей очисткой суспензии GO от неорганических примесей последовательной промывкой щавелевой кислотой, 5% H_2SO_4 , деионизированной

водой и диализом [20]. Очищенный GO использовали в виде суспензии ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) в смеси метанол-вода (3:1, об./об.).

Изготовление фотоэлектродов. Пленки электроактивных и фотоактивных веществ наносили методом центрифугирования на установке *Spin Coater KW-4A (Chemat Technology Inc.)* на предварительно подготовленную поверхность FTO на стеклянной подложке. Методика изготовления включала в себя три этапа.

1. **Изготовление прозрачного электрода FTO/GO.** Подложки с FTO в водном растворе с поверхностно-активным веществом обрабатывали в ультразвуковой ванне (20 мин, $60^\circ C$), после чего промывали дистиллированной водой (3 раза) и изопропиловым спиртом (3 раза). Затем снова обрабатывали в ультразвуковой ванне в изопропанол (20 мин, $60^\circ C$), после чего тщательно высушивали. Непосредственно перед нанесением препаратов поверхность FTO подвергали очистке, облучая ее на воздухе УФ лампой (60 мин).

Слой GO наносили на подложку с очищенным слоем FTO методом центрифугирования. Для этого помещали 200 мкл суспензии GO ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ в CH_3OH/H_2O , 3:1, об./об.) на подложку, затем центрифугировали 5 мин со скоростью $650 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$ (достигалась за 2 с).

2. **Изготовление прозрачного электрода FTO/ERGO.** Электрохимическое восстановление GO проводили согласно литературной методике [20] в водном растворе KCl (10 мМ) при потенциале $-1,0 \text{ В}$ отн. Ag/AgCl в течение 60 мин. Полученный электрохимически восстановленный оксид графена (ERGO) промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе 3 ч.

3. **Изготовление гибридного фотоактивного электрода FTO/ERGO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$.** На подложку со слоем ERGO наносили фотоактивный слой методом центрифугирования. Растворы для нанесения фотоактивного слоя объемного гетероперехода (bulk heterojunction, ВНЖ), состоящего из донорного полупроводникового полимера *поли*(3-гексилтиофен-2,5-диила) (РЗНТ, $M_w = 57 \text{ кДа}$ и $M_w/M_n = 2,4$, *Rieke Metals Inc.*) и акцептора $C_{60}(CF_3)H$ в массовом соотношении 1:0,8 с общей концентрацией $20 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$, были приготовлены в *о*-ДХБ. Перед нанесением раствор фотоактивного слоя фильтровали через гидрофобный PTFE шприцевой фильтр (размер пор $0,22 \text{ мкм}$). На подложку помещали 20-25 мкл профильтрованного раствора и центрифугировали 2 мин со скоростью $800 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$ (достигалась за 2 с). Полученный фотоэлектрод отжигали на воздухе при температуре $110^\circ C$ в течение 5 мин.

Морфология полученных тонкопленочных фотоэлектродов была изучена с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения АСМ были получены с помощью приборов NTEGRA Spectra и NTEGRA Prima (NT-MDT) в режиме полуконтакта с использованием силиконовых кантилеверов NSG01. Толщины пленок определяли методом АСМ, исследуя профили царапин, нанесенных иглой. Толщину органических слоев определяли по разности уровней на профиле царапины, в предположении, что игла царапает только мягкие органические слои, не повреждая слой FTO.

Электрохимические измерения. Исследования фотоэлектродной активности в РВК проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в специально сконструированной трехэлектродной ячейке, имитирующей работу топливного элемента в РВК. Для изготовления прозрачного рабочего электрода использовали стеклянный электрод с нанесенным слоем оксида олова, легированного фтором (FTO, геометрическая площадь электрода $0,2826 \text{ см}^2$, номинальное поверхностное сопротивление $15 \Omega \cdot \square^{-1}$). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку, а электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод. В качестве электролита был использован натрий-фосфатный буфер с $\text{pH} = 7,4$, насыщенный кислородом с концентрацией $1,2 \text{ мМ}$ при комнатной температуре. Содержание растворенного кислорода в электролите контролировали с использованием оксиметра *Hanna Instruments HI 9147*. Для регистрации отклика катализатора на содержание кислорода дополнительно проводили измерения в анаэробных условиях, пропуская через электролит аргон до концентрации кислорода менее $0,01 \text{ мМ}$ ($0,3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и стабилизации катодной ветви ЦВА в области потенциалов РВК. Регистрацию кривых ЦВА проводили в темновых условиях и при облучении белым светом со спектром, близким к AM1.5G ($100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$), излучаемым ксеноновой лампой. Для анализа использовали ветви ЦВА, полученные после стабилизации фотоэлектрода в течение нескольких циклов сканирования в окне потенциалов от $-0,35$ до $0,35 \text{ В}$ отн. Ag/AgCl, убедившись в совпадении последовательных кривых ЦВА между собой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для тестирования тонкопленочных фотоэлектродов на основе синтезированных соединений был собран стенд для измерения вольтамперных характеристик, включающий источник

света со спектром близким к спектру солнца AM1.5G (интенсивность излучения $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$), потенциостат-гальваностат и специально сконструированную трехэлектродную электрохимическую ячейку, оснащенную датчиками контроля температуры и растворенного кислорода, а также расходомером для контролируемой подачи аргона/кислорода (рис. 1а).

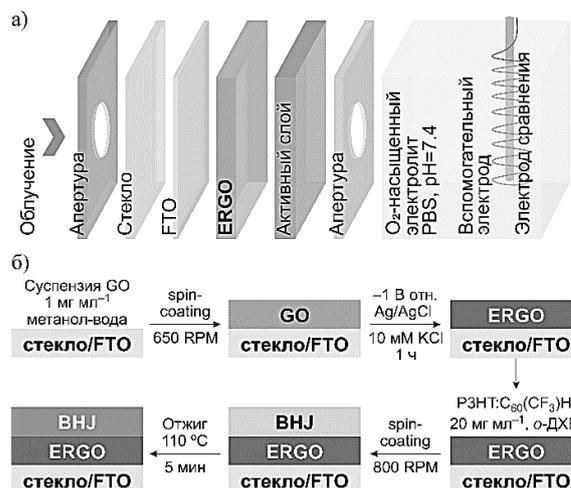


Рис. 1. Схемы (а) измерительного стенда и (б) изготовления гибридного фотоэлектрода

Fig. 1. The schemes of (a) the testing stand and (b) hybrid photoelectrode fabrication

Ключевые стадии изготовления гибридных фотоэлектродов включают нанесение слоя оксида графена (GO), его электрохимическое восстановление и нанесение фотоактивного слоя (рис. 1б). Формирование фотоактивного слоя на пленках восстановленного оксида графена (ERGO) осуществляли по методике, разработанной ранее для родственных соединений $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{R}_2$ [21], которая позволяет оптимизировать морфологию объемного гетероперехода (ВНЖ) РЗНТ/фуллереновый акцептор для фотовольтаических устройств, а также была успешно апробирована для создания фотоэлектродов на основе $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ и PC_{61}BM [17]. Для формирования наноразмерной доменной структуры в пленке, способствующей лучшему разделению и транспорту свободных носителей заряда, в качестве растворителя для нанесения фотоактивного слоя использовали *o*-ДХБ с последующим отжигом при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].

Измерения вольтамперных характеристик проводили методом ЦВА в натрий-фосфатном буфере (PBS, $\text{pH} = 7,4$) в окне потенциалов от $-0,35$ до $0,35 \text{ В}$ отн. Ag/AgCl при скорости развертки $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Для определения отклика фотоэлектрода на изменение содержания кислорода проводили измерения при продолжительном продувании

раствора аргоном или кислородом. Дополнительно проводили эксперименты при облучении светом и в темновых условиях. О каталитической активности изготовленных фотоэлектродов в РВК судили по величине катодного тока при потенциале $-0,30$ В отн. Ag/AgCl ($0,33$ В отн. обратимого водородного электрода (ОВЭ)). Ранее в литературе для тестирования и сравнения активности гибридных фотоэлектродов РВК были проведены измерения при потенциале $-0,15$ В отн. Ag/AgCl [17, 23, 24]. В настоящей работе был выбран потенциал $-0,30$ В отн. Ag/AgCl, при котором для ERGO наблюдали пик восстановления.

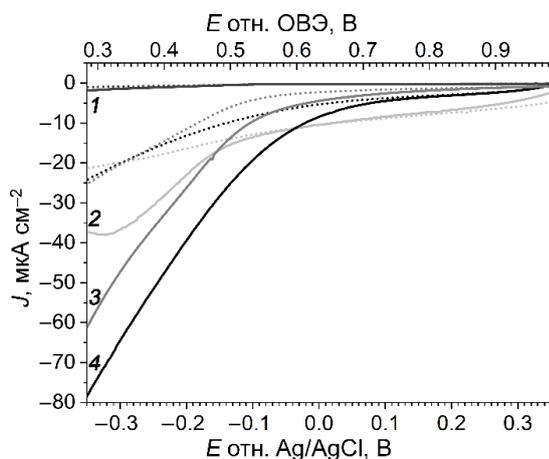


Рис. 2. Ветви ЦВА исследуемых фотоэлектродов при облучении дневным светом (100 мВт см^{-2}) в насыщенном O_2 или Ar электролите (сплошные и пунктирные линии соответственно): 1 – FTO, 2 – FTO/ERGO, 3 – FTO/VHJ, 4 – FTO/ERGO/VHJ, (натрий-фосфатный буфер, $\text{pH} = 7,4$, 10 мВ с^{-1})

Fig. 2. The CV curves for photoelectrodes under white light irradiation (100 мВт см^{-2}) in oxygen- and Ar-saturated electrolytes (solid and dotted lines respectively): 1 – FTO, 2 – FTO/ERGO, 3 – FTO/VHJ, 4 – FTO/ERGO/VHJ, (PBS, $\text{pH} = 7,4$, 10 мВ с^{-1})

Для выявления вклада компонентов фотоэлектрода в регистрируемый ток были отдельно протестированы четыре конфигурации фотоэлектродов: FTO, FTO/ERGO, FTO/VHJ и FTO/ERGO/VHJ, где VHJ – объемный гетеропереход P3HT: $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ (рис. 2). Плотность катодного тока (J) для исходной подложки со слоем FTO слабо зависит от содержания кислорода, незначительно возрастая от $0,8 \text{ мкА см}^{-2}$ в анаэробных условиях до $1,4 \text{ мкА см}^{-2}$ при насыщении электролита кислородом как в темновых условиях, так и при облучении белым светом (таблица, рис. 3а). Это хорошо согласуется с литературными данными [25] и свидетельствует о низкой электрокаталитической активности FTO в РВК.

Для фотоэлектрода FTO/ERGO плотность катодного тока значительно больше, и в анаэробных темновых условиях составляет $19,9 \text{ мкА см}^{-2}$ (табл. 1), что связано с большим вкладом емкостных токов, возникающих в результате заряжения слоя ERGO [26]. В электролите, насыщенном кислородом, плотность катодного тока в темновых условиях возрастает до $36,6 \text{ мкА см}^{-2}$ (при потенциале $-0,30$ В отн. Ag/AgCl), а на кривых ЦВА появляется пик при потенциале $-0,32$ В отн. Ag/AgCl с плотностью тока пика в $38,0 \text{ мкА см}^{-2}$. Потенциал точки отрыва (E_{onset}) для фотоэлектрода FTO/ERGO смещается примерно на 100 мВ в область меньших перенапряжений в сравнении с FTO ($E_{\text{onset}} = 0,59$ В против $0,49$ В отн. ОВЭ), при этом наблюдается 27-кратный рост плотности тока (на потенциале $0,33$ В отн. ОВЭ), соответствующему вкладу фотоэлектрокаталитических процессов РВК, относительно величины для электрода FTO (рис. 3). Таким образом, ERGO демонстрирует электрокаталитическую активность в РВК, что характерно для графена, легированного гетероатомами [3, 27, 28]. Плотность катодного тока для фотоэлектрода FTO/ERGO в аэробной и анаэробной средах практически не меняется при переходе от темновых условий к облучению белым светом, что свидетельствует об отсутствии фотокаталитического вклада в РВК.

Для фотоэлектрода с нанесенным слоем объемного гетероперехода P3HT: $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ на слой FTO плотность катодного тока в темновых условиях возрастает более чем в 3 раза (с $5,3$ до $17,0 \text{ мкА см}^{-2}$) при переходе от анаэробной среды к среде, насыщенной кислородом, и на порядок больше по сравнению с электродом FTO (рис. 4а, табл. 1). Это свидетельствует об электрокаталитической активности фотоэлектрода FTO/P3HT: $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ [17]. Плотность катодного тока резко возрастает при облучении дневным светом в аэробных условиях, достигая $47,1 \text{ мкА см}^{-2}$. При этом E_{onset} смещен в область меньших перенапряжений в сравнении с фотоэлектродами FTO и FTO/ERGO и составляет $0,82$ В отн. ОВЭ, что сопоставимо с наиболее распространенными электрокатализаторами РВК [29]. Таким образом, фотоэлектрод FTO/P3HT: $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ проявляет одновременно электрокаталитическую и фотокаталитическую активность в РВК, обеспечивая более чем 2-х кратное увеличение эффективности и уменьшение перенапряжения на $0,2$ В по сравнению с электродом FTO/ERGO при облучении дневным светом (рис. 3).

Таблица

Темновые и световые плотности катодных токов и потенциалы точки отрыва РВК для гибридных фотоэлектродов

Table. Light and dark cathode current densities and onset potentials ORR for hybrid photoelectrodes

Электрод ^[а]	Условия	$J,^{[б]}$ мкА·см ⁻²		$\Delta J_{РВК,с},^{[в]}$ мкА·см ⁻²	E_{onset} отн. ОБЭ, В
		O ₂	Ar		
FTO (1)	Свет	1,4	0,8	0,6	0,49
FTO/ERGO (2)	Свет	36,6	19,9	16,7	0,59
FTO/BHJ (3)	Свет	47,1	20,4	26,7	0,82
FTO/BHJ (3)	Темнота	17,0	5,3	11,7	0,46
FTO/ERGO/BHJ (4)	Свет	64,3	20,1	44,2	0,78
FTO/ERGO/BHJ (4)	Темнота	9,7	6,5	3,2	0,52

Примечание: [а] BHJ – объемный гетеропереход P3HT:C₆₀(CF₃)H, при насыщении кислородом или продувке аргоном, при облучении дневным светом (100 мВт см⁻²) и в темноте. [б] Плотность тока ($\pm 10\%$) при потенциале $-0,3$ В отн. Ag/AgCl (0,33 В отн. ОБЭ, ЦВА, натрий-фосфатный буфер, pH = 7,4, 10 мВ с⁻¹). [в] Разница плотностей тока РВК при насыщении кислородом и продувке аргоном при облучении дневным светом, $\Delta J_{РВК,с} = J(O_2) - J(Ar)$

Note: [a] BHJ – bulk heterojunction P3HT:C₆₀(CF₃)H, saturated with oxygen or purged with argon, irradiated with daylight (100 mW cm⁻²) and in the dark. [б] Current density ($\pm 10\%$) at a potential of $-0,3$ V vs. Ag/AgCl (0,33 V vs. RHE, CVA, sodium phosphate buffer, pH = 7.4, 10 mV s⁻¹). [c] Difference in current densities of the ORR during oxygen saturation and argon purging under daylight irradiation, $\Delta J_{РВК,с} = J(O_2) - J(Ar)$

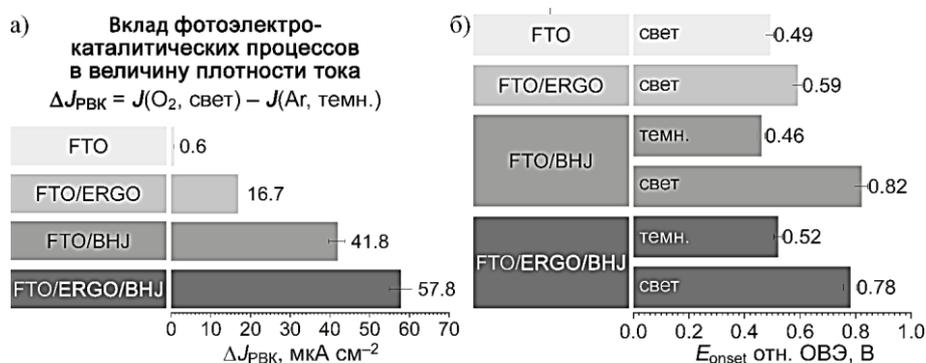


Рис. 3. Активность фотоэлектродов РВК в O₂-насыщенном растворе: (а) вклад фотоэлектродокаталитических процессов в плотность тока РВК при 0,33 В отн. ОБЭ и (б) потенциал точки отрыва (в темновых условиях и при облучении дневным светом, 100 мВт см⁻²)

Fig. 3. Activity of ORR photoelectrodes in O₂-saturated solution: (a) the ORR current densities at 0.33 V vs RHE and (б) the onset potentials (dark and white light irradiation, 100 mW cm⁻²)

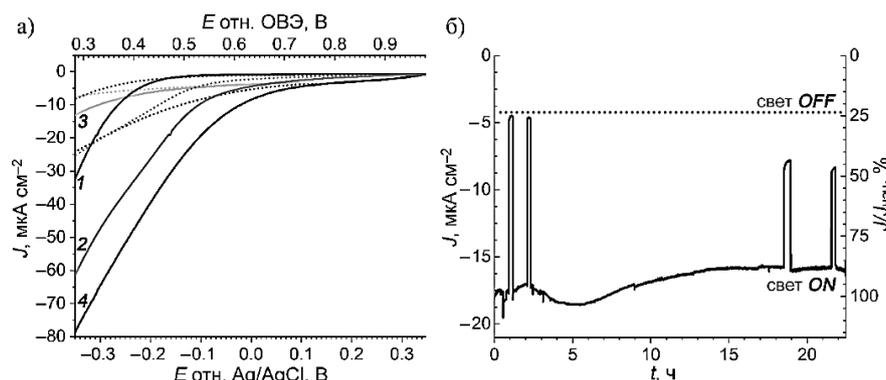


Рис. 4. (а) Ветви ЦВА фотоэлектродов в темновых условиях и при облучении дневным светом (100 мВт см⁻²), а также при насыщении электролита кислородом или аргоном (сплошные и пунктирные линии соответственно): 1 – FTO/BHJ (темнота), 2 – FTO/BHJ (свет), 3 – FTO/ERGO/BHJ (темнота), 4 – FTO/ERGO/BHJ (свет), (натрий-фосфатный буфер, pH = 7,4, 10 мВ с⁻¹). (б) Тестирование стабильности работы каталитической системы ERGO/P3HT:C₆₀(CF₃)H хроноамперометрическим методом (натрий-фосфатный буфер, pH = 7,4, $-0,3$ В отн. Ag/AgCl), при непрерывной продувке кислородом и облучении дневным светом (100 мВт см⁻²)

Fig. 4. (a) Light and dark CV curves for the photoelectrodes in oxygen- and Ar-saturated buffer (solid and dotted lines respectively): 1 – FTO/BHJ (dark), 2 – FTO/BHJ (light), 3 – FTO/ERGO/BHJ (dark), 4 – FTO/ERGO/BHJ (light), (PBS, pH = 7.4, scan rate of 10 mV s⁻¹). (б) Chronoamperometry curve for stability test of ERGO/P3HT:C₆₀(CF₃)H photoelectrode under white light irradiation (100 mW cm⁻²) in oxygen-saturated buffer (PBS, pH = 7.4, $-0,3$ V vs. Ag/AgCl)

Причиной наблюдаемого фотокаталитического эффекта является ультрабыстрое фотоиндуцированное разделение заряда [30] с образованием поляронов в полимерной и фуллереновой фазах объемного гетероперехода, в связи с этим облучение светом является ключевым фактором для работы фотокатализатора РВК на основе РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$. Далее, благодаря электронной проводимости в фуллереновой фазе, анионы $C_{60}(CF_3)H^-$ оказываются на поверхности раздела электрода и электролита, где они восстанавливают O_2 путем одноэлектронного переноса. В свою очередь, полимерная фаза РЗНТ обеспечивает дырочный транспорт к слою FTO. Повышенная фотокаталитическая активность системы РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$ также обусловлена наличием дополнительного канала протекания РВК с анионами акцепторных гидридов фуллеренов [17, 23, 31]: легкостью переноса атома водорода от $C_{60}(CF_3)H^-$ к O_2 с образованием HO_2^* , который далее легко восстанавливается, а стабилизированный карбанионный интермедиат $C_{60}(CF_3)^-$ протонируется в водной среде, регенерируя $C_{60}(CF_3)H$.

Использование гибридного фотоэлектрода FTO/ERGO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$ позволяет дополнительно повысить каталитическую активность в РВК. Плотность катодного тока в аэробных условиях при облучении дневным светом возрастает до $64,3 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, что на 38% выше по сравнению с фотоэлектродом FTO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$, а потенциал точки отрыва составляет $0,78 \text{ В}$ отн. ОБЭ (табл. 1, рис. 3, 4а). Возрастание плотности катодного тока, вероятно, связано с увеличением электрохимически активной площади поверхности из-за большей шероховатости транспортного слоя ERGO. В темновых аэробных условиях плотность катодного тока для гибридного фотоэлектрода FTO/ERGO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$ падает более чем в 6 раз до $9,7 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, а потенциал точки отрыва приближается к величине, характерной для фотоэлектрода FTO. Это свидетельствует о том, что гибридный фотоэлектрод проявляет фотокаталитические свойства. Примечательно, что темновой ток в аэробных условиях для гибридного фотоэлектрода FTO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$ почти в 2 раза ниже, чем ток фотоэлектрода FTO/ERGO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$. Возможным объяснением этого является большая толщина и связанная с этим меньшая электропроводность в темновых условиях слоя объемного гетероперехода, нанесенного на слой ERGO. В отличие от этого, нанесение объемного гетероперехода на гладкий слой FTO приводит к образованию более тонкой пленки, что обеспечивают лучшую элект-

тропроводность в темновых условиях и, соответственно, большую плотность тока.

Ранее была продемонстрирована стабильность работы фотоэлектродов FTO/РЗНТ:PCBM и FTO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$ в световых аэробных условиях в течение 20 мин при многократном (> 200) циклировании [17]. Однако длительная экспозиция фотоэлектрода в такой конфигурации приводит к резкому падению плотности катодного тока из-за отслаивания слоев объемного гетероперехода от FTO и деградации фотоэлектрода. Поэтому в настоящей работе мы уделили особое внимание влиянию интерфейсного слоя ERGO на долговечность функционирования фотоэлектрода.

Стабильность работы гибридной системы ERGO/РЗНТ: $C_{60}(CF_3)H$ в РВК была исследована методом хроноамперометрии при непрерывном продувании кислородом при потенциале $0,33 \text{ В}$ отн. ОБЭ и облучении дневным светом (рис. 4б) в течение более 20 ч. Вклад темновых токов контролировали периодическим отключением источника света, что приводило к падению плотности катодного тока примерно в 4 раза (с $17,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ до $4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$), что согласуется с данными, полученными методом ЦВА. Продувка системы аргоном также приводит к резкому падению плотности катодного тока, что свидетельствует о том, что основной вклад в регистрируемую плотность тока вносят процессы РВК.

За более чем 20 ч работы фотоэлектрод потерял лишь 11% своей каталитической эффективности. В первые 5 ч работы наблюдается небольшое возрастание плотности катодного тока, а затем его снижение с выходом на плато (около $16 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$). Схожая ситуация наблюдалась при экспозиции на дневном свету в аэрированном водном растворе пленок чистого РЗНТ, что приводило к гидрофилизации их поверхности (контактный угол смачивания водой уменьшается с 105° до 85°) [32], и, как следствие, к возрастанию плотности катодного тока РВК благодаря лучшему смачиванию пленки [33]. Дальнейшее снижение плотности катодного тока с выходом на плато, вероятно, связано с частичным фотоиндуцированным окислением кислородом полимерной фазы в пленке объемного гетероперехода и небольшого снижения ее зарядово-транспортных свойств. Тем не менее в полимерной фазе, обогащенной фуллереновым акцептором, этот путь окислительной деградации полимера минимизирован благодаря ультрабыстрому разделению заряда на границе раздела акцепторных и донорных доменов [34]. Таким образом, по-

лученные данные свидетельствуют о том, что введение интерфейсного слоя ERGO приводит к значительному повышению долговечности функционирующего фотоэлектрода.

Методом АСМ были исследованы фотоэлектроды FTO/ERGO, FTO/РЗНТ:С₆₀(CF₃)Н и FTO/ERGO/РЗНТ:С₆₀(CF₃)Н до испытаний и после их продолжительной работы в световых аэробных условиях. Исходная толщина слоев ERGO, РЗНТ:С₆₀(CF₃)Н и ERGO/РЗНТ:С₆₀(CF₃)Н составляла 90 ± 20, 70 ± 15 и 150 ± 30 нм, соответственно. После испытаний фотоэлектродов наблюдается увеличение толщины пленок на 30% и их шероховатости в 2 раза, что может свидетельствовать о набухании пленок и некоторой эрозии их поверхности. В частности, для фотоэлектрода FTO/ERGO/РЗНТ:С₆₀(CF₃)Н шероховатость (R_a) поверхности возрастает от 1,7 ± 0,5 нм до 4,1 ± 1,3 нм, а максимальная высота доменов (h_{max}) увеличивается от 10,5 ± 3,8 нм до 18,9 ± 6,0 нм. Однако, как показали исследования стабильности работы фотоэлектрода FTO/ERGO/РЗНТ:С₆₀(CF₃)Н, эти морфологические изменения пленки не оказывают значимого влияния на эффективность катализа ПВК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы безметалльные фотоэлектрокатализаторы ПВК на основе электровосстановленного оксида графена (ERGO), РЗНТ и С₆₀(CF₃)Н, сконструированы на их основе гибридные фотоэлектроды и установлена их каталитическая активность в процессах ПВК. Благодаря более развитой поверхности ERGO увеличивается площадь электрохимически активной поверхности, а также значительно улучшается адгезия фотоактивного слоя при сохранении высоких зарядово-транспортных характеристик, что приводит к значительному усилению каталитической активности и стабильности фотоэлектрода ПВК. Изготовленные гибридные фотоэлектроды продемонстрировали высокую эффективность, обеспечивая протекание ПВК с перенапряжением, характерным для металлосодержащих электрокатализаторов неплатиновой группы, и длительность эксплуатации более 20 ч. Полученные результаты доказывают возможность создания долговечных полимер-содержащих фотоэлектродов ПВК и подчеркивают принципиальную важность введения интерфейсных слоев в состав тонкопленочных фотоэлектродов.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Д.Н. Зубову за проведение анализа образцов методом АСМ. Статья выполнена в рамках работ по

теме государственного задания «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ 121031300039-1).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors gratefully acknowledge Ph.D. D. N. Zubov for AFM studies. This work was supported by project “Chemical thermodynamics and theoretical material science” (No. 121031300039-1).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Zhou M., Wang H.-L., Guo S. Towards High-Efficiency Nanoelectrocatalysts for Oxygen Reduction through Engineering Advanced Carbon Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. N 5. P. 1273–1307. DOI: 10.1039/C5CS00414D.
2. Puente Santiago A.R., Fernandez-Delgado O., Gomez A., Ahsan M.A., Echegoyen L. Fullerenes as Key Components for Low-Dimensional (Photo)Electrocatalytic Nanohybrid Materials. *Angew. Chem.* 2021. V. 60. N 1. P. 122–141. DOI: 10.1002/anie.202009449.
3. Daems N., Sheng X., Vankелеком I.F.J., Pescarmona P.P. Metal-Free Doped Carbon Materials as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. N 12. P. 4085–4110. DOI: 10.1039/C3TA14043A.
4. Ge X., Sunboja A., Wu D., An T., Li B., Goh F.W.T., Hor T.S.A., Zong Y., Liu Z. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 8. P. 4643–4667. DOI: 10.1021/acscatal.5b00524.
5. Ahsan M.A., He T., Eid K., Abdullah A.M., Curry M.L., Du A., Puente Santiago A.R., Echegoyen L., Noveron J.C. Tuning the Intermolecular Electron Transfer of Low-Dimensional and Metal-Free BCN/C₆₀ Electrocatalysts via Interfacial Defects for Efficient Hydrogen and Oxygen Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 2. P. 1203–1215. DOI: 10.1021/jacs.0c12386.
6. Xu Z., Wang Y., Li Y., Wang Y., Peng B., Davey K., Sun L., Li G., Zhang S., Guo Z. C₆₀ and Derivatives Boost Electrocatalysis and Photo-catalysis: Electron Buffers to Heterojunctions. *Adv. Energy Mater.* 2023. V. 13. N 46. P. 2302438. DOI: 10.1002/aenm.202302438.
7. Wang H., Zhang Z., Zhang C., Yao Y., Wang K. Structural Modification of Fullerene Derivates for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A.* 2024. V. 12. N 34. P. 22442–22457. DOI: 10.1039/D4TA03900A.
8. Zeng S., Wang H., Li X., Guo H., Dong L., Guo C., Chen Z., Zhou J., Sun Y., Sun W., Yang L., Li W., Liu D., Wang T. Composition Design of Fullerene-Based Hybrid Electron Transport Layer for Efficient and Stable Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells. *J. Energy Chem.* 2025. V. 102. P. 172–178. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.10.046.
9. Liu D., Li X., Chen S., Yan H., Wang C., Wu C., Haleem Y.A., Duan S., Lu J., Ge B., Ajayan P.M., Luo Y., Jiang J., Song L. Atomically Dispersed Platinum Supported on Curved Carbon Supports for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Nat. Energy.* 2019. V. 4. N 6. P. 512–518. DOI: 10.1038/s41560-019-0402-6.
10. Chen J., Aliasgar M., Zamudio F.B., Zhang T., Zhao Y., Lian X., Wen L., Yang H., Sun W., Kozlov S.M., Chen W., Wang

- L. Diversity of Platinum-Sites at Platinum/Fullerene Interface Accelerates Alkaline Hydrogen Evolution. *Nat. Commun.* 2023. V. 14. N 1. P. 1711. DOI: 10.1038/s41467-023-37404-0.
11. **Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А.** Химия Дифторметиленфуллеренов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. Вып. 1. С. 20–41. **Brotsman V.A., Lukonina N.S., Goryunov A.A.** Chemistry of Difluoromethylene Fullerenes. *Izv. AN. Ser. khim.* 2023. V. 72. N 1. P. 20–41 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-023-3712-6.
 12. **Bahadur R., Singh G., Li Z., Singh B., Srivastava R., Sakamoto Y., Chang S., Murugavel R., Vinu A.** Hybrid Nanoarchitectonics of Ordered Mesoporous C₆₀-BCN with High Surface Area for Supercapacitors and Lithium-Ion Batteries. *Carbon.* 2024. V. 216. P. 118568. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118568.
 13. **Jiang Z., Zhao Y., Lu X., Xie J.** Fullerenes for Rechargeable Battery Applications: Recent Developments and Future Perspectives. *J. Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 70–79. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.06.065.
 14. **Bharadwaj N., Pathak B.** Localized Charge-Induced ORR/OER Activity in Doped Fullerenes for Li–Air Battery Applications. *Nanoscale.* 2024. V. 16. N 10. P. 5257–5266. DOI: 10.1039/D3NR05309A.
 15. **Спиридонова Е.А., Морозова В.Ю., Подвизников М.Л., Самонин В.В.** Влияние диспергирования фуллере́на на сорбционные свойства модифицированных фуллеренами активных углей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 125–131. **Spiridonova E.A., Morozova V.Yu., Podvaznikov M.L., Samonin V.V.** Effect of fullerene dispersion on the sorption properties of activated carbons modified with fullerenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 125–131. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6351.
 16. **Квашнин Г.М., Овсянников Д.А., Сорокин Б.П., Попов М.Ю.** Исследование упругих свойств и твердости наноструктурированных углеродных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 66–70. **Kvashnin G.M., Ovsyannikov D.A., Sorokin B.P., Popov M.Yu.** Investigation of elastic properties and hardness of nanostructured carbon materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 66–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.8y.
 17. **Malkin N.A., Brotsman V.A., Rybalchenko A.V., Ioffe I.N., Lyssenko K.A., Lukonina N.S., Goryunov A.A.** Metal-Free Oxygen Reduction Photoelectrocatalyst Based on C₆₀(CF₃)H. *Electrochim. Acta.* 2024, V. 477. P. 143720. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143720.
 18. **Cook S., Furube A., Katoh R.** Matter of Minutes Degradation of Poly(3-Hexylthiophene) under Illumination in Air. *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. N 10. P. 4282–4289. DOI: 10.1039/C1JM14925C.
 19. **Bogdanov V.P., Dmitrieva V.A., Ioutsy V.A., Belov N.M., Goryunov A.A.** Alkali Metal Trifluoroacetates for the Nucleophilic Trifluoromethylation of Fullerenes. *J. Fluor. Chem.* 2019. V. 226. P. 109344. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109344.
 20. **Chernova E.A., Brotsman V.A., Gurianov K.E., Eliseev Ar.A., Valeev R.G., Kolesnik I.V., Chumakov A.P., Petukhov D.I., Eliseev An.A.** Proton Transport in Electrochemically Reduced Graphene Oxide: Enhancing H⁺/H₂O Selectivity. *Carbon.* 2023. V. 213. P. 118288. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118288.
 21. **Brotsman V.A., Ioutsy V.A., Rybalchenko A.V., Bogdanov V.P., Sokolov S.A., Belov N.M., Lukonina N.S., Markov V.Yu., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Magdesieva T.V., Trukhanov V.A., Paraschuk D.Yu., Goryunov A.A.** Alkylated [6,6]-Open Difluoromethanofullerenes C₆₀(CF₂)R₂: Facile Synthesis, Electrochemical Behavior and Photovoltaic Applications. *Electrochim. Acta.* 2016. V. 219. P. 130–142. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.09.106.
 22. **Brotsman V.A., Rybalchenko A.V., Zubov D.N., Paraschuk D., Goryunov A.A.** Double-Caged Fullerene Acceptors: Effect of Alkyl Chain Length on Photovoltaic Performance. *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 3278–3285. DOI: 10.1039/C8TC05971C.
 23. **María Girón R., Marco-Martínez J., Bellani S., Insuasty A., Comas Rojas H., Tullii G., Antognazza M. R., Filippone S., Martín N.** Synthesis of Modified Fullerenes for Oxygen Reduction Reactions. *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. N 37. P. 14284–14290. DOI: 10.1039/C6TA06573B.
 24. **Bellani S., Ghadirzadeh A., Meda L., Savoini A., Tacca A., Marra G., Meira R., Morgado J., Di Fonzo F., Antognazza M.R.** Hybrid Organic/Inorganic Nanostructures for Highly Sensitive Photoelectrochemical Detection of Dissolved Oxygen in Aqueous Media. *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. N 28. P. 4531–4538. DOI: 10.1002/adfm.201500701.
 25. **Verma A.K., Tripathi P., Alam Z., Mishra S.K., Ray B., Sinha A.S.K., Singh S.** Photocatalytic Production of Oxygen by Nitrogen Doped Graphene Oxide Nanospheres: Synthesized via Bottom-Up Approach Using Dibenzopyrrole. *Chem. Select.* 2022. V. 7. N 42. e202202813. DOI: 10.1002/slct.202202813.
 26. **Bikkarolla S.K., Cumpson P., Joseph P., Papakonstantinou P.** Oxygen Reduction Reaction by Electrochemically Reduced Graphene Oxide. *Farad. Discuss.* 2014. V. 173. P. 415–428. DOI: 10.1039/C4FD00088A.
 27. **Zhang J., Li H., Guo P., Ma H., Zhao X.S.** Rational Design of Graphitic Carbon Based Nanostructures for Advanced Electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. N 22. P. 8497–8511. DOI: 10.1039/C6TA01657J.
 28. **Wang D.-W., Su D.** Heterogeneous Nanocarbon Materials for Oxygen Reduction Reaction. *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. N 2. P. 576. DOI: 10.1039/c3ee43463j.
 29. **Chen W., Huang J., Wei J., Zhou D., Cai J., He Z.-D., Chen Y.-X.** Origins of High Onset Overpotential of Oxygen Reduction Reaction at Pt-Based Electrocatalysts: A Mini Review. *Electrochem. Comm.* 2018. V. 96. P. 71–76. DOI: 10.1016/j.elecom.2018.09.011.
 30. **Heeger A.J.** 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 10–28. DOI: 10.1002/adma.201304373
 31. **Rybalchenko A.V., Magdesieva T.V., Brotsman V.A., Belov N.M., Markov V.Y., Ioffe I.N., Ruff A., Schuler P., Speiser B., Heinze J., Sidorov L.N., Goryunov A.A.** The First Representative of a New Family of the Bridgehead-Modified Difluoromethylated Homofullerenes: Electrochemical Properties and Synthetic Availability. *Electrochim. Acta.* 2015. V. 174. P. 143–154. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.117.
 32. **Bellani S., Fazzi D., Bruno P., Giussani E., Canesi E.V., Lanzani G., Antognazza M.R.** Reversible P3HT/Oxygen Charge Transfer Complex Identification in Thin Films Exposed to Direct Contact with Water. *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. N 12. P. 6291–6299. DOI: 10.1021/jp4119309.
 33. **Wei R., Gryszel M., Migliaccio L., Glowacki E.D.** Tuning Photoelectro-chemical Performance of Poly(3-Hexylthiophene) Electrodes via Surface Structuring. *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. N 31. P. 10897–10906. DOI: 10.1039/D0TC01477J.
 34. **Lee J.U., Jung J.W., Jo J.W., Jo W.H.** Degradation and Stability of Polymer-Based Solar Cells. *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. N 46. P. 24265. DOI: 10.1039/c2jm33645f.

Поступила в редакцию (Received) 09.01.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 30.01.2025