# T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ Tokyo Tech Research Repository

# 論文 / 著書情報 Article / Book Information

論題	酸化系活性種による色素増感太陽電池の低温焼成技術の開発
Title	Development of Low-Temperature Sintering Technique for Dye- Sensitized Solar Cells Using Reactive Oxygen Species
	全俊豪, 小野亮, 小田 哲治
Authors	Shungo Zen, Ryo Ono, Tetsuji Oda
出典	静電気学会誌, Vol. 38, No. 1, pp. 16-21
Citation	J. Inst. Electrostat. Jpn., Vol. 38, No. 1, pp. 16-21
発行日 / Pub. date	2014, 1

# 酸化系活性種による色素増感太陽電池の 低温焼成技術の開発

全 俊豪\*,1. 小野 亮\*, 小田 哲治\*\*

(2013年9月10日受付; 2013年11月5日受理)

# Development of Low-Temperature Sintering Technique for Dye-Sensitized Solar Cells Using Reactive Oxygen Species

Shungo ZEN\*, Ryo ONO\* and Tetsuji ODA\*\*
(Received September 10, 2013; Accepted November 5, 2013)

Dye-sensitized solar cell (DSSC) requires sintering of TiO<sub>2</sub> photoelectrode at 450~550°C to be manufactured. However, the high-temperature sintering is disadvantageous because it limits the use of materials that cannot withstand high temperatures. In our previous work, we proposed plasma and low-pressure mercury (Hg) lamp ultraviolet (UV) treatments of the TiO<sub>2</sub> electrode to reduce the sintering temperature. It was concluded that the effect of the surface treatment is due to reactive oxygen species (O<sub>3</sub>, O, OH) produced by the plasma and UV light. In this paper, we investigate the effect of each reactive oxygen specie by changing background gas of the treatment of the TiO<sub>2</sub> photoelectrode. It is shown that both O and OH radicals can cause necking of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, while O<sub>3</sub> causes vaporization of solvent and organic binder in the TiO<sub>2</sub> paste. In addition, we propose a new treatment technique for the TiO<sub>2</sub> photoelectrode using a Xe<sub>2</sub> excimer lamp, which efficiently

produces O and OH radicals compared with the low-pressure Hg lamp. For the 250-°C sintering, the UV treatment time is

reduced by an order of magnitude by using the Xe<sub>2</sub> excimer lamp instead of the low-pressure Hg lamp.

#### 1. はじめに

色素増感太陽電池(DSSC: dye-sensitized solarcells)は低コスト次世代太陽電池として,注目されている  $^{11}$ . DSSCは透明ガラス基板電極の上に多孔質構造の  $\mathrm{TiO}_2$  薄膜を形成し,増感色素を吸着させて発電する  $^{12}$ . 良質な多孔質構造の  $\mathrm{TiO}_2$  電極製作には  $450^{\circ}\mathrm{C}$  の高温で焼成することが必要だが,基板や透明電極材料は  $450^{\circ}\mathrm{C}$  の高温に耐える必要があるため,この高温プロセスは太陽電池材料に制約を強いている。例えばガラス基板の他に,プラスチック基板 DSSC も,その低コスト,軽量性,フレキシブル性から盛んに研究されてきたが, $150^{\circ}\mathrm{C}$  までしか熱に耐えられないため,エネルギー変換効率( $\eta$ )はガラス基板 DSSCに比べてかなり低かった  $^{370}$ . このような背景から,プラスチック基板でも高い  $\eta$  を実現しようと様々な低温焼成技

術が研究されるようになった  $^{8-16}$ . 著者は先行研究で、  $TiO_2$  電極をプラズマ処理や低圧水銀ランプ UV 処理を施すことで、焼成温度を下げる手法を開発した  $^{15,16}$ . そして、 プラズマや UV で生成される  $O_3$ , O, OH などの活性種が、  $TiO_2$  電極に対して強い処理効果を持つことを示した.

本稿では様々な背景ガス組成において、 $TiO_2$  電極の UV 処理を行い、どの活性種に処理効果があるかを詳しく調べる。また、OH や、O の効果が高いという知見に基づき、低圧水銀ランプ(185 nm, 254 nm)を、より短い波長の紫外線を発生するエキシマランプ(172 nm)に変更することで、はるかに短い処理時間で同等の処理効果を得られる新手法を提案する。185 nm の紫外線が空気中の  $O_2$  を光解離する際の吸収断面積は  $1.0 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  であり、空気中の  $H_2O$  を光解離する際の吸収断面積は  $7.2 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  である 191. 一方 172 nm の紫外線が空気中の  $O_2$  を光解離する際の吸収断面積は  $1.5 \times 10^{-19} {\rm cm}^2$  であり  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  である  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  であり  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  であり  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  である  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  である  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  であり  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  である  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^2$  であり  $110 \times 10^{-20} {\rm cm}^$ 

# キーワード:色素増感太陽電池,プラズマ,低温焼成

(〒227-8568 千葉県柏市柏の葉 5-1-5)

Department of Advanced Energy, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 227-8568. Japan

# \*\* 東大工

(〒113-0032 東京都文京区本郷 7-3-1)

Department of Electrical Engineering, The University of Tokyo, 2-11-16 Engineering department 10-200, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0032, Japan

#### 2. 実験装置および実験方法

#### 2.1 太陽電池セル製作

DSSC の従来製作法と、著者らの先行研究の製作法お

<sup>\*</sup> 東大新領域

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> zen@streamer.t.u-tokyo.ac.jp

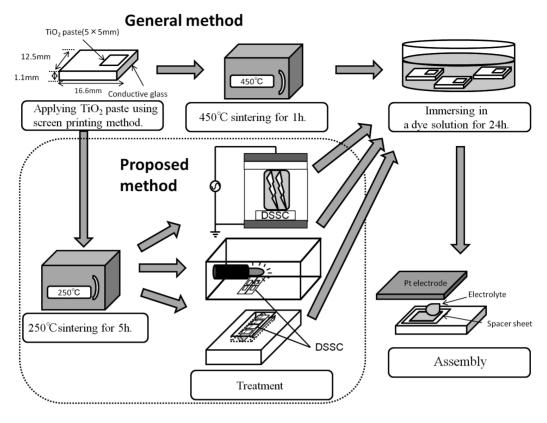


Fig. 1 DSSC manufacturing methods.

よび本稿の新提案製作法を Fig.1 にまとめた. 透明導電 性 TCO (フッ素ドープ酸化スズ) ガラス基板 (AGC Fabritech Co.Ltd. 20  $\Omega/\Box$ )  $\gtrsim$  12.5 mm  $\times$  16.6 mm  $\times$  1.8 mm に切断する. その後, 高温焼成用 TiO2 ペースト (JGC Catalysts and Chemicals Ltd., PST-18NR) をスクリーンプ リント法で 5 mm × 5 mm に塗布し、電気釜で 250℃、5 時間焼成する. 焼成後は膜厚4 μm になる. 膜厚の測定 は触針式表面形状膜厚段差測定器 (ULVAC, Inc. Dektak 6M) で行う. 焼成後はプラズマ処理, 低圧水銀ランプ UV 処理, エキシマランプ UV 処理のうちいずれか, も しくは2種類以上組み合わせて処理を行う. プラズマ処 理、低圧水銀ランプ UV 処理による単独処理は著者がす でに発表しており 15,16), エキシマランプ UV 処理は本稿 新提案手法である. 各処理法については 2.2~2.4 節で述 べる. 処理後にルテニウム色素溶液 (Solaronix N-719, 1.9 mM/L in ethanol, 25℃) に約 24 時間浸し,酸化チタン にルテニウム色素を吸着させる.色素から取り出した後, 基板をエタノールで洗浄し、乾燥させ、白金触媒付きガ ラス基板にスペーサーを介して重ね合わせる. そして, 隙間にヨウ化物酸化還元電解質液(Solaronix Iodyte AN 50) を注入した後、接着させる、著者らの研究段階では、 4%のηを維持したまま下げられる焼成温度が 250℃ なの で、本稿での焼成温度も250℃に設定している。しかし、

本研究の最終目標は、 $\eta$  を維持したまま焼成温度をプラスチック基板が耐えられる 150 $^{\circ}$ C まで下げることである.

### 2.2 プラズマ処理

プラズマ処理の手法と結果は著者がすでに発表してい たが 15)、本稿でも行っているので再掲載する. プラズマ 処理には直接プラズマ処理と間接プラズマ処理の2種類 あるが、本稿では間接プラズマ処理のみ用いている. ま ずは本稿で用いている間接プラズマ処理について説明す る. 間接プラズマ処理方法を Fig. 2 に示す. 密閉したア クリル製のリアクタ内でバリア放電を発生させ、DSSC を電極から離れた場所に置く. 陽極に銅板 (5 cm × 10 cm)とガラス板を使用し、陰極には銅板のみを用いた. ガラス板から陰極までの放電ギャップ長は4 mm, ガラ ス板の厚みは 1 mm である. 背景ガスを O<sub>2</sub> 100% で満た し, 印加電圧 V<sub>P-P</sub>=33 kV, 周波数 200 Hz で 2 分間放電し, そのまま8時間放置する. 印加電圧はマルチファンクシ ョンシンセサイザ (エヌエフ回路設計ブロック社 WF1974) で正弦波を作り、交直両用アンプリファイア (Trek 社, MODEL 30/20 A) で 3000 倍に増幅させて生成 する. 放電により、背景ガスの O2 は一部 O3 へと変化す る. 強力な酸化力のある O<sub>3</sub> をもって残留バインダを揮 発させるのが間接プラズマ処理である.

次に直接プラズマ処理について説明する. 直接プラズ

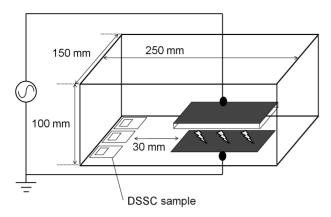


Fig. 2 Indirect dielectric barrier discharge (DBD) treatment<sup>15)</sup>.

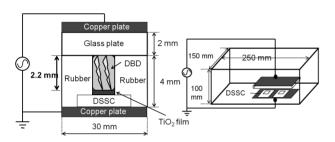


Fig. 3 Direct DBD treatment<sup>15)</sup>.

マ処理は本稿で使用してないが 3.2 節で比較のために処理結果を再掲載している。直接プラズマ処理のリアクタを Fig. 3 に示す。放電リアクタはアクリルで密閉されており、処理時間は 5 分間である。陽極に銅板とガラス板を使用し、陰極には銅板のみを用いた。ガラス基板は、TiO2 電極部分を除いて絶縁性ゴムでマスクをする。これはプラズマ処理による基板へのダメージを抑えるとともに、放電を TiO2 電極膜に集中させる効果がある。

## 2.3 低圧水銀ランプUV 処理<sup>16)</sup>

低圧水銀ランプ紫外線処理リアクタを Fig. 4 に示す. 密閉したアクリル製のリアクタ内で TiO<sub>2</sub> 電極を低圧水銀ランプ (Hamamatsu, L937-01) で照射する. 背景ガスは, 大気圧室温下で様々に変化させる. 処理時間は 3 時間である.

#### 2.4 エキシマランプUV 処理

本稿で新たに提案する,エキシマランプ紫外線処理リアクタを Fig. 5 に示す. TiO<sub>2</sub> 電極を Xe<sub>2</sub> エキシマランプ (USHIO, Min-Excimer, 172 nm, 10 mW/cm<sup>2</sup>) の真上,1 mm 離れた場所に配置し、3 分間処理を行う.172 nm 光は空気中で激しく減衰するため、TiO<sub>2</sub> 電極と Xe<sub>2</sub> エキシマランプの距離はできるだけ短い1 mm とした.エキシマランプ UV 処理は背景ガスを調整せず、室内空気(25°C、湿度 50%)のもとで行う.

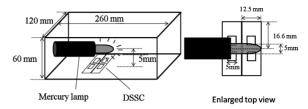


Fig. 4 Mercury lamp UV treatment 16)

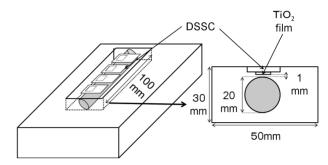


Fig. 5 Excimer lamp UV treatment.

#### 2.5 電流電圧特性測定法

四端子法で DSSC の電流電圧特性計測を行う. 擬似太陽光の光源として, 100 mW/cm² (Hamamatsu,L2274, 150 W, Xe lamp, 200 nm-800 nm) のキセノンランプ白色光を照射する.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 酸化系活性種による処理効果

間接プラズマ処理と低圧水銀ランプ UV 処理法を併用し、UV 処理時の背景ガスの種類を変えて、個々の活性種の効果推定を行った。最初に  $O_3$  と OH の処理効果を調べた結果を Fig. 6 に示す。250℃ の低温焼成したDSSC に、間接プラズマ処理と UV 処理を様々に組み合わせて作成した DSSC の電流電圧特性を示している。UV 処理の背景ガスは、加湿  $N_2$  もしくは乾燥  $N_2$  とする。前者では OH が生成され、後者では活性種は生成されない  $^{19}$  . 両者を比較することで、OH の処理効果を調べることができる。また、間接プラズマ処理の有無により、 $O_3$  の処理効果を調べられる。Fig. 6 には、いずれの処理も用いずに作成した、250℃ 及び 500℃ 焼成 DSSC の特性も、比較のため示している。すべての電流電圧特性は 10 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm$  5% 以下である。

UV 処理の背景ガスを乾燥  $N_2$ にした場合, UV による 光解離反応は起きずに, 活性種は全く生成しない  $^{19)}$ . Fig. 6 の (c) と (d) を比較すると, 乾燥  $N_2$  の UV 処理 を施すと、間接プラズマ処理のみを施した場合より、短

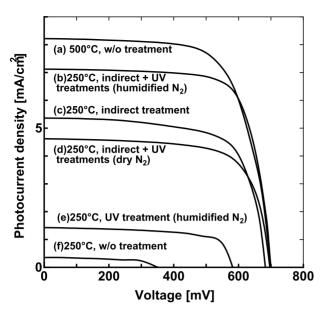


Fig. 6 Voltage-current characteristics of UV treated DSSCs. Backgound gas is N<sub>2</sub>.

絡電流  $(J_{sc})$  と  $\eta$  が少し低下している。低下の原因は今のところ不明だが、少なくとも UV 単独で活性種を伴わない場合、処理効果はほとんどないことがわかる。すなわち、UV 処理による変換効率向上の効果は、UV 自体に依存しているわけではなく、活性種の反応に依存していることがわかる。

背景ガスを加湿  $N_2$  にした場合,紫外線により  $H_2O$  の解離反応が起きて,OH が生成される.その結果,(b) と (c) を比較して分かるように,間接プラズマ処理のみを施した場合より, $J_{sc}$  と  $\eta$  が大幅に向上し,500  $^{\circ}$  C 焼成時や,プラズマ処理時とほぼ同等の性能になる.しかし,(b) と (e) を比較すると分かるように,間接プラズマ処理を施さなかった場合はほとんど が上がっていない.これは,OH には  $O_3$  のような残留有機溶媒除去の効果はなく,(e) では  $TiO_2$  電極内に有機溶媒がまだ残留していることを示している.

背景ガスを  $N_2$  から  $O_2$   $(25^{\circ}C)$  に変更し、同様の実験を行った結果を Fig. 7 に示す、すべての電流電圧特性は 10 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm$  5% 以下である.

UV 処理の背景ガスを加湿  $O_2$  にした場合,光解離反応で O と OH が生成される。そして, $J_8$  と  $\eta$  が大幅に向上し, $500^{\circ}$ C 焼成時とほぼ同等の性能になる。一方,背景ガスを乾燥  $O_2$  にした場合,生成する活性種は O のみである。しかし, $J_8$  と  $\eta$  が大幅に向上し, $500^{\circ}$ C 焼成時や加湿  $O_2$  の UV 処理時とほぼ同等の性能になることから,O だけでも  $\eta$  は大幅に向上することがわかった.以上の結果から OH には残留有機溶媒除去の効果はない

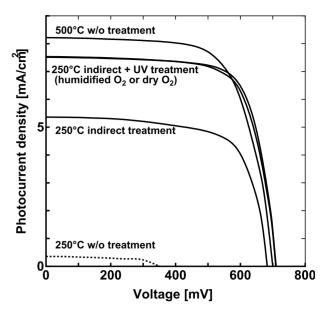


Fig. 7 Voltage-current characteristics of UV treated DSSCs.
Backgound gas is O<sub>2</sub>.

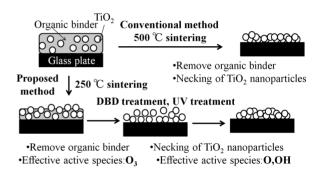


Fig. 8 Electrochemical change of TiO<sub>2</sub>.

が、OH、O のどちらにも低温焼成後に O3 でバインダ除 去した DSSC の  $\eta$  を大きく向上させる効果がある.

上記の実験結果をもとに、従来手法と本稿の実験手法においての酸化チタンペーストの変化を Fig. 8 にまとめる. 従来手法では  $500^{\circ}$  C の高温焼成で酸化チタンペーストに含まれる有機溶媒を除去し、酸化チタン同士を結合させ、多孔質の酸化チタン膜を製作する. 一方提案手法では、まず  $250^{\circ}$  C の低温焼成で有機溶媒をある程度除去し、プラズマ処理や UV 処理で生成される  $O_3$  で残留有機溶媒を完全に除去する. その後、プラズマ処理、UV 処理で生成される  $O_5$  で残留有機溶媒を完全に除去する. その後、プラズマ処理、 要結合させ、 $500^{\circ}$  C の高温焼成と同等の酸化チタン膜を製作していると考えられる.

## 3.2 エキシマランプUV 処理

次に、本稿で新しく提案手法するエキシマランプ UV 処理法について述べる。エキシマランプ UV 処理を用いた DSSC と、様々な低温焼成技術を用いた  $250^{\circ}$  C 焼成の DSSC の電流電圧特性を Fig. 9 にまとめた  $^{15,160}$ . すべ

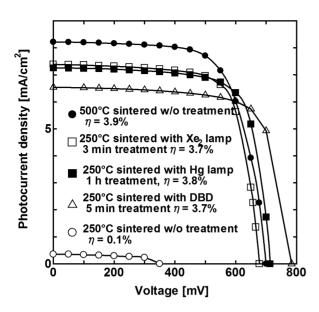


Fig. 9 Voltage-current characteristics of DSSCs. η is energy conversion efficiency <sup>15, 16)</sup>.

ての電流電圧特性は 10 個のサンプルの平均値であり、測定のばらつきはすべて  $\pm$  5% 以下である。従来手法で 250°C、5 時間焼成で DSSC を作成しても、 $\eta$  はほぼ 0 で あることが Fig. 9 からわかる。一方、プラズマ処理、UV 処理を施した 250°C 焼成 DSSC の解放電圧( $V_{\infty}$ )、 $J_{sc}$  と  $\eta$  が大きく向上している。すべての手法において、 $J_{sc}$  の値は 500°C 未処理のものに比べて、少し低いものの、フィルファクター(FF)の向上もあり、 $\eta$  はほぼ同等の 水準になっていると言える。また、プラズマ処理を施した 250°C 焼成 DSSC は、UV 処理のものや未処理のものに比べて  $V_{\infty}$  が向上している。今のところ原因は分かっていないが、プラズマ処理でのみ生成される N などの窒素系活性種が効いている可能性がある。過去には窒素ドープされた酸化チタンはエネルギーバンドが広くなったという報告がある  $^{22,23}$ .

次に、各提案手法の処理時間について述べる。直接プラズマ処理は短時間で高い処理効果が得られる反面、10分以上の長時間処理ではガラス基板自体にダメージを与え、逆に $\eta$ が低下する  $^{15}$ . このことから処理時間は5分間とし、基板にダメージを与えない間接プラズマ処理を事前に行うことで直接プラズマ処理の効果向上を図っている.

低圧水銀ランプ UV 処理とエキシマランプ UV 処理の処理時間の長さと  $\eta$  向上効果の関係を Fig. 10 に示す. 各条件で測定したサンプルの数は 10 個で, エラーバーは標準偏差を表している. UV 処理なしの 250° C 焼成 DSSC の  $\eta$  はほぼ 0% だが, 低圧水銀ランプを 10 分以上照射することで  $\eta$  は急激に増加し, 1 時間以上の照射

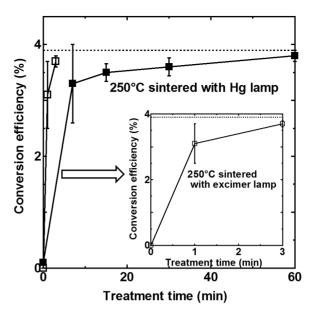


Fig. 10 Conversion efficiencies of DSSCs.Broken line represents η of 500°C sintered DSSCs.

でサンプルのエラーバーも小さくなり、 $500^\circ$  C 焼成時とほぼ同等の $\eta$  に達する。一方エキシマランプは 1 分以上の照射で $\eta$  は急激に増加し、3 分以上の照射でサンプルのエラーバーも小さくなり、 $500^\circ$  C 焼成時とほぼ同等の $\eta$  に達する。エキシマランプの紫外線(172~nm)は同じ光量下なら低圧水銀ランプの紫外線(185~nm)の数十倍の密度の活性種を生成できることから、処理時間を大幅に短縮しても、低圧水銀ランプ UV 処理と同様な効果が得られると考えられる。どちらの UV 処理でも、長時間照射によるガラス基板へのダメージが見られず、Fig. 10 でもわかるように $\eta$  が頭打ちになっていることから、上記の処理時間で UV 処理による効果は飽和していると言える。

#### 4. 結 論

本稿では低圧水銀ランプUV処理法と間接プラズマ処理法を併用して、DSSCの低温焼成技術に有効な酸化系活性種の特定を行った。その結果OH、Oのどちらにも、低温焼成後にO。でバインダ除去したDSSCのηを大きく向上させる効果があることがわかった。また、先行研究で開発したプラズマ処理および低圧水銀ランプUV処理と、本稿の提案手法であるエキシマランプUV処理を比較した。その結果、紫外線光源を低圧水銀ランプからエキシマランプに変更することで、1/20の処理時間で同等の処理効果を得ることに成功した。この大幅な処理時間短縮により、UV処理を用いたDSSCの低温焼成法は実用化に向けて大きく進歩したと言える。

#### 参考文献

- B. O'regan and M. Grätzel: A low-cost, highefficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature, 353 (1991) 737
- M. Grätzel: Photoelectrochemical cells. Nature, 414 (2001)
   338
- T. Miyasaka and Y. Kijitori: Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Layers. J. Electrochem. Soc., 151 (2004) 1767
- S. Uchida, M. Timiha, H. Takizawa, and M.Kawaraya: Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation. J. Photochem. Photobiol.A., 164 (2004) 93
- T. Miyasaka, M. Ikegami, and Y. Kijitori: Photovoltaic Performance of Plastic Dye-Sensitized Electrodes Prepared by Low-Temperature Binder-Free Coating of Mesoscopic Titania.
   J. Electrochem. Soc., 154 (2007) 455
- 6) L. Y. Lin, P. C. Nien, C. P. Lee, T. W. Tsai, M. H.Yeh, R. Vittal, and K. C. Ho: Low-Temperature FlexiblePhotoanode and Net-Like Pt Counter Electrode for Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. C., 114 (2010) 21808.
- A. Vomiero, V. Galstyan, A. Braga, I. Concina, M.Brisotto, E. Bontempi, and G. Sberveglieri: Flexible dye sensitized solar cells using TiO<sub>2</sub> nanotubes. EnergyEnviron. Sci., 4 (2011) 3408
- X. C. Zhao, H. Lin, X. Li, and J. B. Li: The effect of compression on electron transport and recombination in plastic TiO<sub>2</sub> photoanodes. Electrochim. Acta., 56 [18] (2011) 6401
- 9) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, and H.Arakawa: Highly efficient plastic substrate dyesensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. Chem. Commun., 45 (2007) 4767
- 10) Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H.Arakawa: Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiencyof N719 dye-sensitized solar cell. Coordin. Chem.Rev., 248 (2004) 1381
- 11) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H.Sugihara, and H. Arakawa: Highly efficient photonto-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. Sol. Energ.Mater. Sol. C, 64 [2] (2000) 115
- 12) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, and H. Arakawa: Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. Sol. Energ. Mater. Sol. C, 94 [5] (2010) 812

- 13) T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka: UV Light-assisted Chemical Vapor Deposition of TiO<sub>2</sub> for Efficiency Developmentat Dyesensitized Mesoporous Layers on Plastic Film Electrodes.Chem. Lett., 32 (2003) 1076
- 14) T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka: Low temperature preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation. J. Photochem. Photobiol. A, 164 (2004) 187
- 15) S. Zen, Y. Teramoto, R. Ono, and T. Oda: Development of Low-Temperature Sintering Technique for Dye-Sensitized Solar Cells Combined with Dielectric Barrier Discharge Treatment. Jpn. J. Appl. Phys., 51 [5] (2012) 056201
- 16) S. Zen, D. Saito, R. Ono, and T. Oda: Lowtemperature-sintered Dye-sensitized Solar Cell Using Surface Treatment of TiO<sub>2</sub> Photoelectrode with Ultraviolet Light. Chem. Lett., 42 [6] (2013) 624
- 17) J. R. Vig: UV/ozone cleaning of surfaces. J. Vac. Sci.Technol. A, 3 (1985) 1027
- 18) M. Salvermoser, D. E. Murnick, and U. Kogelschatz: Influence of water vapor on photochemical ozone generation with efficient 172 nm xenon excimer lamps. Ozone Sci. Eng., 30 (2008) 228
- 19) D. J. Creasey, D. E. Heard and J. D. Lee: Absorption cross-section measurements of water vapour and oxygen at 185 nm. Implications for the calibration of field instruments to measure OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals.Geophys. Res. Lett. 27 (2000) 1651
- 20) K.Yoshino, W.H. Parkinson, K. Ito, and T. Matsui: Absolute absorption cross-sections measurements of Schumann-Runge continuum of O<sub>2</sub> at 90 and 295 K.J. Mol. Spectrosc., 229 (2005) 238
- 21) K.Yoshino, J.R. Esmond, W.H. Parkinson, K. Ito,and T. Matsui: Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm. Chemical Physics, 211 (1996) 387
- 22) J. Weidmann, Th. Dittrich, E. Konstantinova, I.Lauermann, I. Uhlendorf, F. Koch: Insuence of oxygen and water related surface defects on the dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell. Sol. Energy. Mater. Sol. Cells, 56 (1999) 153
- 23) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S.Sugihara, K. Takeuchi: Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal. J. Mol. Catal. A, 161 (2000) 205