ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 5, с. 374–379

ФОТОКАТАЛИЗ

УДК 541.124+145.15

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ВОДЫ НА СУСПЕНЗИЯХ ОКИСНО-ТИТАНОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Т. С. Джабиев[a], *, Л. В. Авдеева[a], З. М. Джабиева[a]

[a] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
После доработки 28.04.2021 г.
Принята к публикации 11.05.2021 г.

Рассмотрены полуреакции фотокаталитического восстановления и окисления воды в присутствии экзогенных доноров и акцепторов электронов, а также реакция разложения воды на элементы на поверхности окисно-титановых полупроводниковых материалов с целью создания преобразователя солнечной энергии в энергию химического топлива – водорода. При фотоиндуцированном разложении воды использован катализатор двухэлектронного восстановления протонов среды в молекулу водорода, а одноэлектронное окисление воды осуществляется на поверхности полупроводникового материала.

Ключевые слова: окисно-титановые полупроводники, разложение воды, фотокатализ, водород, кислород

DOI: 10.31857/S0023119321050028

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом потребления энергии и ограниченностью ее источников на Земле в начале семидесятых годов прошлого века Н.Н. Семёнов пришел к выводу, что “быстрое исчерпание ресурсов топлива и опасность увеличения углекислого газа в атмосфере настоятельно ставят перед человечеством проблему создания принципиально новой базы мировой энергетики” [1]. Поэтому “использование солнечной энергии относится к наиболее важным глобальным проблемам человечества” [1]. Способы преобразования солнечной энергии (**СЭ**) Н.Н. Семёнов делил условно на четыре типа: 1) теплотехнические, 2) фотоэлектрические, 3) биологические, 4) химические [2].

Львиную долю преобразователей СЭ составляют полупроводниковые (**ПП**) солнечные батареи и другие ПП устройства, в частности, фотоэлектрохимические (**ФЭХ**). Повышенный интерес к ФЭХ преобразователям появился после осуществления авторами работ [3–5] фотоэлектролиза воды на кислород и водород при освещении окисно-титанового ПП электрода. В результате этой фотоэлектрохимической реакции происходит запасание энергии солнечного света в виде химического топлива – водорода. Создание химической модели оксигенного фотосинтеза сдерживается из-за отсутствия достаточно эффективно работающей молекулярной конструкции, позволяющей предотвратить быструю рекомбинацию фотогенерированных зарядов противоположного знака. Именно с задачей разделения зарядов прекрасно справляются ПП преобразователи. В твердотельных солнечных батареях разделение электронов и дырок происходит в градиенте потенциала в области *p-n*-перехода. В ФЭХ преобразователях такое разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар *h-e* происходит в электрическом поле приповерхностной области ПП электрода на границе раздела ПП–электролит. Схема искусственного ПП фотоэлектросинтеза представлена на рис. 1.

Согласно этой схеме на ПП материале *n*-типа происходит фотоокисление редокс-пары, служащей акцептором электронов. На другом ПП электроде идет фотовосстановление протонов среды (химическая модель фотосистемы I (ФС I) оксигенного фотосинтеза), причем образующиеся дырки захватываются редокс-парой, которая ранее была восстановлена на окислительном электроде. В этой ПП модели фотосинтеза вода разлагается на H_2 и O_2. Реакция очень напоминает природный процесс, если вместо темнового восстановления CO_2 в углеводы (цикл Кальвина), рассматривать восстановление протонов среды в H_2.

Фотоиндуцированные реакции воды на полупроводниковых материалах до сих пор вызывают большой интерес [6–12].

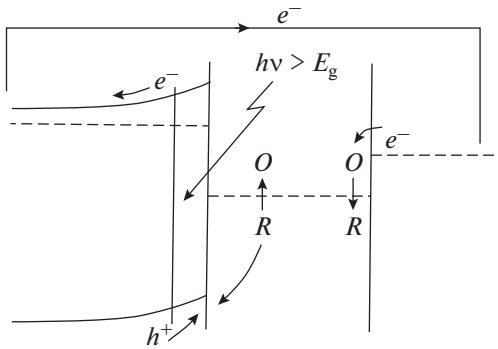

Рис. 1. Схема искусственного ПП фотоэлектросинтеза.

В данной работе изучены фотокаталитические полуреакции восстановления воды экзогенными донорами электронов H_2S и $Na_2S \cdot 9H_2O$ на $SrTiO_3$ с образованием H_2 и окисления воды акцепторами электронов $AgNO_3$ и $K_3Fe(CN)_6$ с образованием O_2, а также реакция разложения воды на TiO_2 и $SrTiO_3$ с целью создания искусственного преобразователя световой энергии в энергию химического топлива.

Под действием кванта света в ПП материале образуются свободные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Эти элементарные восстановители и окислители могут быть использованы в редокс-реакциях. Таким образом, на поверхности ПП веществ могут быть осуществлены все фотохимические реакции, которые протекают в химических молекулярных системах. В отличие от ФЭХ ячеек, где можно за счет внешнего источника менять уровень Ферми в ПП электроде, мы рассмотрим лишь такие вещества, которые способны осуществлять фоторазложение воды без приложения дополнительного напряжения на электроды.

Проблема утилизации СЭ путем фотоэлектролиза воды будет решена, как только будет создан ПП материал с достаточно узкой шириной запрещенной зоны и с высокой фотокоррозионной стойкостью. По оценкам Геришера [13], при подборе ПП с шириной запрещенной зоны около 2 эВ и удачно расположенными уровнями можно рассчитывать на фоторазложение воды с к.п.д. 20%. Для технического использования фоторазложения воды необходимо достичь к.п.д. 10%, чтобы можно было серьезно говорить о водородной энергетике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПП материалы TiO_2 (анатаз) и $SrTO_3$ получили по методикам, описанным в работах [14, 15]. Нанесение Pt на поверхность ПП проводили согласно методике [15].

Реакции воды осуществляли в кварцевом реакторе, соединенном с вакуумной установкой. Растворы продувались гелием, затем откачивались на вакуумной установке для удаления остатков воздуха. После этого растворы подвергались фотолизу. Источником света служила ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны использовали интерференционные и стеклянные светофильтры. Для предотвращения разогрева реакционной смеси под действием света применялся водный слой толщиной 10 см. Интенсивность падающего на образец света I_o определялась по методике [16] с помощью ферриоксалатного актинометра при комнатной температуре и в тех же условиях, в которых проводился фотолиз исследуемых образцов. Квантовые выходы O_2 и H_2 определяли по формуле $\gamma = w/I_o$, где w – скорость образования продуктов. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью насоса Теплера и хроматографа ЛХМ-8МД. Чувствительность хроматографа порядка 10^{-9} моль по O_2 и 10^{-10} моль по H_2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотокаталитическое восстановление воды экзогенными донорами электронов на поверхности полупроводника

Восстановление воды в H_2, сенсибилизированном ПП, можно рассматривать по аналогии с физико-химическими моделями фотосистемы I (ФС I) фотосинтеза. Если дно зоны проводимости ПП *p*-типа лежит выше окислительно-восстановительного потенциала (**ОВП**) атомарного водорода (–2.1 В), то образовавшийся при поглощении кванта света электрон в зоне проводимости термодинамически способен образовать атом H при восстановлении протона среды. В тех же случаях, когда энергетический уровень электрона в зоне проводимости расположен ниже –2.1 В, но выше уровня редокс-пары H^+/H_2, выделения водорода можно добиться с помощью катализатора формирования H_2. ПП представляет собой фотосенсибилизатор, который при поглощении кванта света с $\hbar\omega > \Delta E_g$ (ширины запрещенной зоны) создает одноэлектронный восстановитель – электрон в зоне проводимости. Одновременно образуется и одноэлектронный окислитель – дырка в валентной зоне. Для эффективного использования электронов в восстановительных реакциях фотогенерированные дырки должны быть убраны из зоны реакции, поскольку они могут рекомбинировать с электронами. В качестве перехватчиков дырок можно использовать подходящие доноры электрона, реагирующие с дырками с достаточно большой скоростью. Тогда электроны будут расходоваться на полезные реакции восстанвления протонов среды. Хотя потенциал электрода при

освещении становится отрицательным, H_2 не выделяется, поскольку на ПП из-за большого перенапряжения реакция разряда H_3O^+ происходит при потенциалах – 0.8...–1.0 В, т.е. значительно отрицательнее потенциала плоских зон (ппз) [17]. Однако если модифицировать поверхность электрода металлической платиной, то можно наблюдать выделение H_2 при освещении погруженного в раствор электрода. Связано это с тем, что платина обладает очень малым водородным перенапряжением, и развиваемого на освещенном электроде потенциала (ппз ПП около –0.5 В в условиях наших опытов) вполне достаточно для образования H_2 на платиновых островках. Таким образом, модифицирование ПП–электрода платиной представляет собой введение в систему катализатора формирования H_2, что позволяет использовать два одноэлектронных восстановителя (e^-) в концертном двухэлектронном процессе образования молекулы H_2. Реакция выделения H_2 относится в этом случае (когда энергетический уровень электрона лежит ниже –2.1 В) к катализу некомплементарных процессов, осуществляемому в соответствии с принципом переключения стадийного механизма в коллективный. Этот принцип был сформулирован Н.Н. Семёновым, А.Е. Шиловым и Г.И. Лихтенштейном (в том числе применительно к проблеме фотосинтеза [18] (принцип СШЛ)).

Была изучена реакция восстановления воды в водород при облучении водной суспензии $SrTiO_3$ светом с различной длиной волны. Из рис. 2 видно, что начальные скорости растут с нуля при λ = = 313 нм до 0.33 мкмоль/мин при λ = 248 нм.

Донорами электрона в этой фотореакции служат H_2S или $Na_2S \cdot 9H_2O$. Фотореакция проводилась при pH 13, причем скорость выделения H_2 не зависела от того, имеется ли на поверхности ПП катализатор (платина) или нет. Отсутствие влияния платинового катализатора на процесс формирования H_2, объясняется тем, что в присутствии SH^- ппз смещается в катодную область на величину порядка –0.4 В при $[H_2S]$ = 0.1 М [19]. В этих условиях катализатор становится ненужным, т.к. сам электрод выступает в его роли и способствует рекомбинации двух фотогенерированных атомов водорода в молекулу H_2.

Квантовый выход H_2 при λ = 248 нм (прямая *4*) в расчете на каждый перенесенный электрон равен 30%, т.е. соответствует максимальному значению, полученному в ФЭХ ячейках [20]. Отметим, что в отсутствие SH^- фотовыделение H_2 при фотолизе воды на поверхности $SrTiO_3$ возможно только с Pt-катализатором [19], поскольку в этом случае нет смещения ппз и для снижения водородного перенапряжения необходима Pt.

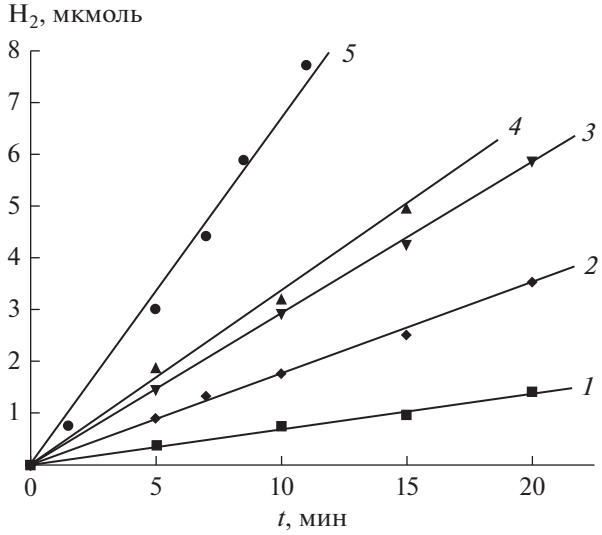

Рис. 2. Кинетика образования водорода при облучении суспензии $SrTiO_3$ квантами света рузличной длины волны. $SrTiO_3$ 77 мг в 30 мл раствора, pH 13, конц. донора (H_2S или $Na_2S{\bullet}9H_2O$) 0.1 М, комн. температура. Указаны использовавшиеся стеклянные светофильтры или длины волны интерференционных светофильтров: *1* – УФС-5, *2* – λ = 280 нм, *3* – ПС-11, *4* – λ = 248 нм, *5* – полный свет лампы ДРШ-1000.

Фотоиндуцированное окисление воды на поверхности полупроводника

Окисление воды в O_2 различными акцепторами на поверхности окисных ПП изучено Красновским с сотрудниками [21–23]. Механизм реакции включает промежуточное образование OH-радикала при одноэлектронном окислении воды или гидроксильного иона. Очевидно, что катализатор необходим в тех случаях, когда силы окислителя недостаточно для одноэлектронного окисления воды в OH-радикал, хотя ее вполне достаточно для многоэлектронного процесса, т.е. для образования O_2 или H_2O_2 и др. Большинство окисных ПП имеют не только большие значения ΔE_g, но и низко расположенные уровни валентной зоны. Это приводит к тому, что фотогенерированные в ПП дырки обладают более высоким ОВП, чем редокс-пара OH/H_2O. Поэтому одноэлектронное окисление воды будет протекать гладко без катализатора.

При облучении суспензии TiO_2 и $SrTiO_3$ УФ светом в присутствии акцепторов электронов выделяется кислород. На рис. 3 приведены кинетические кривые образования O_2 с акцепторами K_2PtCl_6 и $Ru(OH)Cl_3$ на разных ПП.

Количество выделившегося O_2 за 4 ч соответствует приблизительно половине взятого акцептора. В данном случае окислители расходуются необратимо, и таким образом можно получать металлические покрытия на поверхности ПП. На

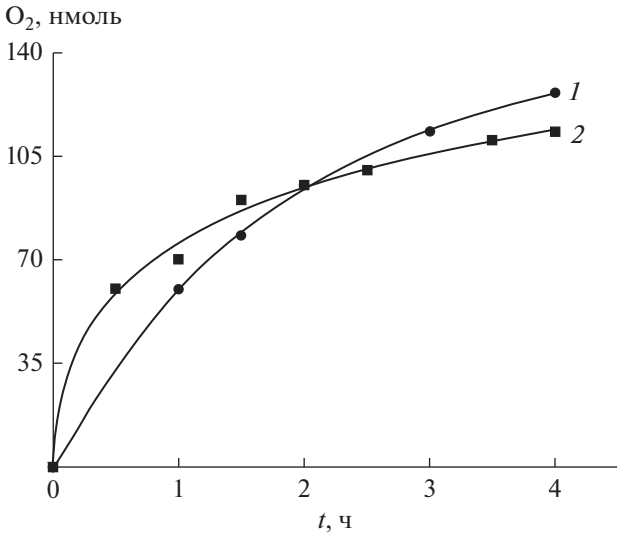

Рис. 3. Выделение кислорода в ходе фотоосаждения металлов на поверхность полупроводника. Системы: $TiO_2 + K_2PtCl_6$ (*1*), $SrTiO_3 + Ru(OH)Cl_3$ (*2*), количество акцептора 3×10^{-7} моль, полный свет лампы ДРШ-1000, ПП 80 мг в 30 мл воды. Начальное значение pH 6, комн. температура.

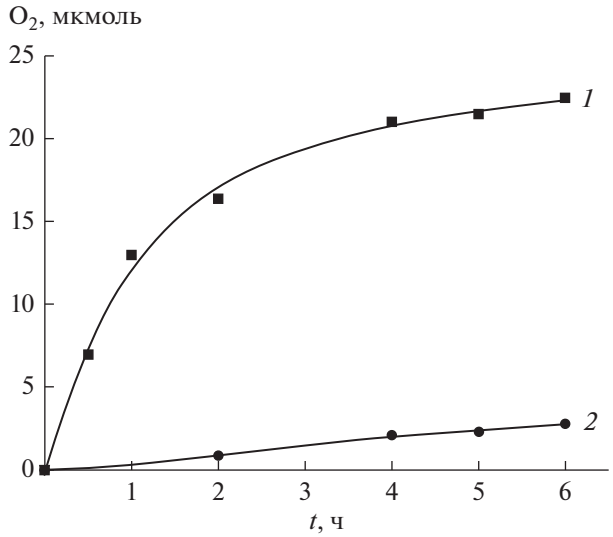

Рис. 4. Кинетика окисления воды при облучении $SrTiO_3$/Pt через светофильтр ЖС-4. ПП 70 мг, легирован 2% кобальта, V = 30 мл, акцептора 10^{-4} моль: *1* – $AgNO_3$, *2* – $K_3Fe(CN)_6$.

рис. 4 приведены аналогичные кривые для $SrTiO_3$, легированного кобальтом (2%). Этот образец был предварительно модифицирован металлической Pt, осажденной фотохимически. Видно, что необратимый окислитель $AgNO_3$ реагирует с электронами из зоны проводимости эффективнее, чем обратимый акцептор $K_3Fe(CN)_6$.

При этом в случае $AgNO_3$ выделяется почти стехиометрическое количество O_2, тогда как за такое же время с $K_3Fe(CN)_6$ образуется значительно меньше O_2 (12%). По мере выделения кислорода pH раствора уменьшается, также уменьшаются скорости процесса (рис. 4). Сильное различие в скоростях процесса в случае двух акцепторов (рис. 4) можно объяснить разной эффективностью поверхностной рекомбинации фотогенерированных зарядов. Действительно, если предположить наличие поверхностных уровней рекомбинации, расположенных ниже дна зоны проводимости [24], то эти уровни окажутся в значительной мере заполненными электронами в случае “привязывания” уровня Ферми ПП к ОВП $Fe(CN)^{3-/4-}$. В результате становится возможной быстрая поверхностная рекомбинация зарядов, что снижает эффективность процесса. При переходе к другой редокс-паре Ag^+/Ag уровень Ферми опустился в результате изгиба зон на ~0.4 эВ ниже, опустошив поверхностные уровни рекомбинации и, таким образом, снизив интенсивность гибели избыточных дырок с электронами. Это скажется на повышении скорости выделения O_2.

Наличие поверхностных энергетических уровней при осаждении платины на поверхности TiO_2 на 0.8–1.0 эВ ниже дна зоны проводимости было подтверждено методом элекроотражения [25].

Скорость образования O_2 меняется при разных длинах волн поглощаемого ПП света. Следует отметить, что спектр действия $SrTiO_3$ отличается от спектра его отражения, в котором при 370 нм достигается плато [26]. Точно так же он отличается от спектра действия платинированного анатаза в реакции выделения H_2 из раствора ЭДТА, который почти совпадает со спектром отражения $SrTiO_3$ [27]. Полученный нами спектр действия очень напоминает спектральную зависимость квантового выхода барьерного фотоэффекта на границе ПП–раствор электролита для пленочных образцов TiO_2 (рутил) [19] или монокристаллических фотоанодов из $SrTiO_3$ [27]. Максимум квантового выхода барьерного фотоэффекта в TiO_2 наблюдался при 290–330 нм [19], что совпадает с максимум скорости выделения O_2 в нашем случае, нормированном на число попадающих в реактор квантов.

Таким образом, вблизи края основного поглощения должна наблюдаться линейная зависимость между $(\gamma\hbar\omega)^{1/2}$ и $\hbar\omega$, где $\gamma = W_o/I_o$ [28]. Полученная нами зависимость скорости выделения кислорода от длины волны возбуждающего света в случае $SrTiO_3$/Pt, представленная на рис. 5, спрямляется в этих координатах, причем прямая отсекает на оси абсцисс величину 3 эВ, соответствующую ширине запрещенной зоны нашего образца.

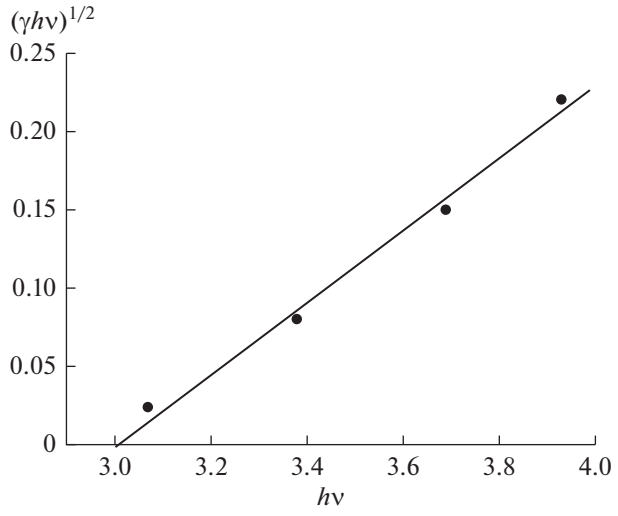

Рис. 5. Зависимость величины $(\gamma h\nu)^{1/2}$ от энергии кванта света $h\nu$.

Аналогичная обработка кривой для $SrTiO_3$, легированного двуокисью рутения (0.045%) [29], дает значение $\Delta E_g = 3$ эВ, т.е. такое же, какое у нас получилось для модифицированного платиной образца $SrTiO_3$. Это указывает на то, что в обоих случаях образуются примесные уровни вблизи дна зоны проводимости $SrTiO_3$.

Фотокаталитическое разложение воды на полупроводниковых материалах

Фотоэлектролиз воды при облучении электродов из ПП окислов был подробно изучен в работах [15, 30–32]. Было показано, что эффективность процесса фотоэлектролиза резко возрастает при платинировании ПП материала с целью снятия большого водородного перенапряжения. На рис. 6 показаны кривые образования H_2 и O_2 при фотолизе воды в присутствии покрытых родием суспензий $SrTiO_3$. Убыль O_2 в начале реакции соответствует эффективной фотоадсорбции кислорода при облучении УФ светом образцов $SrTiO_3$. Первые порции образующегося кислорода оказываются связанными с суспензией ПП и не могут быть обнаружены хроматографированием газовой фазы. Скорость фотокаталитического образования H_2 и O_2 сильно зависит от pH раствора. При pH < 2 реакция на $SrTiO_3$ вообще не идет. Возможно, отсутствие реакции при pH < 2 связано с перезарядкой поверхности частицы $SrTiO_3$ в кислых растворах. Вид кислородной кинетической кривой при фотолизе воды зависит от многих факторов. Так, при замене осажденной на поверхность $SrTiO_3$ платины родием в щелочной среде (рис. 6а) наблюдается значительно меньшая фотоадсорбция O_2, а при добавлении в раствор нейтральной соли при pH 6 (рис. 6б) увеличивается скорость выделения H_2, а также сокращается время выхода кислорода. На начальных стадиях процесса не только не наблюдается образования O_2 в газовой фазе, а, наоборот, видно его поглощение (рис. 6б).

В изучаемых окисных ПП образцах дырки в валентной зоне способны окислять воду одноэлектронно с образованием OH-радикалов. Далее OH-радикалы рекомбинируют с образованием H_2O_2. Образование O_2 возможно либо при дальнейшем окислении H_2O_2, либо при диспропорционировании $2H_2O_2$ на H_2O и O_2. При фоторазло-

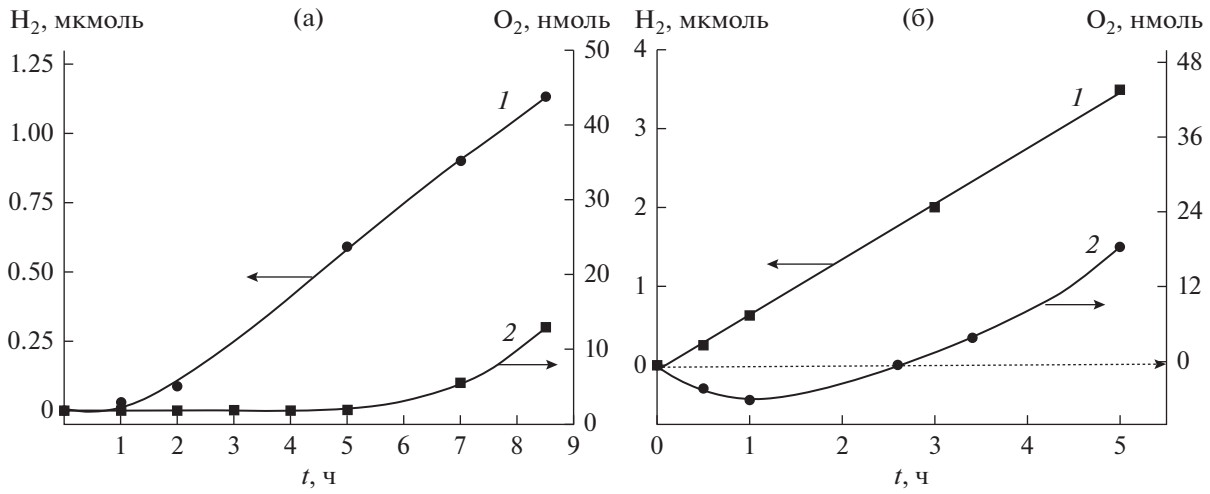

Рис. 6. Изменения содержания водорода и кислорода в газовой фазе при облучении УФ светом суспензии $SrTiO_3$, модифицированной родием (0.1 ат. %): (а) при [KOH] = 1.0 M, (б) при pH 6, добавлено 0.1 M Na_2CO_3. ПП 70 мг в 30 мл раствора.

жении воды в водных суспензиях TiO_2 электрохимическими методами было доказано образование H_2O_2 на первых стадиях процесса [33]. Механизм процесса можно представить схемой:

1. $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ – образование водорода на катализаторе Rh.

2. $OH^- + h^+ \rightarrow OH^\cdot$ – одноэлектронное окисление воды до OH-радикала;

3. $OH^\cdot + OH^\cdot \rightarrow H_2O_2$ – рекомбинация двух радикалов с образованием пероксида водорода;

4. а) $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$ – диспропорционирование пероксида водорода;

б) $H_2O_2 + 2h^+ \rightarrow O_2 + 2H^+$ – окисление пероксида водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, фотостимулированное разложение воды на широкозонных ПП требует присутствия катализатора формирования молекулы H_2, а окислительная часть реакции осуществляется в одноэлектронном фотоиндуцированном процессе.

Квантовые выходы H_2 и O_2 при облучении $SrTiO_3$ в присутствии доноров (H_2S или $Na_2S{\cdot}9H_2O$) или акцептора ($AgNO_3$) электрона достигают 30%.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-11907-1190045-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТАТУРЫ

1. *Семенов Н.Н.* Молодежь и будущее. М.: Вектор-ТиС, 2010. 260 с.
2. *Семенов Н.Н.* Преобразование солнечной энергии. Сб. статей, Черноголовка, 1981. 188 с.
3. *Fujishima A., Honda K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 1148.
4. *Bard A.J.* // J. Photochem. 1979. V. 10. P. 59.
5. *Красновский А.А.* Преобразование энергии света при фотосинтезе. М.: Наука, 1974. 64 с.
6. *Patial S., Hasija V., Raizada P. et al.* // J. Environmental Chem. Engineering. 2020. V. 8. № 3. P. 103791.
7. *Nong S., Dong W., Yin J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 5719.
8. *Chen Y., Yu G., Chen W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12370.
9. *Matheu R., Moreno-Hernandez I.A., Sala X. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 11345.
10. *Willinger E., Massue C., Schlogel R., Willinger M.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12093.
11. *Lin Y., Yuan G., Liu R. et al.* // Chem. Phys. Letters. 2011. V. 507. P. 209.
12. *Grätzel M.* // Accounts Chem. Res. 2009. V. 42. № 11. P. 1788.
13. *Gerischer H.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1976. B. 80. № 11. S. 1046.
14. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 416 с.
15. *Lehn J.-M., Sauvage, J.-P., Ziessel R.* // Nouv. J. Chim. 1984. V. 4. № 11. P. 623.
16. *Беккер Г.О.* Введение в фотохимию органических соединений. М.: Химия, 1976. 384 с.
17. *Бендерский В.А., Золотовицкий Я.М, Коган Я.Л. и др.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 3.С. 606.
18. *Семенов Н.Н., Шилов А.Е., Лихтенштейн Г.И.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 6. С. 1374.
19. *Borgarello E., Erbs W., Grätzel V. et al.* // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. № 3. P. 195.
20. *Carr R.C., Somorjai G.A.* // III International conference on photochemical conversion and storage of solar energy. Univ. of Colorado, Boulder, 1980, Book of Abstracts, p. 399.
21. *Красновский А.А., Брин Г.П.* // Докл. АН СССР 1962. Т. 147. № 4. С. 656.
22. *Красновский А.А., Брин Г.П.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 1. С. 1100.
23. *Красновский А.А., Брин Г.П.* // В сб.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970. 235 с.
24. *Бабенко С.Д., Бендерский В.А., Бородько Ю.Г. и др.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 4. С. 584.
25. *Стрельцов Е.А., Пахомов В.П., Лазаренко-Маневич Р.М., Кулак А.И.* // Электрохимия. 1983.Т. 19. № 3. С. 365.
26. *Matsumura M., Hiramoto M., Iehara T., Tsubomura H.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 2. P. 248.
27. *Mills A., Porter G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. P. 3659.
28. *Гуревич Ю.А, Плесков Ю.В.* Фотоэлекрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
29. *Фомин Г.В., Брин Г.П., Генкин М.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 2. С. 424.
30. *Wrighton M.C., Wolczanski P.T., Ellis A.B.* // J. Solid State Chem. 1977. V. 22. № 1. P. 17.
31. *Kalyanasundaram K., Borgarello E., Grätzel M.* // Helv. Chim. Acta. 1981. V. 64. № 35. P. 362.
32. *Никиша В.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 3. С. 676.
33. *Hemminger J.C., Carr R., Somorjai G.A.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. № 1. P. 100.