

УДК 535.217; 541.128; 541.141; 620.91; 620.92

**ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОЙ  
ЭНЕРГИИ***К. И. Замаев, В. Н. Пармон*

Рассмотрены возможные пути и перспективы создания фотокаatalитических преобразователей солнечной энергии. Особое внимание уделено преобразованию солнечной энергии в химическую путем фотокаatalитического разложения воды на водород и кислород.

Библиография — 408 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1457
II. Методы преобразования солнечной энергии	1459
III. Возможные процессы для преобразования солнечной энергии в химическую	1464
IV. Предельный к.п.д. преобразования солнечной энергии в химическую	1465
V. Фотокаatalитическое разложение воды	1469

**I. ВВЕДЕНИЕ**

По имеющимся оценкам<sup>1-4</sup>, годовое потребление энергии человечеством составляет в настоящее время огромную величину ( $5 \cdot 10^{18}$  ккал) и быстро возрастает, удваиваясь за каждые 15—20 лет. В то же время разведанные запасы ископаемых топлив, которые являются сейчас основой энергетического баланса, ограничены — их энергетический эквивалент оценивается<sup>5</sup> в  $10^{19}$  ккал. Таким образом, поиск новых источников энергии становится актуальной проблемой. По-видимому, наиболее перспективно использование термоядерной энергии на основе дейтерия и солнечной энергии<sup>1-18</sup>. Широкое применение этих источников встречает пока большие трудности, однако следует отметить, что в то время как управляемый термоядерный синтез находится еще в стадии экспериментального исследования, солнечную энергию Земля получает непрерывно и в количествах, намного превышающих быстро растущие запросы человечества.

Действительно<sup>1, 16, 17</sup>, на нашу планету падает огромное количество солнечной энергии —  $1,2 \cdot 10^{21}$  ккал в год; часть этой энергии отражается от атмосферы и земной поверхности и теряется безвозвратно, а остальная — поглощается атмосферой ( $2 \cdot 10^{20}$  ккал), океанами и мо-

рями ( $4,2 \cdot 10^{20}$  ккал) и сушей ( $1,8 \cdot 10^{20}$  ккал). Из этой поглощенной энергии  $6 \cdot 10^{17}$  ккал/год преобразуется в химическую энергию в процессе фотосинтеза в растениях и микроорганизмах. Однако лишь небольшая доля энергии используется человечеством:  $8 \cdot 10^{15}$  ккал/год — в виде топлива и материалов и  $4 \cdot 10^{15}$  ккал/год — в виде пищи. Не велика и доля солнечной энергии, которая используется в виде получаемой от гидро- и ветровых электростанций электроэнергии —  $4 \cdot 10^{15}$  ккал/год.

Важнейшим достоинством солнечной энергии является ее экологическая чистота, т. е. возможность осуществления энергетических циклов без выброса вредных продуктов в окружающее пространство и без дополнительного нагрева Земли.

Более широкое использование солнечной энергии сдерживается в основном тремя факторами: 1) ее рассеянностью (плотность потока солнечной энергии даже за пределами атмосферы сравнительно невелика —  $1,395 \text{ кВт/м}^2 = 12260 \text{ кВт-ч/м}^2 \cdot \text{год} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ ккал/см}^2 \cdot \text{сек}^{19-24}$ ), 2) зависимостью падающего на поверхность Земли потока энергии от погоды, сезона и времени суток и 3) необходимостью преобразования энергии световых квантов в энергию, удобную для использования человеком.

Рассмотрим, насколько серьезны первые из двух указанных факторов. В космосе мощность в 1 Гвт, характерная для единичной мощности современных электростанций, содержится в солнечных лучах, падающих на квадрат со стороной 850 м; площадь такого квадрата соизмерима с площадью, занимаемой современной ТЭЦ такой же мощности. На поверхности Земли инсоляция, естественно, много меньше — Солнце светит лишь часть суток, солнечные лучи отражаются атмосферой. Но даже в средней полосе СССР, в районе Москвы или Новосибирска, суммарная попадающая на поверхность Земли радиация составляет внушительную величину — более  $1000 \text{ кВт-ч/м}^2 \cdot \text{год}^{19, 20}$ . Это всего лишь в 2,5 раза меньше радиации в самом солнечном районе Земли — около Красного моря<sup>20, 22</sup>. В советской Средней Азии суммарная солнечная радиация достигает  $1600 \text{ кВт-ч/м}^2 \cdot \text{год}$ . Простой расчет показывает, что количество энергии, равное годовой выработке энергии электростанций мощностью в 1 Гвт, содержится в солнечных лучах, падающих на квадрат со стороной 3 км в средней полосе СССР и 2,3 км — в Средней Азии. Нетрудно подсчитать, что энергия, равная энергии сгорания 600 млн. т нефти (масштаб ежегодной добычи в СССР), содержится в солнечных лучах, падающих в Средней Азии на квадрат со стороной 67,4 км; отметим, что в одной только пустыне Кара-Кум уместится более 60 таких квадратов.

Количество энергии в 1300 млрд. кВт-ч, равное планируемой годовой выработке электроэнергии в СССР к 1980 году, при 20%-ном полезном превращении солнечной энергии могло бы в Средней Азии собираться с площади  $64,7 \times 64,7 \text{ км}^2$ . Даже в районе Новосибирска годовая выработка электроэнергии Новосибирской ГЭС ( $1,7 \cdot 10^9 \text{ кВт-ч}^{25}$ ) при 20%-ном к. п. д. преобразования могла бы получаться с квадрата со стороной 2,9 км, что несравнимо меньше, чем площадь питающего ГЭС Обского моря ( $1070 \text{ км}^2$ ). Для сравнения укажем, что в США площадь существующей сети дорог с твердым покрытием (протяженность 6 млн. км в 1972 г.<sup>26</sup>) заведомо превышает площадь квадрата со стороной 150 км. Таким образом, несмотря на сравнительно низкую плотность потока солнечной энергии и ее зависимость от природных условий, даже полный перевод энергетики на солнечную энергию в принципе представляет, по-видимому, инженерно разрешимую

проблему. Имеются и более детальные оценки, подтверждающие экономическую обоснованность постановки вопроса о развитии солнечной энергетики<sup>27-59</sup>. Однако для эффективного использования солнечной энергии необходимо разработать экономически приемлемые способы ее концентрации, трансформации и хранения.

## II. МЕТОДЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Существующие способы преобразования солнечной энергии можно условно разделить на четыре типа: 1) теплотехнические, 2) фотофизические, 3) фотохимические (включая фотоэлектролиз), 4) фотобиологические (на основе природного фотосинтеза).

Теплотехническое преобразование солнечной энергии является самым простым; оно основано на нагревании теплоносителей обычными или сконцентрированными солнечными лучами. Существуют или находятся в стадии разработки многочисленные варианты применения теплотехнического метода для обогрева или охлаждения зданий, создания солнечных кухонь и высокотемпературных печей, привода механических двигателей и электрогенераторов, питания термоэлектропреобразователей, опреснения воды и т. д. (см. обзоры в<sup>4, 12, 27-39</sup>). В принципе к. п. д. преобразования световой энергии Солнца в тепло достаточно велик, и при использовании простейшего концентратора лучей может достигать в полдень 50—70%<sup>23, 27, 28, 38, 39, 60</sup>. Поэтому уже в ближайшее время можно рассчитывать на широкое применение теплотехнических методов для удовлетворения локальных бытовых нужд человека. Однако при последующем превращении тепловой энергии в электрическую или механическую практически достижимый среднесуточный к. п. д. снижается до 3—5% вследствие малого к. п. д. тепловых двигателей и снижения эффективности работы концентраторов по мере удаления от полудня<sup>23, 27</sup>. По этой причине эффективность теплотехнического преобразования пока недостаточна для использования в большой энергетике.

С точки зрения большой энергетики в настоящее время более привлекательны методы прямого преобразования солнечной энергии в электрическую энергию или в химическую энергию топлив.

Прямое фотофизическое преобразование солнечной энергии в электрическую наиболее эффективно осуществляется сейчас в полупроводниковых преобразователях на основе  $n$ - $p$ -переходов<sup>4, 22, 28, 51-55, 61, 62</sup>. В этих преобразователях за счет поглощения кванта света с энергией  $h\nu$ , большей ширины запрещенной зоны, происходит перенос электрона из валентной зоны в зону проводимости. Образующиеся электрон и дырка расходятся в разные стороны под действием электрического поля, существующего в районе  $n$ - $p$ -перехода (см. рис. 1), что приводит к электрической поляризации пластинки полупроводника и, следовательно, к возникновению э. д. с. и тока  $i$ . Разработаны и с успехом эксплуатируются полупроводниковые преобразователи на основе кристаллического кремния с к. п. д. до 14%<sup>51-55, 61, 62</sup>. Создаются еще более эффективные полупроводниковые преобразователи на основе гетеропереходов (например, арсенид-галлиевых) с к. п. д.  $>20\%$ <sup>52-55</sup>. Такой метод преобразования солнечной энергии в электрическую сейчас наиболее разработан и представляется весьма перспективным\*.

\* Ведутся работы и над созданием фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии в электрическую (так называемых мокрых фотоэлементов). По механизму действия их можно разбить на два типа: с фоточувствительными полупроводниковыми электродами<sup>11, 59, 63-93</sup> и с фоточувствительным электролитом<sup>94-110</sup>. В последнее вре-

Обсуждаются также проекты создания космических полупроводниковых электростанций, передающих затем электроэнергию на Землю посредством СВЧ-поля<sup>24</sup>.

Широкое применение полупроводниковых преобразователей тормозится двумя факторами: высокой стоимостью полупроводниковых преобразователей, составляющей сейчас<sup>53-55</sup> 10—15 тыс. долларов за кВт установленной мощности, и сложностью использования полупроводниковых фотопреобразователей в электрических цепях большой энергетики. Первый фактор с развитием технологии получения полупроводников будет, по-видимому, скоро устранен (предполагается<sup>53-55</sup>, что

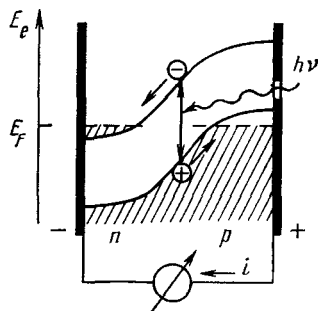


Рис. 1. Схема действия полупроводникового элемента. По вертикальной оси отложена потенциальная энергия носителей заряда ( $E_e$ ). Тонкие сплошные линии указывают границы запрещенной зоны; заштрихованная область — заполненные электронными энергетические уровни;  $E_F$  — уровень Ферми. Стрелки указывают направление движения разделенных светом электронов и дырочных центров в зоне скачка электрического потенциала

экономически выгодные преобразователи стоимостью 200—250 долларов за кВт установленной мощности — стоимость современных тепловых электропреобразователей — будут производиться уже в середине 80-х годов). Однако второй лимитирующий фактор является принципиальным для наземных установок и связан с погодной, сезонной и суточной зависимостью выработки электроэнергии полупроводниковыми преобразователями. Действительно, потребление электроэнергии не может зависеть от этих обстоятельств. В настоящее время имеются аккумуляторы (буферы) энергии в виде химической энергии топлива или потенциальной энергии воды в водохранилищах. Для широкого использования солнечной энергии также необходима ее *аккумуляция* предпочтительно в наиболее эффективной сейчас форме — в виде *химического топлива*.

Многие специалисты считают, что наиболее перспективным топливом будущего является водород<sup>1, 13-15, 56-59, 111-116</sup>. Водород — не только превосходное горючее, сжигание которого не загрязняет окружающей среды, но и ценный химический продукт. Современное мировое производство водорода составляет более 30 млн. т/год при 10%-ном ежегодном приросте<sup>14, 57</sup>. При 20%-ном к. п. д. солнечных преобразователей это количество водорода можно было бы получить в Средней Азии с квадрата со стороной 55,4 км.

Одним из возможных способов превращения солнечной энергии в химическую энергию водорода является электролиз воды за счет электроэнергии, выработанной полупроводниковыми преобразователями на основе *n-p*-переходов. При к. п. д. преобразования солнечной энергии

на преобразователях с фоточувствительными электродами достигнуты обнадеживающие значения к. п. д.: до 7,5% на CdSe с полисульфидным электролитом<sup>88</sup>. Но для более определенной оценки перспективности метода необходимы дальнейшие исследования.

Всесоюзный научно-исследовательский институт информации (ВИНИТИ) издает специальный бюллетень «Экспресс-информация. Прямое преобразование тепловой и химической энергии в электричество», отражающий текущее состояние зарубежных работ по преобразованию солнечной энергии в электрическую фотоэлектрическими (в том числе и «мокрыми») ячейками.

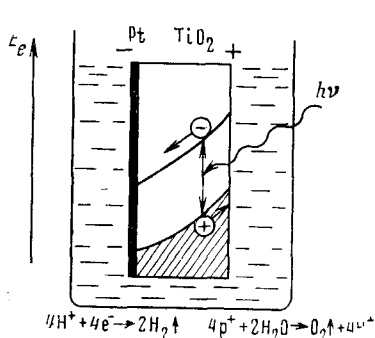


Рис. 2

Рис. 2. Схема действия полупроводникового фотокатализатора разложения воды; обозначения см. рис. 1

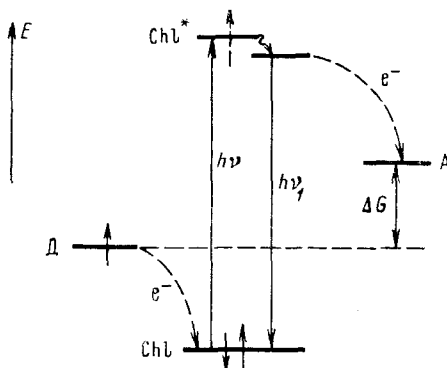


Рис. 3

Рис. 3. Схема разделения зарядов электронно-возбужденной молекулой красителя — хлорофилла (Chl). По вертикали — энергия электронов;  $h\nu$  — поглощаемый квант света, волнистой стрелкой изображен процесс конверсии в более стабильное возбужденное состояние;  $h\nu_1$  — квант люминесценции;  $\Delta G$  — запасаемая химическая энергия

в электрическую, равном 14% (к. п. д., достигнутый в современных кремниевых фотоэлементах), и электрической в химическую, равном 70% (к. п. д. современных промышленных аппаратов для электролиза воды), суммарный к. п. д. преобразования солнечной энергии в химическую энергию водорода составит 10%. Это — обнадеживающая цифра, особенно если учесть, что существуют реальные пути дальнейшего повышения к. п. д. полупроводниковых преобразователей световой энергии в электрическую. Преобразователи, работающие по рассмотренной двухстадийной схеме, в принципе могли бы быть созданы уже в настоящее время, но их использование пока нецелесообразно из-за наличия у человечества более дешевого природного органического и ядерного топлива.

Наряду с рассмотренным двухстадийным методом возможно также прямое фотохимическое преобразование солнечной энергии в энергию топлив без промежуточного получения электрической энергии. Большинство фотохимических способов преобразования основано на использовании *фотокаталитических* процессов. Один из них — это фотоэлектролиз воды на поверхности полупроводника (например, окисла), являющегося одновременно и гетерогенным катализатором разложения воды<sup>117–119</sup>. Данный метод сейчас интенсивно развивается<sup>11, 59, 117–188</sup> (см. также работы<sup>63–93</sup>).

Для наиболее детально изученной системы с двуокисью титана в качестве полупроводника-фотокатализатора процесс фотоэлектролиза можно представить в следующем виде<sup>87, 178</sup>. Свет создает в полупроводнике электрон проводимости и дырку, которые разделяются электрическим полем на границе полупроводник — раствор, причем дырки диффундируют на поверхность полупроводникового катализатора, где окисляют воду с выделением молекулярного кислорода (см. рис. 2), а электрон проводимости на металлическом электроде-катализаторе (например, платиновом) восстанавливает воду с выделением молекулярного водорода. К сожалению, к. п. д. преобразования солнечной энергии в химическую на  $\text{TiO}_2$  весьма низок (менее 1%) из-за того, что для проведения процесса на этом окисле, имеющем широкую

(~3 эв) запрещенную зону, необходимы кванты УФ-света, доля которых в солнечном спектре сравнительно мала.

Дальнейший прогресс в этой области возможен только при переходе к полупроводникам, разлагающим воду под действием видимого света. Примерами таких соединений являются, по-видимому, окислы железа<sup>116, 182, 183</sup> и вольфрама<sup>182, 183</sup>, а также ряд других полупроводников. Однако отсутствие надежных количественных измерений не позволяет пока судить об эффективности преобразования солнечной энергии с аккумуляцией водорода на этих фотокатализаторах. Кроме того, в водных растворах они, как правило, подвержены интенсивной фотокоррозии. Можно надеяться, что фотокоррозию полупроводниковых фотокатализаторов удастся уменьшить химической модификацией их поверхности (путем введения добавок или адсорбции на поверхности специальных реагентов). Модифицируя поверхность, можно также пытаться управлять поверхностными электрическими полями, разделяющими заряды.

Таким образом, успехи в разработке таких преобразователей будут, по-видимому, в значительной мере определяться развитием химии поверхности полупроводников.

Еще один возможный способ прямого преобразования солнечной энергии в химическую основан на использовании молекулярных фотокаталитических систем. Такие системы имеются, например, в природных фотобиологических преобразователях — растениях и фотосинтезирующих бактериях<sup>7, 13, 56, 189–192</sup>. В растениях энергия солнечного света преобразуется главным образом в химическую энергию углеводов, получаемых при восстановлении углекислого газа и окислении воды. Начальная стадия фотосинтеза напоминает процесс образования электрона проводимости и дырки в полупроводниках. Поглощенный молекулой хлорофилла (Chl) квант света переводит один из электронов с основного на возбужденный уровень (рис. 3), откуда он затем переходит на нижележащие уровни других молекул — акцепторов А. С другой стороны, образовавшаяся при этом на основном уровне молекулы Chl дырка способна принять электрон с вышележащих уровней других молекул — доноров Д. В результате на начальной стадии фотосинтеза

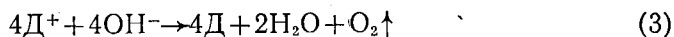


образуется пара восстановитель  $A^-$  — окислитель  $D^+$ , аналогичная паре электрон — дырка в полупроводниках.

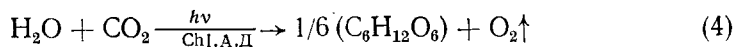
При фотосинтезе в растениях восстановитель  $A^-$  через сложные цепочки каталитических превращений расходуется в конечном счете на восстановление  $\text{CO}_2$  до сахаров:



а окислитель  $D^+$  замыкает цикл превращений, окисляя воду до молекулярного кислорода:



Таким образом, суммарный процесс фотосинтеза в растениях можно записать как каталитическую реакцию:



в которой запасается свободная энергия  $\Delta G \approx 120$  ккал/моль  $\text{O}_2$ . Для осуществления одного такого цикла растения употребляют не менее

восьми квантов красного света с энергией  $\sim 40$  ккал/Эйншт каждый<sup>7</sup>.

Теоретические оценки (см. ниже) показывают, что максимально возможный к. п. д. преобразования солнечной энергии в восьмиквантовой реакции (4) составляет 15% из расчета на падающий солнечный свет. Эту величину можно рассматривать как теоретический предел для к. п. д. фотобиологических преобразователей. У некоторых водорослей (например, у хлореллы) экспериментально измеренный к. п. д. преобразования солнечной энергии достигает 6%<sup>12, 193-195</sup>. Из культивируемых на суше сельскохозяйственных растений максимальным к. п. д. обладают кукуруза (3,2%), сорго (3,2%) и сахарный тростник

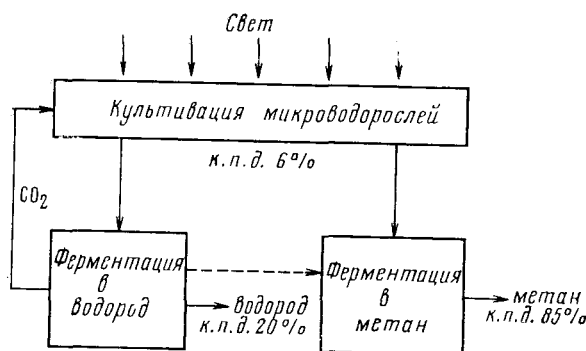


Рис. 4. Схема микробиологического преобразования солнечной энергии с указанием к.п.д., достигнутых на различных стадиях

(2,4%)<sup>194</sup>. Таким образом, оптимальные культуры водорослей позволяют достаточно эффективно осуществлять преобразование солнечной энергии в химическую. Для использования продукции растительного фотосинтеза в большой энергетике предложены экономически обоснованные схемы их микробиологической ферментации в удобные виды топлив: водород (рис. 4), метан или этиловый спирт<sup>13, 50, 196-200</sup>. В Бразилии и на Филиппинах уже сейчас осуществляются крупные государственные программы, направленные на замену углеводородных моторных топлив этиловым спиртом, получаемым из сахарного тростника<sup>13</sup>.

По-видимому, радикальным прогрессом в области преобразования солнечной энергии в химическую явилось бы создание таких искусственных молекулярных фотокаталитических систем, которые благодаря своей узкой «химической специализации» смогли бы оказаться более эффективными, чем растения<sup>4</sup>. Не исключено, что при условии простоты устройства и низкой стоимости используемых материалов они могли бы стать экономичнее и существующих полупроводниковых элементов на основе *n-p*-переходов. Проблема создания молекулярных фотокаталитических систем для преобразования солнечной энергии в химическую поставлена сравнительно недавно<sup>4</sup> и поэтому находится в начальной стадии разработки. В настоящем обзоре рассматриваются различные подходы к решению именно этой проблемы.

Как показано ниже, механизмы действия молекулярных и полупроводниковых фотокаталитических преобразователей весьма близки. Поэтому приведенные в настоящем обзоре данные могут быть использованы и для работы над полупроводниковыми фотокаталитическими системами.

### III. ВОЗМОЖНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКУЮ

Естественным термодинамическим требованием к химическим реакциям, используемым для аккумуляции солнечной энергии в виде химической, является их эндоэнергетичность в отсутствие света, т. е. условие  $\Delta H > 0$  (если в дальнейшем имеется в виду использовать запасенную энергию для получения тепла) или  $\Delta G > 0$  (если накопленная энергия будет использоваться для получения «благородной» энергии, например, электрической в топливных элементах). Для хранения, транспортировки и использования продуктов фотореакций в практических целях необходимо, чтобы они были стабильными, т. е. обратные экзоэнергетические реакции должны быть достаточно медленными.

Химическую энергию можно запастись либо непосредственно в виде внутренней энергии молекул (например, получая под действием света обогащенные энергией конформеры, в частности, валентные изомеры), либо в продуктах реакции — топливах (горючих и окислителях), которые впоследствии могут взаимодействовать между собой, выделяя энергию в полезном виде<sup>13, 56–59, 122, 179, 201–208</sup>.

Использование фотохимических преобразователей в большой энергетике невозможно без накопления и транспортировки сотен млн. т продуктов фотокаталитических реакций в виде удобных топлив. Следовательно, исходные реагенты для таких реакций должны быть доступны, дешевы, удобны в потреблении и легко транспортируемы. Накопление энергии в виде внутримолекулярной потребует, по-видимому, использования сложных химических соединений<sup>122, 179, 201, 208–216</sup>, и поэтому, даже при условии высокой эффективности данного способа, его можно будет использовать скорее всего только для удовлетворения локальных нужд. То же относится и к преобразователям, использующим фазовые переходы<sup>217, 218</sup> или высокоэнергетичные, но агрессивные продукты (например,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и т. д.<sup>208</sup>).

В условиях земной атмосферы химическую энергию легче всего использовать, имея горючее, которое способно реагировать с кислородом воздуха. Поэтому естественно искать рабочие процессы для преобразования солнечной энергии также среди реакций восстановления наиболее распространенных соединений — подобно тому, как это имеет место в природном фотосинтезе.

С учетом упомянутых выше требований наиболее удобными исходными веществами представляются вода и газы атмосферы и, по-видимому, на них и следует ориентироваться в первую очередь при исследованиях, направленных на создание многотоннажной фотокаталитической энергетики. Некоторые процессы, перспективные для запасаения энергии в виде химической, приведены в табл. 1. Продукты всех перечисленных в табл. 1 реакций являются одновременно и ценным химическим сырьем. Все эти процессы реализуются в живой природе (фотосинтез с последующей ферментацией его продуктов до  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  или спиртов, фиксация атмосферного азота). Как уже отмечалось, реакцию № 1 табл. 1 удалось осуществить в искусственных условиях на полупроводниковых фотокатализаторах. Недавно появились сообщения о том, что на полупроводниковых фотокатализаторах ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) под действием УФ-света были осуществлены также реакции № 2<sup>219</sup>, № 5 и № 6<sup>220</sup> (табл. 1), правда, пока с еще очень малым к. п. д. Отличительной чертой всех перечисленных процессов является наличие стадии окисления воды с выделением молекулярного кислорода. Как показано ниже, именно эта стадия является наиболее трудно осуществимой.



ТАБЛИЦА 1

Реакции, перспективные для запасаения солнечной энергии в виде энергии топлив

Номер	Реакции	$n$	$\Delta G_{298}^0$ , ккал/моль	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$\Delta G_{298}^0$ (на 1 элект- рон), эв	$\lambda_{\text{пор}}$ , н.м
1	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	2	56,71	68,25	1,23	1008
2	$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	4	195,54	212,8	2,12	588
3	$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2$	6	167,92	173,64	1,21	1025
4	$3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$	12	318,34	336,82	1,15	1077
5	$\frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \frac{3}{4} \text{O}_2$	3	81,09	91,44	1,17	1059
6	$2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	4	181,33	148,74	1,97	629

Примечания. Термодинамические данные приведены для жидких  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$ ;  $n$  — число перенесенных электронов;  $\lambda_{\text{пор}}$  — пороговая длина волны при  $n$ -квантовом механизме (см. гл. IV).

Отсутствие заметного поглощения солнечного света соединениями табл. 1 требует проведения фотохимического превращения в присутствии хорошо поглощающих солнечный свет промежуточных агентов — фотокатализаторов, которые полностью регенерировались бы в ходе осуществляющегося цикла. В литературе описано большое число как гомогенных, так и гетерогенных фотокаталитических реакций (см., например, обзоры <sup>221</sup> и <sup>222</sup> соответственно). Однако поиску эффективных каталитических процессов для преобразования солнечной энергии, к сожалению, до сих пор не уделялось должного внимания.

Наиболее привлекательным химическим процессом для преобразования солнечной энергии в настоящее время представляется фотокаталитическое разложение воды на водород и кислород. Действительно, вода — это широко доступное, дешевое и исключительно удобное исходное сырье. Продукт реакции — водород, как уже отмечалось, не только прекрасное топливо, но и важное сырье для химической промышленности, потребляющей его в крупных масштабах. Кроме того, известные к настоящему времени данные о механизмах химических реакций позволяют надеяться, что среди всех рассматриваемых процессов для запасаения солнечной энергии процесс фоторазложения воды будет наиболее прост для реализации. Поэтому мы постараемся детально проанализировать проблему преобразования солнечной энергии в химическую на примере именно этого процесса.

#### IV. ПРЕДЕЛЬНЫЙ К. П. Д.

##### ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКУЮ

Коэффициент полезного действия преобразования солнечной энергии  $\eta$  равен отношению количества запасенной энергии к полному количеству упавшей на преобразователь солнечной энергии  $E_0$ , которое, в свою очередь, равно произведению площади системы  $S$  на суммарный (т. е. включающий световые кванты всех энергий) поток солнечной энергии.

При использовании теплотехнических методов преобразования солнечной энергии предельный к. п. д. принципиально ограничивается использованием цикла Карно сначала при нагреве рабочего тела светом, а затем при превращении тепла в механическую, электрическую или химическую энергии<sup>23, 60</sup>. Остальные потери, возникающие, например, из-за неполного сбора радиации и прочих причин, в принципе в значительной мере устранимы с развитием технологии.

При фотокаталитическом преобразовании световой энергии также имеется много источников потерь: неполное поглощение света системой или, наоборот, его бесполезное поглощение фотохимически неактивными частями системы; частичная рекомбинация полезных промежуточных продуктов в ходе фотохимической реакции; частичная потеря энергии (переход в тепло) при преодолении высоких энергий активации или при образовании промежуточных энергоемких соединений и т. д. Указанные потери можно в какой-то мере устранить, совершенствуя конструкцию фотореакторов или структуру цикла химических превращений.

Однако существует принципиально неустранимый и не связанный с циклом Карно фактор, существенно ограничивающий максимально достижимый к. п. д. фотохимического превращения солнечной энергии в химическую; он же ограничивает и максимально возможный к. п. д. полупроводниковых преобразователей на основе  $n$ - $p$ -переходов. Это — квантовый характер фотохимических и фотофизических превращений

7, 59, 223

Действительно, элементарные эндоэнергетические фотохимические процессы принципиально не могут идти, если энергия кванта света меньше некоторого порогового значения, которое определяется свободной энергией  $\Delta G$  этого процесса:  $h\nu_{\text{пор}} = \Delta G$  (исключением являются многофотонные процессы, происходящие в чрезвычайно интенсивных световых потоках, например, лазерных). Реально пороговое значение  $h\nu_{\text{пор}}'$  может быть больше  $h\nu_{\text{пор}}$  вследствие необходимости преодоления активационного барьера или из-за отсутствия поглощения у системы на частоте  $\nu_{\text{пор}}$ .

Все кванты света с энергией  $< h\nu_{\text{пор}}'$  не приводят к фотохимическим реакциям и затрачиваются бесполезно; при поглощении же квантов с энергией  $> h\nu_{\text{пор}}'$  в химическую энергию преобразуется только доля их энергии, равная  $h\nu_{\text{пор}}$ .

Зная функцию распределения  $\rho(\nu)$  числа квантов солнечного света по энергиям (см. рис. 5), несложно подсчитать максимально возможный к. п. д. фотохимического превращения при различных механизмах его осуществления. Так, в простейшем случае одноквантовой химической реакции полезная запасенная энергия  $E$  равна произведению числа актов реакции  $N$  (равного в оптимальной ситуации числу падающих квантов с энергией  $> h\nu_{\text{пор}}'$ ) на  $\Delta G$  или  $\Delta H$  (в зависимости от конечного использования накопленной энергии) одного акта. Например, при использовании продукта для получения электроэнергии имеем:  $E =$

$$= \Delta G N, \text{ где } N = S \int_{\nu_{\text{пор}}}^{\infty} \rho(\nu) d\nu; \text{ величина } E_0 \text{ равна } E_0 = S \int_0^{\infty} h\nu \rho(\nu) d\nu; \text{ сле-}$$

довательно,

$$\eta = \Delta G \int_{\nu_{\text{пор}}}^{\infty} \rho(\nu) d\nu / \int_0^{\infty} h\nu \rho(\nu) d\nu.$$

Максимальный теоретический к. п. д., достигаемый при полном отсутствии потерь\*, т. е. при  $h\nu_{\text{пор}}' = h\nu_{\text{пор}} = \Delta G$ <sup>223</sup>, равен

$$\eta = \Delta G \int_{\nu_{\text{пор}}}^{\infty} \rho(\nu) d\nu / \int_0^{\infty} h\nu \rho(\nu) d\nu = \nu_{\text{пор}} \int_{\nu_{\text{пор}}}^{\infty} \rho(\nu) d\nu / \int_0^{\infty} \nu \rho(\nu) d\nu. \quad (5)$$

\* Согласно второму закону термодинамики, строго говоря, необходимо уменьшить величину  $\eta$  в  $\sim (T_0 - T)/T_0$  раз, где  $T_0 \approx 5800$  К — температура Солнца, а  $T$  — температура приемника квантов. Однако на практике эта поправка незначительна, так как  $T_0 \gg T$ .

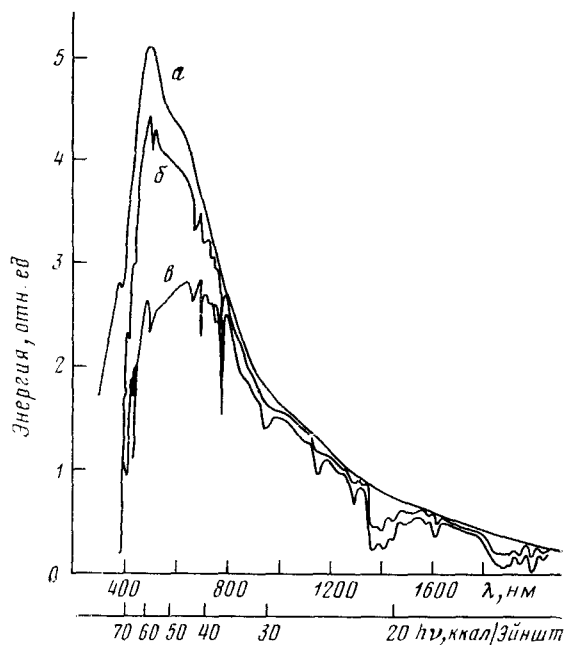


Рис. 5. Спектральный состав солнечного излучения за пределами атмосферы (а) и у земной поверхности в ясный летний день в полдень (б) и вечером (в) <sup>21</sup>

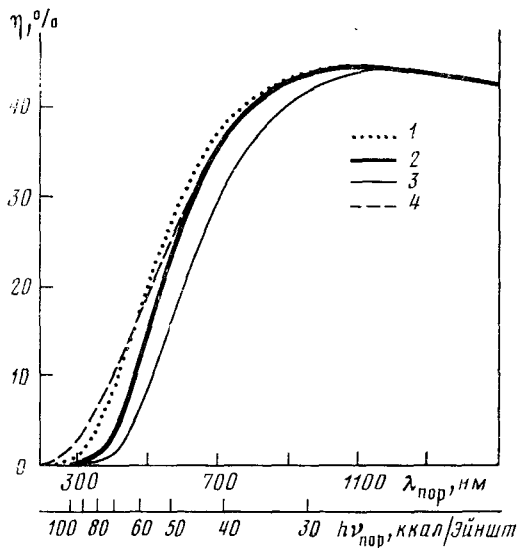


Рис. 6. Зависимости предельного к. п. д. ( $\eta$ ) одноквантового фотохимического процесса от длины волны порогового кванта света ( $\lambda_{\text{пор}} = c/\nu_{\text{пор}}$ ) для солнечного излучения за пределами атмосферы (1), в ясный летний день в полдень (2) и вечером (3) и для абсолютно черного тела с температурой 5800 К (4). Данные о солнечном спектре для расчетов взяты из <sup>21, 20</sup>

Зависимости рассчитанного по этой формуле к. п. д. от энергии порогового кванта для распределений  $\rho(\nu)$ , описывающих солнечный спектр за пределами атмосферы и у земной поверхности, представлены на рис. 6. Видно, что эти зависимости проходят через максимум, причем максимальный к. п. д. достигает  $\sim 40\%$  и возможен при использовании фотохимических процессов с пороговыми энергиями, соответствующими квантам красной и ближней ИК-областей. Наличие оптимума по  $\nu_{\text{пор}}$  отражает наличие двух противоборствующих тенденций в из-

менении к. п. д. преобразователя при увеличении  $\nu_{\text{пор}}$ : уменьшения общего числа поглощаемых квантов и увеличения степени полезного использования энергии каждого из поглощенных квантов.

В другой возможной ситуации (реализуемой, например, при фотосинтезе в растениях), когда для проведения химического превращения необходимы  $n$  квантов, каждый из которых производит одни и те же активные соединения (катион-радикалы хлорофилла в случае фотосинтеза), имеем

$$\eta = \Delta G \int_{\nu_{\text{пор}}}^{\infty} \rho(\nu) d\nu / n \int_0^{\infty} h\nu \rho(\nu) d\nu, \quad (6)$$

где  $h\nu_{\text{пор}}$  — пороговый квант энергии для индивидуального фотохимического процесса (например, для получения  $\text{Chl}^+$ ), а  $\Delta G$  — энергия, запасаемая при осуществлении превращения в целом (например, в результате реакции (4))<sup>7, 224</sup>. В оптимальном случае  $h\nu_{\text{пор}}' = h\nu_{\text{пор}} = \Delta G/n$ , и для максимального к. п. д. вновь получаем формулу (5). Для фотосинтеза в растениях, как уже упоминалось в гл. II,  $\Delta G \approx 120$  ккал/моль  $\text{O}_2$ ,  $n=8$ ,  $h\nu_{\text{пор}}' \approx 40$  ккал/Эйншт (красная граница активной в фотосинтезе полосы поглощения хлорофилла). Подставив в формулу (6) эти значения и функцию  $\rho(\nu)$ , рассчитанную из рис. 5б или 5в, получаем  $\eta \approx 15\%$  — максимальный к. п. д. для фотосинтеза в растениях. Для рассматриваемого ниже четырехквантового ( $n=4$ ) процесса разложения воды ( $\Delta G = 113,4$  ккал/моль  $\text{O}_2$ ) пороговый квант  $h\nu_{\text{пор}} = \Delta G/4 = 28,4$  ккал/Эйншт ( $\lambda_{\text{пор}} = 1008$  нм) попадает как раз в максимум кривой рис. 6. Это означает, что при разложении воды по четырехквантовому механизму может быть достигнут максимальный к. п. д. преобразования солнечной энергии  $\eta \approx 40\%$ .

Максимальный к. п. д. преобразования можно было бы повысить, если использовать в преобразователях не одну, а несколько эндонергетических реакций с различными  $\Delta G$ . В этом случае можно было бы попытаться сконструировать фотокаталитическую установку таким образом, чтобы кванты малых и больших энергий использовались соответственно для проведения реакций с малыми и большими  $\Delta G$ . Похожий метод повышения к. п. д. предлагался и для полупроводниковых фотоэлементов<sup>225</sup>. Имеется, однако, опасение, что такого рода химические системы (которые, кстати говоря, еще надо суметь придумать) окажутся вследствие своей сложности менее выгодными, чем системы с одним эндонергетическим процессом. Поэтому  $\eta \approx 30 \div 40\%$  представляется в настоящее время максимальной величиной, на которую следует ориентироваться.

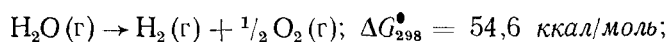
Часто считают, что тепловые процессы в фотохимических преобразователях использовать нерационально вследствие ограничений на значения к. п. д. преобразования тепловой энергии в химическую. Однако этот недостаток компенсируется возможностью полностью превращать в тепло энергию всех квантов солнечного света. В результате суммарные потери могут оказаться не столь уж большими по сравнению с потерями в квантовых преобразователях, где, как мы видели, заведомо теряется больше половины энергии. По-видимому, в фотокаталитических системах следовало бы попытаться использовать достоинства одновременно и теплотехнического, и квантового преобразований, в какой-то мере компенсируя при этом их недостатки. Можно, например, попытаться подобрать такую систему, в которой было бы возможно смещать химическое равновесие на различных стадиях фотокаталитического процесса в сторону полезных продуктов путем нагрева системы

или ее части фотохимически неактивным инфракрасным светом. Ряд возможных систем преобразования с использованием нагрева будет рассмотрен в следующих главах.

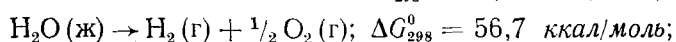
## В. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ

### 1. Термодинамика процессов разложения воды

Процессам разложения газообразной и жидкой фазы соответствуют следующие изменения изобарно-изотермического потенциала и энтальпии <sup>226</sup>:



$$\Delta H_{298}^0 = 57,8 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta H_{298}^0 = 68,3 \text{ ккал/моль}.$$

В случае жидкой фазы  $\Delta G$  понижается на  $\sim 3$  ккал/моль при повышении температуры от 25 до 100°С.

В табл. 2 приведены стандартные электродные потенциалы  $E^0$  и соответствующие им величины  $\Delta G_{298}^0$  для ряда процессов одно- и много-электронного восстановления и окисления воды и продуктов ее превращений в водных растворах. Из табл. 2 видно, что с электрохимической точки зрения процесс разложения воды на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  представляет

ТАБЛИЦА 2

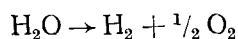
Стандартные электродные потенциалы некоторых реакций с участием воды и ее фрагментов в водных растворах

Номер	Реакция	$E^0, \text{ в}$	$\Delta G_{298}^0$ , ккал/моль	Ссылки
1	$\text{e}^-(\text{aq}) = \text{e}^-$	-2,7	62	227
2	$\text{H}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{e}^-$	-2,251	51,93	228
3	$\dot{\text{H}} = \text{H}^+ + \text{e}^-$	-2,106	48,61	226
4	$\text{H}^- = \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1,125	51,93	229
5	$2\text{OH}^- + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-0,828	19,1	226
6	$\text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{e}^-$	-0,32	7,4	226
7	$\text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-0,13	3,0	228
8	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,000	0	226
9	$\dot{\text{O}}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,037	1,7	229
10	$\text{HO}_2^- = \text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,338	15,6	229
11	$2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$	0,401	18,5	226
12	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,682	31,5	228
13	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0,72	17	228
14	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1,228	113,4	226
15	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	1,24	57,2	226
16	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1,5	35	228
17	$3\text{H}_2\text{O} = \text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	1,511	209,3	229
18	$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,706	78,76	229
19	$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,776	81,72	229
20	$\text{OH}^- = \dot{\text{O}}\text{H} + \text{e}^-$	2,02	46,6	226
21	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	2,076	95,56	226
22	$\text{H}_2 = \dot{\text{H}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	2,106	48,61	229
23	$\text{H}_2\text{O} = \dot{\text{O}}(\text{г}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	2,421	111,72	226
24	$\text{H}_2\text{O} = \dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	2,8	65	228

собой четырехэлектронный\* процесс с разностью потенциала  $\Delta E^0 = 1,23$  в и  $\Delta G^0 = 113,4$  ккал/моль (комбинация реакций № 8 и № 14, табл. 2).

В большинстве реакций табл. 2 участвуют ионы  $H^+$  или  $OH^-$ . Электродные потенциалы таких процессов зависят от pH среды. Стандартные потенциалы, приведенные в табл. 2, соответствуют pH=0 для реакций с участием  $H^+$  и pH=14 для реакций с участием  $OH^-$ . При других значениях pH вместо  $E^0$  следует использовать так называемые формальные окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП)  $E_m^{228}$ .

Зависимости  $E_m$  от pH для реакций № 14 и № 8 (выделение кислорода и водорода) изображены на рис. 7<sup>229</sup>. Поскольку ионы  $H^+$  не входят в суммарное уравнение



разность значений  $E_m$  для процессов № 14 и № 8 не зависит от pH и равна 1,23 в. Все окислители со значением  $E_m$ , лежащим выше «кислородной» прямой, термодинамически способны выделять из воды  $O_2$ , а все восстановители с  $E_m$  «водородной» прямой способны выделять из воды  $H_2$ <sup>228-230</sup>.

Как обычно, удаление продуктов реакции способствует ее проведению; на рис. 7 показаны подъем «водородной» прямой и опускание «кислородной» прямой при понижении давления водорода и кислорода над раствором соответственно.

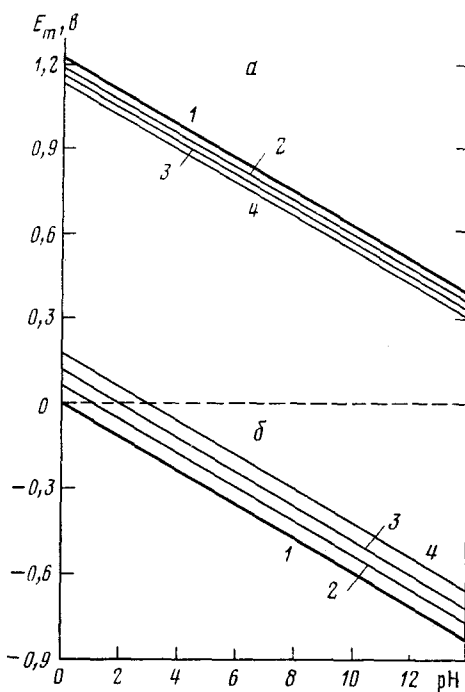


Рис. 7. Зависимости формального ОВП выделения кислорода (а) и водорода (б) из воды от pH раствора и от парциального давления кислорода и водорода над раствором<sup>229</sup>. 1—1, 2— $10^{-2}$ , 3— $10^{-4}$ , 4— $10^{-6}$  атм

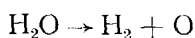
## 2. Требования к фотокатализаторам разложения воды видимым светом

Сопоставление приведенных термодинамических данных с фотохимическими свойствами воды и со спектральными характеристиками солнечного излучения позволяет сформулировать ряд важных требований к фотокаталитическим системам разложения воды.

Как видно из рис. 5, в спектре солнечного излучения у поверхности Земли практически нет квантов, соответствующих длинам волн  $< 300$  нм, т. е. с энергией  $> 95$  ккал/Эйншт. В то же время наименее

\* Термины «одно- и многоэлектронный процессы» часто используются в различном смысле. Иногда эти термины относят к числу электронов, которое переносится через электрическую цепь при осуществлении данного превращения путем электролиза. В литературе по реакциям переноса электрона эти термины указывают число электронов, передаваемых в одном элементарном акте. Ниже мы будем употреблять термины «одно- и многоэлектронный процессы (реакции)» в электрохимическом смысле, а термины «одно- и многоэлектронные механизмы» — в смысле механизмов элементарного акта.

эндотермичный из возможных мономолекулярных процессов фотодиссоциации воды



требует для своего осуществления в газовой фазе энергии 116 ккал/моль<sup>222, 231–233</sup>. Самое низкое электронно-возбужденное состояние воды (<sup>3</sup>B<sub>1</sub>), по данным<sup>234, 235</sup>, также имеет энергию возбуждения  $\geq 116$  ккал/моль. Это означает, что процессы как прямого, так и сенсibilизированного фотолиза воды с участием ее возбужденных состояний не могут быть использованы для эффективного преобразования солнечной энергии в химическую. По этой же причине бесперспективно использовать и известные гетерогенные фотокатализаторы (например, BeO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>222, 231, 232</sup>) разложения воды жестким УФ-светом с  $\lambda < 250$  нм.

Таким образом, необходимым элементом любой эффективной молекулярной системы для разложения воды солнечным светом должен быть фотокатализатор — краситель К, который, поглощая солнечный свет и не разрушаясь при этом, инициировал бы циклические реакции восстановления и окисления воды. В природном фотосинтезе, как известно, используется фотокатализатор на основе хлорофилла.

С точки зрения термодинамики любая электронно-возбужденная молекула К способна, аналогично хлорофиллу (см. рис. 3), вести фотокаталитическую окислительно-восстановительную реакцию:



Однако реально такие реакции идут обычно лишь при возбуждении красителя в так называемых полосах переноса заряда<sup>202, 236</sup>. Поэтому поиски фотокатализаторов следует вести среди веществ, имеющих в видимой области спектра полосы переноса заряда. Указанным свойством обладают, например, многие органические красители. Перспективными являются также соединения переходных металлов. Эти соединения имеют подходящие полосы переноса заряда и кроме того часто могут изменять свою степень окисления на несколько единиц, что должно способствовать осуществлению многоэлектронных превращений. Соединения переходных металлов также потенциально способны координировать свободные радикалы  $\dot{\text{H}}$  и  $\dot{\text{OH}}$  — продукты одноэлектронного восстановления и окисления воды. Как будет показано ниже, это должно приводить к снижению энергетических потерь при фоторазложении воды.

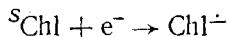
Поскольку для выделения одной молекулы O<sub>2</sub> требуется разложить две молекулы H<sub>2</sub>O, то суммарные энергетические затраты на проведение одного каталитического цикла не могут быть меньше 113,4 ккал/моль, т. е. фотокаталитический процесс разложения воды не может быть одноквантовым. Двухквантовый процесс потребовал бы света с длиной волны  $< 504$  нм (зеленый свет). Как видно из рис. 6, при использовании такого света максимально возможный к. п. д. будет в два-три раза меньше оптимального. Пороговая длина волны для трехквантового процесса составляет 756 нм. Такой свет уже способен обеспечивать оптимальный к. п. д. преобразования. Однако реализация процесса разложения воды с участием менее чем четырех фотонов предполагает осуществление переноса сразу нескольких электронов под действием одного кванта. До последнего времени процессы такого типа были неизвестны, поэтому обоснованное обсуждение трех- и двухквантовых механизмов разложения воды сейчас вряд ли возможно. Поскольку, однако, принципиальных запретов для осуществления пе-

переноса нескольких электронов под действием одного кванта нет, то поиск систем, способных к подобного рода реакциям, представляется важной проблемой<sup>204</sup>.

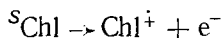
Наиболее рациональным в настоящее время представляется отыскание процесса разложения воды красным светом по четырехквантовому последовательному механизму, при котором каждый квант света используется для переноса одного электрона. Как уже отмечалось, пороговая длина волны для разложения воды в этом случае такова ( $\lambda_{\text{пор}} = 1008 \text{ нм}$ ), что возможно также осуществление процесса с оптимальным к. п. д. Тот факт, что в природном фотосинтезе растений используется неоптимальная восьмиквантовая схема, по-видимому, связан либо с необходимостью компенсировать энергетические потери в длинных цепях окислительно-восстановительных превращений в условиях живых организмов, либо с эволюционными причинами<sup>192, 237</sup>. Сейчас нет никаких оснований считать восьмиквантовую схему обязательной для искусственных фотокаталитических систем разложения воды<sup>1</sup>.

Энергия  $\Delta G$ , которую запасает фотокатализатор К при поглощении кванта света, равна разности энергий его возбужденного и основного состояний. Однако энергия, доступная для последующего преобразования, обычно оказывается меньше поглощенного кванта света вследствие быстрого самопроизвольного перехода (конверсии) молекул К из первичного в некоторое более низкое и относительно долгоживущее (и поэтому успевающее участвовать в дальнейших химических превращениях) возбужденное состояние. Большое время жизни таких метастабильных возбужденных состояний часто связано с отличием их спиновой мультиплетности от мультиплетности основного состояния. Такие химически активные возбужденные состояния нередко обладают способностью люминесцировать, причем, измеряя частоту  $\nu_1$  люминесценции такого света, можно определить запасаемую фотокатализатором энергию:  $\Delta G = h\nu_1$ .

Зная формальные окислительно-восстановительные потенциалы  $E_m$  для основного состояния фотокатализатора и энергию его возбужденных состояний, можно вычислить значения  $E_m$  и для этих последних событий. Очевидно, что для разложения воды пригодны только те фотокатализаторы, значение  $F_m$  которых в возбужденном состоянии достаточно для выделения из воды  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ . Например, для изолированных молекул хлорофилла  $a$  (Chl) известны<sup>238</sup> потенциалы образования катион-радикала  $\text{Chl}^+$  ( $E^+ = +0,72 \text{ в}$ ) и анион-радикала  $\text{Chl}^-$  ( $E^- = -0,88 \text{ в}$ ), а также измеренные из люминесцентных спектров энергии синглетного  $S$  и триплетного  $T$  возбужденных состояний:  $E_S = 1,86 \text{ эв}$  и  $E_T = 1,26 \text{ эв}$ . Формальный окислительный потенциал возбужденного синглетного состояния хлорофилла, т. е. потенциал реакции



относительно нормального водородного электрода равен  $E_S^- = E^- + +E_S = +0,98 \text{ в}$ , а восстановительный потенциал этого же состояния, т. е. потенциал реакции



равен  $E_S^+ = E^+ - E_S = -1,14 \text{ в}$ . Аналогично, для триплетного состояния  $E_T^- = +0,38 \text{ в}$  и  $E_T^+ = -0,54 \text{ в}$ . Найденные таким способом величины совпадают с данными прямых экспериментальных измерений электрохимических потенциалов возбужденных состояний хлорофилла<sup>238</sup>.

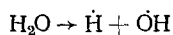


Из приведенных значений  $E^+$  и  $E^-$  следует, что восстановить воду с выделением водорода потенциально способны как синглетное, так и триплетное состояния хлорофилла, в то время как окислить воду с выделением кислорода сможет только синглетное состояние или катион-радикал, причем, как это следует из рис. 7, лишь при  $pH \geq 4$  или 8 соответственно\*. Значение  $E_m$  получаемого в первой реакции анион-радикала  $Chl^-$  в принципе достаточно для восстановления воды, т. е. для замыкания цикла разложения.

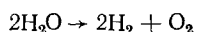
Следует отметить, что многие достаточно сильные с термодинамической точки зрения одноэлектронные окислители, например,  $Ce^{4+}(aq)$  с  $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,61$  в сами по себе практически не окисляют воду из-за малой скорости процесса. Вероятно, их потенциал недостаточно велик для осуществления с заметной скоростью первой энергетически невыгодной стадии — одноэлектронного окисления воды до свободного радикала  $\dot{O}H$  (подробное обсуждение этого вопроса см. ниже). Но в присутствии катализаторов (металлической платины, окислов марганца или кобальта), способных, по-видимому, вести процесс без образования радикалов  $\dot{O}H$  в свободном состоянии, реакция окисления воды под действием  $Ce^{4+}(aq)$  идет достаточно быстро<sup>242</sup>.

### 3. Возможные механизмы разложения воды

Данные табл. 2 позволяют судить об эффективности различных принципиально возможных механизмов фотокаталитического разложения воды. Так, из нее следует, что восстановление или окисление воды путем последовательных одноэлектронных переносов с образованием радикалов  $\dot{H}$  или  $\dot{O}H$  в свободном состоянии требует больших непроизводительных затрат энергии, так как в дальнейших превращениях этих частиц значительная доля их химической энергии бесполезно разменивается в тепло. Например, одноэлектронная реакция



(разность процессов № 24 и № 3) требует для своего осуществления  $4,9 \text{ эв} = 113 \text{ ккал/моль}$ . В то же время в суммарной реакции



на каждый перенесенный электрон в среднем запасается всего  $1,23 \text{ эв} = 28,4 \text{ ккал/моль}$ , т. е.  $\sim 75\%$  химической энергии радикалов  $\dot{H}$  и  $\dot{O}H$  неизбежно превращается в тепло.

Эффективность процесса можно попытаться повысить двумя путями: 1) осуществлять процесс таким образом, чтобы  $\dot{H}$  и  $\dot{O}H$  образовывались не в свободном, а в координированном или адсорбированном состоянии; в этом случае энергия, необходимая для их образования, уменьшится на свободную энергию координации (комплексобразования или адсорбции) и 2) осуществлять процесс, вообще минуя частицы  $\dot{H}$  и  $\dot{O}H$ , путем многоэлектронных элементарных актов. Как известно, существование процессов двухэлектронного переноса в настоящее время доказано<sup>243, 244</sup>. Высказываются предположения о возможности и еще более сложных — четырехэлектронных процессов<sup>245, 246</sup>.

\* По современным представлениям, в природном фотосинтезе в окислении воды участвуют не изолированные молекулы хлорофилла  $a$ , а ассоциаты его бигидратированных форм  $(Chl\ a \cdot 2H_2O)_n$  ( $n \geq 2$ ), с  $E^+ = +0,92$  в<sup>239–241</sup>.

В качестве примера использования данных табл. 2 для оценки эффективности различных принципиально возможных механизмов разложения воды на рис. 8 схематически изображен энергетический профиль, соответствующий условиям, когда восстановление воды идет по двухэлектронному механизму сразу до  $H_2$ , а окисление — путем последовательных одноэлектронных процессов с образованием свободных частиц  $\dot{O}H$ ,  $H_2O_2$  и  $\dot{H}O_2$ . Из рис. 8 видно, что перекись водорода (при условии, что она образуется через  $\dot{O}H(адс)$  или по двухэлектронному

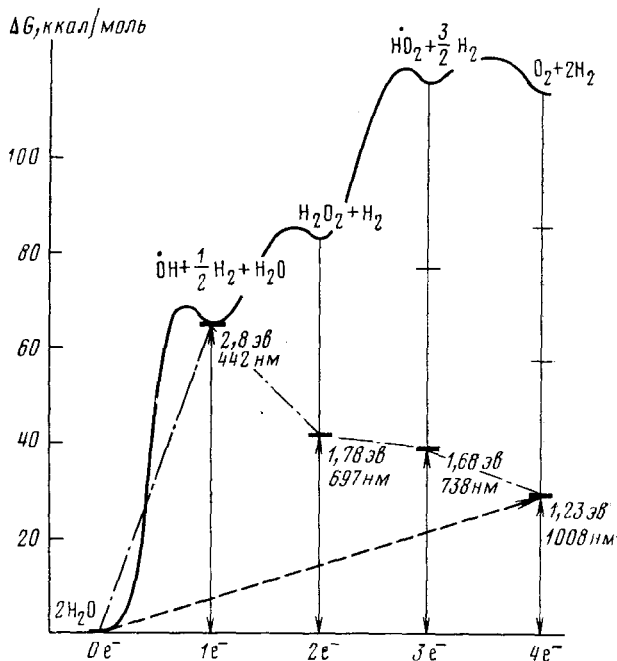


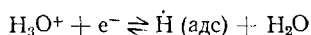
Рис. 8. Энергетический профиль для реакций разложения воды на молекулярный водород и продукты ее одно-, двух-, трех- и четырехэлектронного окисления. Цифрами указаны энергии и длины волн пороговых квантов, необходимых для переноса одного электрона при четырехквантовом механизме разложения воды. Штрихпунктирная и пунктирная линии соответствуют изменению запасенной свободной энергии (в расчете на один перенесенный электрон) при разложении воды через промежуточные стадии образования  $\dot{O}H$ ,  $H_2O_2$  и  $\dot{H}O_2$  и при ее разложении сразу на  $H_2$  и  $O_2$  соответственно

механизму) является значительно более приемлемым промежуточным продуктом, чем свободный радикал  $\dot{O}H$ . Действительно, при ее распаде с выделением  $O_2$  имеется возможность сохранить свыше 70% запасенной химической энергии. Активные катализаторы распада перекиси водорода хорошо известны<sup>244</sup>. Указанный подход можно использовать и для оценки эффективности других возможных механизмов.

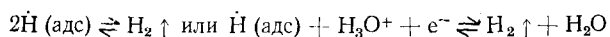
Из рис. 8 и табл. 2 следует, что оптимальным по энергетическому профилю процессом явилось бы разложение воды сразу на  $H_2$  и  $O_2$ , минуя стадии образования свободных частиц  $\dot{H}$ ,  $\dot{O}H$ ,  $H_2O_2$ ,  $\dot{H}O_2$  и т. п. Возможность восстановления воды до  $H_2$  и ее окисления до  $O_2$  на поверхности гетерогенных катализаторов, минуя образование свободных частиц  $\dot{H}$  и  $\dot{O}H$ , прямо вытекает из данных по электролизу

воды на металлических электродах. Так, при достаточно малых токах перенапряжение для выделения из воды  $H_2$  на платиновом катоде не превышает сотых долей вольта, а для выделения  $O_2$  на кобальтовом аноде составляет 0,2 в. Такие значения потенциалов недостаточны для образования свободных  $\dot{H}$  и  $\dot{OH}$  в сколько-нибудь значительных количествах.

Согласно современным представлениям<sup>247, 248</sup>, первой стадией электровосстановления воды является реакция образования не свободных, а адсорбированных частиц  $\dot{H}$ :

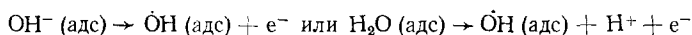


из которых затем образуется молекулярный водород по реакциям

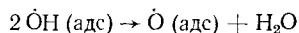


Чем прочнее адсорбирован водород на электроде, тем обычно быстрее и с меньшими перенапряжениями идет выделение  $H_2$ .

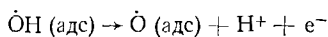
Первыми и наиболее медленными стадиями окисления воды на электродах из благородных металлов принято считать реакцию<sup>247</sup>:



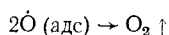
За этой реакцией следует быстрая стадия:



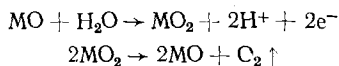
или



и, наконец,



На электродах из неблагородных металлов, покрытых окисными пленками, эти окислы также могут участвовать в процессе выделения кислорода, например:



Таким образом, процессы электролиза воды представляют собой гетерогенно-каталитические реакции, протекающие на катализаторах-электродах через образование адсорбированных активных частиц. Существование работающих по такому принципу эффективных гетерогенно-каталитических систем для преобразования электрической энергии в химическую путем разложения воды позволяет надеяться на возможность создания подобных систем и для преобразования солнечной энергии.

#### 4. Возможные схемы организации фотокаталитического процесса

Можно предложить четыре различные схемы организации фотокаталитического процесса разложения воды.

Схема 1. Первичным электронным донором (акцептором) для возбужденного состояния фотокатализатора является сама вода или ее фрагменты ( $OH^-$ ,  $H^+$ ), причем продукт первичного окисления (восстановления) выходит в раствор, где участвует в дальнейших превращениях, а восстановленное (окисленное) состояние фотокатализатора

потенциально способно завершить цикл разложения воды в темноте, т. е. является достаточно сильным восстановителем (окислителем).

Схема 2. Аналогична схеме 1 за исключением того, что продукт окисления (восстановления) воды не выходит в раствор, а остается координированным (адсорбированным) либо фотокатализатором, либо другим соединением до дальнейших химических превращений.

Схема 3. В первичной фотохимической реакции не происходит окисления (восстановления) воды и ее фрагментов, но только образуются одновременно и сильный окислитель, и сильный восстановитель, способные затем разлагать воду в темноте.

Во всех трех рассмотренных случаях предполагается четырехквантовый последовательный механизм разложения воды, а эффективность процесса в целом зависит от эффективности стадий фотохимического разделения заряда (образования сильных окислителя и восстановителя), выделения водорода и выделения кислорода.

Схема 4. На начальном этапе вода диссоциирует на поверхности гетерогенного катализатора (например, с образованием  $\dot{\text{H}}$  (адс.)  $\dot{\text{OH}}$  (адс.) или  $\ddot{\text{O}}$  (адс.)) или в координационной сфере гомогенного катализатора. Свет используется для того, чтобы обеспечить рекомбинацию адсорбированных (координированных) промежуточных продуктов с образованием молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  или фотодесорбцию (фотоотрыв) этих молекул.

Возможно, что реальные процессы разложения воды окажутся комбинацией этих схем.

#### а) Фотокаталитическое разложение воды по схеме 1

Достоинство этой схемы — ее простота. Действительно, поскольку одноэлектронное окисление или восстановление воды предполагается уже в первом акте фотохимического превращения, то отпадает необходимость в подборе катализатора для одной из стадий — выделения  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ , и весь фотокатализатор мог бы в принципе состоять только из одного компонента — красителя. Быстрая (и не нуждающаяся в катализаторе) рекомбинация свободных радикалов  $\dot{\text{OH}}$  и  $\dot{\text{H}}$  приведет к выделению  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2$ , а восстановленная или окисленная форма красителя может быть использована для получения  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ , если, разумеется, это позволит его окислительно-восстановительный потенциал. Требование к стабильности красителя при наличии в растворе реакционноспособных свободных радикалов указывает на целесообразность вести поиски фотокатализатора прежде всего среди неорганических соединений.

В табл. 3 и 4 суммированы данные о комплексных и органических соединениях, выделяющих из воды на свету водород ( $\text{H}_2$  или  $\text{H}$ ) или кислород ( $\text{O}_2$  или  $\dot{\text{OH}}$ ). К сожалению, большинство из них фотохимически активны лишь в ультрафиолетовой области спектра. Известны также процессы фотоокисления и фотовосстановления воды в присутствии неорганических анионов (галоген-анионы,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. п.)<sup>202, 249, 278</sup>, однако все они идут также под действием только жесткого УФ-облучения. Удобно отдельно рассмотреть ситуации, когда в первичном фотохимическом акте образуются окисленные ( $\text{K}^+$ ) или восстановленные ( $\text{K}^-$ ) формы красителя: окислительный и восстановительный случаи.

Фотоокисление в водных растворах с выделением газообразного водорода хорошо известно для аквокомплексов переходных ме-

ТАБЛИЦА 3

Соединения, выделяющие на свету водород из водных растворов  $E_m$  (К/К<sup>+</sup>)

Исходное соединение (К)	$E_m$ (К/К <sup>+</sup> ), э	Наибольший квантовый выход $H_2$ , % * ( $\lambda$ облучения, нм)	Красная граница полосы переноса заряда **, нм	Ссылки
Co <sup>2+</sup> (aq)	+1,82	>0***	220	202, 249, 250
Ce <sup>3+</sup> (aq)	+1,61	0,14 (254)	350	202, 236, 249—254
Mn <sup>2+</sup> (aq)	+1,51	>0***	225	99, 202, 249, 250
Fe <sup>2+</sup> (aq)	+0,77	15 (254)	285	202, 236, 249, 250, 287
Fe (CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,36	<66 (254)	300	249
Cu <sup>+</sup> (aq)	+0,15	80 (275)	>313	249, 250, 253—255
Ti <sup>3+</sup> (aq)	+0,1	<1 (290)	>290	253, 254
V <sup>2+</sup> (aq)	-0,26	15 (313)	350	202, 249, 250, 253, 254
Ti <sup>2+</sup> (aq)	-0,37	>0	330	249, 250
Cr <sup>2+</sup> (aq)	-0,41	30 (254)	380	236, 249, 250, 253, 254
Eu <sup>2+</sup> (aq)	-0,43	14 (365)	366	202, 249, 250, 253, 254, 256, 257
U <sup>3+</sup> (aq)	-0,61	>0	400	202, 249, 250
Ni <sup>2+</sup> (aq)	—	0***	220	202, 249, 250
Mo <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	—	17 (254)	—	258, 259

\* Зависит от природы противоиона и pH среды.

\*\* Зависит от природы противоиона.

\*\*\* Регистрировалось только фотоокисление К.

ТАБЛИЦА 4

Соединения, выделяющие на свету водород (или ОН) из водных растворов

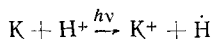
Исходное соединение (К)	$E_m$ (К <sup>-</sup> /К), э	Наибольший квантовый выход O <sub>2</sub> (или ОН), % * ( $\lambda$ облучения, нм)	Красная граница полосы переноса заряда **, нм	Ссылки
Ce <sup>4+</sup> (aq)	+1,61	36 (254)	400	202, 236, 252
Mn <sup>3+</sup> (aq)	+1,51	>0 (400)	470	261
Fe (bipy) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	+1,1	0,8 (365)	700	236, 260
Fe (phen) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	+1,1	1 (365)	700	236, 260
Ag <sup>+</sup> (aq)	+0,799	3,2 (254)	260	262
Fe <sup>3+</sup> (aq)	+0,77	19 (313)	365	202, 236, 248, 250, 263—265
Mo (CN) <sub>8</sub> <sup>3-</sup>	+0,73	>10 (365)	—	236, 260
W (CN) <sub>8</sub> <sup>3-</sup>	+0,457	>10 (366)	—	236
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,05	>0	—	268, 269
Pb <sup>2+</sup> (aq)	—	>0	320	262
V <sup>3+</sup> (aq)	-0,255	>0***	—	270—273
Eu <sup>3+</sup> (aq)	-0,43	>0 (190)	—	257, 274
Метилвиологен (MB <sup>2+</sup> )	-0,44	1 (254)	—	275, 276
U <sup>4+</sup> (aq)	-0,61	>0	300	202, 236
Хиноны	+0,4÷+0,8	>10 (313)	—	266, 267
1,10-фенантролин (phen)	—	0,01 (300)	—	277

\* Зависит от природы противоиона и pH среды.

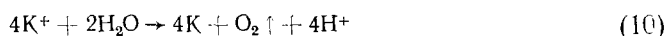
\*\* Зависит от природы противоиона.

\*\*\* Регистрировалось только фотовосстановление К.

таллов в низших степенях окисления (см. табл. 3). Квантовый выход водорода в таких реакциях может быть значительным и, например, в случае  $\text{Cu}^+(\text{aq})$  достигать 80%<sup>255</sup>. Это свидетельствует о высокой эффективности обеих стадий процесса: разделения заряда в первичной фотохимической реакции и выделения  $\text{H}_2$  в последующих темновых реакциях\*. Эффективность разделения заряда определяется квантовым выходом образования  $\text{K}^+$  и  $\dot{\text{H}}$  в первичном фотохимическом акте.



и соотношением скоростей различных реакций гибели  $\dot{\text{H}}$ :



Предсказать теоретически вероятность образования радикалов из электронно-возбужденных состояний молекул пока невозможно. Поэтому подбор фотокатализатора с большим квантовым выходом в настоящее время можно вести только эмпирически.

Что же касается соотношения скоростей последующих реакций радикалов, то оно для схемы 1, по-видимому, должно благоприятствовать образованию конечных полезных продуктов. Например, для рассматриваемого случая окисления константа скорости реакции (8) ( $\sim 10^{10}$  л/моль·сек)<sup>279</sup> обычно не меньше, а часто значительно больше, чем константа скорости реакции (9)<sup>227</sup>, и образованные под действием света радикалы  $\dot{\text{H}}$  будут с большим выходом (и не требуя катализатора) выводиться из раствора в виде водорода до тех пор, пока не произойдет накопления окисленной формы красителя  $\text{K}^+$ . При фотокаталитическом разложении воды в статических условиях накопление  $\text{K}^+$  произойдет неминуемо вследствие медленности реакции (10), даже в случае применения активного катализатора для ускорения многоэлектронного процесса. Поэтому для практического использования схемы 1 процесс необходимо проводить в проточных условиях, осуществляя в пространственных разделенных частях установки выделение  $\text{H}_2$  (или  $\text{O}_2$ ) на свету и замыкающее цикл выделение  $\text{O}_2$  (или  $\text{H}_2$ ) в отсутствие света (например, прокачивая обогащенный формой  $\text{K}^+$  (или  $\text{K}^-$ ) раствор через реактор с катализатором выделения  $\text{O}_2$  (или  $\text{H}_2$ )).

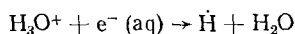
Из систем табл. 3 достаточным окислительно-восстановительным потенциалом  $E_m$  для замыкания цикла разложения воды обладают аквокомплексы  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ ,  $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$  — окисленные формы  $\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ . Действительно, для системы  $\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$  —  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$  фотокаталитическое разложение воды было обнаружено еще в начале 50-х годов и тогда же тщательно изучено<sup>251, 252</sup>. Оказалось, что разложение воды происходит при воздействии УФ-света и с малым квантовым выходом. Однако следует отметить, что низкий квантовый выход мог отчасти объясняться непроточной схемой проведения эксперимента.

Предлагались способы замыкания цикла и для тех систем, у которых окисленная форма  $\text{K}^+$  термодинамически не способна выделять

\* Следует отметить, что прямые экспериментальные доказательства образования свободных радикалов  $\dot{\text{H}}$  (или  $\text{OH}$ ) имеются далеко не для всех систем табл. 3 и 4. Поэтому не исключено, что для некоторых из них процесс в действительности идет по схеме 2, а не по схеме 1.

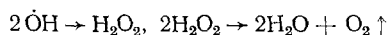
кислород из воды в обычных условиях (например, для системы  $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  <sup>254</sup>). Так, повышения  $E_m$  пары  $\text{K}/\text{K}^+$  можно добиться путем изменения температуры в темновой части установки. Для акво-комплексов, например, значительная (до 20—40 э. е.) разность энтропий окисленной и исходной форм приведет к смещению равновесия в сторону выделения кислорода при нагревании.

Для окисления в качестве фотокатализатора в принципе можно применять также соединения, образующие под действием света гидратированный электрон, который в кислых растворах сразу же превращается в радикал  $\dot{\text{H}}$  <sup>236, 249, 260, 280</sup>:



Однако из-за большого ( $E^0 = -2,7$  в) восстановительного потенциала  $e^-(\text{aq})$  в процессах с его участием энергетические потери должны быть еще больше, чем в процессах с участием радикалов. Появилось, правда, сообщение <sup>281</sup> о том, что в мицеллярных гетерофазных системах гидратированный электрон удается получить при действии зеленого, а не УФ-света. Разумеется, в этих условиях ОВП  $\text{K}^+$  не хватит для выделения  $\text{O}_2$  из воды. Однако у возбужденного светом состояния  $\text{K}^+$  — значение ОВП может оказаться достаточно большим. Таким образом, схема с использованием могла бы стать оправданной лишь при восьмиквантовом механизме разложения воды.

Фотовосстановление (выделение кислорода или  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалов) на свету обнаружено для водных растворов некоторых комплексов переходных металлов в высшей степени окисления и ряда органических соединений (см. табл. 4). Выделение кислорода в этом случае является быстрым процессом в силу высокой химической активности  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикалов <sup>279</sup>:



С точки зрения возможности темнового замыкания цикла разложения воды интересны системы  $\text{UO}_2^{2+} - \text{UO}_2^+$ ,  $\text{U}^{4+}(\text{aq}) - \text{U}^{3+}(\text{aq})$  и  $\text{MB}^{2+} - \text{MB}^{\cdot+}$  (см. значения  $E_m$  в табл. 4), однако пока фотокаталитического разложения воды этими системами не наблюдали (обнаружены лишь радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  в системах с  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{MB}^{2+}$ ).

Распространено мнение, будто появление свободных радикалов в водном растворе обязательно предполагает применение УФ-света, что катастрофически снижает к. п. д. преобразования солнечной энергии. Действительно, для образования  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикала в кислом растворе ( $\text{pH} = 0$ ) при комнатной температуре и нулевом значении  $E_m$  пары  $\text{K}/\text{K}^+$  требуется жесткий квант с  $\lambda = 442$  нм (синий), которому соответствует  $\eta \approx 5\%$ ; однако для образования этого же радикала в щелочном растворе ( $\text{pH} = 14$ ) достаточен уже квант с  $\lambda = 612$  нм (оранжевый), которому соответствует уже неплохой ( $\sim 20\%$ ) к. п. д. преобразования (см. рис. 6). Разумеется, для замыкания цикла разложения воды в этом же растворе при комнатной температуре понадобится свет с  $\lambda \leq 442$  нм, поскольку для выделения водорода в щелочном растворе необходим восстановитель с  $E_m < -0,828$  в.

Образование  $\dot{\text{H}}$  в кислом растворе ( $\text{pH} = 0$ ) также возможно при помощи достаточно длинноволнового света с  $\lambda = 558$  нм, однако при постоянной температуре замкнуть цикл без использования УФ-света и здесь не удастся, поскольку вследствие необходимости создания наряду с  $\dot{\text{H}}$  также и окислителя  $\text{K}^+$  с  $E_m > +1,23$  в должно быть  $\lambda = 371$  нм.

Тем не менее разложить воду по рассматриваемому механизму под действием достаточно длинноволнового света представляется возможным, если разделить стадии выделения  $H_2$  и  $O_2$ . Это можно пытаться делать двумя путями: проводя выделение  $H_2$  и  $O_2$  или раздельно при разных рН, или при одном и том же рН, но при разных температурах. Второй способ представляется предпочтительным, поскольку он не требует необратимого расхода кислот и щелочей. При этом нагрев раствора, необходимый для сдвига равновесия, мог бы, по-видимому, вестись фотохимически неактивными длинноволновыми квантами солнечного спектра, что, кстати, могло бы привести к дополнительному повышению к. п. д. преобразования. Отметим также, что ожидаемое снижение энергетических потерь вследствие сравнительной простоты схемы 1 должно частично компенсировать неизбежное снижение к. п. д. вследствие бесполезного превращения части энергии радикалов  $\dot{H}$  и  $\dot{OH}$  в тепло.

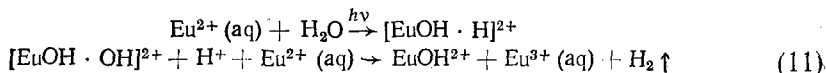
Все же основной проблемой на пути практической реализации схемы 1 представляется сейчас поиск фотохимически активных красителей, обладающих полосой переноса заряда в достаточно длинноволновой области. Исследованные до сих пор соединения, перечисленные в табл. 3 и 4, имеют эту полосу в УФ-части спектра. Целесообразно, по-видимому, попробовать сенсibilизировать выделяющие  $H_2$  и  $O_2$  системы путем введения в раствор дополнительного красителя, имеющего интенсивную окраску в видимой области и способного передать поглощенную им энергию света на химически активный возбужденный уровень фотокатализаторов.

#### б) Фотокаталитическое разложение воды по схеме 2

Как уже отмечалось, эффективность использования солнечного спектра существенно повысилась бы, если бы в первичном фотохимическом акте образовывались не свободные, а координированные или адсорбированные радикалы  $\dot{H}$  и  $\dot{OH}$ . Отсутствие в такой схеме свободных радикалов расширило бы (по сравнению со схемой 1) и перспективы использования органических фотокатализаторов.

Комплексы активных промежуточных продуктов разложения воды с соединениями переходных металлов в возбужденных состояниях недавно обнаружены экспериментально. Наблюдалось гидроксильное комплексообразование хрома (III) <sup>282</sup> в электронно-возбужденном состоянии и образование протонированных комплексов для возбужденных акванона уранила ( $UO_2H^{2+}$ ) <sup>283, 284</sup>, бипиридилных комплексов рутения (II) <sup>285, 286</sup> и биядерных комплексов молибдена <sup>289</sup>.

Кинетические данные о фотохимическом выделении водорода из кислых водных растворов аквокомплексов  $Eu^{2+}(aq)$  <sup>253-255</sup> согласуются с представлениями о том, что активную роль в этом процессе играют комплексы металла со свободными радикалами:

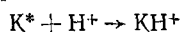


Похожая схема реализуется и при фотохимическом выделении водорода из кислых растворов аквокомплекса  $Fe^{2+}(aq)$  <sup>287</sup>. Интенсивно исследуется также изменение кислотности органических красителей при их электронном возбуждении <sup>277, 288-290</sup>.

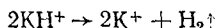
Для обсуждения реальных возможностей схемы 2 применительно к гомогенным реакциям имеющихся экспериментальных пока данных не-



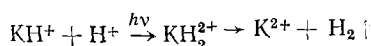
достаточно. Отметим лишь, что выделение водорода из протонированного возбужденного состояния



может идти либо посредством столкновения таких протонированных форм друг с другом



или с сильными восстановителями (например, реакция (11)), или путем дальнейшей протонизации при повторном возбуждении:

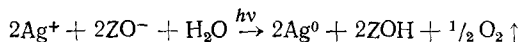


В первом случае эффективность процесса можно попытаться повысить введением катализаторов дегидрирования, а во втором — подбирая соединения с большим временем жизни возбужденных протонированных форм.

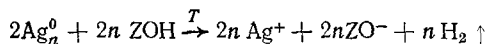
Не исключено, что наиболее перспективными для реализации схемы 2 окажутся гетерогенные системы, в частности, нанесенные катализаторы и цеолиты с адсорбированными, закрепленными или внедренными молекулами красителей (органических или неорганических). Склонность радикалов  $\dot{H}$  и  $\dot{OH}$  к адсорбции на таких гетерогенных поверхностях должна способствовать желаемому разделению заряда в первичном фотохимическом акте и дальнейшей рекомбинации адсорбированных радикалов с выделением  $H_2$  и  $O_2$  (как на электродах при электролизе).

Образование радикалов  $\dot{OH}$  в адсорбированном состоянии при облучении видимым и близким УФ-светом наблюдалось для суспензий  $ZnO$ ,  $TiO_2$  и  $V_2O_5$  в воде<sup>118, 291</sup> и для аэрозоля с адсорбированным органическим бикатноном метилвиологеном<sup>276</sup>. В работе<sup>292</sup> обнаружено выделение водорода при облучении светом свежевывавшей гидроокиси железа (II). Однако механизм этих процессов детально не изучался.

Недавно появились сообщения о разложении воды под действием солнечного света в присутствии сереброзамещенных цеолитов типа Y и A<sup>208, 293, 294</sup>. Полагают, что на свету с большим квантовым выходом происходит процесс



Цикл разложения воды замыкается в темноте путем нагрева до 600° С. Предполагается, что в этих условиях в цеолите образуются кластеры, обладающие сильными восстановительными свойствами:



Достоинством такого рода систем является легкость разделения конечных продуктов —  $H_2$  и  $O_2$ . Кроме того, подобные фотокатализаторы могут работать в существенно более широком диапазоне рабочих температур, чем гомогенные.

Возможно, что замена серебра металлом, обладающим большей восстановительной способностью в низшей степени окисления, позволила бы избежать высокотемпературного нагрева при проведении темновой стадии. Для большей фоточувствительности к длинноволновому свету можно попытаться вводить в цеолит дополнительные красители.

Отметим также возможность фотокаталитического разложения воды на металлсодержащих цеолитах без участия электронно-возбужденных

состояний. Как и в водных растворах, в цеолитах энтропия внедренных ионов переходных металлов сильно зависит от степени окисления последних. Поэтому изменение температуры существенно меняет окислительно-восстановительные свойства ионов, что позволяет ожидать достичь разложения воды путем циклического изменения температуры катализатора (например, с помощью сконцентрированных солнечных лучей). Имеются сведения<sup>295</sup>, что такой циклический процесс термодинамически возможен в цеолитах, содержащих ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

В принципе схема 2 может обеспечить достижение максимальных к. п. д. преобразования солнечной энергии. Поэтому исследования в этом направлении представляются исключительно важными.

### в) Фотокаталитическое разложение воды по схеме 3

Несмотря на простоту схем 1 и 2, наибольшее внимание исследователей привлекает сейчас схема 3, в которой в первичном фотохимическом акте вода не разлагается, но получают одновременно сильные одноэлектронные окислитель ( $\text{D}^+$ ) и восстановитель ( $\text{A}^-$ ), способные к выделению кислорода и водорода из воды в отсутствие света. Интерес к подобной схеме не случаен: он обусловлен ее сходством со схемой природного фотосинтеза.

Принципиальная трудность реализации схемы 3 состоит в том, что сложным многоэлектронным процессам выделения кислорода и водорода из воды частицами  $\text{D}^+$  и  $\text{A}^-$  трудно конкурировать с реакцией рекомбинации  $\text{D}^+$  и  $\text{A}^-$ . Поэтому реализация схемы 3 возможна лишь при условии разработки достаточно эффективных методов разделения зарядов.

Найден ряд фотокаталитических систем, выделяющих с неплохим квантовым выходом водород из воды (см. табл. 5). Однако во всех случаях в качестве донора электронов использовалась не вода, а специальный восстановитель, который расходовался необратимо. Описаны также фотокаталитические системы для выделения кислорода из воды — хлорофилл и копропорфирин железа (III), адсорбированные на границе раздела фаз октан/вода<sup>302</sup> или на мембране везикулы<sup>303</sup>. Но акцептором электронов в этом случае являлась не вода, а  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , который тоже расходовался необратимо. Таким образом, замкнуть цикл разложения воды на структурах небиологического происхождения пока не удалось\*.

Все приведенные в табл. 5 системы в известной мере моделируют фотосинтетическую систему бактерий и так называемую «фотосистему I» фотосинтеза растений, которые синтезируют из  $\text{CO}_2$  восстановленные формы углерода, используя хорошие доноры электрона<sup>189–192</sup>.

Отметим, что в системе № 3 (табл. 5), как и при фотосинтезе в серобактериях, донором электрона является сероводород — аналог воды, но имеющий более сильные восстановительные свойства, для полного окисления которого требуется к тому же перенос лишь двух, а не четырех электронов.

Для разложения воды по схеме № 3 большое значение имеет подбор соответствующего фотокатализатора. Так, в системах №№ 1–5 (табл. 5), где в качестве фотокатализатора использовались бензофенон и органические красители ксантенового, акридинового и флуоресцеино-

\* Полный цикл разложения воды наблюдался в<sup>304</sup> на монослоях поверхностно-активного бипиридилного комплекса рутения (II), однако многочисленные попытки воспроизвести этот результат оказались безуспешными<sup>305–310</sup>.

ТАБЛИЦА 5

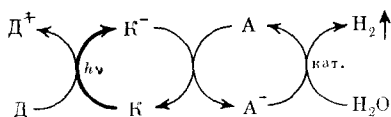
## Системы, выделяющие водород по схеме 3

Но- мер	Краситель (К)	Акцептор (А)	Донор (Д)	Катализатор	Ссылки
1	Профлавин; акриди- новый оранжевый	$MB^{2+}$	этилендиамин, тет- рауксусная кисло- та (ЭДТА)	гидрогеназа	296
2	Метиленовый голу- бой, акридин	цитохром $\rightarrow$ акри- дин $\rightarrow MB^{2+}$ *	$Fe^{2+}$ (aq), аллилтио- мочевина, изопро- панол, этанол, толуол, аскорбат, ЭДТА	катализатор не указан	297
3	Акридиновый жел- тый, триафлавин	салицилатные комп- лексы V(III) и Eu(III)	цистеин, триэтанол- амин, ЭДТА, $H_2S$	$PtO_2$ , коллоид- ная Pt	298
4	Акридиловый жел- тый	$MB^{2+}$	ЭДТА	Pt	298
5	Бензофенон	$V^{3+}$ (aq), $Cr^{3+}$ (aq), $Eu^{3+}$ (aq)	этанол, изопропанол	$PtO_2$	299
6	Иммобилизованный хлоропласт	$MB^{2+}$	глицерин, $H_2O$	гидрогеназа, ме- таллическая Pt	224
7	Иммобилизованный хлоропласт	иммобилизованный ферредоксин	$H_2O$	гидрогеназа	300
8	$Ru(bipy)_3^{2+}$	$MB^{2+}$	ЭДТА	гидрогеназа	296
9	$Ru(bipy)_3^{2+}$	$Rh(bipy)_2Cl_2^+$	триэтаноламин	коллоидная Pt	301

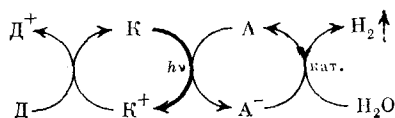
\* Использована цепочка акцепторов.

\*\* Предложена схема замыкания цикла путем выделения  $O_2$  при нагреве системы с  $Fe^{3+}$  до 50—350° С.

вого типа, обладающие в исходном состоянии достаточно высоким окислительным потенциалом, реакция осуществлялась по «восстановительному механизму» \*:



Однако даже возбужденная форма фотокатализатора не была способна окислить воду. В системах № 6—9 (табл. 5), где фотокатализаторами служили иммобилизованные в мицеллах хлоропласты или трис-бипиридилный комплекс рутения (II), реакция протекала по «окислительному механизму»:



Круг соединений, которые можно рассматривать как потенциально перспективные фотокатализаторы для разложения воды по схеме 3, пока очень узок. Это — уже упоминавшиеся хлорофилл с ближайшими аналогами, а также бипиридилные и родственные им комплексы рутения (II) <sup>311–341</sup>, осмия (II) <sup>311, 312, 320, 342, 343</sup> и, вероятно, железа (II) <sup>344–347</sup>

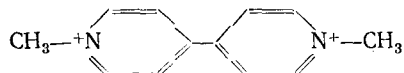
\* Двойная стрелка указывает момент запасания световой энергии.

и хрома (III) <sup>330, 348</sup>. Так что здесь имеется открытое поле деятельности для исследователей.

Опубликованы качественные данные о том, что возбужденное состояние уранила в водном растворе способно производить очень сильные окислители  $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$  и  $\text{Ag}^{2+}(\text{aq})$  <sup>349–351</sup>, а возбужденное состояние  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  — восстанавливать  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  до  $\text{Zn}^0$ , окисляясь до  $\text{MnO}_2$  <sup>352</sup>. В случае достаточно высокого квантового выхода разделения зарядов эти системы также могли бы представить интерес как компоненты фотокаталитической системы.

Следует особо отметить *трис*-бипиридилные комплексы рутения, которые не разрушаются при поглощении света, не гидролизуются и обладают уникальным сочетанием окислительно-восстановительных свойств в основном и триплетном возбужденных состояниях, позволяющим им участвовать как в «окислительном», так и в «восстановительном» механизмах разложения воды в растворах практически любой кислотности. Действительно, для *трис*-бипиридильного комплекса рутения (II) в <sup>333</sup> получены значения  $E^- = -1,3$ ,  $E^+ = +1,3$ ,  $E_T^- = +0,8$ ,  $E_T^+ = -0,8$  в. Хорошо известны реакции темнового выделения кислорода из воды окисленными состояниями этих <sup>353</sup> и родственных им железных комплексов <sup>354–358</sup>.

Довольно жесткие ограничения налагаются на промежуточные донор Д и акцептор А. Например, значение  $E_m$  акцептора должно быть ниже «водородной» прямой (рис. 7), но, с другой стороны, выше  $E_m$  пары  $\text{K}^-/\text{K}$  (для «восстановительного механизма») или пары  $\text{K}/\text{K}^+$  (для «окислительного механизма»). Для перечисленных в табл. 5 систем в качестве промежуточных акцепторов, удовлетворяющих данному условию, использовались комплексы  $\text{V(III)}$  и  $\text{Eu(III)}$  (например,  $\text{V}^{3+}(\text{aq})$  и  $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ ), а также сложный бипиридилный комплекс родия (III) и органический бикатион метилвиологен <sup>359</sup>  $\text{MB}^{2+}$



восстановленные формы всех этих акцепторов в присутствии катализатора выделяют водород из воды при соответствующих рН раствора. Промежуточные доноры Д для окисления воды пока неизвестны.

Рассмотрим возможные пути достижения высокой эффективности разделения заряда в первичной фотохимической реакции. Эффективное разделение заряда в природных хлоропластах (системы № 6 и № 7, табл. 5), по-видимому, обеспечивается их жесткой структурой. Молекулы хлорофилла и первичного акцептора электрона (пока однозначно не идентифицированного) удалены друг от друга в мембранах хлоропласта на значительное ( $>13$  Å) расстояние <sup>360</sup>. Быстрое разделение зарядов (процесс  $\text{Chl}^* + \text{A}^- \rightarrow \text{Chl}^+ + \text{A}^-$ ) в такой системе может происходить только туннельным путем <sup>360, 361</sup>. Обратный процесс туннельного переноса электрона от  $\text{A}^-$  к  $\text{Chl}^+$  идет значительно медленнее <sup>360</sup>. Это может, например, быть обусловлено быстрым превращением в тепло части энергии, запасенной частицами  $\text{Chl}^+$  и  $\text{A}^-$  (изменения энергии системы может нарушить благоприятные для туннельного переноса условия <sup>361–363</sup>), или возникающими в результате прямой реакции быстрыми конформационными изменениями в мембране, которые могут привести к увеличению расстояния между реагентами <sup>360, 362, 363</sup>.

Можно надеяться, что по аналогии с природным фотосинтезом пространственное разделение фотокатализатора и первичного акцептора

на расстояние  $\sim 10\text{--}20$  Å на поверхности твердого носителя, в липидной мембране, в мицеллярном растворе и т. п. может быть использовано для эффективного разделения зарядов и в искусственных фотокаталитических системах. Стабилизировать разделенные заряды по «туннельному» принципу можно попытаться и в гомогенном растворе, используя, например, жесткие молекулы, в которых под действием света идет перенос электрона с одного фрагмента на другой<sup>364—381</sup>. После такого разделения заряда молекула могла бы использоваться как бифункциональная, т. е. и как окислитель, и как восстановитель.

Как показывает опыт, разделению зарядов способствуют также быстрые химические превращения (например, протонизация или депротонизация) частиц  $D^+$ ,  $A^-$ ,  $K^+$  или  $K^-$ . Так, быстрая протонизация восстановленной формы красителя в реакциях №№ 1—5 (табл. 5) является, по-видимому, одной из причин существенного снижения скоростей рекомбинации  $D^+$  и  $K^-$ ; вероятно, протонизация с образованием гидридных комплексов родия может происходить и в системе № 9 (табл. 5).

В работе<sup>382</sup> наблюдалась эффективная химическая стабилизация разделенных зарядов путем депротонизации катион-радикала фенолтиазина при взаимодействии с *трис*-бипиридилным комплексом рутения (II) в возбужденном состоянии.

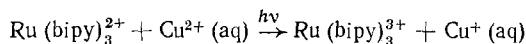
Так как для успешной химической стабилизации необходимо, чтобы скорость стабилизации была больше скорости рекомбинации, реально можно рассчитывать лишь на быстрые процессы стабилизации путем мономолекулярного распада, конформационных переходов или путем взаимодействия с веществами, присутствующими в больших концентрациях (например, с растворителем).

Кроме упомянутых туннельного и химического, возможны и другие механизмы стабилизации. Один из них заключается в том, что получаемые в первичном фотохимическом акте продукты (например,  $A^-$ ) быстро выделяются в виде твердой фазы либо экстрагируются из воды. (В твердую фазу выделяется элементарная сера, получающаяся при окислении сероводорода в системе № 3, табл. 5). Может оказаться эффективным и осаждение гидроокиси, например, при изменении степени окисления акваиона металла, используемого в цикле. Эффективность стабилизации разделенных зарядов экстрагированием была проверена еще в начале 60-х годов на считавшейся в то время перспективной системе тионин (органический краситель) — акваион железа (II)<sup>383</sup>; впоследствии этот механизм стабилизации применялся для системы тионин — акваион таллия (I)<sup>384</sup>.

Однако фазовые превращения и экстракция — это сравнительно медленные процессы. Поэтому можно полагать, что начальная стабилизация и в этих случаях обусловлена химическими превращениями (перестройка сольватных оболочек, димеризация и т. п.), в то время как фазовые превращения включаются на более поздних стадиях.

Еще один метод стабилизации основан на разделении зарядов электрическим полем, как и в полупроводниковых преобразователях. В жидкости высокие градиенты электрических полей нетрудно получить на поверхности коллоидных частиц (например, мицелл ионогенных поверхностно-активных частиц, клубков ионсодержащих полимеров и т. д.)<sup>385, 386</sup>; высокие градиенты электрических полей имеются и в полостях цеолитов<sup>387</sup>. Если, например, в качестве исходных форм фотокатализатора и акцептора электронов выбрать однозарядные катионы и адсорбировать их на поверхности анионных мицелл в так называемом слое Штерна<sup>385</sup>, то двухзарядный катион фотокатализатора, образующийся после переноса электрона под действием света, будет ад-

сорбирован в слое Штерна еще прочнее, в то время как нуль-зарядная форма акцептора может уйти в объем раствора. Таким образом, увеличение скорости реакций возбужденного фотокатализатора с акцептором вследствие повышения локальной концентрации реагентов при их адсорбции на мицеллу (мицеллярный катализ)<sup>388, 389</sup> при одновременном уменьшении скорости рекомбинации продуктов реакции может привести к стабилизации зарядов. Такой механизм стабилизации изучался для процесса в водном растворе с добавками анионного поверхностно-активного вещества или ионсодержащего полимера<sup>334, 335</sup>.

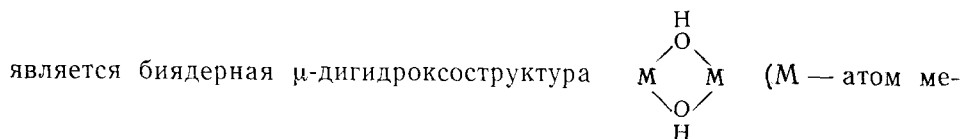


Принципиальных осложнений с выделением водорода из раствора, содержащего сильный одноэлектронный восстановитель, по-видимому, не предвидится. Известны эффективные катализаторы этого процесса, например, мелкодисперсная или коллоидная платина или ферменты — нитрогеназа, гидрогеназа (см. табл. 5). Конечно, остается проблема подбора катализатора, наиболее эффективного и стабильного в конкретных условиях.

Сложнее обстоит дело со стадией выделения кислорода. Без катализатора такой процесс при действии даже очень сильных окислителей (например,  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ ,  $\text{PbO}_2$  и пр.) либо вообще не идет, либо идет медленно. На металлических катализаторах (например, платине) процесс идет только при заметном превышении окислительного потенциала окислителя над термодинамически необходимым<sup>242</sup>; такого запаса нет даже у столь сильного окислителя, как  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ . Мало эффективны в реакции окисления воды ионами  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$  и гетерогенные катализаторы типа  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  и  $\text{RuO}_2$ ; здесь количественное выделение  $\text{O}_2$  в кислых растворах наблюдается лишь по истечении нескольких часов<sup>390, 391</sup>.

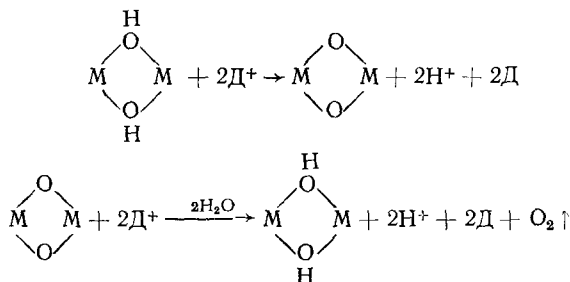
Имеются указания на то, что в состав катализатора выделения  $\text{O}_2$ , имеющегося в фотосинтезирующих системах растений, входят многоядерные комплексы марганца и меди<sup>1, 13, 392</sup>, однако их состав и структура остаются пока невыясненными. Гомогенные катализаторы выделения  $\text{O}_2$  были неизвестны до самого последнего времени. Таким образом, разработка катализаторов для выделения из воды кислорода в мягких условиях представляется сейчас наиболее трудной проблемой, которую предстоит решить при создании фотокаталитических преобразователей, работающих по схеме 3.

Недавно нам удалось найти эффективные гомогенные катализаторы выделения кислорода из воды при действии одноэлектронных окислителей ( $\text{D}^+$ ) типа  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ <sup>393</sup>. Механизм действия этих катализаторов находится пока в стадии исследования, однако есть основания полагать, что каталитически активным интермедиатом в наших системах

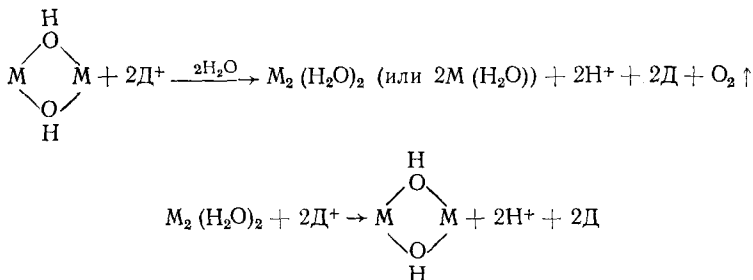


талла), а само выделение кислорода и регенерация интермедиата происходят путем последовательного окисления одноэлектронными окислителями. Например, схему каталитического действия частично гидролизованных бипиридилных комплексов железа (III)<sup>296</sup> можно было бы

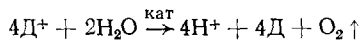
представить в виде одного из следующих вариантов:



или



с суммарным уравнением:



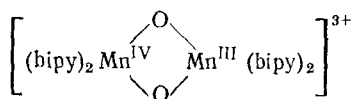
(Здесь  $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{D}^+ = \text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$  или  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ ).

Нами также обнаружено<sup>393</sup> каталитическое действие некоторых соединений  $\text{Co}(\text{II})$  (см. также<sup>394</sup>),  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Ir}(\text{III})$  и  $\text{Ru}(\text{III})$ . Интересным фактом явилось обнаружение в<sup>393</sup> каталитического действия водорастворимых фталоцианинов кобальта (II); следует отметить, что фталоцианины кобальта (II) и железа (III) считаются в настоящее время наиболее эффективными катализаторами катодного электровосстановления кислорода в водных растворах (т. е. реакции, обратной выделению кислорода из воды)<sup>395</sup>.

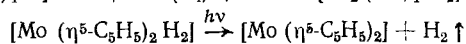
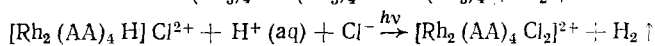
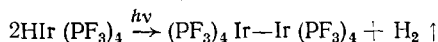
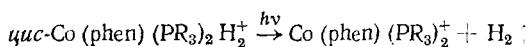
Выделению кислорода из воды должно способствовать подщелачивание раствора (см. рис. 7), поэтому большой интерес представляет поиск фотокаталитических систем, работающих в щелочных средах. В связи со сказанным выше представляются интересными данные о фотоокислении воды гидроокисями железа<sup>292, 263, 265</sup> и церия<sup>252</sup>. Отметим, что способность гидроксилсодержащих комплексов к образованию многоядерных структур может оказаться фактором, способствующим протеканию многэлектронных процессов разложения воды.

Изучаются механизмы выделения кислорода из воды под действием окислителей (например,  $\text{MnO}_4^-$ <sup>358, 396, 397</sup>), более сильных, чем  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ , а также механизмы электрокаталитического окисления воды<sup>394, 398</sup>.

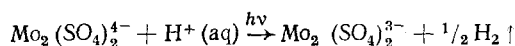
Определенный интерес для изучения промежуточных стадий разложения воды представляют также реакции фотовосстановления биядерных комплексов типа<sup>56, 204, 399, 400</sup>



а также выделение под действием света водорода из растворов гидридных комплексов, например, в реакциях <sup>204, 401-403</sup>:



(phen — 1,10-о-фенантролин, AA — 1,3-диизоцианопропан), и в реакции <sup>258, 259</sup>



Сообщалось, что биядерный комплекс  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  также выделяет под действием света водород из его потенциальных доноров <sup>404</sup>.

К преобразователям, работающим по схеме 3, можно отнести и рассмотренные в гл. II полупроводниковые фотокатализаторы, например  $\text{TiO}_2$ .

Основной особенностью полупроводниковых преобразователей по сравнению с молекулярными является то, что первичное разделение зарядов под действием света происходит в них в результате электронного перехода между коллективными уровнями (зонами) твердого тела, а не между уровнями индивидуальных молекул. В остальном же эти преобразователи по механизму действия фактически не отличаются от молекулярных. Действительно, образовавшиеся в результате разделения зарядов электрон и дырка играют в разложении воды такую же роль, как частицы  $\text{A}^-$  и  $\text{D}^+$  в молекулярных системах.

Пространственному разделению электрона и дырки способствует внутреннее электрическое поле в приповерхностном слое полупроводника, где поглощается свет. Как уже отмечалось, разделение частиц  $\text{A}^-$  и  $\text{D}^+$  электрическим полем является одним из методов их стабилизации в молекулярных преобразователях. Избежавшие рекомбинации электроны и дырки попадают на поверхность электродов, где, как и в молекулярных системах, вступают в каталитические реакции восстановления воды с выделением водорода (электрон) и окисления воды с выделением кислорода (дырка).

Главным недостатком разработанных полупроводниковых фотокатализаторов, как отмечалось в гл. II, является низкая фоточувствительность в видимой области, а также недостаточно эффективное разделение зарядов в электрическом поле поверхностного слоя и низкая каталитическая активность в последующих стадиях выделения кислорода и водорода. Для подавления рекомбинации электронов и дырок и для придания им окислительно-восстановительных потенциалов, достаточных для разложения воды с заметной скоростью, в существующих системах приходится прикладывать к полупроводнику дополнительную разность потенциалов от внешнего источника напряжения.

Как уже отмечалось, указанные недостатки можно пытаться преодолеть, используя полупроводники с более узкой (1—1,5 эв) запрещенной зоной и легированной поверхностью (см. также гл. II). Возможно, что введение в поверхностный слой электронодонорных и электроноакцепторных соединений позволит создать дополнительные электрические поля и обеспечить эффективное разделение зарядов в отсутствие внешнего источника электрического потенциала. Сенсibilизация полупроводников адсорбированными или «пришитыми» молекулами краси-

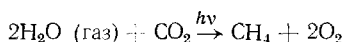


телей могла бы обеспечить чувствительность к видимому свету даже при большой ширине запрещенной зоны. Наконец, введением добавок можно попытаться увеличить каталитическую активность поверхности полупроводника в отношении выделения водорода и кислорода.

Таким образом, между механизмами действия молекулярных и полупроводниковых фотокаталитических преобразователей действительно нет принципиальных различий, и можно ожидать, что подходы, используемые при разработке молекулярных фотокатализаторов, будут полезны и для работы над созданием полупроводниковых фотокатализаторов.

#### г) Фотокаталитическое разложение воды по схеме 4

Данные о фотокаталитическом разложении воды по схеме 4 немногочисленны. Тем не менее эта схема представляется весьма перспективной. Недавно было обнаружено<sup>219</sup>, что при фотооблучении монокристаллов полупроводников  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrTiO}_3$  на них может идти следующая реакция:



Имеются указания на то, что первой стадией этой реакции является темновая диссоциативная адсорбция воды, а свет используется для фотодесорбции продуктов. Сообщалось также о фоторазложении газообразной воды под действием видимого света на поверхности еще одного полупроводника — монокристаллического германия<sup>403, 406</sup>.

Известно, что вода может диссоциативно хемосорбироваться также и на поверхности металлов, таких, например, как никель Ренея<sup>407</sup> и, возможно, железо<sup>408</sup>. Протекание диссоциативной хемосорбции воды обусловлено большими величинами теплот адсорбции атомов водорода и кислорода на некоторых металлах. Эти данные позволяют надеяться на возможность реализации в будущем схемы 4 с использованием также и металлических катализаторов.

На современном этапе развития науки и техники широкое вовлечение солнечной энергии в энергетический баланс человечества представляется разрешимой проблемой, требующей самого серьезного внимания. Сейчас наиболее близки к широкому практическому использованию полупроводниковый (на  $n$ — $p$ -переходах) и теплотехнический способы преобразования солнечной энергии. Накопленные данные о механизмах катализа и фотохимических превращений позволяют считать реальной задачей создания также и фотокаталитических преобразователей (молекулярных и полупроводниковых), в первую очередь, на основе фотокаталитического разложения воды. Полупроводниковые фотокатализаторы, на которых вода разлагается на кислород и водород, уже существуют. Их к. п. д. пока что невелик, однако видны перспективы его повышения путем изменения химического состава поверхностного слоя и использования полупроводников с узкой запрещенной зоной. Реальной, хотя и сложной, задачей представляется создание молекулярных фотокаталитических систем для преобразования солнечной энергии — упрощенных аналогов фотосинтетических систем живых организмов.

С точки зрения конечного результата — создания преобразователей с максимальными к. п. д. — наиболее перспективными представляются системы, работающие без образования на промежуточных стадиях радикалов и атомов в свободном состоянии. Тем не менее и системы с образованием радикалов в свободном состоянии нельзя в настоящее время сбрасывать со счетов. Они более просты, и поэтому на первых порах реальные к. п. д. для них могут оказаться даже выше, чем у более сложных систем. При этом элементы, отработанные на простых

системах, в дальнейшем могут оказаться полезными при создании более совершенных преобразователей.

Заслуживает внимания идея создания комбинированных преобразователей, в которых видимый свет использовался бы для фотохимических превращений, а инфракрасный свет — для нагрева реагентов и смещения химических равновесий в желаемую сторону. Максимально возможный к. п. д. таких преобразователей должен быть выше, чем у чисто квантовых, за счет более полного использования солнечного спектра.

Разложение воды как на молекулярных, так и на полупроводниковых фотокатализаторах состоит из трех стадий: разделение зарядов светом с образованием сильного окислителя и сильного восстановителя, выделение кислорода из воды сильным окислителем, выделение водорода из воды сильным восстановителем.

Основным камнем преткновения на пути реализации первой стадии является быстрая рекомбинация образовавшихся сильного окислителя и сильного восстановителя с переходом запасенной энергии в тепло. Однако можно рассчитывать, что эту рекомбинацию удастся замедлить, используя описанный выше туннельный, химический, фазовый или электростатический методы стабилизации разделения зарядов. Из двух остальных стадий более трудной для практической реализации является стадия выделения кислорода. В то время как эффективные катализаторы для выделения водорода из воды сильным восстановителем уже известны, эффективные катализаторы для выделения кислорода из воды сильными окислителями пока отсутствуют. Поиск таких катализаторов представляется сейчас задачей первостепенной важности.

Работы над фотокаталитическим преобразованием солнечной энергии начались лишь недавно и находятся пока еще в стадии научных исследований. В настоящей статье сделана попытка рассмотреть состояние этой проблемы на фоне общего состояния дел в области преобразования солнечной энергии и наметить возможные пути ее решения. Есть все основания надеяться, что на основе фотокаталитического способа могут быть созданы достаточно эффективные преобразователи солнечной энергии в энергию водорода. Однако задача эта непростая, и для ее решения потребуются серьезные фундаментальные и прикладные исследования на стыке катализа, фотохимии и фотофизики.

Какой из принципиально возможных способов преобразования солнечной энергии окажется наиболее экономичным — покажет будущее.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Наука и общество, «Наука», М., 1973, стр. 109; Вестн. АН СССР, 1977, № 4, 11.
2. М. А. Стырикович, Вестн. АН СССР, 1975, № 2, 13.
3. Г. Люсти, Курьер ЮНЕСКО, 1974, № 1, 4.
4. Б. Дж. Бринкворт, Солнечная энергия для человека, «Мир», М., 1976.
5. П. Я. Антропов, Топливно-энергетический потенциал Земли, Изд-во ВИНТИ, М., 1976.
6. П. Л. Капица, Эксперимент. Теория. Практика, «Наука», М., 1977, стр. 82.
7. Л. Н. Белл, Вестн. АН СССР, 1973, № 2, 33.
8. З. Ф. Чуханов, Там же, 1976, № 9, 104.
9. E. A. Walters, E. M. Wewerka, J. Chem. Educ., 52, 282 (1975).
10. А. Рамачандран, Дж. Гурураджа, Курьер ЮНЕСКО, № 7, 16 (1978).
11. P. R. Ryason, Energy Sources, 4, 1 (1978).
12. J. R. Bolton, Science, 202, 705 (1978).
13. M. Calvin, Internat. J. Energy Research, 1, 299 (1977).
14. В. А. Легасов, Природа, 1977, № 3, 3.
15. Атомно-водородная энергетика и технология, вып. 1, ред. В. А. Легасова, Атомиздат, М., 1978.

16. А. А. Нищипорович, в сб. Итоги науки и техники. Физиология растений, т. 3, Изд-во ВИНТИ, М., 1977.
17. А. А. Нищипорович, в сб. Преобразование солнечной энергии, «Наука», М., 1980.
18. Н. С. Бабаев, В. Ф. Демин, И. И. Кузьмин, В. И. Степанчиков, Природа, 1978, № 10, 3.
19. Радиационный режим территории СССР, Гидрометиздат, Л., 1961.
20. К. Я. Кондратьев, Актинометрия, Гидрометиздат, 1965.
21. И. А. Шильгин, Солнечная радиация и растение, Гидрометиздат, Л., 1967.
22. А. М. Васильев, А. П. Ландцман, Полупроводниковые фотопреобразователи, «Советское радио», М., 1971.
23. И. И. Собельман, Успехи физ. наук, 120, 85 (1976).
24. В. А. Ванке, В. М. Лопухин, В. Л. Саввин, Там же, 123, 633 (1977).
25. Большая Советская Энциклопедия, т. 18, 1974, стр. 81.
26. Большая Советская Энциклопедия, т. 24, ч. 1, 1976, стр. 98.
27. Исследования по использованию солнечной энергии, ред. Ф. Даниэльс, Д. Даффи, ИЛ, М., 1957.
28. Использование солнечной энергии при космических исследованиях, ред. В. А. Баум, «Мир», М., 1964.
29. Г. Я. Умаров, А. А. Ершов, Солнечная энергетика, «Знание», М., 1974.
30. M. Wolf, Science, 184, 382 (1974).
31. H. C. Hottel, Chem. Eng. Progress, 71, 53, (1975).
32. B. Sorensen, Science, 189, 255 (1975).
33. G. Zener, Там же, 189, 294 (1975).
34. Application of Solar Technology to Today's Energy Needs, v. 1, 2, Report by the Office of Tech. Assessment of US Congress, Washington, 1977.
35. N. L. Brown, J. W. Howe, Science, 199, 651 (1978).
36. Umschau in Wiss. und Technik, 75, 65 (1975).
37. I. Oshida, Butsuri, 30, 245 (1975).
38. B. Brinkworth, Chemistry in Britain, 11, 311 (1975).
39. М. М. Колтун, Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии, «Наука», М., 1978.
40. A. L. Hammond, Science, 189, 538 (1975).
41. R. W. Harrigan, J. Sol. State Chem., 22, 9 (1977).
42. J. G. Asbury, R. O. Mueller, Science, 195, 445 (1977).
43. K. D. Masterson, J. Solid State Chem., 22, 41 (1977).
44. A. L. Hammond, W. D. Metz, Science, 197, 241 (1977).
45. W. D. Metz, Там же, 197, 353 (1977).
46. A. L. Hammond, Там же, 197, 445 (1977).
47. W. D. Metz, Там же, 197, 650 (1977).
48. A. L. Hammond, Там же, 197, 623 (1977).
49. A. L. Hammond, Там же, 197, 745 (1977).
50. E. S. Lipinsky, Там же, 199, 644 (1978).
51. Н. С. Лидоренко, В. М. Евдокимов, А. К. Зайцева, М. М. Колтун, С. В. Рябиков, Д. С. Скребков, Доклад на Всемирном электротехническом конгрессе, М., 1977, стр. 5А-01.
52. Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Г. С. Далецкий, М. Б. Каган, Н. С. Лидоренко, В. М. Тучкевич, Доклад на Всемирном электротехническом конгрессе, М., 1977, стр. 5А-04.
53. Ж. И. Алферов, в сб. Будущее науки, «Знание», М., 1978, стр. 92.
54. H. Kelly, Science, 199, 634 (1978).
55. В. М. Евдокимов, в сб. Преобразование солнечной энергии, «Наука», М., 1980.
56. M. Calvin, Science, 184, 375 (1974).
57. J. Bockris, Energy: the Solar Hydrogen Alternative, N. Y., 1975; Chem. Eng. News, 55, № 40, 27 (1977).
58. D. Haneman, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 44, 37 (1977).
59. Solar Energy—Photochemical Conversion and Storage, Results of NE-project 5562071, ed by S. Claesson, L. Engström, Natl. Swedish Board for Energy Source Development, 1977.
60. М. А. Леонтович, Успехи физ. наук, 114, 555, 1974.
61. Ж. И. Алферов, Вестн. АН СССР, 1976, № 7, 28.
62. Н. С. Лидоренко, Там же, 1976, № 9, 96.
63. H. Tributsch, H. Gerisher, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 73, 251 (1969).
64. R. Memming, Photochem. Photobiol., 16, 325 (1972).
65. A. Marzin, Praxis Naturwiss., 22, 99 (1973).
66. R. Memming, Faraday Disc. Chem. Soc., 1974, № 58, 261.
67. H. Gerisher, Там же, 1974, № 58, 219.
68. W. W. Anderson, Y. G. Chai, Energy Conversion, 14, № 12, 10 (1975).
69. Y. G. Chai, W. W. Anderson, Appl. Phys. Letters, 27, 183 (1974).
70. H. Gerischer, J. Gobrecht, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 80, 327 (1976).
71. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, M. S. Wrignton, J. Am. Chem. Soc., 98, 1635 (1976).

72. A. B. Ellis, S. W. Kaiser, M. S. Wrighton, Там же, 98, 6418 (1976).  
73. J. M. Bolts, A. B. Ellis, K. D. Legg, M. S. Wrighton, Там же, 99, 4826 (1977).  
74. H. Tributsch, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 81, 361 (1977).  
75. H. Minoura, M. Tsuiki, T. Oki, Там же, 81, 588 (1977).  
76. H. Minoura, H. Okada, M. Tsuiki, Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 10, 1443 (1977).  
77. D. Hall, J. Electrochem. Soc., 124, 804 (1977).  
78. A. Heller, K. C. Chang, B. Miller, Там же, 124, 697 (1978).  
79. T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, Там же, 124, 719 (1977).  
80. M. Saito, T. Kishi, T. Nagai, Denki Kagaku, 45, 149 (1977).  
81. K. C. Chang, A. Heller, B. Schwartz, S. Menezes, B. Miller, Science, 196, 1097 (1977).  
82. H. Minoura, T. Nakamura, Y. Ueno, M. Tsuiki, Chem. Letters, 1977, 913.  
83. H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, N. Geheeb, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 81, 592 (1977).  
84. D. M. Tench, H. Gerischer, J. Electrochem. Soc., 124, 1612 (1977).  
85. H. Ikeda, M. Hara, K. Takahama, S. Murakami, H. Tamura, Denki Kagaku, 45, 587 (1977).  
86. K. D. Legg, A. B. Ellis, J. M. Bolts, M. S. Wrighton, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74, 4116 (1977).  
87. A. J. Bard, J. Photochem., 10, 59 (1979).  
88. B. Miller, A. Heller, M. Robins, S. Menezes, K. G. Chang, J. Thompson, J. Electrochem. Soc., 124, 1019 (1977).  
89. Y. Suda, Y. Shimoura, T. Sakata, H. Tsubomura, J. Phys. Chem., 82, 268 (1978).  
90. В. А. Илатовский, И. Б. Дмитриева, Г. Г. Комиссаров, Ж. физ. химии, 52, 121 (1978).  
91. В. А. Илатовский, И. Б. Дмитриева, Г. Г. Комиссаров, Там же, 52, 2551 (1978).  
92. A. Heller, K. C. Chang, B. Miller, J. Am. Chem. Soc., 100, 684 (1978).  
93. J. M. Bolts, M. S. Wrighton, Там же, 100, 5257 (1978).  
94. E. Rabinowitch, J. Chem. Phys., 8, 551 (1940).  
95. A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, Chem. Rev., 31, 177 (1942).  
96. M. Eisenberg, H. P. Silverman, Electrochim. Acta, 5, 1 (1961).  
97. T. Imura, S. Takagi, K. Kawabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2075 (1973).  
98. R. Gomer, Electrochim. Acta, 20, 13 (1975).  
99. M. I. C. Ferreira, A. Harriman, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 1085 (1977).  
100. T. Sakata, Y. Suda, J. Tanaka, H. Tsubomura, J. Phys. Chem., 81, 537 (1977).  
101. A. Lottaz, A. Zelevsky, Chimia, 31, 180 (1977).  
102. W. J. Albery, M. D. Archer, Nature, 270, 392 (1977).  
103. W. J. Albery, A. W. Foulds, J. Photochem., 10, 41 (1979).  
104. W. J. Albery, M. D. Archer, Electrochim. Acta, 21, 1155 (1977).  
105. W. J. Albery, M. D. Archer, J. Electrochem. Soc., 124, 688 (1977).  
106. P. V. Kamat, M. D. Karkhanavala, P. N. Moorthy, Indian J. Chem., A15, 342 (1977).  
107. N. Kamitani, Shokubai, Catalyst, 19, 171 (1977).  
108. K. Shigehara, M. Nishimura, E. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 3397 (1977).  
109. A. Zeichner, J. R. Goldstein, G. Stein, J. Phys. Chem., 82, 1687 (1978).  
110. A. Marzin, Prax. Naturwiss. Chem., 27, 68 (1978).  
111. В. С. Багоцкий, Ю. М. Вольфович, Ю. Л. Голик, А. Н. Суворов, Ю. С. Шерстобитов, Электрохимия, 13, 1611 (1977).  
112. Т. Н. Везиров, Курьер ЮНЕСКО, 1978, № 7, 32.  
113. H. Ishikawa, M. Nakane, E. Ishii, T. Uehara, G. Miyake, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Industry, 12, 1817 (1977).  
114. В. С. Багоцкий, Вестн. АН СССР, 1976, № 7, 41.  
115. Т. Эрден-Груз, Химические источники энергии, «Мир», М., 1975.  
116. K. V. Kordesch, J. Electrochem. Soc., 125, 77C (1978).  
117. Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг, Фотоэмиссионные явления на границе металл — раствор, сб. Итоги науки и техники, сер. Фотохимия. Радиационная химия, т. 1, Изд-во ВИНТИ, М., 1978.  
118. Г. А. Корсунский, в сб. Проблемы фотосинтеза, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 87.  
119. К. Хонда, Т. Ватанабе, Электрохимия, 13, 924 (1977).  
120. Д. М. Шуб, А. А. Ремнев, В. И. Веселовский, Там же, 11, 1100 (1975).  
121. Yu. S. Shumov, M. Heyrovsky, J. Electroanal. Chem., 65, 469 (1975).  
122. G. Stein, Israel J. Chem., 14, 213 (1975).  
123. H. Yoneyama, H. Sakamoto, H. Tamura, Electrochim. Acta, 20, 341 (1975).  
124. H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., 58, 263 (1975).  
125. J. Manassen, D. Cahen, G. Hodes, A. Sofer, Nature, 263, 97 (1976).  
126. M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tamura, Electrochim. Acta, 21, 1065 (1976).  
127. H. Morisaki, T. Watanabe, M. Iwase, K. Yazawa, Appl. Phys. Letters, 29, 338 (1976).  
128. T. Ohnishi, Y. Nakato, H. Tsubomura, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 79, 523 (1975).  
129. J. F. Houlihan, Chem. Eng. Progr., 54, № 35, 6 (1976).  
130. I. Nakato, K. Abe, H. Tsubomura, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 80, 1002 (1976).

131. Л. Л. Ларина, Э. М. Трухан, Труды Моск. физ.-техн. ин-та, сер. общая и молекулярная физика, 1977, № 9, 138.
132. В. Б. Киреев, Д. А. Филимонов, Там же, 1977, № 9, 174.
133. Ф. Такахаши, Электрохимия, 13, 1674 (1977).
134. Х. Цубокура, И. Накато, Т. Саката, Там же, 13, 1689 (1977).
135. М. Miyake, H. Tamura, Electrochim. Acta, 22, 319 (1977).
136. M. Kazio, Japan, J. Appl. Phys., 16, 1879 (1977).
137. W. D. K. Clark, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc., 99, 4676 (1977).
138. S. Meshitsuka, K. Tamaru, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 73, 236 (1977).
139. K. L. Hardee, A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 124, 215 (1977).
140. P. A. Kohl, S. N. Frank, A. J. Bard, Там же, 124, 225 (1977).
141. S. N. Frank, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 99, 4667 (1977).
142. M. Tomkiewicz, J. M. Woodall, Science, 196, 990 (1977).
143. А. Л. Асатиани, Т. В. Джавришвили, Э. А. Ротенберг, Электрохимия, 13, 309 (1977).
144. H. Tributsch, Z. Naturforsch., 32A, 972 (1977).
145. A. C. C. Tseung, S. Jasem, Electrochim. Acta, 22, 31 (1977).
146. L. S. R. Yeh, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 124, 833 (1977).
147. А. Н. Асанов, ДАН СССР, 225, 836 (1975).
148. T. Yamamura, Y. Umezawa, Chem. Letters, 1977, 1286.
149. T. Takizawa, T. Watanabe, K. Honda, J. Phys. Chem., 82, 1391 (1978).
150. P. Capelle, M. de Backer, O. de Witte, G. Feullade, G. Lepoutre, Compt. rend, C284, 597 (1977).
151. K. Ohashi, J. Me Cann, J. Bockris, Nature, 266, 610 (1977).
152. M. A. Butler, D. S. Ginley, Chem. Phys. Letters., 47, 319 (1977).
153. J. G. Mauroides, D. I. Tchernev, J. A. Kafalas, D. F. Kolesar, U. S. Dep. Commer. Natl. Bur. Stand. Spec. Publ., 1976, № 455, 221.
154. G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, J. Appl. Electrochem., 7, 181 (1977).
155. K. Nakatani, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 783 (1977).
156. H. J. Danzmann, K. Hauffe, Z. G. Szabo, Z. Phys. Chem. (BDR), 104, 95 (1977).
157. D. S. Ginley, M. A. Butler, J. Appl. Phys., 48, 2019 (1977).
158. M. T. Spitler, M. Calvin, J. Chem. Phys., 66, 4294 (1977).
159. H. Tsubomura, M. Matsumura, Kagaku, Chemistry, 32, 238 (1977).
160. K. Kohayakawa, A. Fujishima, K. Honda, Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1977, 780.
161. M. A. Butler, J. Appl. Phys., 48, 1914 (1977).
162. H. Minoura, M. Niwa, T. Oki, M. Tsuiki, Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1977, 487.
163. A. J. Nozik, Appl. Phys. Letters, 30, 567 (1977).
164. H. H. Kung, H. S. Jarrett, A. W. Sleight, A. Ferretti, J. Appl. Phys., 48, 2463 (1977).
165. M. Soma, Chem. Phys. Letters, 50, 93 (1977).
166. J. O'M. Bockris, K. Uosaki, J. Electrochem. Soc., 124, 1348 (1977).
167. M. Matsumura, Y. Nomura, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2533 (1977).
168. M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tamura, Там же, 50, 1492 (1977).
169. T. Watanabe, T. Takizawa, K. Honda, J. Phys. Chem., 81, 1845 (1977).
170. R. H. Wilson, L. A. Harris, M. E. Gerstner, J. Electrochem. Soc., 124, 1233 (1977).
171. M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tamura, Denki Kagaku, 45, 411 (1977).
172. M. Fujihira, N. Onishi, T. Osa, Nature, 268, 226 (1977).
173. S. N. Frank, A. J. Bard, J. Phys. Chem., 81, 1484 (1977).
174. M. S. Wrighton, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, J. Solid State Chem., 22, 17 (1977).
175. T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, Chem. Letters, 1977, 1073.
176. A. Bourrase, G. Horowitz, J. phys. Lett. (France), 38, 291 (1977).
177. T. Miura, H. Shinoda, T. Kishi, T. Nagai, Denki Kagaku, 45, 223 (1977).
178. A. J. Nozik, Ann. Rev. Phys. Chem., 29, 189 (1978).
179. A. W. Mau, W. H. F. Sasse, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 44, 89 (1977).
180. А. Т. Василько, П. П. Позорецкий, С. К. Ковач, в сб. Электродные процессы в водных растворах, «Наукова думка», Киев, 1979, стр. 20.
181. Э. М. Трухан, В. Б. Киреев, в сб. Преобразование солнечной энергии, «Наука», М., 1980.
182. А. Н. Асанов, в сб. Материалы III Всесоюзн. совещ. по фотохимии, Ростов-на-Дону, 1977, Изд-во МГУ, стр. 42.
183. M. Tomkiewicz, H. Fay, Appl. Phys., 18, 1 (1978).
184. J. R. Martin, R. Olier, P. Clechet, J. Phys. Lett (France), 38, 271 (1977).
185. A. B. Vocarsly, J. M. Bolts, P. G. Gummins, M. S. Wrighton, Appl. Phys. Letters, 31, 568 (1977).
186. P. D. Fleischauer, J. K. Allen, J. Phys. Chem., 82, 432 (1978).
187. Г. А. Корсунковский, Ж. физ. химии, 52, 2276 (1978).
188. С. О. Изидинов, В. П. Кузьмина, Б. Е. Аратовская, Там же, 52, 2558 (1978).
189. Е. Рабинович, Фотосинтез, ИЛ, М., т. 1, 1951; т. 2, 1953; т. 3, 1959.
190. А. А. Красновский, Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы, 29-е Баховские чтения, «Наука», М., 1974.

191. Б. А. Рубин, В. Ф. Гавриленко, Биохимия и физиология фотосинтеза, Изд-во МГУ, М., 1977.
192. Э. Брода, в сб. Наука и человечество, «Знание», М., 1978, стр. 170.
193. Ф. Даниэльс, в сб. Исследования по использованию солнечной энергии, ИЛ, М., 1957, стр. 187.
194. J. A. Bassham, Science, 197, 630 (1977).
195. J. R. Bolton, Int. Conference on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Ontario, Canada, 1976, p. A8.
196. К. Мейер, в сб. Исследования по использованию солнечной энергии, ИЛ, М., 1957, стр. 191.
197. А. Фишер, Там же, стр. 198.
198. Э. Брода, в сб. Будущее науки, «Знание», М., 1978, стр. 102.
199. Л. В. М. ла Ривьер, Э. Дж. да Силва, Курьер ЮНЕСКО, 1978, № 7, 29.
200. И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, П. П. Титов, в сб. Вопросы атомной науки и техники, сер. Атомно-водородная энергетика, ИАЭ им. И. В. Курчатова, М., 1977, стр. 26.
201. Е. Рабинович, в сб. Исследования по использованию солнечной энергии. ИЛ, М., 1957, стр. 209.
202. R. J. Marcus, Science, 123, 399 (1956).
203. The Current State of Knowledge of Photochemical Formation of Fuel, ed N. N. Lichten, NSF/RANN Workshop Report, Boston, University, 1974.
204. V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, M. Gleria, Science, 189, 852 (1975).
205. J. R. Bolton, см. <sup>195</sup>, 1976, Ontario, Canada, p. E11.
206. J. R. Bolton, J. Solid State Chem., 22, 3 (1977).
207. D. M. Mattox, Там же, 22, 31 (1977).
208. E. Schumacher, Chimia, 32, 193 (1978).
209. S. Odile, 14-e Semaine étude chim. org., Nice, 1977.
210. N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz, Nouv. J. Chem., 1, 363 (1977).
211. W. R. Bergmark, G. Lones, T. E. Reinhard, см. <sup>195</sup>, p. G4.
212. R. R. Haulala, J. Little, E. Sweet, Там же, p. G8.
213. W. H. F. Sasse, Там же, p. G1.
214. N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, J. Am. Chem. Soc., 99, 7388 (1977).
215. C. Kotal, P. Schwendiman, P. Grutsch, Solar Energy, 19, 651 (1977).
216. T. Mikai, Y. Yamashita, Tetrahedron Letters, 1978, 357.
217. G. Ervin, J. Solid State Chem., 22, 51 (1977).
218. R. K. Chan, см. <sup>195</sup>, 1976, Ontario, Canada, p. D8.
219. J. C. Hemminger, R. Carr, G. A. Somorjai, Chem. Phys. Letters, 57, 100 (1978).
220. G. N. Schrauser, T. D. Gulh, J. Am. Chem. Soc., 99, 7189 (1977).
221. H. Hennig, P. Thomas, R. Wagener, D. Renorek, K. Jurdeczka, Z. Chemie, 17, 241 (1977).
222. Л. Л. Басов, В. А. Котельников, в сб. Спектроскопия фотопревращений в молекулах, «Наука», Л., 1977, стр. 228.
223. Д. Тривич, П. Флинн, в сб. Исследования по использованию солнечной энергии, ИЛ, М., 1957, стр. 152.
224. И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, С. В. Зайцев, ДАН СССР, 229, 94 (1976).
225. Экспресс-информация ВИНТИ, Серия: Прямое преобразование тепловой и химической энергии в электричество, 1978, № 33, 1.
226. Краткий справочник физико-химических величин, ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель, «Химия», Л., 1974.
227. G. V. Vixton, Coord. Chem. Rev., 22, 195 (1977).
228. В. Лагимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1959.
229. Справочник химика, ред. Б. П. Никольский, т. 3, «Химия», М.—Л., 1974, стр. 742.
230. Л. С. Лилич, М. К. Хрипун, Окислительно-восстановительные и другие донорно-акцепторные реакции в растворах, Изд-во ЛГУ, Л., 1978.
231. В. Н. Кузнецов, А. А. Лисаченко, Ф. И. Вилесов, Химия высоких энергий, 7, 230 (1973).
232. В. И. Коротков, В. Е. Холмогоров, в сб. Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах, Новосибирск, 1977, стр. 96.
233. M. T. Macpherson, J. P. Simons, Chem. Phys. Letters, 51, 261 (1977).
234. D. Yeager, V. McKoy, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 61, 755 (1974).
235. В. М. Золотарев, А. В. Демин, Оптика и спектроскопия, 43, 271 (1977).
236. V. Balzani, V. Carassiti, Photochemistry Coordination Compounds Acad. Press, N. Y., 1970.
237. А. И. Опарин, Возникновение жизни на Земле, Изд-во АН СССР, М., 1957.
238. В. Б. Евстигнеев, в сб. Спектроскопия фотопревращений в молекулах, «Наука», Л., 1977, стр. 131.
239. F. K. Fong, L. Galloway, J. Am. Chem. Soc., 100, 3594 (1978).
240. L. Galloway, J. Roettiger, D. R. Fruge, Там же, 100, 4635 (1978).

241. T. Yamamura, Chem. Letters, 1978, 193.  
242. M. Spiro, A. K. Ravnö, J. Chem. Soc., 1965, 78.  
243. А. Д. Надеждин, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль, Ж. физ. химии, 49, 2263 (1975).  
244. А. Я. Сычев, Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов, «Штинница», Кишинев, 1976.  
245. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Г. И. Лихтенштейн, ДАН СССР, 221, 1374 (1975).  
246. Н. Н. Семенов, Вестн. АН СССР, № 10, 83 (1978).  
247. И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова, Электрохимия, «Мир», М., 1977.  
248. А. Мацуда, Р. Натоя, Т. Охмори, К. Кунимацу, Т. Кушимото, Электрохимия, 13, 1659 (1977).  
249. Н. М. Бажин, В. М. Бердников, в сб. Свободно-радикальные состояния в химии, «Наука», Новосибирск, 1972, с. 129.  
250. Н. М. Бажин, В. В. Королев, Химия высоких энергий, 12, 425 (1978).  
251. L. J. Heidt, A. F. McMillan, Science, 117, 75 (1953).  
252. Л. Хейдт, в сб. Исследования по использованию солнечной энергии, ИЛ, М., 1957, стр. 220.  
253. D. D. Davis, K. L. Stevenson, G. K. King, Inorg. Chem., 16, 670 (1974).  
254. D. D. Davis, G. K. King, K. L. Stevenson, E. R. Birnbaum, J. H. Hageman, J. Solid State Chem., 22, 63 (1977).  
255. D. D. Davis, K. L. Stevenson, C. R. Davis, J. Am. Chem. Soc., 100, 5344 (1978).  
256. N. M. Bazhin, Chem. Phys. Letters, 43, 469 (1976).  
257. M. Brandis, G. Stein, J. Phys. Chem., 82, 852 (1978).  
258. D. K. Erwin, G. L. Geoffroy, H. B. Gray, G. S. Hammond, E. I. Solomon, W. C. Troglor, A. A. Zagars, J. Am. Chem. Soc., 99, 3620 (1977).  
259. W. C. Troglor, D. K. Erwin, G. L. Geoffroy, H. B. Gray, Там же, 100, 1160 (1978).  
260. A. W. Adamson, W. L. Watts, Chem. Rev., 68, 541 (1968).  
261. А. А. Позняк, В. Е. Стельмашок, В. К. Румас, Химия высоких энергий, 11, 374 (1977).  
262. H. Hada, Y. Yonezawa, A. Yoshida, A. Kurakake, J. Chem. Phys., 80, 2728 (1976).  
263. G. V. Buxton, S. P. Wilford, R. J. Williams, J. Chem. Soc., 1962, 4957.  
264. C. H. Langford, J. H. Carey, Canad. J. Chem., 53, 2430 (1975).  
265. F. David, P. G. David, J. Phys. Chem., 80, 579 (1976).  
266. S. Hashimoto et al., Bull. Chem. Soc., Japan, 45, 966 (1972).  
267. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, В. М. Гребенкина, Успехи химии, 46, 185 (1977).  
268. H. D. Burrows, T. J. Kemp, Chem. Soc. Rev., 3, 2 (1974).  
269. M. Moriyasu, Y. Yokoyama, S. Ikeda, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 2211 (1977).  
270. Б. В. Корякин, Т. С. Джабиев, А. Е. Шилов, ДАН СССР, 229, 128 (1976).  
271. И. С. Щеголева, А. И. Крюков, ДАН УССР, Б, 1977, 431.  
272. С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, А. И. Крюков, ДАН СССР, 235, 354 (1977).  
273. А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, И. С. Щеголева, А. В. Коржак, Теор. эксперим. химия, 13, 135 (1977).  
274. Т. Donohue, J. Chem. Phys., 67, 5402 (1977).  
275. И. С. Щеголева, Химия высоких энергий, 10, 398 (1976).  
276. Н. И. Лицов, В. А. Войтенко, В. И. Николаевская, А. А. Качан, Там же, 12, 345 (1978).  
277. B. N. Bandyopadhyay, A. Harriman, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 663 (1977).  
278. Дж. Калверт, Дж. Питц, Фотохимия, «Мир», М., 1967.  
279. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971.  
280. O. Kalisky, M. Shirom, J. Photochem., 7, 215 (1977).  
281. J. K. Thomas, P. Piciulo, J. Am. Chem. Soc., 100, 3239 (1978).  
282. D. Sandrini, V. Balzani, Там же, 99, 4523 (1977).  
283. M. D. Marcantonatos, Inorg. Chim. Acta, 24, L 37 (1977).  
284. S. J. Formosinho, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 73, 201 (1977).  
285. P. J. Giordano, C. R. Bock, M. S. Wrighton, L. V. Interrante, R. F. X. Williams, J. Am. Chem. Soc., 99, 3187 (1977).  
286. S. H. Peterson, J. N. Demas, Там же, 98, 7880 (1976).  
287. В. В. Королев, Н. М. Бажин, Химия высоких энергий, 12, 421 (1978).  
288. S. G. Schulman, in Modern Fluorescence Spectroscopy, v. 2, N. Y.—London, 1976, p. 239.  
289. F. Celarsin, Z. phys. Chem., 106, 25 (1977).  
290. И. Ю. Мартынов, А. Б. Демяшкевич, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Успехи химии, 46, 3 (1977).  
291. K. Durek, P. Schumacher, R. N. Schindler, Z. Naturforsch., A 32, 1157 (1977).  
292. G. N. Schrauzer, T. D. Guth, J. Am. Chem. Soc., 98, 3508 (1976).  
293. S. Leutwyler, E. Schumacher, Chimia, 31, 475 (1977).  
294. P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, Chem. Commun., 1977, 128.  
295. P. H. Kasai, R. J. Bishop, J. Phys. Chem., 81, 1527 (1977).  
296. S. Markiewicz, M. S. Chan, R. H. Sparks, C. A. Evans, J. R. Bolton, см. <sup>195</sup>, p. E6.  
297. D. J. Graves, J. D. Stramondo, Amer. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 72, 43 (1976).

298. Б. В. Корякин, Т. С. Джабиев, А. Е. Шилов, ДАН СССР, 233, 620 (1977).
299. Б. В. Корякин, В. В. Родин, Т. С. Джабиев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2788.
300. K. K. Rao, S. G. Reeves, L. Rosa, D. O. Hall, см.<sup>195</sup>, p. A6.
301. J. M. Lean, J. P. Sauvage, Nouv. J. Chim., 1, 449 (1977).
302. Л. И. Богуславский, А. Г. Волков, М. Д. Канделаки, Е. А. Нижниковский, М. А. Бибикова, Биофизика, 22, 223 (1977).
303. Y. Toyoshima, Nature, 265, 187 (1977).
304. G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 98, 2337 (1976).
305. G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, Там же, 99, 4947 (1977).
306. P. J. DeLaive, J. T. Lee, H. W. Sprintschnik, H. Abruna, T. J. Meyer, D. G. Whitten, Там же, 99, 7094 (1977).
307. D. G. Whitten, F. R. Hopf, F. H. Quina, G. Sprintschnik, H. Sprintschnik, Pure Appl. Chem., 49, 379 (1977).
308. S. J. Valenty, G. L. Gaines, J. Am. Chem. Soc., 99, 1285 (1977).
309. A. Harriman, Chem. Commun., 1977, 777.
310. L. J. Yellowlees, R. G. Dickinson, C. S. Halliday, J. S. Bonham, L. E. Lyons, Austral. J. Chem., 31, 431 (1978).
311. N. Sutin, J. Photochem., 10, 19 (1979).
312. V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, C. S. Laurence, Coord. Chem. Rev., 15, 321 (1975).
313. N. E. Tokel, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 94, 2862 (1972).
314. N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. Hemingway, A. J. Bard, Там же, 95, 6582 (1973).
315. J. N. Demas, A. W. Adamson, Там же, 95, 5159 (1973).
316. W. Halper, M. K. De Armond, Chem. Phys. Letters, 24, 114 (1974).
317. G. S. Laurence, V. Balzani, Inorg. Chem., 13, 2976 (1974).
318. G. A. Crosby, J. Am. Chem. Soc., 97, 7031 (1975).
319. C. T. Lin, N. Sutin, Там же, 97, 3542 (1975).
320. C. T. Lin, N. Sutin, J. Phys. Chem., 80, 97 (1976).
321. C. Creutz, N. Sutin, Inorg. Chem., 15, 496 (1976).
322. C. T. Lin, W. Böttcher, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc., 98, 6536 (1976).
323. C. Creutz, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc., 98, 6384 (1976).
324. J. N. Demas, J. W. Addington, Там же, 98, 5800 (1976).
325. J. N. Demas, J. W. Addington, S. H. Peterson, E. W. Harris, J. Phys. Chem., 81, 1039 (1977).
326. J. Van Houten, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 97, 3843 (1975).
327. J. Van Houten, R. J. Watts, Там же, 98, 4853 (1976).
328. R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, Там же, 97, 4781 (1975).
329. A. Juris, M. T. Gandolfi, M. E. Manfrin, V. Balzani, Там же, 98, 1047 (1976).
330. R. Ballardini, G. Varani, F. Scandola, V. Balzani, Там же, 98, 7432 (1976).
331. R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, Там же, 98, 286 (1976).
332. C. P. Anderson, D. J. Salmon, T. J. Meyer, R. C. Young, Там же, 99, 1980 (1977).
333. J. K. Nagle, R. C. Young, T. J. Meyer, Inorg. Chem., 16, 3366 (1977).
334. D. Meisel, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 99, 6577 (1977).
335. D. Meisel, M. S. Matheson, J. Rabani, Там же, 100, 117 (1978).
336. R. J. Staniewicz, R. F. Sympson, D. G. Hendricker, Inorg. Chem., 16, 2166 (1977).
337. R. J. Staniewicz, D. G. Hendricker, J. Am. Chem. Soc., 99, 6581 (1977).
338. J. F. Endicott, G. J. Ferrandi, Там же, 99, 5812 (1977).
339. M. Hinziker, A. Ludi, Там же, 99, 7370 (1977).
340. T. J. Meyer, Israel, J. Chem., 15, 200 (1977).
341. K. Chandrasekaran, P. Natarajan, Chem. Commun., 1977, 774.
342. J. N. Demas, E. W. Harris, C. M. Flynn, D. Diemente, J. Am. Chem. Soc., 97, 3838 (1975).
343. E. Finkenberg, P. Fischer, S. Y. Huang, H. D. Gafney, J. Phys. Chem., 82, 526 (1978).
344. K. Ogura, H. Urabe, T. Yosino, Electrochim. Acta, 22, 285 (1977).
345. K. Ogura, H. Urabe, T. Yosino, Там же, 22, 1357 (1977).
346. J. Phillips, C. H. Langford, Там же, 23, 143 (1978).
347. J. Phillips, C. H. Langford, J. Phys. Chem., 82, 622 (1978).
348. M. Maestri, V. Balzani, M. Z. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 100, 2694 (1978).
349. H. D. Burrows, J. Chem. Soc. Faraday, Trans I, 72, 163 (1976).
350. M. D. Marcantonatos, Inorg. Chim. Acta, 24, L53 (1977).
351. M. Moriyasu, Y. Yokoyama, S. Ikeda, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 2205 (1977).
352. J. Rabani, M. S. Matheson, см.<sup>195</sup>, p. E2.
353. C. Creutz, N. Sutin, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 72, 2858, (1975).
354. Т. С. Гликман, М. Е. Подлиняева, Укр. хим. ж., 21, 211 (1955).
355. G. Nord, O. Wernberg, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 866.
356. G. Nord, O. Wernberg, Там же, 1975, 845.



357. A. A. Schitt, *Analytical Applications of 1,10-Phenantroline and Related Compounds*, Internat. Series of Monographs in Analytical Chemistry, v. 32, Illinois, 1969.
358. В. Я. Шафирович, А. П. Моравский, Т. С. Джабиев, *Кинетика и катализ*, 18, 509 (1977).
359. W. W. Clark, *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*, Baltimore, 1960.
360. B. Ke, S. Demeter, K. I. Zamarev, R. F. Khairutdinov, *Biochim. Biophys. Acta*, 545, 265 (1979).
361. К. И. Замараев, Р. Ф. Хайрутдинов, *Успехи химии*, 47, 992 (1978).
362. Д. С. Чернавский, Н. М. Чернавская, Я. Н. Григоров, в сб. *Проблемы биофотохимии*, «Наука», М., 1973, с. 191.
363. Н. М. Чернавская, Д. С. Чернавский, *Туннельный транспорт электронов в фотосинтезе*, Изд-во МГУ, М., 1977.
364. R. W. Callahan, T. J. Meyer, *Chem. Phys. Letters*, 39, 82 (1976).
365. M. J. Powers, R. W. Callahan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 15, 894 (1976).
366. M. J. Powers, D. J. Salmon, R. W. Callahan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6731 (1976).
367. R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, Там же, 99, 1064 (1977).
368. H. Fischer, G. M. Tom, H. Taube, Там же, 98, 5512 (1976).
369. J. K. Farr, L. G. Hulett, R. H. Lane, J. K. Hurst, Там же, 97, 2654 (1975).
370. V. A. Durante, P. C. Ford, Там же, 97, 6898 (1975).
371. D. A. Piering, J. M. Malin, Там же, 98, 6045 (1976).
372. R. D. Cannon, *Chem. Phys. Letters*, 19, 299 (1977).
373. K. Mutai, K. Kobayashi, T. Kobayashi, C. Utsunomiya, *Chem. Letters*, 1977, 1047.
374. R. Foster, *J. Chem. Soc., Perkin, Trans. II*, 1975, 507.
375. H. Masuhara, K. Kaji, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 2084 (1977).
376. H. E. Toma, P. S. Santos, *Canad. J. Chem.*, 55, 3549 (1977).
377. K. Rieder, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7891 (1977).
378. Y. Hatano, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Phys. Chem.*, 82, 367 (1978).
379. P. N. Chatz, S. B. Piepho, E. R. Krausz, *Chem. Phys. Letters*, 55, 539 (1978).
380. M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4993 (1978).
381. B. C. Bunker, R. S. Drago, D. N. Hendrickson, Там же, 100, 3805 (1978).
382. M. Maestri, M. Grätzel, *Ber. Bunsengesellsch. phys. Chem.*, 81, 504 (1977).
383. K. G. Mathai, E. Rabinowitch, *J. Phys. Chem.*, 66, 663 (1962).
384. R. N. Tarafdar, K. K. Rohatgi-Mukherjee, см. <sup>195</sup>, p. D3.
385. D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, 68, 3603 (1964).
386. A. L. Loeb, T. G. Overbeck, P. H. Wiersema, *The Electrical Double Layer Around a Special Colloid Particle*, M. I. T. Press, Cambridge, 1961.
387. Д. Брек, *Цеолитовые молекулярные сита*, «Мир», М., 1976.
388. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, *Успехи химии*, 42, 1729 (1973).
389. C. A. Brenton, *Pure Appl. Chem.*, 49, 969 (1977).
390. J. Kiwi, M. Grätzel, *Angew. Chem.*, 90, 900 (1978).
391. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Liessel, *Nouv. J. Chim.*, 3, 423 (1979).
392. Г. И. Лихтенштейн, *Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты*, «Наука», М., 1979.
393. Г. Л. Елизарова, Л. Г. Матвиенко, В. Н. Пармон, К. И. Замараев, *ДАН СССР*, 249, 863 (1979).
394. V. Ya. Shafirovich, V. V. Strelets, *Nouv. J. Chim.*, 2, 199 (1978).
395. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, *Успехи химии*, 49, 1498, (1980).
396. S. Mandal, B. R. Sant, *Nucl. Chem.*, 39, 2273 (1977).
397. В. Я. Шафирович, Н. К. Ханнанов, А. Е. Шилов, *Кинетика и катализ*, 19, 877, 1498, 1502, 1591 (1978).
398. В. В. Стрелец, О. Н. Ефимов, В. Я. Шафирович, *Кинетика и катализ*, 18, 646 (1977).
399. M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 17, 333 (1978).
400. A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.*, 28, 147 (1979).
401. K. R. Mann, N. S. Lewis, V. M. Miskowski, D. K. Erwin, G. S. Hammond, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5525 (1977).
402. V. M. Miskowski, G. L. Nobinger, D. S. Kliger, G. S. Hammond, N. S. Lewis, K. R. Mann, H. B. Gray, Там же, 100, 485 (1978).
403. G. L. Geoffroy, M. G. Bradley, *J. Organomet. Chem.*, 134, C 27 (1977).
404. J. A. Labinger, S. Madhavan, Там же, 134, 381 (1977).
405. В. Ф. Киселев, А. С. Петров, Р. В. Прудников, *Кинетика и катализ*, 19, 1593 (1978).
406. В. Ф. Киселев, А. С. Петров, Р. В. Прудников, *ДАН СССР*, 245, 1146 (1979).
407. A. J. Renouprez, P. Fouilloux, J. P. Candy, J. Tomkinson, *Surface Science*, 83, 285 (1979).
408. M. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1977, 1762.