

ЛЕКЦІЯ 10

ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

ПЛАН

Вступ

1. Водень – паливо ХХІ століття
2. Сонячно-воднева енергетика
3. Фотокаталіз і фотосенсибілізація
4. Біофотоліз води
5. Природні фотокаталітичні системи розкладу води

Висновок

Список використаних джерел інформації

ВСТУП

Одним з основних факторів, що визначають рівень розвитку суспільства, є його енергозбереження, причому потреби людства в енергії подвоюються кожні 10-15 років. Споживання енергії за історію розвитку людства (в розрахунку на одну людину) зростає більш ніж в 100 разів. Так, наприклад, триразове збільшення населення США в ХХ столітті супроводжувалося десятикратним збільшенням споживання енергії.

Сучасна енергетика є паливною і більш ніж на 90% базується на використанні хімічних палив на основі природних горючих копалин: нафти, газу, вугілля (і продуктів їх переробки), запаси яких на планеті обмежені і будуть в кінці кінців виснажені. Це визначає, з одного боку, необхідність енергозбереження та розробку високоефективних методів видобутку і переробки всіх доступних викопних палив, а з іншого - пошук нових джерел енергії й отримання на їх основі синтетичних палив. Йдеться про синтез з витратою енергії речовин, які можна було б використовувати в якості зручного для споживання штучного палива. Більше того, зростаючі проблеми людства, зв'язані із захистом навколишнього середовища від хімічного, радіаційного та теплового забруднення, визначають жорсткість вимог до екологічної чистоти енерговидобувних процесів.

1. ВОДЕНЬ – ПАЛИВО ХХІ СТОЛІТТЯ

На думку деяких фахівців, одним з найбільш перспективних видів синтетичного палива енергетики ХХІ століття є молекулярний водень. Серед його переваг можна виділити:

1) високу енергоємність; в розрахунку на одиницю маси водень перевершує всі природні палива: природний газ в 2,6 рази, нафта в 3,3 рази, целюлоза в 8,3 рази;

2) хіміко-екологічну чистоту; єдиним продуктом його окиснення в будь-яких режимах (при горінні або електрохімічному окисненні) є вода (оксид

нітрогену, що є побічним продуктом згоряння водню в повітрі, утворюється в незначних кількостях);

3) практично невичерпні запаси дешевої сировини - води, що містить більше 10% (по масі) водню;

4) можливість використання паливних елементів реакції окиснення водню і відновлення кисню повітря з утворенням води в яких протікають на електродах і призводять до генерації електричного струму, дозволяють ефективно доставляти і перетворювати енергію в зручний для споживання електричний вид. Важливо, що ККД сучасних паливних елементів істотно більше ККД будь-яких енергетичних систем, заснованих на спалюванні палива, і досягає в даний час $\sim 80\%$, тоді як ККД дизельних двигунів $\leq 30\%$.

Крім того, водень - не тільки високоефективне паливо, а й цінна сировина для хімічної промисловості.

Перешкодою до практичного використання водню в якості синтетичного палива є його висока вартість. До того ж зберігання і використання такого палива у великих кількостях пов'язані з деякими труднощами. Так, при використанні водню як палива в автомобільних двигунах його маса складе, менше ніж 1% маси балона, в якому він знаходиться. Але ці проблеми не носять принципового характеру. Замість водню, що зберігається в газових балонах, передбачається, наприклад, використовувати хімічно пов'язаний сплавами деяких металів водень. Так, лантан-нікелеві і ферум-титанові сплави можуть обернено зв'язувати 100 об'ємів водню на 1 об'єм сплаву.

2. СОНЯЧНО-ВОДНЕВА ЕНЕРГЕТИКА

Незважаючи на всі переваги водню в якості синтетичного палива, принциповим залишається питання про джерело енергії для отримання водню з води. В основному розглядаються три альтернативних джерела: термоядерна, атомна і сонячна енергія. Однак можливості широкого використання внутрішньої (термоядерної і атомної) енергії нерозривно пов'язані з проблемою теплового забруднення середовища - порушення теплового балансу і підвищення температури Землі. На цю проблему вперше вказав академік М.М. Семенов. Згідно з його оцінками, перегрів Землі на $3-4^\circ\text{C}$ може привести до глобальної негативної зміни клімату. При сучасних темпах розвитку енергетики на основі внутрішніх джерел тепла зміна клімату Землі може настати вже в найближчі 30-50 років. Це визначає принципове обмеження подальшого розвитку енергетики на основі внутрішніх джерел енергії і стимулює пошук нових джерел, не визиваючи порушень теплового балансу Землі. З цієї точки зору сонячна енергія є одним з найбільш екологічно чистих джерел енергії. У зв'язку з цим виникає питання: чи здатна енергетика, заснована на використанні сонячного випромінювання в якості первинного джерела енергії, забезпечити енергетичні потреби людства?

Річне споживання енергії людством за рахунок усіх джерел енергії в даний час складає $\sim 10^{17}$ ккал. Порівняння цієї величини з потоком поглинання Землею сонячної енергії ($\sim 8 \cdot 10^{20}$ Ккал / год), використання якої не перевищує $2 \cdot 10^{-3}\%$ (схема 1), показує, що резерви сонячної енергії значно перевищують не тільки сучасні, а й майбутні енергетичні потреби людства.

У зв'язку з великими резервами і екологічною чистотою в останні роки все більш популярною стає концепція сонячно-водневої енергетики, заснованої на перетворенні сонячної енергії в хімічну в результаті розкладу води і поєднує в собі всі переваги водних, як паливо, і сонячної енергії, як первинне джерело. Схема такої ідеальної сонячно-водневої енергетики, що включає фоторозкладання води з подальшим транспортом і перетворенням водневого паливо в зручне для споживання електричну форму енергії, представлена на схемі 2.

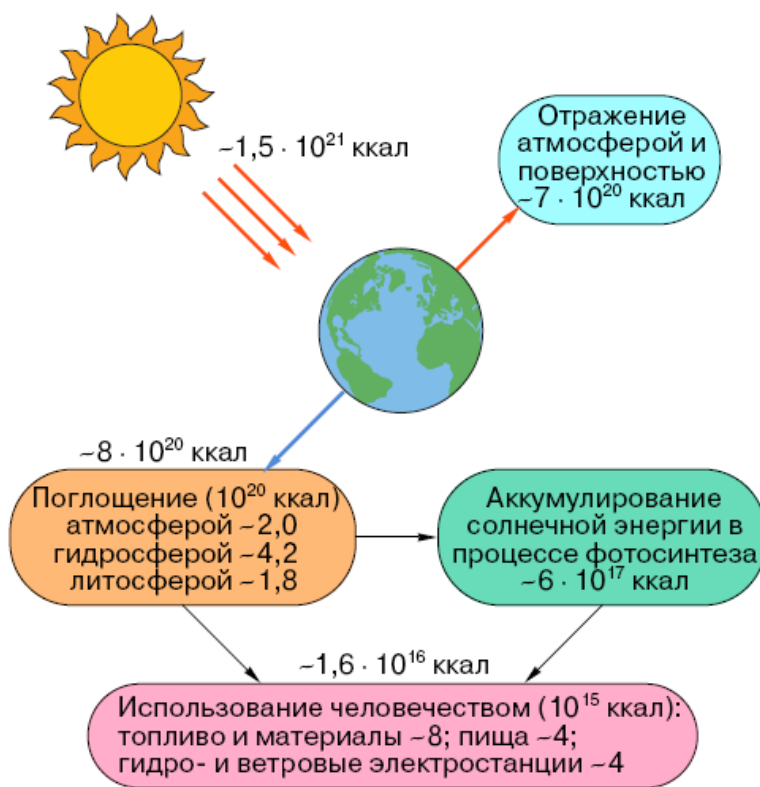


Схема 1. Річний енергетичний баланс, що поступає на Землю сонячної енергії.

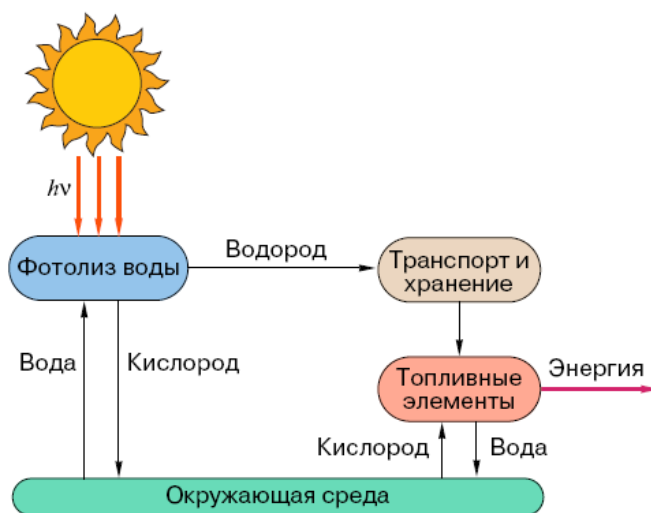


Схема 2. Ідеальна сонячно-воднева енергетика.

Слід зазначити, що в порівнянні з прямим перетворенням сонячної енергії в електричну на основі напівпровідникових сонячних батарей проміжне акумулювання сонячної енергії в паливній формі водню в рамках сонячно-водневої енергетики успішно вирішує проблему добової і сезонної залежності потоку сонячної енергії.

В даний час запропоновано декілька основних шляхів для розкладання води під дією сонячного випромінювання. Деякі з них є непрямими. Наприклад, термохімічні методи, засновані на використанні тепла, отриманого за рахунок сонячної енергії, або електроліз води за рахунок електроенергії від напівпровідникових сонячних батарей або теплових електростанцій. Проте дослідження природного процесу конверсії сонячної енергії в хімічну (фотосинтез) показує принципову можливість прямого фотохімічного розкладання води сонячним світлом. У зв'язку з цим в останні роки досить інтенсивно розвиваються фотохімічні методи одержання водню з води, засновані або на природних фотохімічних системах, або на застосуванні біологічних систем (рослин, мікроскопічних водоростей, фототропних бактерій), фотосинтетичний апарат яких може бути використаний для виділення водню - біофотоліз води.

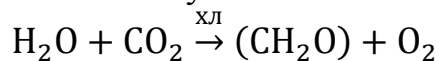
З повсякденного досвіду відомо, що чиста вода в будь-якому агрегатному стані абсолютно прозора для падаючого на поверхню Землі сонячного світла, основна частина якого припадає на область видимого та ближнього інфрачервоного випромінювання (0,3-1,0 мкм). Помітне поглинання електромагнітного випромінювання водою, здатного привести до її фоторозкладу, починається лише з довжин хвиль менше 0,2 мкм, практично відсутні в спектрі сонячного випромінювання, що досягає поверхні Землі. Це означає, що процеси прямого фотолізу води за участю її електронно збуджених станів не можуть бути використано для конверсії сонячної енергії в хімічну. Таким чином, як і в природному фотосинтезі, ефективний фотохімічний розклад води сонячним світлом можливо тільки на основі фото каталітичних процесів.

3. ФОТОКАТАЛІЗ І ФОТОСЕНСИБІЛІЗАЦІЯ

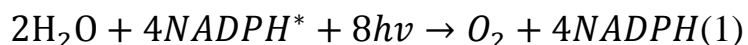
Специфічною особливістю фото каталітичних процесів в порівнянні зі звичайним "темним" каталізом є, з одного боку, чутливість хімічної системи до дії світла і, з іншого - можливість здійснення каталітичних реакцій перетворення субстрату в продукт з позитивною зміною вільної енергії системи $\Delta G > 0$. У зв'язку з цим при розробленні штучних фотокаталітичних систем розкладання води сонячним світлом використовують явища фотосенсибілізації і фотокаталізу. Фотосенсибілізація - це зміна спектральної області чутливості хімічних сполук, що відбувається внаслідок процесів перенесення енергії або електрона від речовин, які називаються сенсибілізаторами, які поглинають світло другої спектральної області. Фотокаталіз - це явище індукування хімічних перетворень при дії світла на системи, що містять хімічні сполуки - учасники реакції і речовини, які називаються фотокаталізаторами, які індукують при поглинанні світла хімічні перетворення учасників реакції,

багаторазово вступаючи з ними в хімічні взаємодії та регенерують свій склад після кожного циклу проміжних взаємодій.

Слід зазначити, що в чистому вигляді явище як фотокаталізу, так і фотосенсибілізації зустрічається рідко. У більшості фотокаталітичних процесів одні й ті ж речовини виконують функцію і фотосенсибілізатора і фотокаталізатора. Так, наприклад, в фотокаталітичному процесі природного рослинного фотосинтезу, що призводить в загальному вигляді до відновлення вуглекислого газу до органічних сполук і окисненню води:



хлорофіл (ХЛ) виступає і фотосенсибілізатором і фотокаталізатором. Більше 90% хлорофілу рослинної клітини входить до складу хлорофіл білкових компонентів, що виконують функцію фотосенсибілізатора (S) і забезпечують ефективне поглинання сонячного випромінювання в результаті їх електронного збудження ($S \xrightarrow{h\nu} S^*$). Такі комплекси відіграють роль своєрідної антени для уловлювання сонячного світла, що характеризується відносно низькою щільністю потоку енергії на одиницю поверхні. Енергія електронного збудження антенних компонентів з ефективністю, близькою до 100%, передається димеру Р хлорофілу ($S^* + P \rightarrow P^*$), що входить до складу реакційного центру і виконує функцію фотокаталізатора сумарного процесу перенесення електронів від води до нікотинамідаденіндинуклеотид фосфату (NADP +) :



Відновлена форма NADPH бере участь в подальших темних біохімічних реакціях, що приводять до утворення органічних сполук з вуглекислого газу.

4. БІОФОТОЛІЗ ВОДИ

Основні фотокаталітичні процеси природного фотосинтезу рослин, що протікають в реакційний центр і описувані так званої Z-схеми (схема 3) з двома фотосистемами ФС1 і ФС2, були детально розглянуті раніше. У загальному вигляді реакційний центр кожної фотосистеми містить фотокаталізатори P₇₀₀ і P₆₈₀ на основі хлорофілу, первинні акцептори A₁, A₂ і донори D₁, D₂ електрона, ланцюг електронного транспорту (ЛЕТ), що сполучає дві фотосистеми, а також каталізатори O₂ і NADPH .

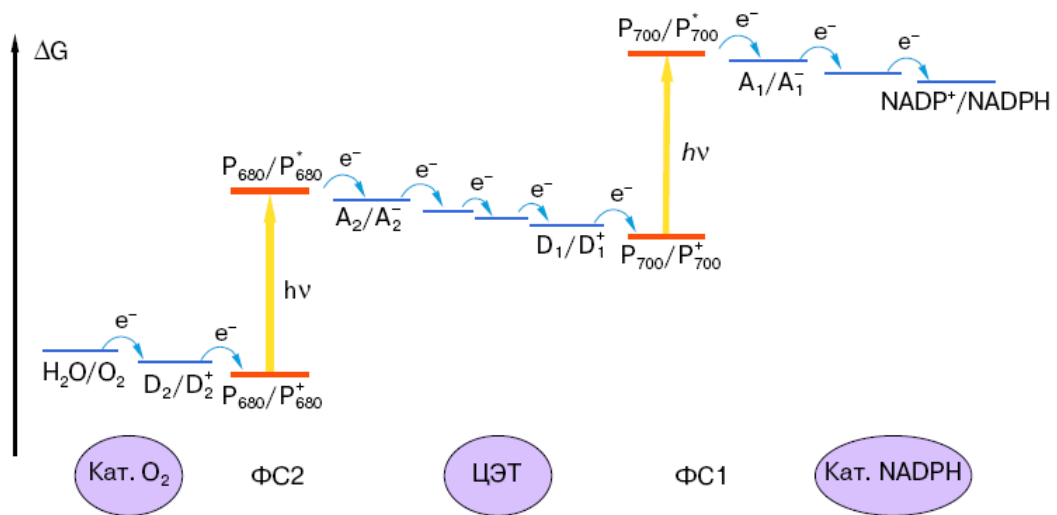
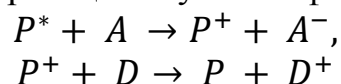
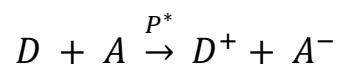


Схема 3. Електротранспортні системи у фотосинтезі

Первинні стадії фотосинтезу можуть бути розглянуті як своєрідний двотактний електронний фотонасос, який здійснює під дією двох квантів світла перенесення одного електрона від води до NADP^+ . Це визначає необхідність використання в сумарній реакції (1) восьми квантів світла для отримання однієї молекули кисню з води. Така не сама оптимальна з точки зору енергетики восьми квантова схема переробки сонячної енергії в хімічну є результатом еволюційного розвитку процесу рослинного фотосинтезу. У той же час природний фотосинтез характеризується унікальною квантовою ефективністю первинних процесів перенесення електрона між донорами та акцепторами в результаті швидких ($\sim 10^{-10}$ с) реакцій за участю фотокаталізаторів:



Це призводить як до ефективної регенерації фотокаталізатора, так і високому ($> 90\%$) ККД розділення зарядів, що виникають на донорі і акцепторі електрона фотосистеми після поглинання кванта світла:



Виділення з рослинних клітин хлоропластів зі збереженням їх фотосинтезуючих властивостей відкриває можливість використання унікального природного фотосинтетичного апарату для отримання водню з води - біофотоліз води. Завдання зводиться в першу чергу до організації в ФС1 каталітичного процесу відновлення не NADP^+ , а води. Відомо, що кінцевим акцептором електронів в ФС2 є залізо-сірчаний білок ферредоксин (Фд), відновлена форма якого в присутності спеціальних каталізаторів здатна виділяти водень із води. Розроблені до теперішнього часу модельні біохімічних систем фотолізу води на основі виділених з рослинних клітин хлоропластів (схема 4) мають два загальних елементи: електротранспортний ланцюг (ЕТЛ) фотосинтезу і каталізатор утвореного водню, в якості якого можуть бути використані як біологічні (гідрогенез), так і неорганічні (колоїд Pt) каталізатори. У той же час в якості відновника води може виступати як безпосередньо ферредоксин, так і спеціально введений в систему проміжний

перенощик електрона M , здатний акцептирувати електрони із ЕТЛ хлоропластів і в подальшому каталітично відновлювати воду (схема 4).

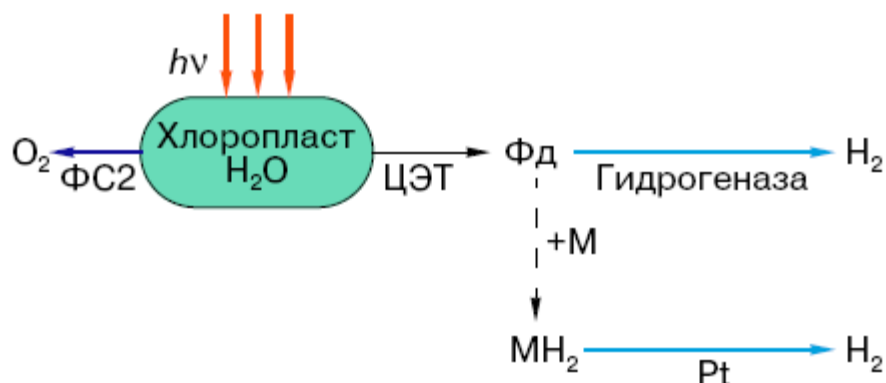


Схема 4. Модельна система біофотолізу води

Двостадійний процес розкладання води в останньому випадку дозволяє здійснити поділ водню і кисню, оскільки виділення газів відбувається на різних стадіях.

Енергетична ефективність перетворення сонячної енергії в хімічну для розроблених в даний час модельних систем біофотолізу води не перевищує 0,2%, тоді як теоретичне граничне значення становить $\sim 17\%$. Другою суттєвою проблемою є недостатня стабільність розроблених біосистем фотолізу води в часі (до 30 днів). Вирішення цих проблем дозволить перейти до створення практично прийнятних пристроїв конверсії сонячної енергії в хімічну на основі біокаталітичних систем фотолізу води.

5. ПРИРОДНІ ФОТОКАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ РОЗКЛАДУ ВОДИ

Створений природою в ході еволюції унікальний восьмиквантовий фотосинтетичний апарат, що включає дві фотосистеми, об'єднані складною багатоступеневим електронотранспортним ланцюгом, забезпечує не тільки окислення води та відновлення $NADP^+$, але і синтез енергоємних сполук аденозинтрифосфату з аденозиндифосфату і неорганічного фосфату, які в подальшому виконують роль універсального жерела енергії в клітині, забезпечуючи протікання більшості біохімічних процесів. У зв'язку з цим привабливим представляється створення штучних фотокаталітичних систем, що виконують вузькоспеціалізовану функцію - фоторозкладу води. При цьому немає необхідності моделювати весь складний механізм фотосинтезу, а слід використовувати тільки основні принципи фотохімічного перетворення сонячної енергії в хімічну.

Оскільки виділення однієї молекули кисню та вимагає розкладання двох молекул води, енергетичні витрати на проведення одного каталітичного циклу фоторозкладу води при кімнатній температурі не можуть бути менше 113,4 ккал / моль, що відповідає енергії квантів ультрафіолетового світла ($\lambda = 0,252$ мкм), практично відсутні в спектрі сонячного випромінювання (0,3-1,0 мкм), що падає на поверхню Землі. Це означає, що з точки зору найбільш повного

використання сонячного випромінювання, що досягає поверхні Землі, найбільш раціональною є чотирьох-квантова схема процесу розкладання води, при якому кожен квант світла використовується для переносу одного електрона. У цьому випадку гранична довжина хвилі світла становить 1,008 мкм, що відповідає червоному кордоні сонячного випромінювання і як наслідок цього забезпечує максимальну ефективність перетворення сонячної енергії в хімічну. Таким чином, на відміну від природного фотосинтезу штучні фотокаталітичні системи розкладання води могли б працювати за принципом не двотактного (див. схему 3), а однокаталітичного фотонадосу.

Схема 5 включає фото каталітичне розділення зарядів в присутності фотокаталізатора (ФК)

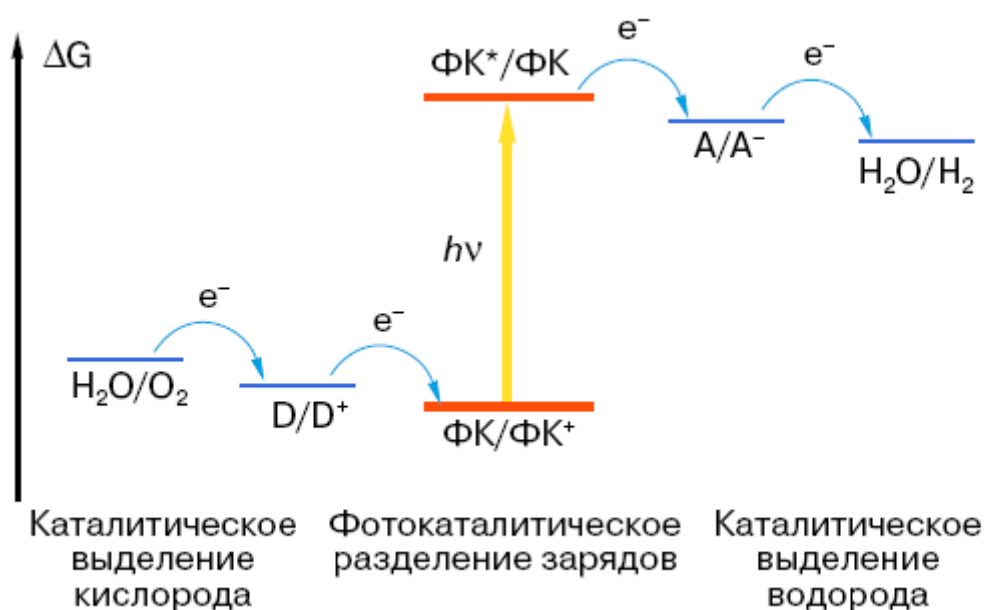
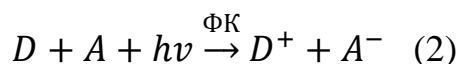
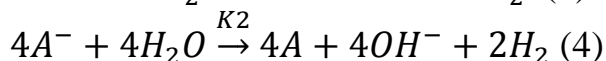
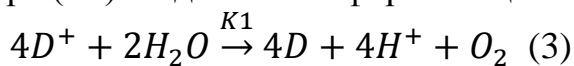


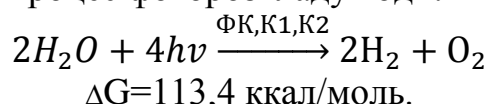
Схема 5. Електронотранспортні процеси в молекулярних системах фоторозкладу води.



і наступні темні каталітичні процеси виділення кисню і водню із води під дією окисненої форми донора (D^+) і відновленої форми акцептора (A^-) електрону :



що забезпечує сумарний процес фоторозкладу води:



В даний час розробляються два типи штучних фотокаталітичних систем: напівпровідникова і молекулярна. У першому випадку в якості фотокаталізатора використовуються напівпровідникові матеріали на основі халькогенідів, фосфідів і арсенідів перехідних металів. Поглинання кванта світла призводить до переносу електрону між енергетичними рівнями твердого тіла, званими зонами: заповненої зоною і зоною провідності (схема 6). Утворені

заряди - електрон (e^-) в зоні провідності і позитивно заряджена "дірка" (p^+) в заповненій зоні - розтягуються в різні боки електричним полем, існуючим на кордоні напівпровідник-розчин, і беруть участь в подальших каталітичних процесах відновлення та окиснення води в присутності нанесених на поверхню напівпровідника каталізаторів Pt і RuO_2 . Іммобілізація на поверхні напівпровідника різних органічних і неорганічних барвників, виконуваних функцію фотосенсибілізатора S (схема 6, б), дозволяє забезпечувати $\sim 10\%$ ККД перетворення сонячної енергії в хімічну. Основна проблема для практичного застосування таких систем - запобігання фотокорозії напівпровідників і підвищення стабільності систем в часі.

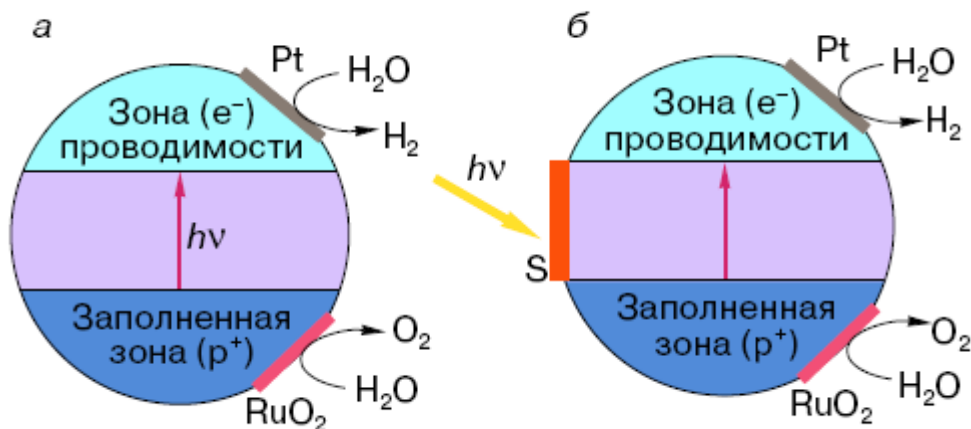
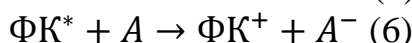
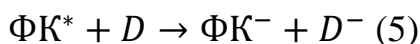
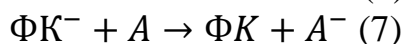
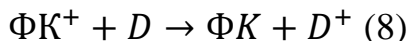


Схема 6. Напівпровідникові фото каталітичні системи розкладу води.

У молекулярних фотокаталітичних системах розкладання води в якості фотокаталізатора, донорів і акцепторів електрона, що беруть участь в реакціях (2) - (4), використовуються індивідуальні хімічні сполуки, що задовольняють деяким вимогам. Фотокаталізатори повинні забезпечувати інтенсивне поглинання сонячного випромінювання, мати високоенергетичні, довготривале порушення стану (ФК^{*}), здатні брати участь в молекулярних реакціях (5) або (6) перенесення електрона:



володіти високою хімічною і фотохімічною стійкістю і ефективно регенерувати свою форму в результаті взаємодії з проміжними акцепторами (7) або донорами (8)

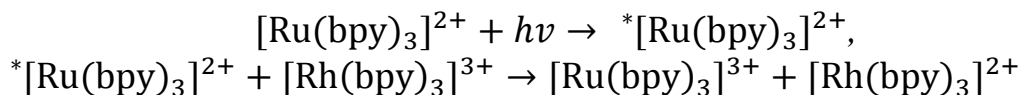


Поряд з фотохімічною та хімічною стійкістю основною вимогою до проміжних донорів і акцепторів електрона є їх можливість брати участь в оборотних каталітичних процесів виділення водню і кисню з води.

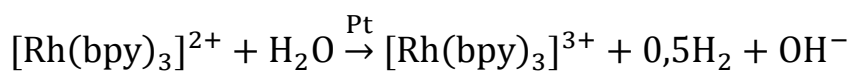
В даний час показана можливість використання в якості компонентів молекулярних фотокаталітичних систем досить більшого кола хімічних сполук різної природи. Так, в якості фотокаталізаторів запропоновані системи на основі органічних барвників, сполук перехідних металів.

Основний прогрес, досягнутий в розробці молекулярних фотокаталітичних систем розкладу води, пов'язаний зі створенням так званих

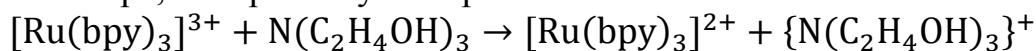
жертвних систем, що моделюють фотосистеми I і II рослинного фотосинтезу і здійснюють виділення або водню, або кисню з води з одночасним необоротним витрачанням жертви - спеціально доданого донора або акцептора електрона. Прикладом такої жертвної системи фотокаталітичного відновлення води є система, що містить трисбiпиридильні компоненти рутенію і родію $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ в якості фотокаталізатора і проміжного акцептора електрона. Фотозбудження такої системи призводить до фотостимульованого переносу електрона:



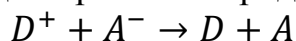
і подальшого каталітичного виділення водню з води на платиновому каталізаторі:



В якості необоротного витрату жертви, забезпечуючи регенерацію фотокаталізатора, використовують триетаноламін:



Здійснити замкнутий, що не вимагає введення додаткових речовин цикл фоторозкладу води сонячним світлом у молекулярних фотокаталітичних системах поки що не вдається. Основним завданням є розробка методів запобігання реакції рекомбінації первинних продуктів фоторозкладу зарядів:



яка протікає набагато швидше, ніж складні каталітичні реакції окислення (3) та відновлення (4) води. Передбачається, що така задача може бути вирішена при переході до молекулярних організованих систем, що дозволяє отримувати просторово розділені продукти фото розділення зарядів. Дослідження в цьому напрямку інтенсивно розвиваються останнім часом.

ВИСНОВОК

Жоден з розглянутих методів фотохімічного розкладу води поки що не вийшов на рівень промислового використання. Однак отримані результати дозволяють вважати реальні завдання створення фотокаталітичних утворень сонячної енергії в хімічну на основі фоторозкладу води на водень і кисень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. *Тихонов А.Н.* Трансформация энергии в хлоропластах – энергообразующих органеллах растительной клетки // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 24–32.
2. *Климов В.В.* Фотосинтез и биосфера // Там же. № 8. С. 6–13.
3. *Скулачев В.П.* Эволюция биологических механизмов запасаания энергии // Там же. 1997. № 5. С. 11–19.
4. *Варфоломеев С.Д.* Конверсия энергии биокаталитическими системами. М.: МГУ, 1981. 256 с.
5. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Наука, 1985. Ч. 2 // Под ред. К.И. Замараева. 246 с.
6. *Пиментел Дж., Кунрод Дж.* Возможности химии сегодня и завтра.

М.: Мир, 1992. 288 с.