

PHOTOCATALYTIC CONVERSION OF SOLAR ENERGY

K. P. BALASHEV

A problem of a solar energy conversion in chemical one as a result of water decomposition on hydrogen and oxygen in artificial photocatalytic systems is discussed.

Обсуждается проблема преобразования солнечной энергии в химическую в результате разложения воды на водород и кислород в искусственных фотокаталитических системах.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

К. П. БАЛАШЕВ

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных факторов, определяющих уровень развития общества, является его энерговооруженность, причем потребности человечества в энергии удваиваются каждые 10–15 лет. Потребление энергии за историю развития человечества (в расчете на одного человека) выросло более чем в 100 раз. Так, например, трехкратное увеличение населения США в XX столетии сопровождалось десятикратным увеличением потребления энергии.

Современная энергетика является топливной и более чем на 90% базируется на использовании химических топлив на основе природных горючих ископаемых: нефти, газа, угля (и продуктов их переработки), запасы которых на планете ограничены и будут в конце концов истощены. Это определяет, с одной стороны, необходимость энергосбережения и разработку высокоэффективных методов добычи и переработки всех доступных ископаемых топлив, а с другой — поиск новых источников энергии и получение на их основе синтетических топлив. Речь идет о синтезе с затратой энергии веществ, которые можно было бы использовать в качестве удобного для потребления искусственного топлива. Более того, всевозрастающие проблемы человечества, связанные с защитой окружающей среды от химического, радиационного и теплового загрязнения, определяют ужесточение требований к экологической чистоте энергодобывающих процессов.

ВОДОРОД – ТОПЛИВО XXI ВЕКА

По мнению некоторых специалистов, одним из наиболее перспективных видов синтетических топлив энергетики XXI века является молекулярный водород. Среди его достоинств можно выделить:

- 1) высокую энергоемкость; в расчете на единицу массы водород превосходит все природные топлива: природный газ в 2,6 раза, нефть в 3,3 раза, целлюлозу в 8,3 раза;
- 2) химико-экологическую чистоту; единственным продуктом его окисления в любых режимах (при горении или электрохимическом окислении) является вода (окись азота, являющаяся побочным продуктом сгорания водорода в воздухе, образуется в ничтожных количествах);

3) практически неисчерпаемые запасы дешевого сырья — воды, содержащей более 10% (по массе) водорода;

4) возможность использования топливных элементов, реакции окисления водорода и восстановления кислорода воздуха с образованием воды в которых протекают на электродах и приводят к генерации электрического тока, позволяют эффективно доставлять и преобразовывать энергию в удобный для потребления электрический вид. Важно, что КПД современных топливных элементов существенно больше КПД любых энергетических систем, основанных на сжигании топлива, и достигает в настоящее время ~80%, тогда как КПД дизельных двигателей $\leq 30\%$.

Кроме того, водород — не только высокоэффективное топливо, но и ценное сырье для химической промышленности.

Препятствием к практическому использованию водорода в качестве синтетического топлива является его высокая стоимость. К тому же хранение и использование такого топлива в больших количествах сопряжены с некоторыми трудностями. Так, при использовании водорода в качестве топлива в автомобильных двигателях его масса составит меньше 1% массы баллона, в котором он находится. Однако эти проблемы не носят принципиального характера. Вместо водорода, хранящегося в газовых баллонах, предполагается, например, использовать химически связанный сплавами некоторых металлов водород. Так, лантан-никелевые и железо-титановые сплавы могут обратимо связывать 100 объемов водорода на 1 объем сплава.

СОЛНЕЧНО-ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Несмотря на все преимущества водорода в качестве синтетического топлива, принципиальным остается вопрос об источнике энергии для получения водорода из воды. В основном рассматриваются три альтернативных источника: термоядерная, атомная и солнечная энергия. Однако возможности широкого использования внутренней (термоядерной и атомной) энергии неразрывно связаны с проблемой теплового загрязнения среды — нарушения теплового баланса и повышения температуры Земли. На эту проблему впервые указал академик Н.Н. Семенов. Согласно его оценкам, перегрев Земли на 3–4°C может привести к глобальному негативному изменению климата. При современных темпах развития энергетики на основе внутренних источников тепла изменение климата Земли может наступить уже в ближайшие 30–50 лет. Это определяет принципиальное ограничение дальнейшего развития энергетики на основе внутренних источников энергии и стимулирует поиск новых источников, не вызывающих нарушения теплового баланса Земли. С этой точки зрения солнечная энергия является одним из наиболее экологически чистых источников энер-

гии. В связи с этим возникает вопрос: способна ли энергетика, основанная на использовании солнечного излучения в качестве первичного источника энергии, обеспечить энергетические потребности человечества?

Годовое потребление энергии человечеством за счет всех источников энергии в настоящее время составляет $\sim 10^{17}$ ккал. Сравнение этой величины с потоком поглощаемой Землей солнечной энергии ($\sim 8 \cdot 10^{20}$ ккал/год), использование которой не превышает $2 \cdot 10^{-3} \%$ (схема 1), показывает, что резервы солнечной энергии значительно превышают не только современные, но и будущие энергетические потребности человечества.

В связи с большими резервами и экологической чистотой в последние годы все более популярной становится концепция солнечно-водородной энергетики, основанной на преобразовании солнечной энергии в химическую в результате разложения воды и сочетающей в себе все достоинства водорода в качестве топлива и солнечной энергии в качестве первичного источника. Схема такой идеальной солнечно-водородной энергетики, включающей фоторазложение воды с последующим транспортом и преобразованием водородного топлива в удобную для потребления электрическую форму энергии, представлена на схеме 2.

Следует отметить, что по сравнению с прямым преобразованием солнечной энергии в электрическую на основе полупроводниковых солнечных батарей промежуточное аккумулирование солнечной энергии в топливной форме водорода в рамках

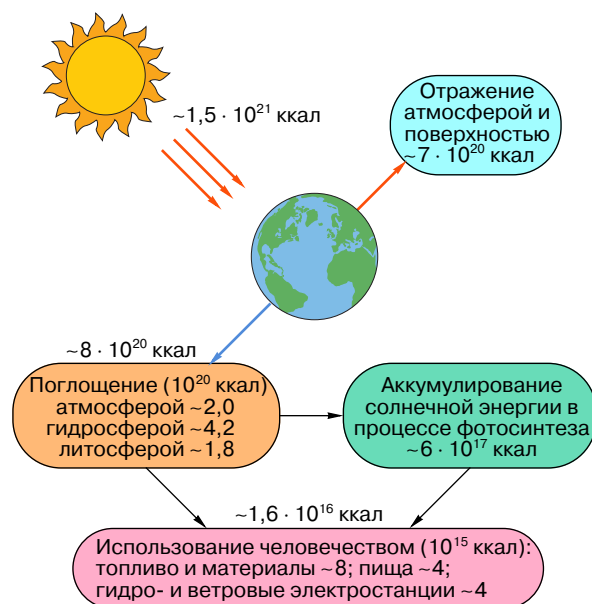


Схема 1. Годовой энергетический баланс поступающей на Землю солнечной энергии

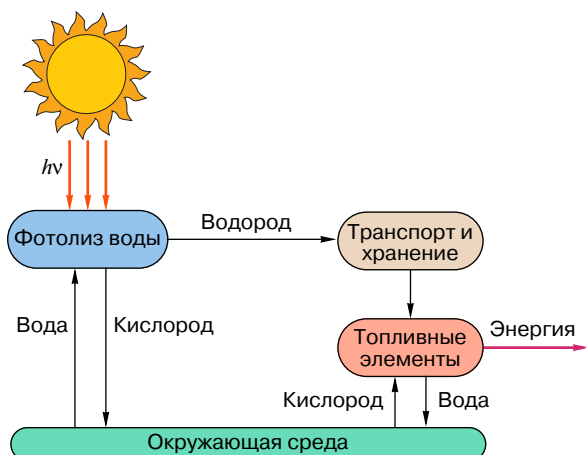


Схема 2. Идеальная солнечно-водородная энергетика

солнечно-водородной энергетики успешно решает проблему суточной и сезонной зависимости потока солнечной энергии.

В настоящее время предложено несколько основных путей для разложения воды под действием солнечного излучения. Некоторые из них являются косвенными. Например, термохимические методы, основанные на использовании тепла, полученного за счет солнечной энергии, или электролиз воды за счет электроэнергии от полупроводниковых солнечных батарей или тепловых электростанций. Однако исследование природного процесса конверсии солнечной энергии в химическую (фотосинтеза) показывает принципиальную возможность прямого фотохимического разложения воды солнечным светом. В связи с этим в последние годы весьма интенсивно развиваются фотохимические методы получения водорода из воды, основанные либо на искусственных фотохимических системах, либо на применении биологических систем (растений, микроскопических водорослей, фототропных бактерий), фотосинтетический аппарат которых может быть использован для выделения водорода — биофотолитиз воды.

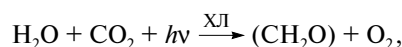
Из повседневного опыта известно, что чистая вода в любом агрегатном состоянии совершенно прозрачна для падающего на поверхность Земли солнечного света, основная часть которого приходится на область видимого и ближнего инфракрасного излучения (0,3–1,0 мкм). Заметное поглощение электромагнитного излучения водой, способного привести к ее фоторазложению, начинается лишь с длин волн короче 0,2 мкм, практически отсутствующих в спектре солнечного излучения, достигающего поверхности Земли. Это означает, что процессы прямого фотолитиза воды с участием ее электронно-возбужденных состояний не могут быть использованы для конверсии солнечной энергии в химичес-

кую. Таким образом, как и в природном фотосинтезе, эффективное фотохимическое разложение воды солнечным светом возможно только на основе фотокаталитических процессов.

ФОТОКАТАЛИЗ И ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

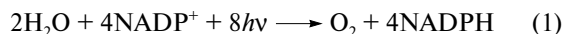
Специфической особенностью фотокаталитических процессов по сравнению с обычным “темновым” катализом является, с одной стороны, чувствительность химической системы к действию света и, с другой — возможность осуществления каталитических реакций превращения субстрата в продукт с положительным изменением свободной энергии системы $\Delta G > 0$. В связи с этим при разработке искусственных фотокаталитических систем разложения воды солнечным светом используют явления фотосенсибилизации и фотокатализа. Фотосенсибилизация — это изменение спектральной области чувствительности химических соединений, происходящее вследствие процессов переноса энергии или электрона от веществ, называемых сенсибилизаторами, которые поглощают свет другой спектральной области (обычно более длинноволновой). Фотокатализ — это явление индуцирования химических превращений при действии света на системы, содержащие химические соединения — участники реакции и вещества, называемые фотокатализаторами, которые индуцируют при поглощении света химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в химические взаимодействия и регенерируя свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Следует отметить, что в чистом виде явление как фотокатализа, так и фотосенсибилизации встречается редко. В большинстве фотокаталитических процессов одни и те же вещества выполняют функцию и фотосенсибилизатора и фотокатализатора. Так, например, в фотокаталитическом процессе природного растительного фотосинтеза, приводящего в общем виде к восстановлению углекислого газа до органических соединений и окислению воды:



хлорофилл (ХЛ) выступает и фотосенсибилизатором и фотокатализатором. Более 90% хлорофилла растительной клетки входит в состав хлорофилл-белковых комплексов, выполняющих функцию фотосенсибилизатора (S) и обеспечивающих эффективное поглощение солнечного излучения в результате их электронного возбуждения ($S \xrightarrow{h\nu} S^*$). Такие комплексы играют роль своеобразной антенны для улавливания солнечного света, характеризующегося относительно низкой плотностью потока энергии на единицу поверхности (средняя интенсивность падающего на поверхность Земли света в южных районах России составляет $\sim 2,2 \cdot 10^{-2}$ ккал/(см² · с)). Энергия электронного возбуждения антенных

комплексов с эффективностью, близкой к 100%, передается димеру Р хлорофилла ($S^* + P \rightarrow P^*$), входящему в состав реакционного центра и выполняющему функцию фотокатализатора суммарного процесса переноса электронов от воды к никотинамидадениндинуклеотид фосфату ($NADP^+$):



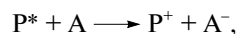
Восстановленная форма $NADPH$ участвует в дальнейших темновых биохимических реакциях, приводящих к образованию органических соединений из углекислого газа.

БИОФОТОЛИЗ ВОДЫ

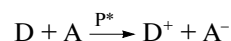
Основные фотокаталитические процессы природного фотосинтеза растений, протекающие в реакционном центре и описываемые так называемой Z-схемой (схема 3) с двумя фотосистемами ФС1 и ФС2, были подробно рассмотрены ранее [1–3]. В общем виде реакционный центр каждой фотосистемы содержит фотокатализаторы P_{700} и P_{680} на основе хлорофилла, первичные акцепторы A_1 , A_2 и доноры D_1 , D_2 электрона, цепь электронного транспорта (ЦЭТ), соединяющую две фотосистемы, а также катализаторы образования O_2 и $NADPH$.

Первичные стадии фотосинтеза могут быть рассмотрены как своеобразный двухтактный электронный фотонасос, осуществляющий под действием двух квантов света перенос одного электрона от воды к $NADP^+$. Это определяет необходимость использования в суммарной реакции (1) восьми квантов света для получения одной молекулы кислорода из воды. Такая не самая оптимальная с точки зрения энергетики восьмиквантовая схема преобразования солнечной энергии в химическую является результатом эволюционного развития процесса растительного фотосинтеза, первоначально зародившегося как бактериальный [2]. В то же время

природный фотосинтез характеризуется уникальной квантовой эффективностью первичных процессов переноса электрона между донорами и акцепторами в результате быстрых ($\sim 10^{-10}$ с) реакций с участием фотокатализаторов:



Это приводит как к эффективной регенерации фотокатализатора, так и высокому ($> 90\%$) КПД разделения зарядов, возникающих на доноре и акцепторе электрона фотосистемы после поглощения кванта света:



Выделение из растительных клеток хлоропластов с сохранением их фотосинтезирующих свойств открывает возможность использования уникального природного фотосинтетического аппарата для получения водорода из воды – биофотолиза воды. Задача сводится в первую очередь к организации в ФС1 каталитического процесса восстановления не $NADP^+$, а воды. Известно, что конечным акцептором электронов в ФС2 является железо-серный белок ферредоксин (Фд), восстановленная форма которого в присутствии специальных катализаторов способна выделять водород из воды. Разработанные к настоящему времени модельные биохимические системы фотолиза воды на основе выделенных из растительных клеток хлоропластов (схема 4) содержат два общих элемента: электронтранспортную цепь (ЦЭТ) фотосинтеза и катализатор образования водорода, в качестве которого могут быть использованы как биологические (гидрогеназа), так и неорганические (коллоидная Pt) катализаторы. В то же время в качестве восстановителя воды может выступать как непосредственно ферредоксин, так и специально введенный в систему промежуточный

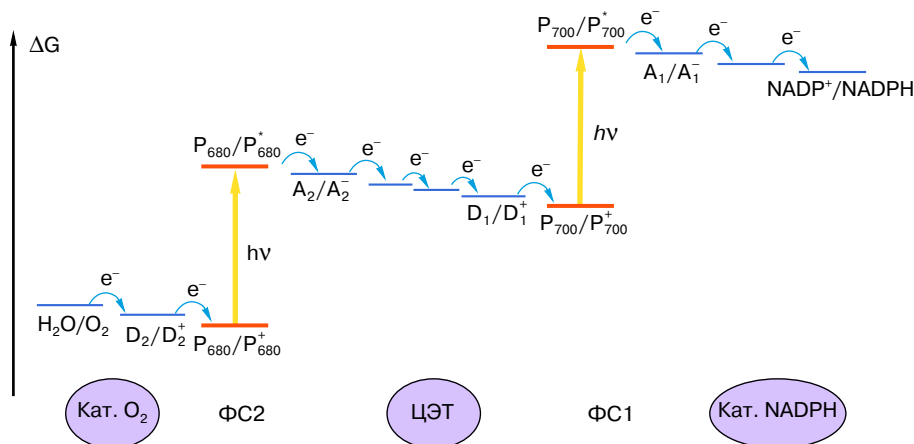


Схема 3. Электронтранспортные процессы в фотосинтезе

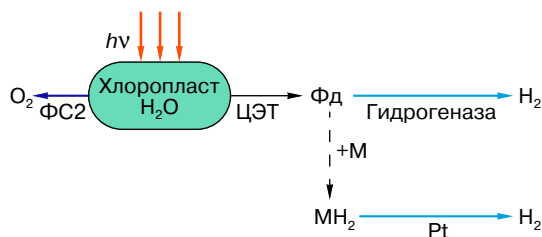


Схема 4. Модельные системы биофотоллиза воды

переносчик электрона М, способный акцептировать электроны из электронтранспортной цепи хлоропластов и в дальнейшем каталитически восстанавливать воду (схема 4).

Двухстадийный процесс разложения воды в последнем случае позволяет осуществить разделение водорода и кислорода, поскольку выделение газов происходит на разных стадиях.

Энергетическая эффективность преобразования солнечной энергии в химическую для разработанных в настоящее время модельных систем биофотоллиза воды не превышает 0,2%, тогда как теоретическое предельное значение составляет ~17%. Второй существенной проблемой является недостаточная стабильность разработанных биосистем фотоллиза воды во времени (до 30 дней). Решение этих проблем позволит перейти к созданию практически приемлемых устройств конверсии солнечной энергии в химическую на основе биокаталитических систем фотоллиза воды.

ИСКУССТВЕННЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Созданный природой в ходе эволюции уникальный восьмиквантовый фотосинтетический аппарат, включающий две фотосистемы, объединенные сложной многоступенчатой электронтранспортной цепью, обеспечивает не только окисление воды и восстановление NADP^+ , но и синтез энергоемких соединений аденозинтрифосфата из аденозиндифосфата и неорганического фосфата, которые в дальнейшем выполняют роль универсального источника энергии в клетке, обеспечивая протекание большинства биохимических процессов [1–3]. В связи с этим заманчивым представляется создание искусственных фотокаталитических систем, выполняющих узкоспециализированную функцию — фоторазложение воды. При этом нет необходимости моделировать весь сложный механизм фотосинтеза, а следует использовать только основные принципы фотохимического преобразования солнечной энергии в химическую.

Поскольку выделение одной молекулы кислорода требует разложения двух молекул воды, энергетические затраты на проведение одного каталитического цикла фоторазложения воды при комнатной

температуре не могут быть меньше 113,4 ккал/моль, что соответствует энергии квантов ультрафиолетового света ($\lambda = 0,252$ мкм), практически отсутствующих в спектре солнечного излучения (0,3–1,0 мкм), падающего на поверхность Земли. Это означает, что с точки зрения наиболее полного использования солнечного излучения, достигающего поверхности Земли, наиболее рациональной является четырехквантовая схема процесса разложения воды, при котором каждый квант света используется для переноса одного электрона. В этом случае пороговая длина волны света составляет 1,008 мкм, что соответствует красной границе солнечного излучения и как следствие этого обеспечивает максимальную эффективность преобразования солнечной энергии в химическую. Таким образом, в отличие от природного фотосинтеза искусственные фотокаталитические системы разложения воды могли бы работать по принципу не двухтактного (см. схему 3), а однократного фотонасоса.

Схема 5 включает фотокаталитическое разделение зарядов в присутствии фотокатализатора (ФК)

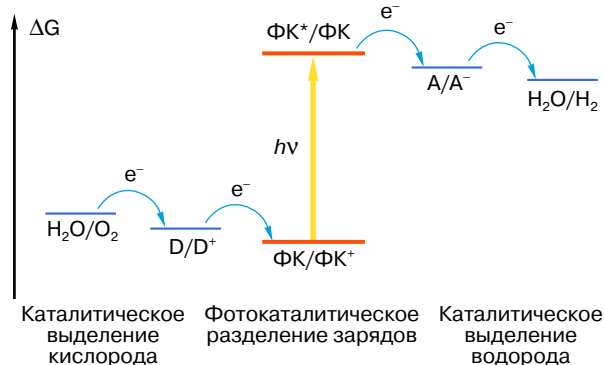
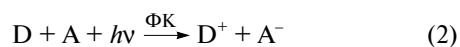
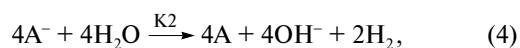
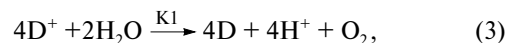


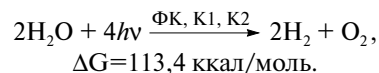
Схема 5. Электронтранспортные процессы в молекулярных системах фоторазложения воды



и последующие “темновые” каталитические процессы выделения кислорода и водорода из воды под действием окисленной формы донора (D^+) и восстановленной формы акцептора (A^-) электрона:



что обеспечивает суммарный процесс фоторазложения воды:



В настоящее время разрабатываются два типа искусственных фотокаталитических систем: полупроводниковая и молекулярная. В первом случае в качестве фотокатализатора используются полупроводниковые материалы на основе халькогенидов, фосфидов и арсенидов переходных металлов. Поглощение кванта света приводит к переносу электрона между энергетическими уровнями твердого тела, называемыми зонами: заполненной зоной и зоной проводимости (схема 6). Образующиеся заряды — электрон (e^-) в зоне проводимости и положительно заряженная “дырка” (p^+) в заполненной зоне — растягиваются в разные стороны электрическим полем, существующим на границе полупроводник—раствор, и участвуют в дальнейших каталитических процессах восстановления и окисления воды в присутствии нанесенных на поверхность полупроводника катализаторов Pt и RuO_2 . Имобилизация на поверхности полупроводника различных органических и неорганических красителей, выполняющих функцию фотосенсибилизатора S (схема 6, б), позволяет обеспечивать ~10% КПД преобразования солнечной энергии в химическую. Основная проблема для практического применения таких систем — предотвращение фотокоррозии полупроводников и повышение стабильности систем во времени.

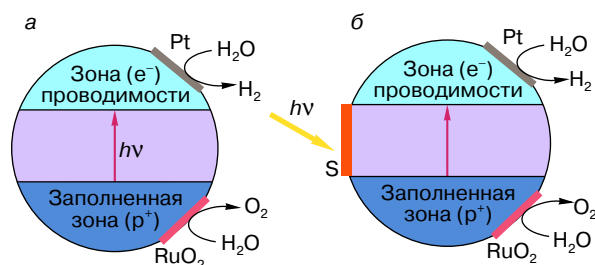
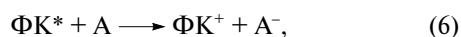
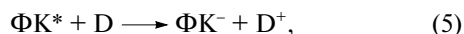


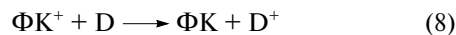
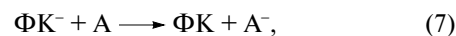
Схема 6. Полупроводниковые фотокаталитические системы разложения воды

В молекулярных фотокаталитических системах разложения воды в качестве фотокатализатора, доноров и акцепторов электрона, участвующих в реакциях (2)–(4), используются индивидуальные химические соединения, удовлетворяющие некоторым требованиям. Фотокатализаторы должны обеспечивать интенсивное поглощение солнечного излучения, иметь высокоэнергетические, долгоживущие возбужденные состояния (ФК^*), способные участвовать в бимолекулярных реакциях (5) или (6) переноса электрона:



обладать высокой химической и фотохимической устойчивостью и эффективно регенерировать свою

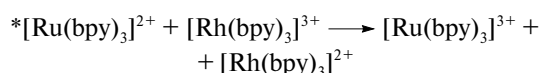
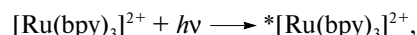
форму в результате взаимодействия с промежуточными акцепторами (7) или донорами (8)



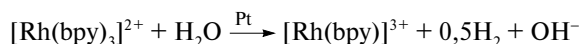
Наряду с фотохимической и химической устойчивостью основным требованием к промежуточным донорам и акцепторам электрона является их способность участвовать в обратимых каталитических процессах выделения водорода и кислорода из воды.

В настоящее время показана возможность использования в качестве компонентов молекулярных фотокаталитических систем достаточно большого круга химических соединений различной природы. Так, в качестве фотокатализаторов предложены системы на основе органических красителей, соединений переходных металлов, порфиринов, фталоцианинов и их металлокомплексов.

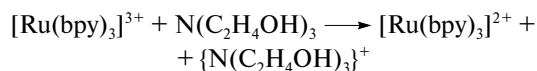
Основной прогресс, достигнутый в разработке молекулярных фотокаталитических систем разложения воды, связан с созданием так называемых жертвенных систем, моделирующих фотосистемы I и II растительного фотосинтеза и осуществляющих выделение либо водорода, либо кислорода из воды с одновременным необратимым расходом жертвы — специально добавленного донора или акцептора электрона. Примером такой жертвенной системы фотокаталитического восстановления воды является система, содержащая трисбипиридные комплексы рутения и родия $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ в качестве фотокатализатора и промежуточного акцептора электрона. Фотовозбуждение такой системы приводит к фотостимулированному переносу электрона:



и последующему каталитическому выделению водорода из воды на платиновом катализаторе:

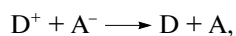


В качестве необратимо расходуемой жертвы, обеспечивающей регенерацию фотокатализатора, используется триэтаноламин:



Осуществить замкнутый, не требующий введения дополнительно расходуемых веществ цикл фоторазложения воды солнечным светом в молекулярных фотокаталитических системах пока еще не удается. Основной задачей является разработка

методов предотвращения реакции рекомбинации первичных продуктов фоторазделения зарядов:



которая протекает намного быстрее, чем сложные каталитические реакции окисления (3) и восстановления (4) воды. Предполагается, что такая задача может быть решена при переходе к молекулярно-организованным системам, позволяющим (по аналогии с природным фотосинтезом) получать предварительно разделенные продукты фоторазделения зарядов. Исследования в этом направлении интенсивно развиваются в последнее время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ни один из рассмотренных методов фотохимического разложения воды пока еще не вышел на уровень промышленного использования. Однако полученные результаты позволяют считать реальной задачу создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в химическую на основе фоторазложения воды на водород и кислород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тихонов А.Н. Трансформация энергии в хлоропластах — энергообразующих оргanelлах 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 запасаения 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. Замаева. 246 с.

6. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. 288 с.

* * *

Константин Павлович Балашев, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, член Европейской фотохимической ассоциации и Международной ассоциации преподавателей естественнонаучных дисциплин. Область научных интересов — фотохимия и электрохимия металлокомплексных соединений. Автор более 130 научных и десяти учебно-методических публикаций.