

Конверсия солнечной энергии. Физические и химические аспекты

В.В. Еремин
Химический факультет МГУ

План лекции

1. Теплота и работа – формы передачи энергии
2. Источники энергии
3. Свет и его характеристики
4. Физическая конверсия – полупроводниковые фотоэлементы
5. Физико-химическая конверсия – фотоэлементы на красителях
6. Химическая конверсия – фотосинтез (природный и искусственный)

Энергия

Энергия – общая количественная мера
движения и взаимодействия всех видов
материи

Закон сохранения энергии

- 1) Полная энергия изолированной системы постоянна. Энергия **не создается** из ничего и **не исчезает** в никуда.
- 2) Энергия может переходить из одной формы в другую

Формы энергии:
механическая, электрическая, световая,
химическая и др.

Единицы энергии

В системе СИ единица энергии – **джоуль (Дж)**.
Много это или мало?

- а) 1 Дж расходуется на одно сокращение сердечной мышцы.
- б) $1 \text{ кВт ч} = 3\,600\,000 = 3.6 \times 10^6 \text{ Дж}$.
- в) Чтобы расплавить кубик (1 см^3) льда, необходимо 300 Дж.
- г) Чтобы вскипятить чайник объемом 1 л, необходимо $2\,400\,000 = 2.4 \times 10^6 \text{ Дж} = 0.7 \text{ кВт ч}$.
- д) Человек за сутки в среднем потребляет около $10\,000\,000 = 10^7 \text{ Дж}$, то есть 3 кВт ч (или **4 чайника**)

Несистемная единица – **калория (кал)**.
1 кал требуется для нагревания 1 г воды на 1 градус
 $1 \text{ кал} = 4.184 \sim 4.2 \text{ Дж}$

Сколько мы тратим? (2003)

Страна	Общее годовое потребление, ПДж	На душу населения в год, тыс. кВт ч
Исландия	200	197
Катар	1 000	150
США	90 000	84
Россия	30 000	58
Швейцария	1 000	39
Украина	6 000	33
Китай	100 000	21
Эритрея	36	1.7
ВСЬ МИР	500 000	20

Пета (П) – миллион миллиардов (10^{15})

Энергия и мощность

$$P(\text{power}) = \frac{\Delta E}{\Delta t}$$

$$[P] = \frac{\text{Дж}}{\text{с}} = \text{Вт}$$

Человек:

$$P = \frac{10^7 \text{ Дж}}{86400 \text{ с}} = \mathbf{120 \text{ Вт (1 / 6 л.с.)}}$$

Человечество:

$$P = \frac{500\,000 \cdot 10^{15} \text{ Дж}}{86400 \cdot 365 \text{ с}} = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ Вт} = \mathbf{15\,000 \text{ ГВт}}$$

А сколько мы получаем от Солнца?

Каждую секунду Солнце теряет
в виде излучения 4.3 млн. т

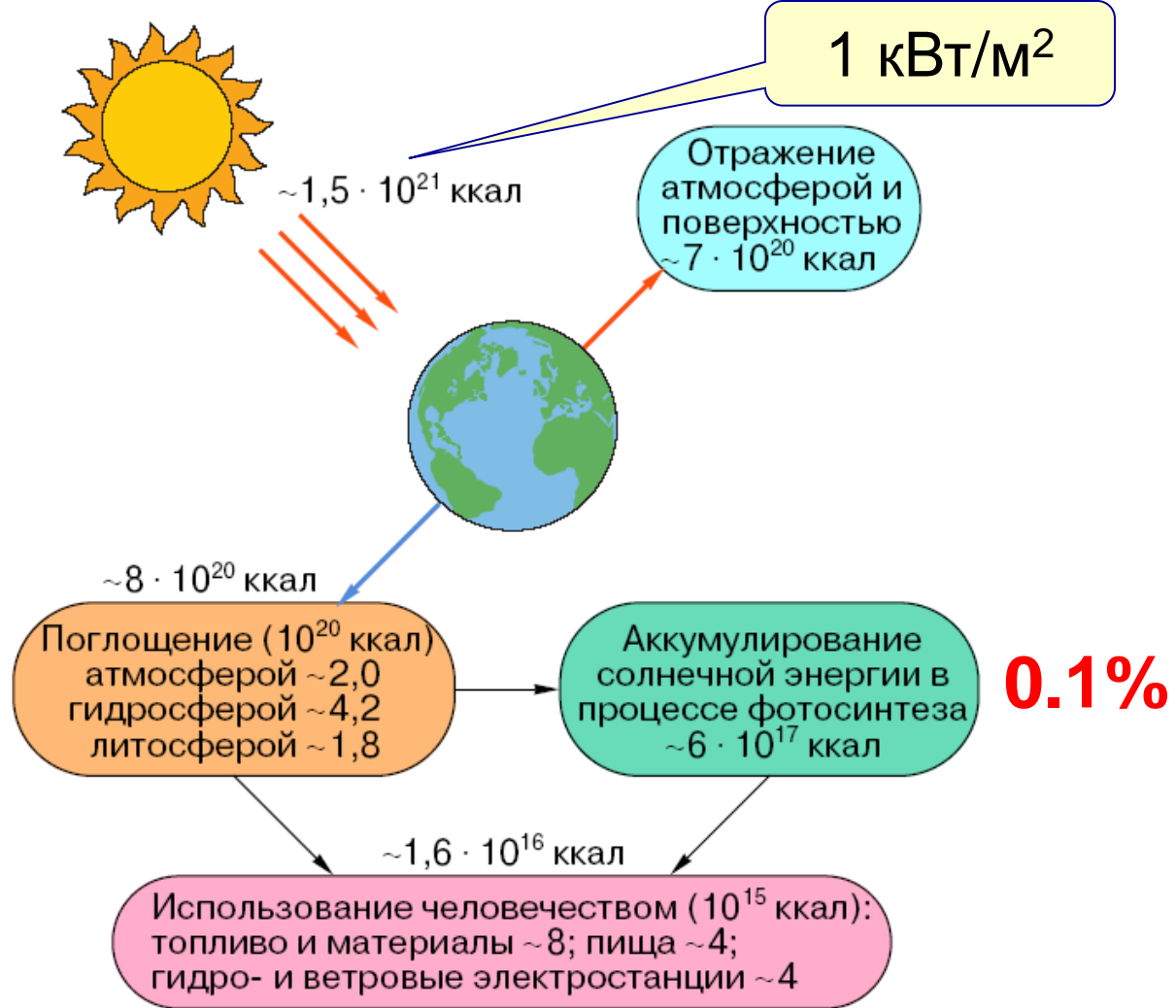
$$E = \Delta mc^2 = 4.3 \cdot 10^9 \text{ кг} \times (3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 4 \cdot 10^{26} \text{ Дж}$$

Земли достигает одна двухмиллиардная часть:

$$P = 2 \cdot 10^{17} \frac{\text{Дж}}{\text{с}} = 6 \cdot 10^{24} \frac{\text{Дж}}{\text{год}} = 10 \frac{\text{моль Дж}}{\text{год}}$$

**Человечество производит около 0.01%
от солнечной энергии, получаемой Землей**
(безопасный порог – не более 1%)

Энергетический баланс Земли



Человечество производит около 10¹⁷ ккал/год,
80% - за счет окисления газа, нефти, угля

Источники энергии

Источник энергии	Мощность, ГВт
Курская АЭС	3
Красноярская ГЭС	6
Вся ядерная энергия	1 000
Возобновляемые источники (гидро-, геотерм., ветр., био-)	2 000
Углеводороды (нефть и природный газ)	12 000
ВСЕГДА МИР	15 000

$$1 \text{ ГВт} = 10^9 \text{ Дж/с}$$

Теплота и работа – формы передачи энергии

$$\Delta U = Q - W$$

**Первый закон
термодинамики**

- 1. Теплота Q** (неупорядоченная форма передачи энергии) – изменяется только температура
- 2. Работа W** (упорядоченная форма передачи энергии) – изменяются экстенсивные параметры: объем (механическая работа), заряд (электрическая работа), количество вещества (химическая работа)

**В циклическом процессе теплоту нельзя
полностью превратить в работу
(Второй закон термодинамики)**

Энергия с точки зрения термодинамики

энтальпия

энергия
Гиббса

энтропия

$$H = G + TS$$

теплота

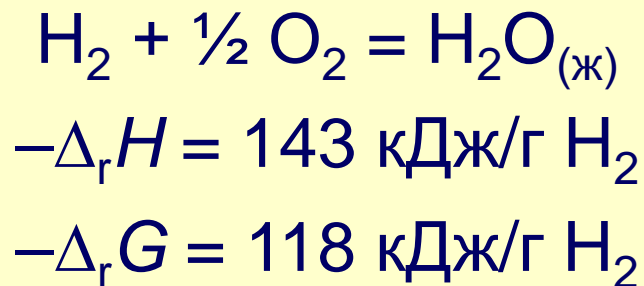
работа

потерянная
теплота

следствие
1-го закона

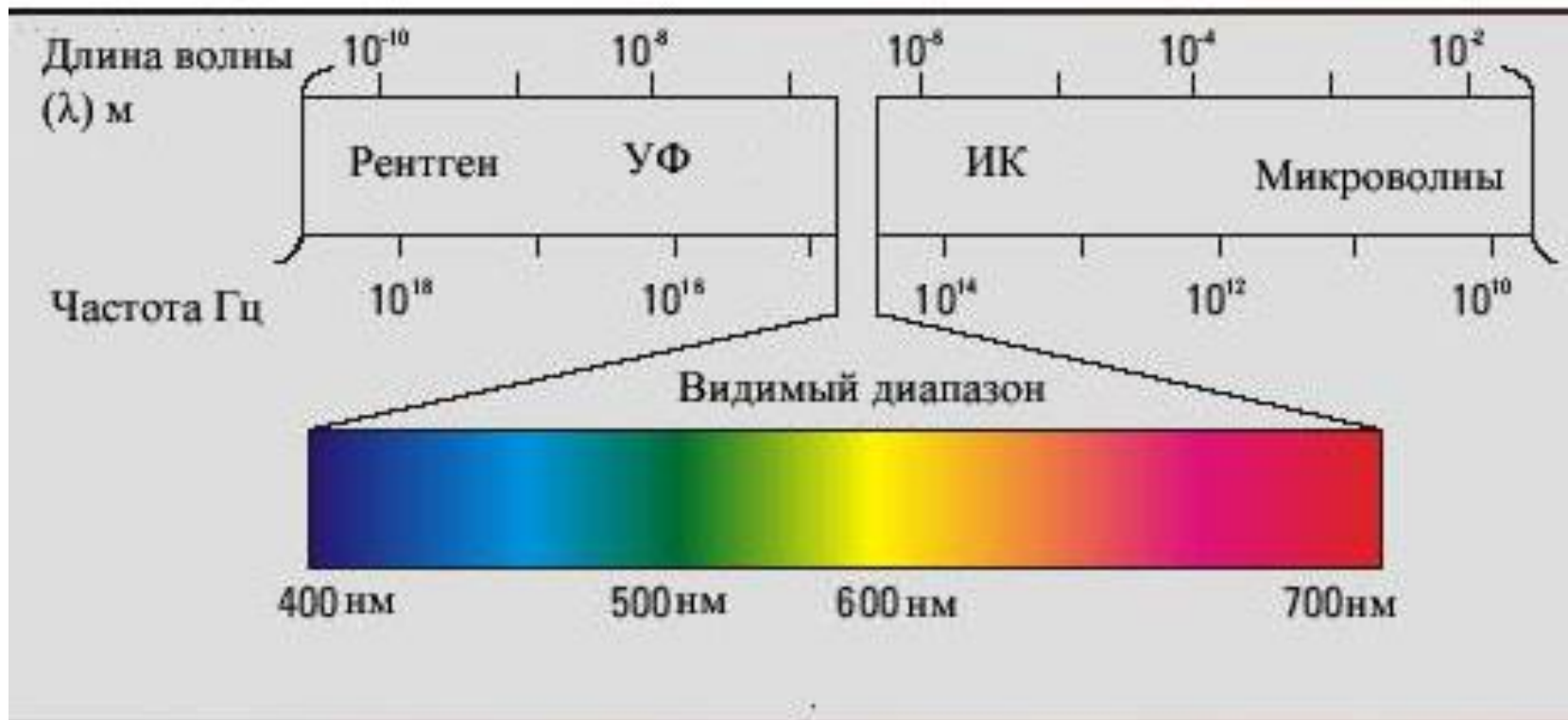
следствие
2-го закона

следствие
2-го закона



Что такое свет? Волна

1. Электромагнитное излучение с определенной длиной волны



Электромагнитный спектр

Что такое свет? Частица

2. Поток частиц с энергией, которая зависит от длины волны

Энергия моля квантов света: $E = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda} \sim \frac{1}{\lambda}$

$$\begin{aligned} \lambda &= 700 \text{ нм} \\ E &= \frac{6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \times 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \times 3.00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{700 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = \\ &= 171000 \text{ Дж/моль} = 171 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\lambda = 400 \text{ нм} \quad E = \frac{171}{400} \cdot 700 = 299 \text{ кДж/моль}$$

Теплота и работа

Световая энергия

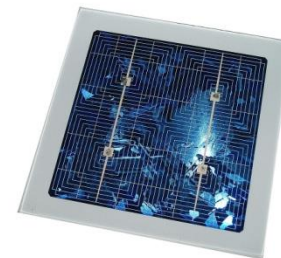
Теплота

Работа

Солнечный
коллектор

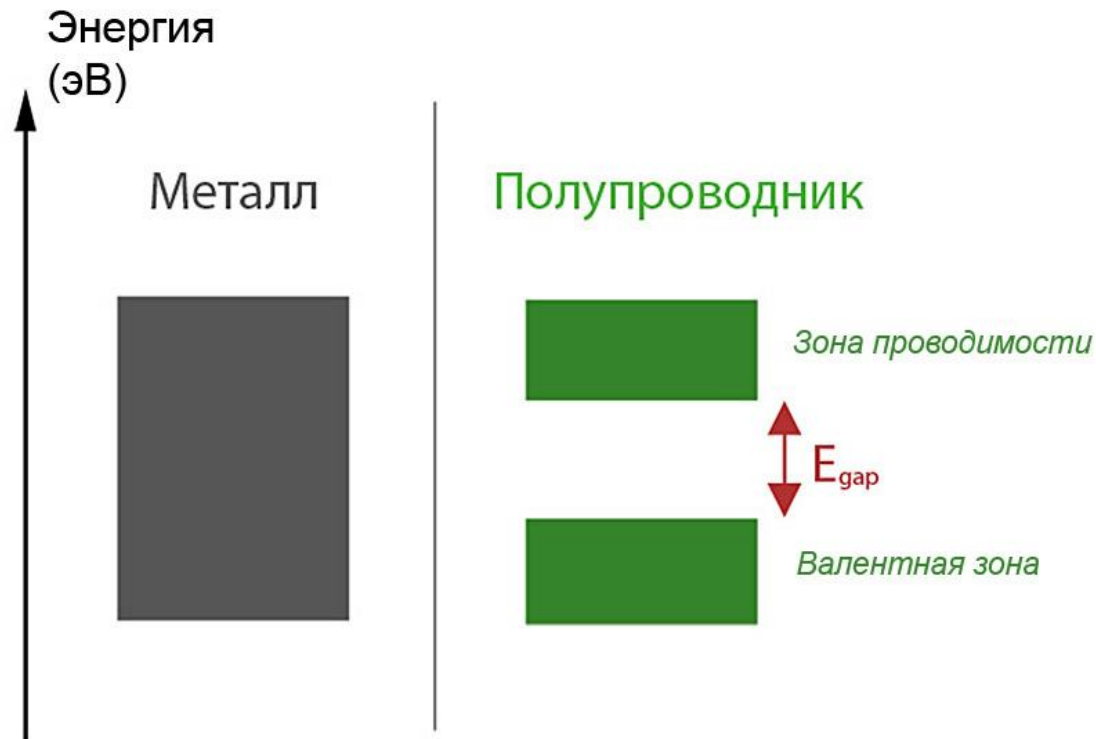


Фотоэлемент
(фотовольтаика)



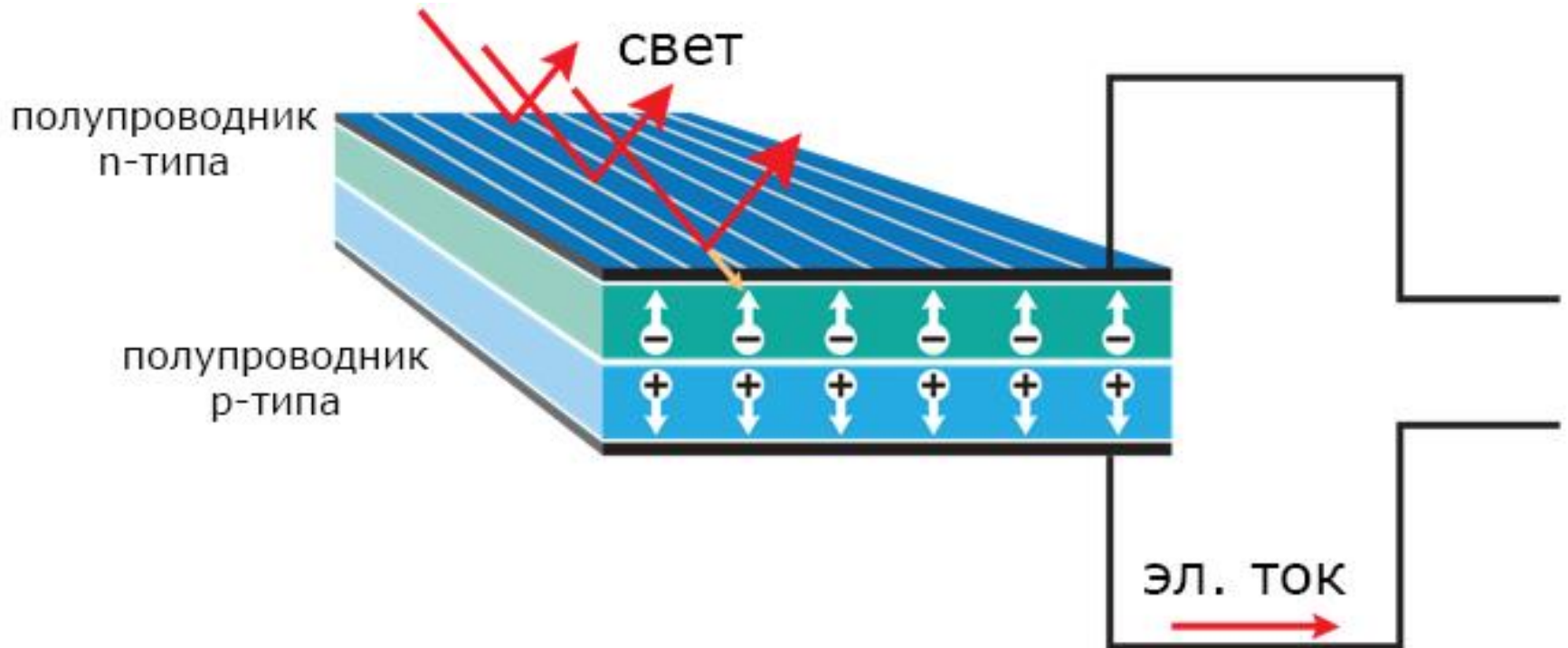
Полупроводниковые фотоэлементы

Si(аморф.), Si(крист.), GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$, InP



Принцип работы фотоэлемента

- 1) Поглощение кванта света: $h\nu > E_g$
- 2) Разделение зарядов (переход e в валентную зону)
- 3) Перенос зарядов во внешнюю цепь



Эффективность (КПД) фотоэлемента

$$\eta = \frac{P_{\text{эл}}}{P_{\text{свет}}}$$

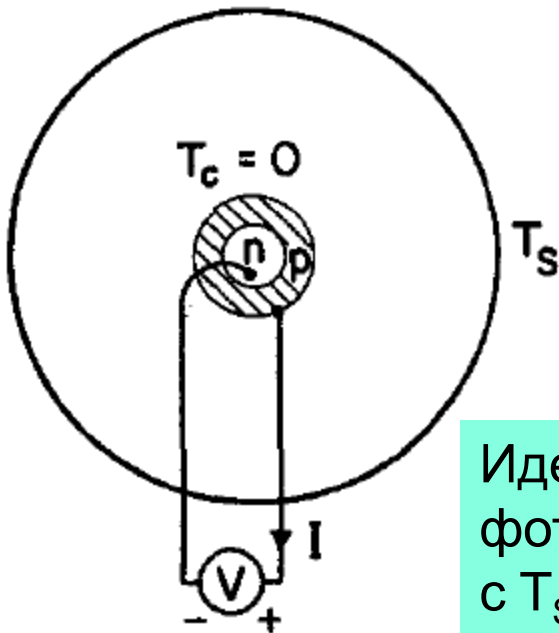
Потери:

- 1) Отражение, пропускание, рассеяние света
- 2) Переход энергии в теплоту
- 3) Рекомбинация зарядов

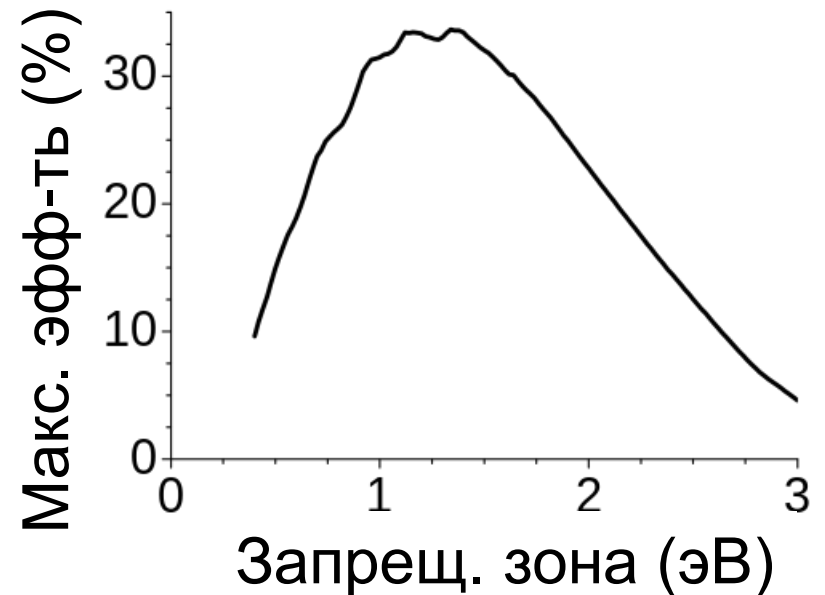
Существуют теоретические пределы η !!!!

Теоретический предел Шокли-Квиссера

У фотоэлемента с единственным р-п переходом степень преобразования солнечной энергии в электрическую не может превышать **33.7%** (максимум достигается при $E_g = 1.34$ эВ)

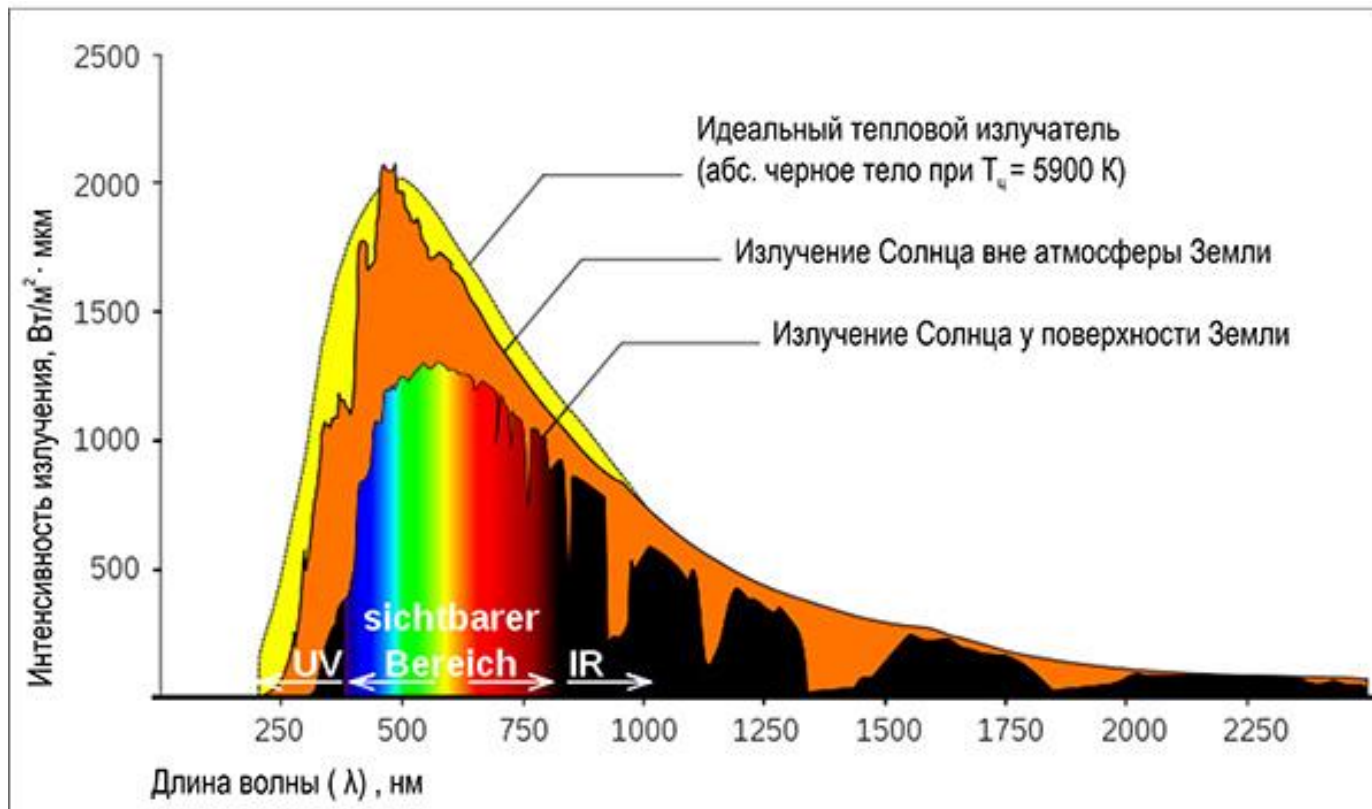


Идеальный
фотоэлемент
с $T_s = 5800$ К



Причины появления предела

Солнечный свет имеет спектр – разную интенсивность при разных длинах волн



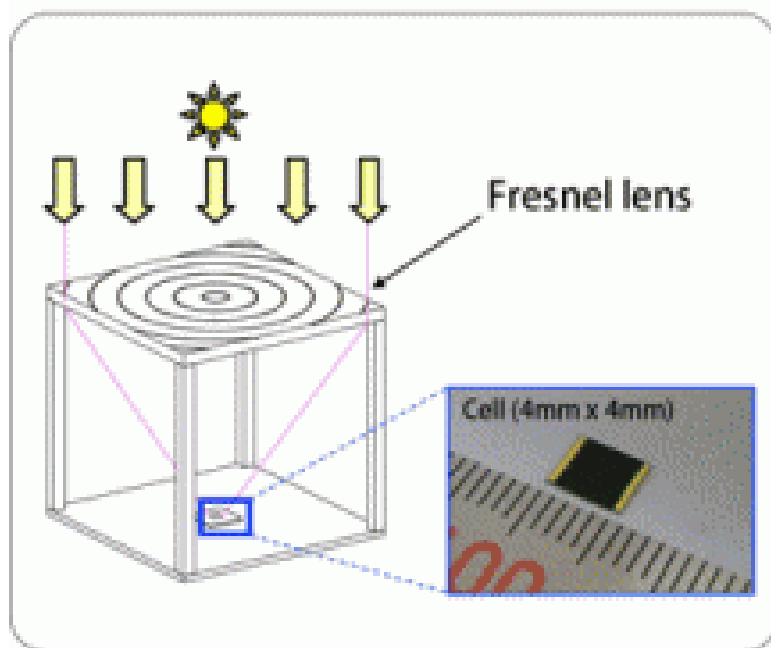
$h\nu < E_g$ – свет не поглощается

$h\nu > E_g$ – избыточная энергия переходит в теплоту

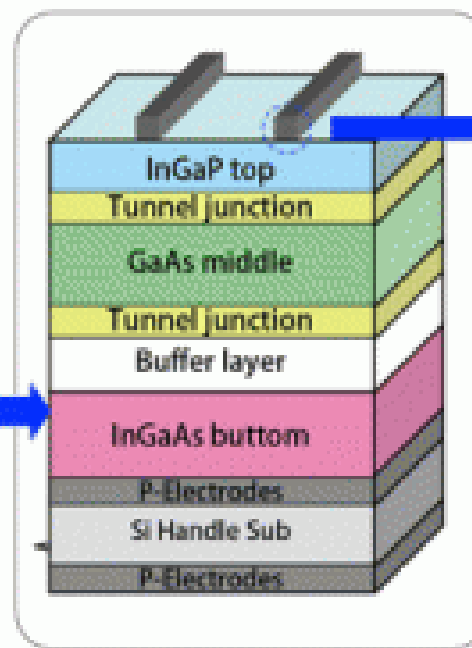
Как превзойти предел?

Использовать многослойный фотоэлемент
с несколькими полупроводниками

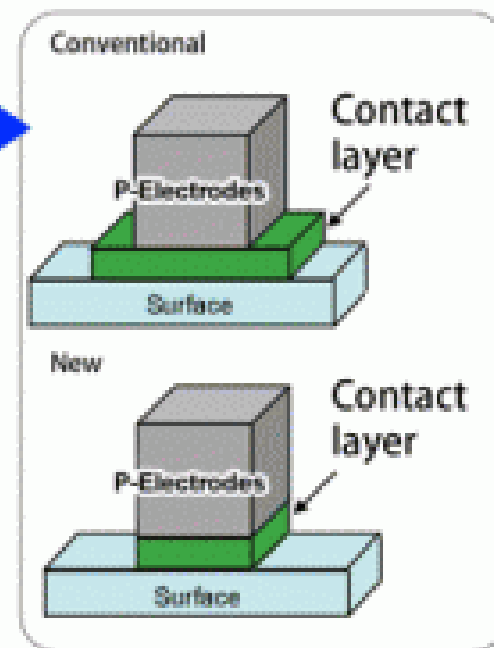
■ Concentrator solar cell system



■ Structure of a triple-junction compound solar cell

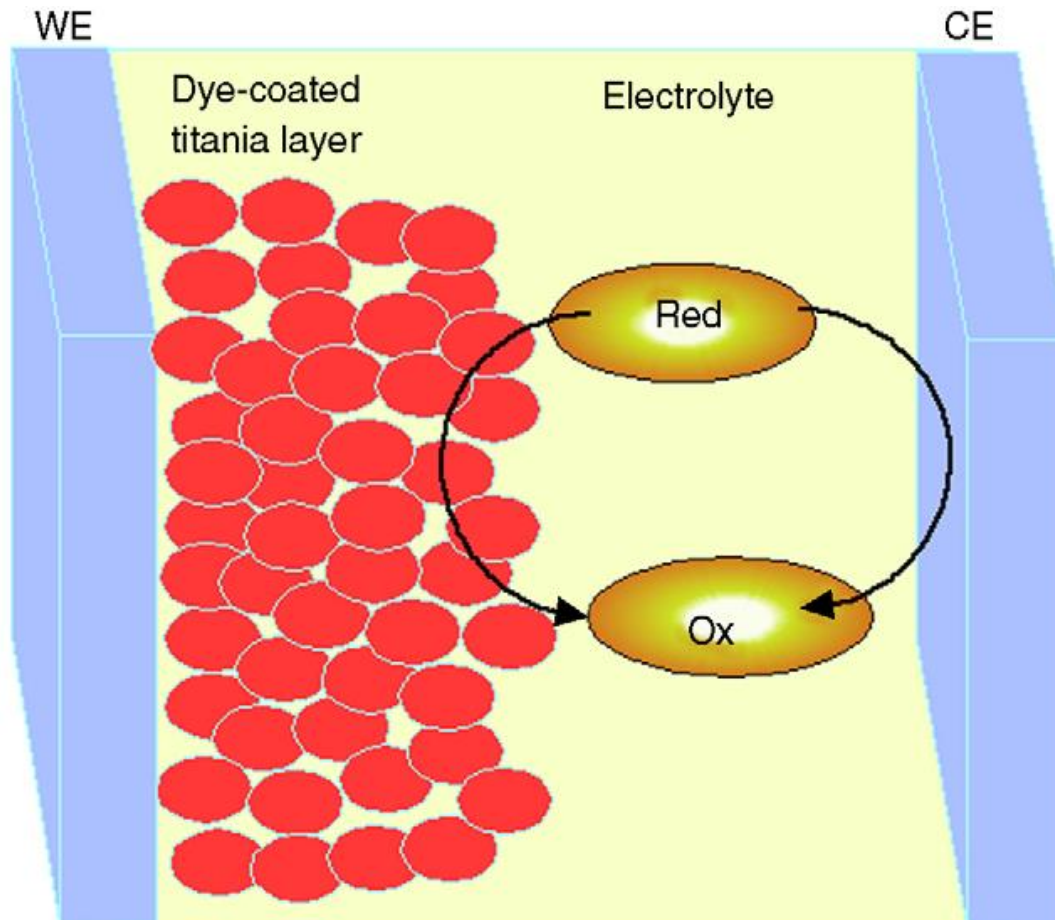


■ Comparison with a conventional structure

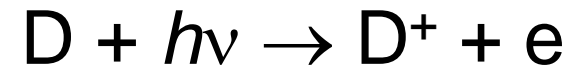


$$\eta = 44.7\%$$

Фотоэлемент на красителе (DSC – dye-sensitized cell)

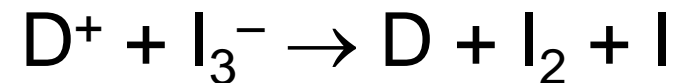


ФОТОТОК



КПД – 10%

Регенерация
красителя



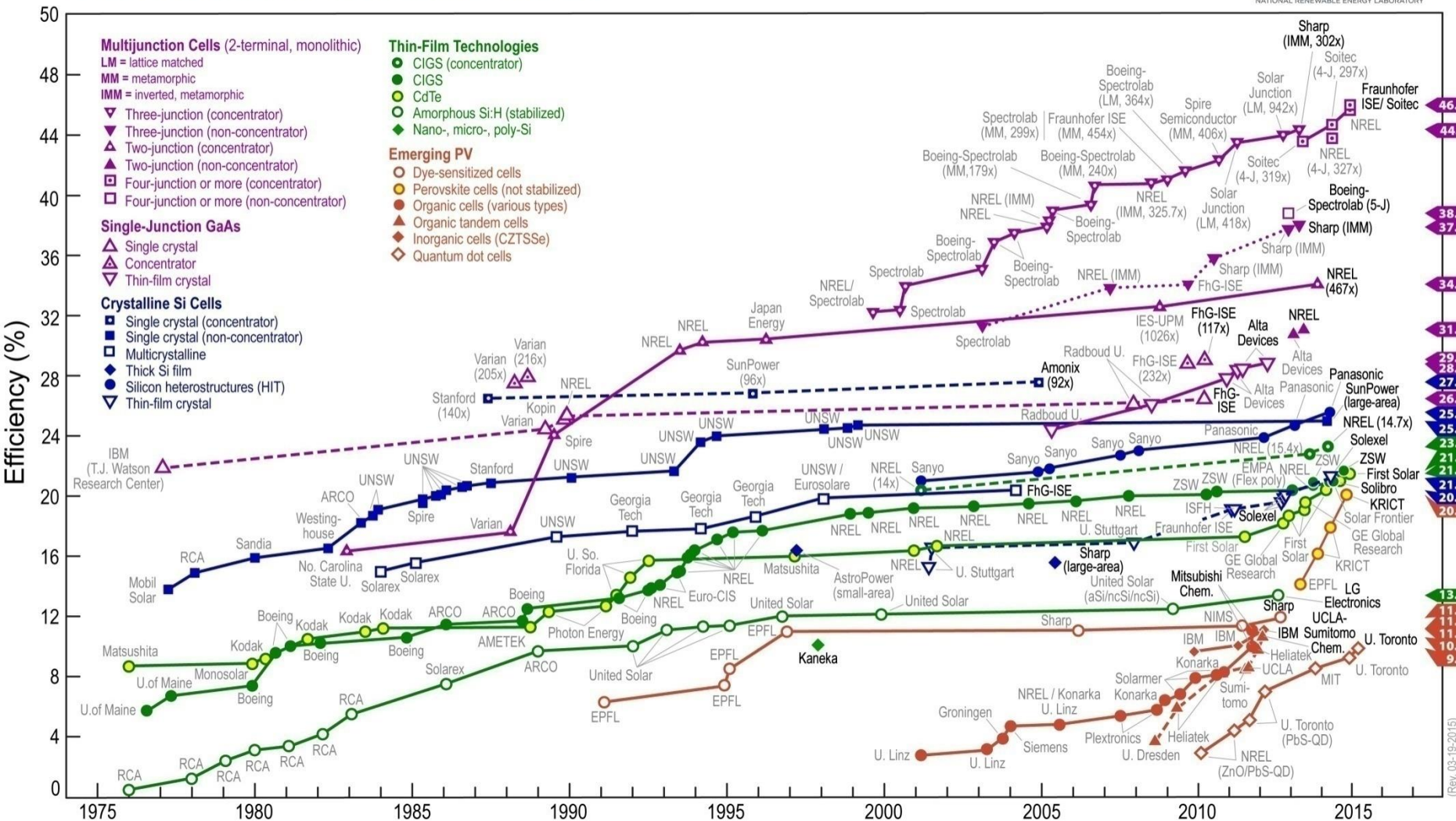
K.Kalyanasundaram, M.Graetzel.
Current Opinion in Biotechnology,
2010, v. 21, p. 298-310

Сравнение эффективности различных фотоэлементов

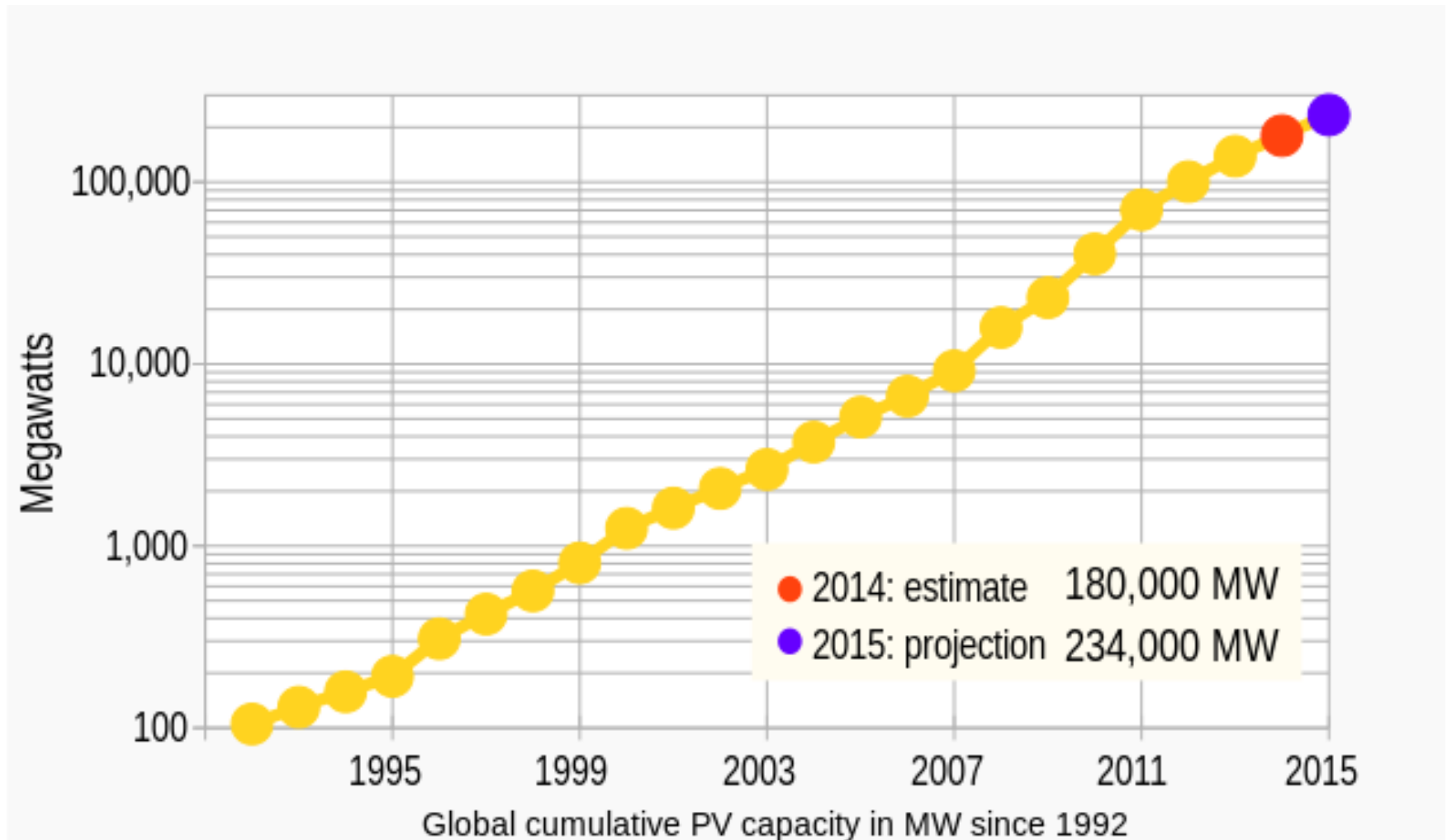
Тип фотоэлемента	$\eta_{\max}(\%)$
Si (аморфн.)	9.5
Si (поликрист.)	20.3
Si (крист.)	24.7
GaAs (крист.)	25.1
GaInP/GaAs	30.3
GaInP/GaAs/Ge	32.0
На красителях	10.4

Развитие фотовольтаики (по КПД)

Best Research-Cell Efficiencies



Развитие фотовольтаики (по мощн.)



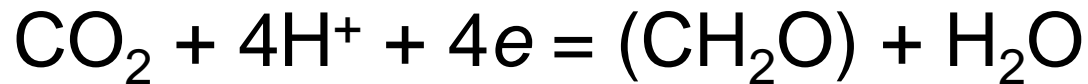
Вклад в мировое производство энергии – меньше 1%

Фотосинтез

Световые стадии – окисление воды:



Темновые стадии – восстановление CO_2 :



Суммарно:



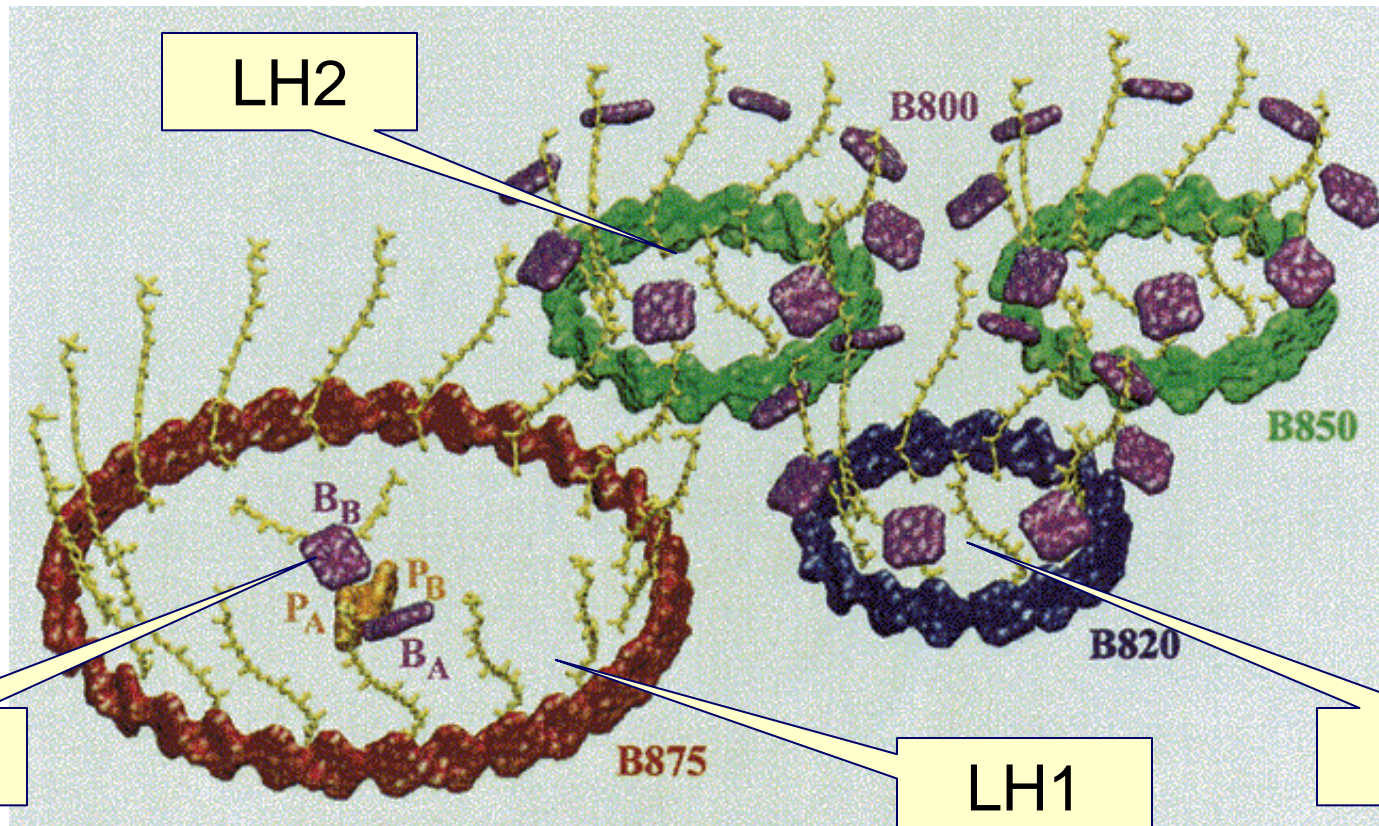
Световые стадии

- 1) Поглощение света (фотоантенна)
- 2) Перенос электрона и разделение заряда (реакционный центр)
- 3) Использование электрического потенциала для создания химических связей

Энергия:

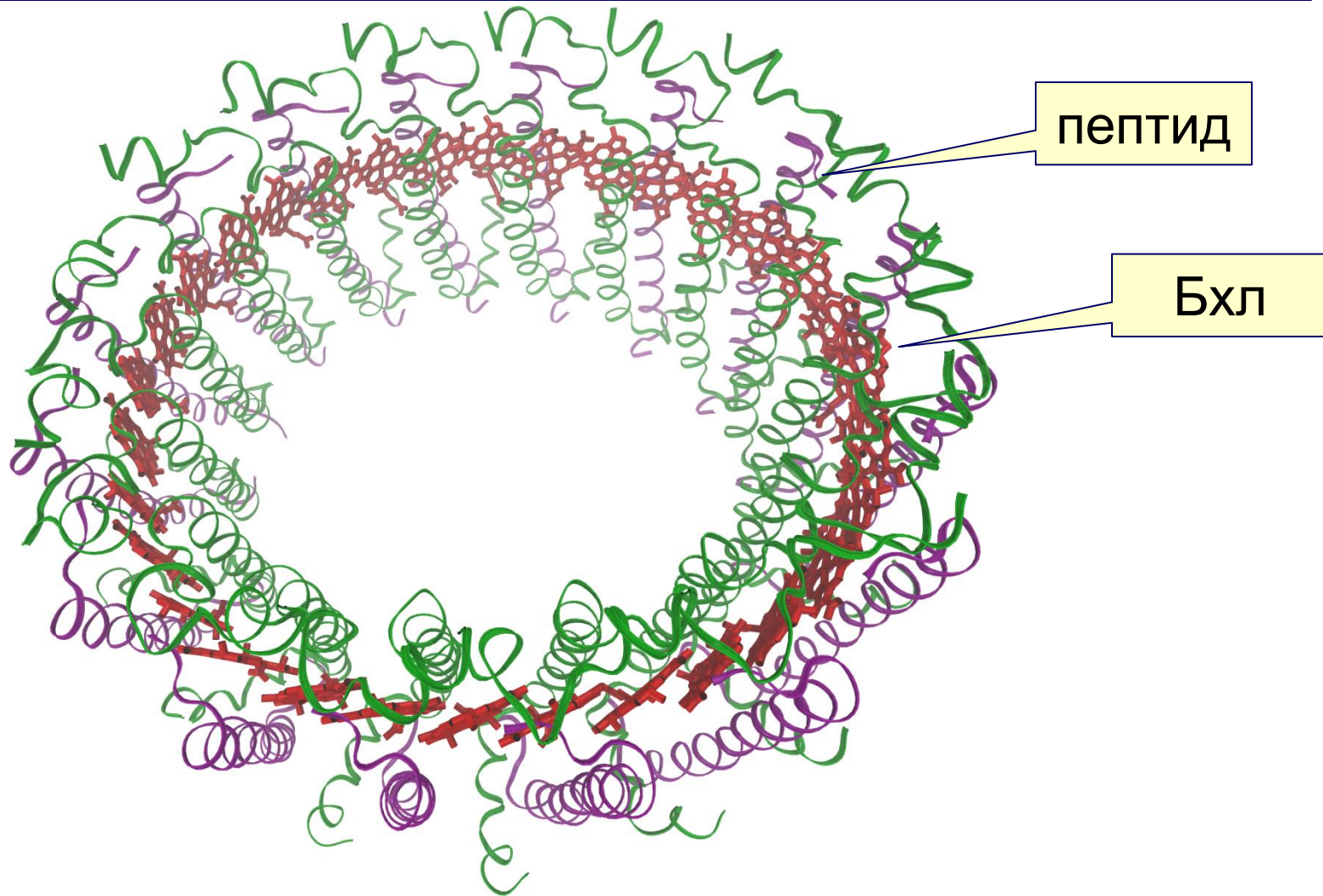
Световая → Электронная → Электрическая →
→ Химическая

С чего начинается фотосинтез?



Фотосинтетическое устройство пурпурной бактерии

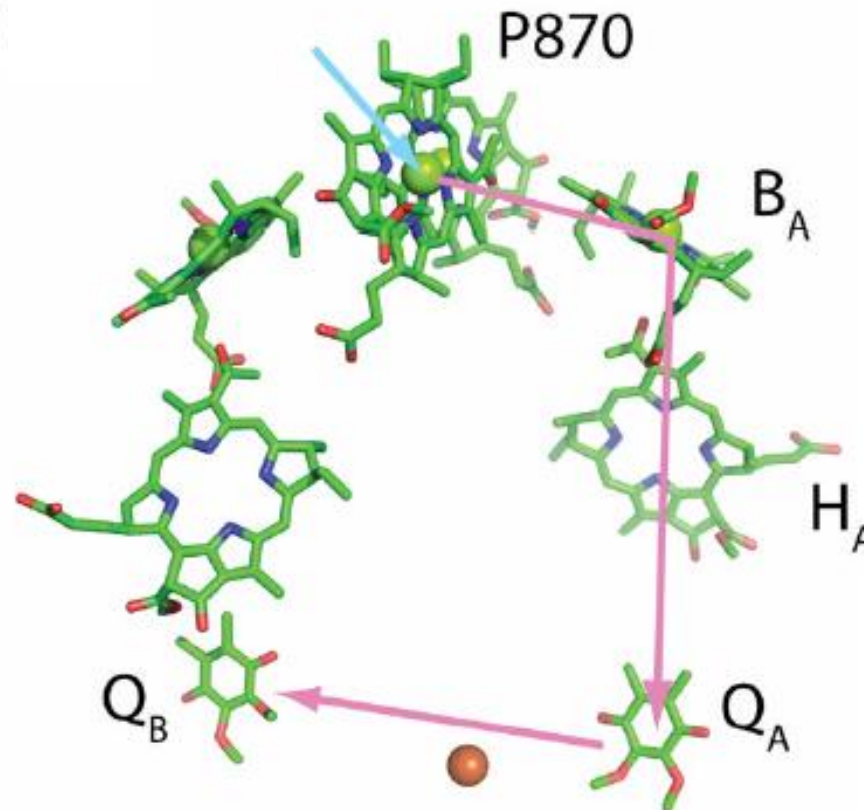
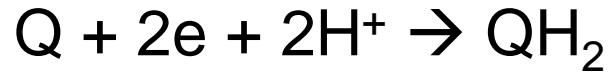
Фотоантенна LH1



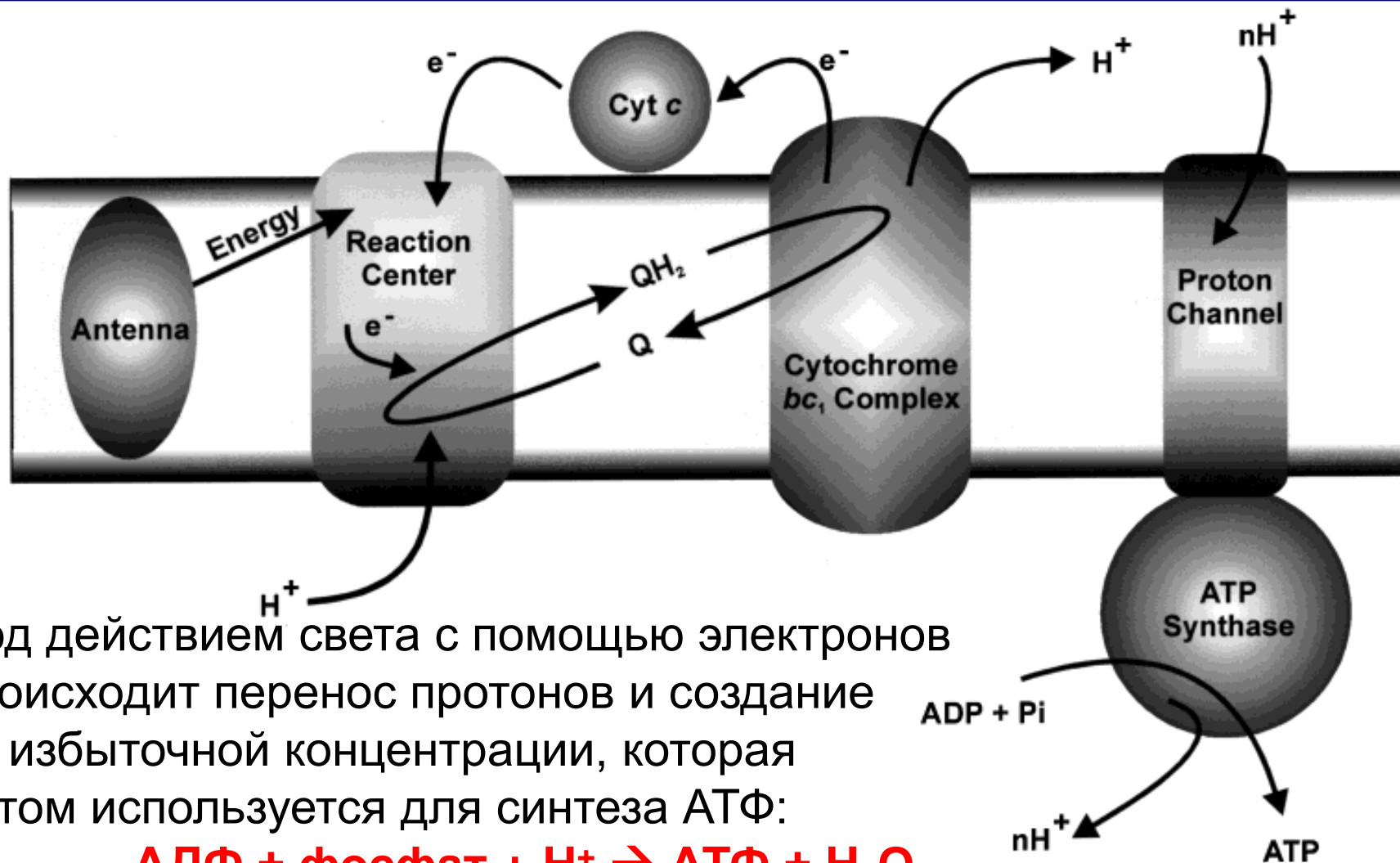
Фотоантенна пурпурной бактерии
Thermochromatium tepidum

Реакционный центр

В реакционном центре происходит очень быстрое разделение зарядов – перенос электронов с Бхл на хинон:



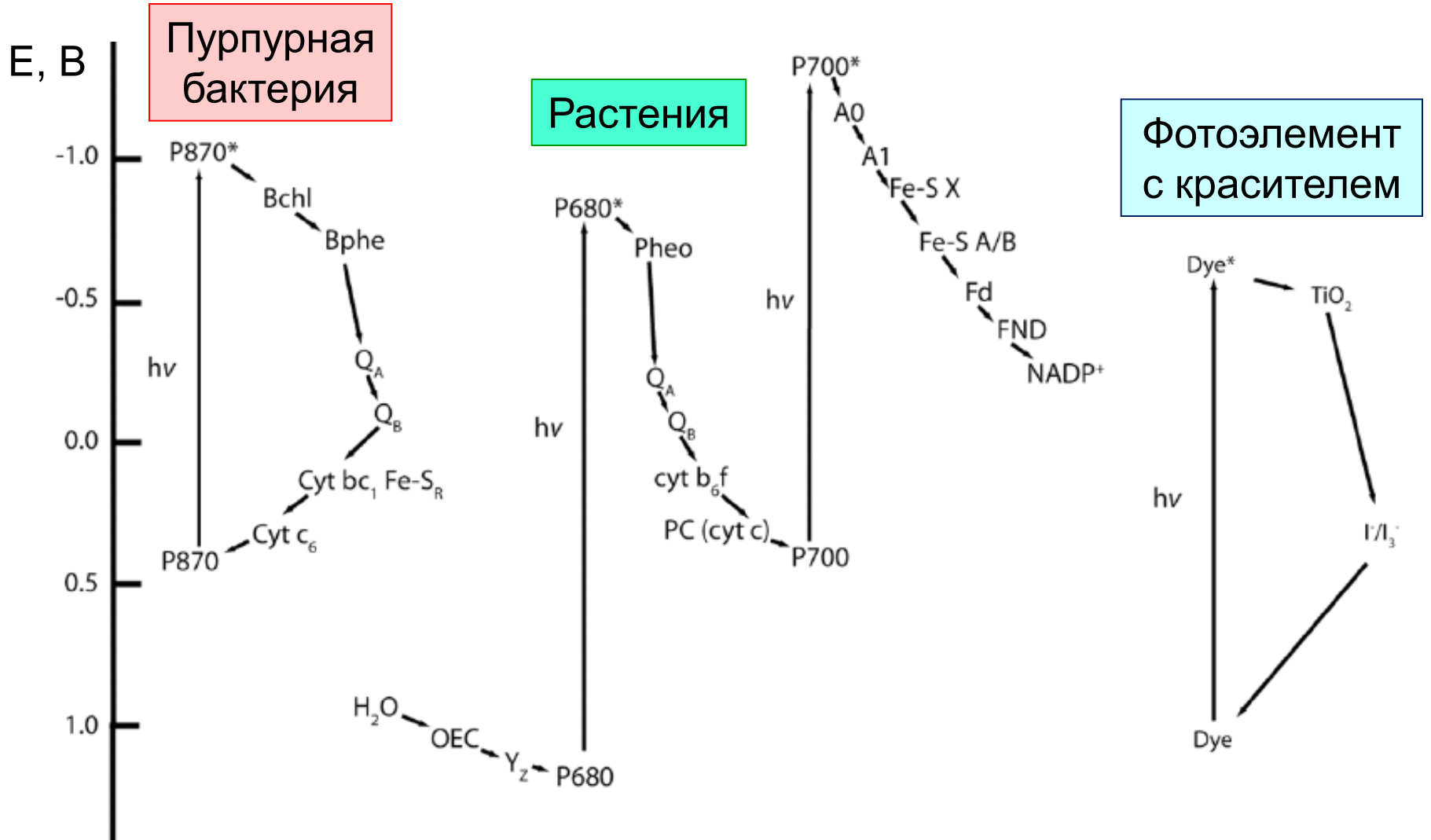
Фотосинтез в бактериях



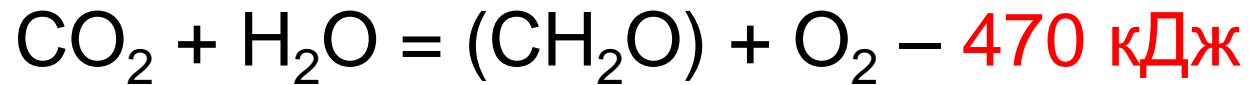
Под действием света с помощью электронов происходит перенос протонов и создание их избыточной концентрации, которая потом используется для синтеза АТФ:



Энергетический каскад



Эффективность фотосинтеза



На 1 моль CH_2O требуется 10 моль фотонов со средней длиной волны 680 нм

$$E = 10N_{\text{A}}h\nu = 1760 \text{ кДж}$$

$$470/1760 = 27\%$$

Сколько биомассы и кислорода образуется в МГУ за время лекции?

Средняя (за 24 ч) поглощенная энергия на единицу поверхности в летнее время в Москве – $150 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$;

территория МГУ на Ленинских горах – 1.7 км^2 ,

доля зеленых насаждений – 54%;

зеленые растения используют $\sim 10\%$ доступной солнечной энергии (средняя длина волны света 680 нм)

$$E = 1.7 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \cdot 150 \text{ Дж}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-2} \cdot (1.5 \cdot 3600) \text{ с} = 1.4 \cdot 10^{12} \text{ Дж.}$$

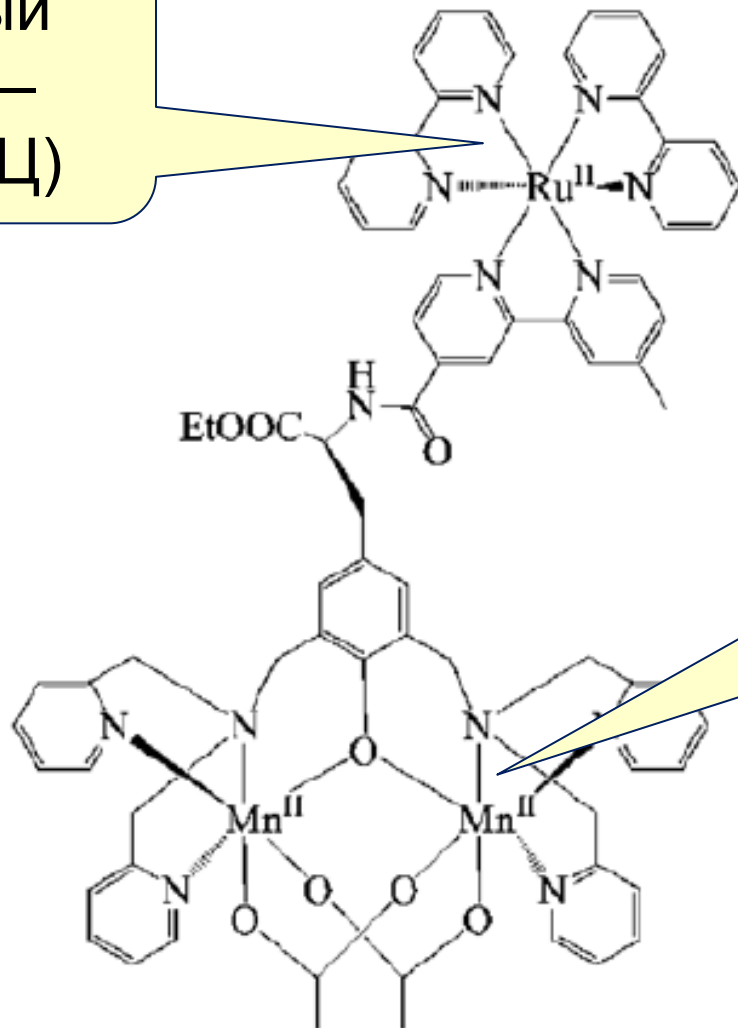
$$E_{\text{полезн}} = 1.4 \cdot 10^{12} \cdot 0.54 \cdot 0.1 \cdot 0.27 = 2.0 \cdot 10^{10} \text{ Дж}$$

$$\nu(\text{CH}_2\text{O}) = \nu(\text{O}_2) = 2.0 \cdot 10^{10} / 470000 \text{ Дж} = 43000$$

$$m(\text{CH}_2\text{O}) = 1300 \text{ кг}, \quad V(\text{O}_2) = 1000 \text{ м}^3$$

Биомиметическая фотосистема

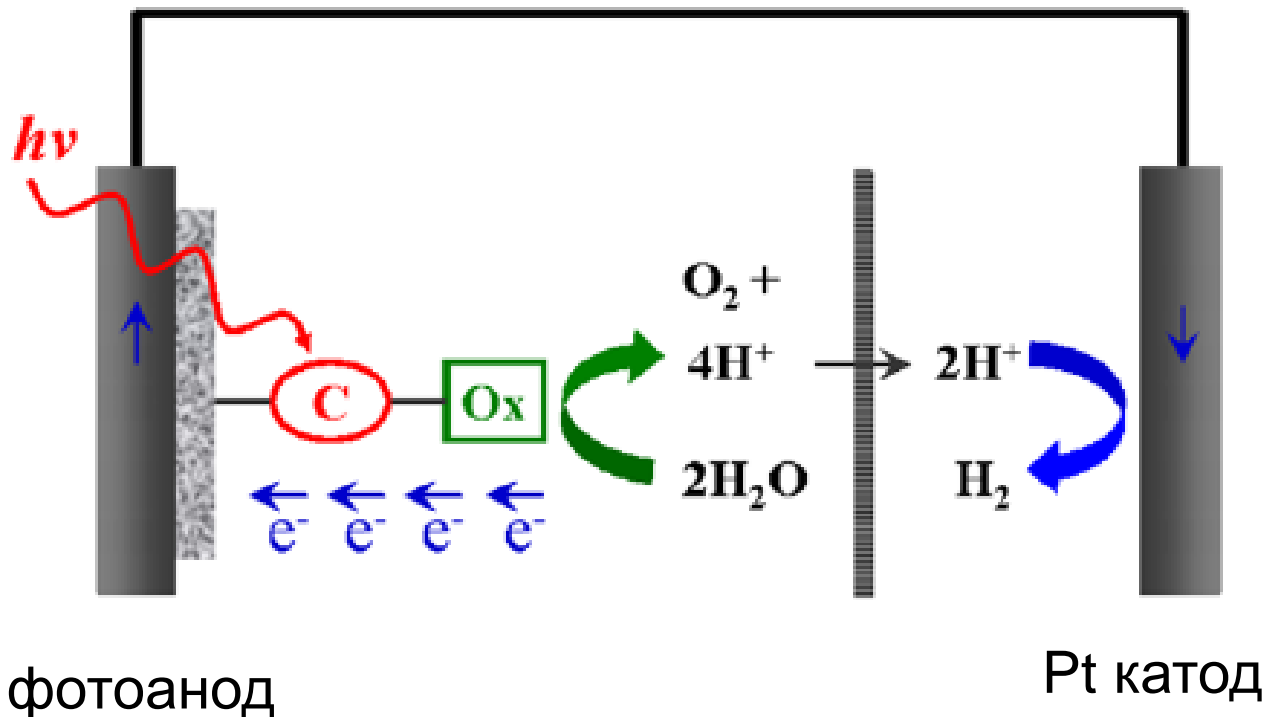
Рутениевый комплекс –
донор e (РЦ)



Марганцевый комплекс –
катализатор
окисления H₂O

Фотоэлектрохимический элемент (2010)

Моделирует работу фотосистем в зеленых растениях



C – краситель, Ox – катализатор окисления воды

Сравнение эффективности различных фотосистем

Фотосистема	λ_{\max} (нм)	КПД (%)	
		квантовый	общий
<i>B. viridis</i> (пурп. бакт.)	960	96	34
<i>Rh. Sphaeroides</i>	870	96	37
ФС II (зел. растения)	680	92	46
Фотоэлектрохим. эл-т	550	90	11

Квантовый КПД характеризует вероятность переноса электрона под действием света.

Общий КПД – отношение химической энергии к световой.

Выводы

1. Каждый год Земля получает от Солнца 10 моль Джоулей световой энергии (1 кВт/м^2).
2. Человечество производит 0.01% от Солнечной энергии. Мощность человечества – 15 000 ГВт.
3. Энергию света можно превратить в теплоту и работу (электрический ток).
4. В полупроводниковых фотоэлементах под действием света образуется ток. КПД преобразования световой энергии в многослойных фотоэлементах достигает 45%.
5. В фотоэлементах на красителях источником электронов служит органическое соединение (хромофор), КПД таких элементов ~ около 10%.
6. Фотосинтез - процесс преобразования световой энергии в химическую. Искусственные фотосистемы пока сильно отстают от природных по сложности и эффективности.