

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ИСКУССТВЕННЫЙ ФОТОСИНТЕЗ

© 2023 г. С. И. Аллахвердиев^{а,*}

^аИнститут физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Москва, Россия

*E-mail: suleyman.allakhverdiev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 17.07.2023 г.

Ограниченность запасов ископаемого топлива и отрицательное влияние продуктов его сгорания на экологию — две актуальные проблемы современности. В качестве возможного их решения рассматривается освоение альтернативных источников энергии, среди которых наиболее доступна энергия Солнца. Приобретение навыков эффективного и экологичного её использования путём создания искусственных фотосинтезирующих систем, имитирующих процессы природного фотосинтеза, а также применение искусственного фотосинтеза для производства биотоплива могут способствовать выходу из сложившейся ситуации.

Ключевые слова: альтернативные виды энергии, биоводород, биофотоллиз, искусственный фотосинтез, солнечные ячейки.

DOI: 10.31857/S0869587323090037, EDN: IONBRM

В настоящее время традиционные виды топлива служат основным источником энергии. Однако ограниченность их запасов на планете, отрицательное воздействие продуктов сгорания топлива на окружающую среду, влекущее за собой негативные климатические изменения, а также рост мировых потребностей в энергии диктуют необходимость использования альтернативных её источников, причём экологически чистых и возобновляемых, поиска путей их производства в промышленных масштабах. Принято считать, что любой вид энергии, производимый из возобновляемых источников и не оказывающий отрицательного влияния на окружающую среду, может стать кандидатом на роль основного вида энергии для человечества в будущем [1, 2].



АЛЛАХВЕРДИЕВ Сулейман Ифхан-оглы — член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией управляемого фотобиосинтеза ИФР РАН.

Сегодня на долю традиционных источников приходится более 80% всей получаемой в мире энергии, на долю альтернативных — около 13% и 6% — на ядерное топливо [3]. В качестве экологически безопасных альтернативных источников энергии (АИЭ) рассматриваются гидроэнергия, энергия ветра, геотермальная, солнечная, а также энергия, получаемая в результате переработки биомассы в молекулярный водород, и энергия биотоплива.

Гидроэнергетика — наиболее изученный и широко используемый источник возобновляемой энергии. По данным на 2019 г. общая установленная мощность гидроэнергетических установок была выше, чем других возобновляемых источников [4]. Несмотря на отсутствие вредного воздействия на атмосферу, гидроэнергетика отрицательно влияет на экологию водных биоресурсов [5].

Другим АИЭ служит энергия ветра, по количеству вырабатываемой электроэнергии ветряные турбины уступают лишь гидротурбинам [4]. Среди недостатков, связанных с получением этого вида энергии, выделяют шум от работы ветротурбин, гибель птиц при столкновении с лопастями, светотеневой эффект, а также низкочастотные звуковые волны, оказывающие отрицательное воздействие на психику человека [6–8].

Геотермальная энергия характеризуется чрезвычайно низкими выбросами парниковых газов,

однако её получение возможно и рационально лишь в местах, где на поверхности или близко к ней имеются большие геотермальные источники. Необходимость глубокого бурения земной коры в случае их залегания на больших глубинах ставит под сомнение экономическую целесообразность и отсутствие негативного воздействия на окружающую среду этого способа получения энергии [9].

По количеству энергии, поставляемой на нашу планету в единицу времени, лидирует Солнце. Природный фотосинтез — естественный процесс преобразования солнечной энергии в другие виды энергии. Энергия квантов света в основном преобразуется в энергию электрического тока или в энергию химических связей различных соединений, которые в дальнейшем можно применять в качестве топлива [10]. Наиболее известный метод получения энергии от Солнца — фотоэлектрический. Есть и другой, с помощью концентраторов (зеркал или линз), но он используется в несоизмеримо меньших промышленных масштабах [11]. Первый из этих методов предполагает преобразование энергии солнечного излучения в электрическую с помощью фотопреобразователей на основе полупроводников, фотоэлементов на основе органических полимеров, а также тонкоплёночных фотоэлементов. В настоящее время интенсивно разрабатываются солнечные ячейки на основе органических хромофоров (биологических пигментов и пигмент-белковых комплексов). В числе недостатков фотоэлементов — их высокая стоимость и необходимость утилизации вредных компонентов солнечных ячеек [12].

К альтернативным источникам энергии относятся и молекулярный водород — энергоноситель с высокой удельной теплотой сгорания и нулевым углеродным следом [13]. Идея его использования в этой роли весьма привлекательна, поскольку газообразный водород является универсальным, эффективным и устойчивым источником энергии. Наиболее предпочтительная технология получения водорода — фоторазложение воды на молекулярный водород и кислород, базирующееся на неисчерпаемых ресурсах не только самой воды, но и солнечной энергии [14].

Данная статья посвящена рассмотрению современного состояния исследований и перспектив в сферах искусственного фотосинтеза и водородной энергетики, а также обоснованию необходимости научных исследований в целях дальнейшего развития этих отраслей.

СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Солнечная энергия — наиболее перспективный альтернативный источник энергии, что обосновано её неисчерпаемостью. Она может быть преобразована в другие виды энергии за счёт

природного фотосинтеза. За биоконверсию солнечного излучения в энергию химических связей отвечают фотосинтезирующие организмы. Эффективность этого процесса близка к 100% [15].

Фотосинтетический аппарат (ФА) — высокоэффективный механизм и перспективный объект для моделирования процессов превращения энергии (рис. 1). Составные части фотосинтетического аппарата пригодны для использования в составе солнечных ячеек, к примеру реакционные центры могут рассматриваться как кандидаты на роль фотосенсибилизатора из-за их способности к эффективному фотоиндуцированному разделению заряда. Разработка и совершенствование солнечных ячеек на основе компонентов фотосинтетического аппарата может стать альтернативой фотоэлементам на основе полупроводников. В настоящее время именно искусственные фотосистемы, имитирующие природный фотосинтез в гибридных системах производства молекулярного водорода, наиболее привлекательны для исследователей всего мира.

В лабораторных условиях для создания солнечных ячеек на основе компонентов ФА применяются различные фотосинтетические структуры — от реакционных центров фотосистем до целых бактериальных клеток или препаратов тилакоидных мембран. Эффективность таких искусственных систем в настоящее время достигает 16–17%, но в ближайшем будущем этот показатель можно будет повысить в несколько раз.

Наши работы имеют целью исследование природных механизмов фотосинтеза [10, 14], основываясь на которых можно было бы создавать и совершенствовать перспективные устройства для искусственного фотосинтеза с последующим внедрением их в промышленность. Для улучшения качества функционирования солнечных ячеек мы используем разного рода искусственные соединения, способные заменить естественные компоненты ФА кислород-выделяющий комплекс, пластохиноны [16]. Успехи в развитии систем искусственного фотосинтеза стали возможны благодаря многолетнему изучению механизмов естественного фотосинтеза.

В настоящее время решается ряд проблем, тормозящих создание высокоэффективной солнечной ячейки на основе компонентов фотосинтетического аппарата. Так, для иммобилизации компонентов ФА используются гибридные электроды двух типов: на основе диоксида титана без линкера (короткого двухцепочечного сегмента ДНК, образованного олигонуклеотидами), а также золотой электрод с линкером [12]. Золотой электрод состоит из белков, закрепляемых с одной стороны с металлическим электродом, а с другой — с аминокислотами белка. Гибридный

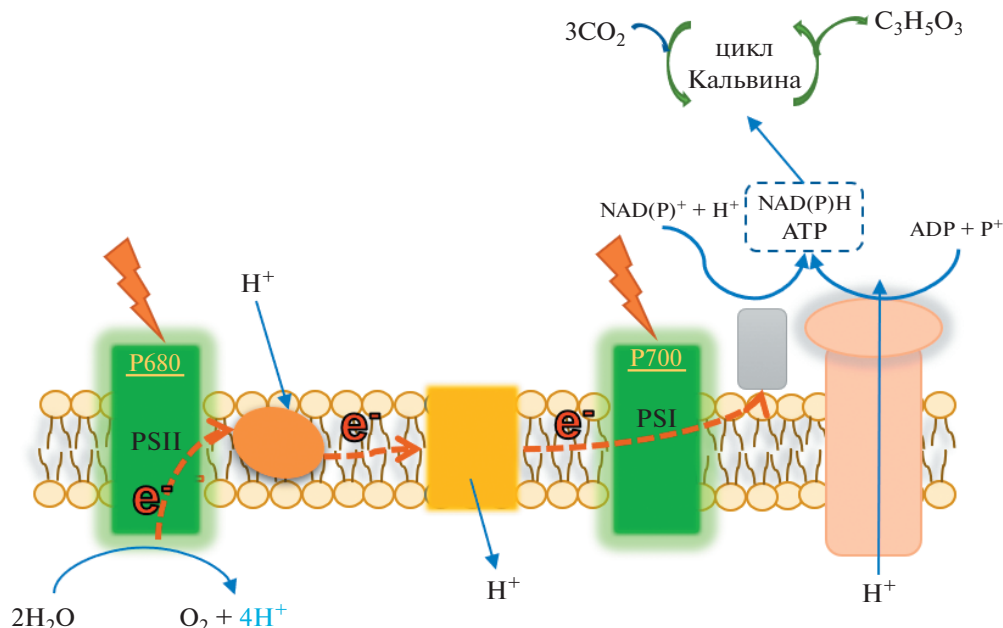


Рис. 1. Фотосинтетическая цепь переноса электронов
 Источник: модифицировано по [14]

электрод представлен слоем мезоскопического полупроводника (диоксид титана, имеющий поры и кристаллы различных размеров), нанесённого на поверхность прозрачного электрода; фиксация белковых комплексов в порах диоксида титана происходит без линкера [17].

В состав солнечной ячейки с мезоскопическим слоем полупроводника на основе фотосенсибилизатора-красителя входят следующие элементы: слой диоксида титана, сенсибилизатор-краситель, электролит, а также токопроводящие электроды. При использовании вышеперечисленных компонентов нам удалось разработать и исследовать солнечную ячейку с иммобилизованными на поверхности мезоскопического слоя фотосинтетическими тилакоидными мембранами [17].

Помимо этого, успешно разработан золотой электрод с иммобилизованными препаратами фотосистемы 2 (ФС2) (её строение будет представлено в следующем разделе статьи). С целью повышения эффективности переноса электронов от ФС2 к золотому электроду нами впервые были синтезированы платиновые частицы, связанные с 7 молекулами TEGSH и 1 молекулой TMR-бензохинона. Синтез платиновых частиц производился из гексахлорплатиновой кислоты, связанной с 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]этантриол TEGSH. Полученные наночастицы платины были инкубированы с 1-[15-(3,5,6-триметил-1,4-бензохинон-2-ил)] пентадецил дисульфидом (TMQ(CH₂)₁₅S)₂. Для увеличения эффективности производства фототока в комплексах ФС2 нативный переносчик электронов пластохинон Q_B

был заменён на платинизированный пластохиновый аналог. В результате выявлено, что солнечная ячейка с модифицированной ФС2 (Pt/ФС2 гибридными комплексами) генерирует фототок с большей интенсивностью, чем контрольный образец [18].

Также в лаборатории управляемого фотобиосинтеза ИФР РАН проведена масштабная работа по проектированию, созданию и апробации новой установки, позволяющей менять условия функционирования ячеек: температуру, интенсивность и качество света и др. Эта работа проделана с целью обширного исследования различных параметров и оценки эффективности функционирования солнечных ячеек с компонентами фотосинтетического аппарата в условиях, максимально приближенных к условиям промышленного применения. Согласно полученным данным, повышение интенсивности света (от 40 мкмоль квантов м² с⁻¹) приводит к увеличению силы фототока в присутствии тилакоидов (фотосенсибилизатор), насыщение достигается при 600 мкмоль квантов м² с⁻¹. Фотосистема 2 и входящий в её состав кислород-выделяющий комплекс высокочувствительны к воздействию стрессовых факторов. Экспериментально показано, что для дальнейшего практического применения ФС2 в искусственных системах её можно стабилизировать и/или модифицировать посредством различных специальных агентов, это позволит увеличить эффективность и стабильность работы комплекса в составе ячейки [16].

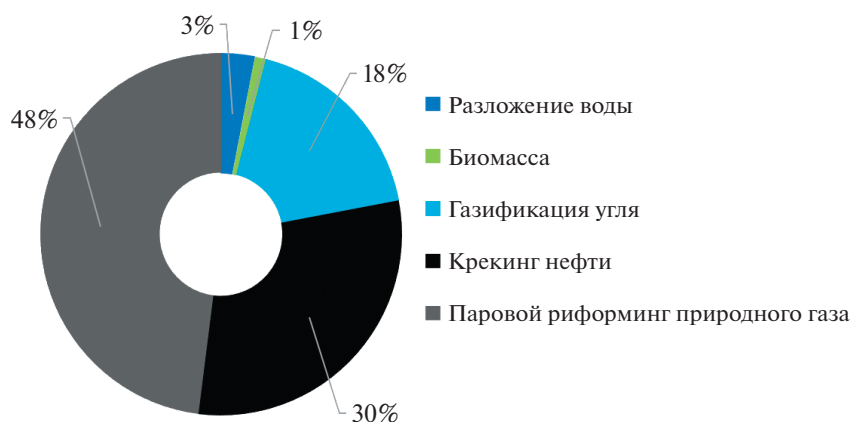


Рис. 2. Источники получения водорода
 Источник: модифицировано по [19]

ИСКУССТВЕННЫЙ ФОТОСИНТЕЗ И ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Главным недостатком некоторых АИЭ (гидро-энергия, энергия ветра, солнечная энергия) оказывается прерывистый характер поставки энергии, связанный с непостоянством погодных условий. В этой связи актуален поиск способа хранения полученной таким образом энергии. Многолетние исследования в данной области позволили сделать вывод, что в настоящее время лучшим способом запасаения энергии может быть её хранение в виде молекулярного водорода.

Водород — наиболее распространённый элемент во Вселенной и самый лёгкий из всех газов. Температура его плавления составляет -259.14°C . На Земле H_2 встречается в связанной форме [19, 20]. Поскольку водород входит в состав молекулы воды, он содержится на планете в избытке и является возобновляемым ресурсом, а тот факт, что единственным продуктом сгорания этого газа оказывается вода, делает его экологически чистым видом топлива. При сжигании водорода выделяется большое количество энергии (120.7 ГДж/т), которая может быть преобразована в электричество [19, 20].

В настоящее время 96% мирового производства водорода зависит от ископаемых ресурсов. Молекулярный водород получают в основном либо путём паровой конверсии метана и крекинга нефти, либо путём газификации угля. Оба способа связаны с серьёзным загрязнением окружающей среды. А значит, приобретает актуальность увеличение доли производства биоводорода экологически чистыми способами. Устойчивые источники его получения привлекают всё большее внимание в качестве альтернативы ископаемым видам топлива. Такую альтернативу представляют собой технология расщепления воды (на её долю приходится всего 3% мирового производ-

ства H_2) и технология получения водорода из биомассы (1% мирового производства H_2) (рис. 2) [21]. Следует отметить, что получение молекулярного водорода с помощью электролиза, то есть разложения воды с использованием электрического тока, дорогостоящий процесс.

Разложение воды на высокоэнергетические электроны, протоны и кислород под действием солнечного излучения характерно для фототрофных организмов. Этот процесс называется фотоллизом воды и обеспечивается фотосистемой 2 — уникальным ферментным комплексом, способным окислять воду до кислорода (O_2), ионов водорода (протонов H^+) и электронов [22]. Строение фотосистемы 2 представлено на рисунке 3.

Для получения водорода, как путём естественного, так и искусственного фотосинтеза нужны высокоэнергетические электроны и протоны (более подробно см. [23, 24]. Одна из важнейших задач, стоящих перед исследователями, заключается в успешном сопряжении реакций фотогенерации протонов и электронов от воды и восстановления протонов до молекулярного водорода (H_2) в системе искусственного фотосинтеза. Создание такой системы, имитирующей природный фотосинтез, позволило бы запустить уникальный цикл выработки экологически чистого топлива в неограниченных количествах. Разработка системы искусственного фотосинтеза должна осуществляться поэтапно (первый этап — создание устройств, моделирующих отдельные реакции фотосинтеза; следующий — сборка полной системы) [1, 10, 25, 26].

Для восстановления протонов до молекулы водорода необходим фермент и источник электронов, в качестве которого может выступать экзогенный восстановитель, ферредоксин или реакционный центр ФС2, сопряжённый с гидрогеназой. В наших работах предыдущих лет [27, 28]

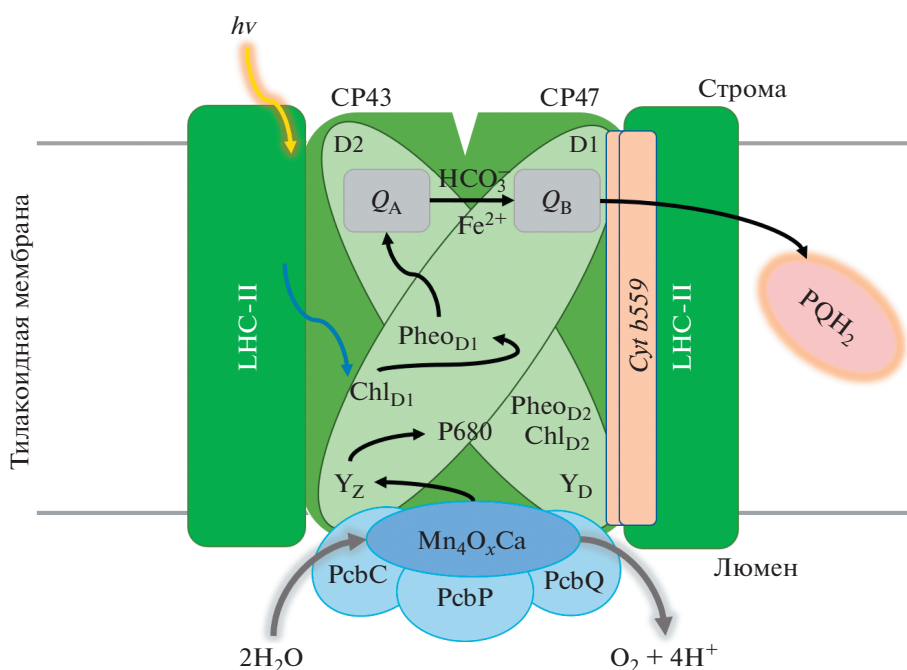


Рис. 3. Строение фотосистемы 2 и кислород-выделяющего комплекса

было показано, что редокс-потенциал восстановленного феофитина фотосистемы 2 способен восстанавливать акцепторы электронов фотосистемы 1: ферредоксин, НАДФ, метилвиологен, бензилвиологен [29]. Также были получены результаты, свидетельствующие о том, что комплексы ФС2 (без водоокисляющего кластера) при наличии экзогенного донора генерируют молекулярный водород за счёт солнечного излучения [30].

Окисление воды в процессе фотосинтеза осуществляется благодаря энергии, поступающей от внешнего источника при участии катализатора, в состав которого входят 4 атома Mn [31, 32]. Для получения более эффективного катализатора окисления воды разрабатываются методики по удалению, замене и апробации металла из природного кластера ФС2. Создание эффективных искусственных систем путём внедрения в данный процесс недорогого, экологически безопасного и стабильного металла — ключевой момент задачи получения протонов из воды в масштабных количествах. Особую важность представляет возможность лёгкой и безопасной для окружающей среды добычи и утилизации данного элемента¹ после использования, а также то, что он должен катали-

зировать реакцию окисления воды подобно (и, возможно, более эффективно) природному марганцевому кластеру кислород-выделяющего комплекса (КВК) ФС2. При запуске этого процесса в искусственной системе внешним источником энергии служит электричество. Эта реакция оказывается неиссякаемым источником протонов, а в качестве её побочного продукта выделяется кислород. Такая технология получения протонов для производства H_2 дешевле других существующих [33–42].

В настоящее время ведётся поиск и исследование различных металлов и органических комплексов (Mn-, Fe-, Ni-, Ir-, а также Co-, Ru-содержащие комплексы) [33–42], которые можно будет использовать в качестве катализаторов окисления воды в системах искусственного фотосинтеза [26, 43]. Многие из этих комплексов уже сейчас можно применять для конструирования систем искусственного фотосинтеза.

Нам удалось успешно удалить Mn из нативного КВК ФС2 и реконструировать его димерным марганцевым комплексом с разными лигандами ($MnCl_2$, искусственные Mn-органические комплексы и т.д.); синтезировать трёхъядерный Mn-содержащий комплекс, способный катализировать фотолиз воды на O_2 и протоны [44–48]. Важно отметить, что восстановить транспорт электронов через фотосистему 2 и функцию фотосинтетического выделения кислорода после полного удаления эндогенного марганца можно, добавив 4 иона Mn^{2+} на один реакционный центр и фотоактивировав систему.

¹ Имеется в виду некий недорогой и стабильный металл, который ещё предстоит выявить в процессе многочисленных исследований. Возможно, в разных искусственных системах это будут разные металлы, и в зависимости от условий их использования они окажутся более оптимальными в качестве катализатора окисления воды, чем Mn в природном кислород-выделяющем кластере ФС2.

Выявлено, что для искусственного фотосинтеза наиболее перспективны катализаторы, содержащие в своей основе марганец [43]. Применение в качестве катализаторов наноразмерных оксидов металла, встроенных определённым образом в специальный полипептидный каркас, дало наилучшие результаты в процессе электрохимического окисления воды [38–40, 49]. Детальные исследования подобных структур могут обеспечить переход на новый уровень в разработке искусственных систем разложения воды [50].

Перспективно создание неорганических катализаторов с использованием комплексов триоксидов кобальта с полиоксометаллатными лигандами [33]. Другое важное направление — разработка искусственных фотосинтезирующих систем, в качестве примера которых можно привести наноразмерные синтетические каталитические комплексы, сопряжённые с искусственным фотосенсибилизатором (например, на основе бипиридил рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$) [51]. Уже найдены органические соединения, а также металлоорганические комплексы, отдающие электрон в возбуждённом состоянии искусственному акцептору электронов (например, ион трис(бипиридин) рутения (II), функционирующий в процессе искусственного фотосинтеза, как “природный” реакционный центр фотосистемы) [52].

Методически и технологически от вышеперечисленных способов производства топлива отличается подход, ассоциированный с получением биоводорода из возобновляемого природного сырья (биомассы). Особое внимание в рамках этого направления уделяют такому виду сырья, как биомасса фототрофных микроорганизмов — микроводорослей и цианобактерий [53–55]. Такой путь получения водорода многообещающ и позволяет решить проблему переработки отходов путём их микробной конверсии.

Производить молекулярный водород способны микроорганизмы следующих групп: цианобактерии, зелёные микроводоросли, анаэробные ферментативные бактерии, анаэробные фотосинтезирующие бактерии. Биологический путь генерации водорода подразделяется на: производство H_2 с использованием фотосинтеза и ферментации бактерий; ферментативное производство H_2 из органических соединений; фоторазложение органических соединений фотосинтезирующими бактериями; биофотолиз воды с использованием микроводорослей и цианобактерий [56].

Среди трудностей, с которыми сталкиваются исследователи при получении водорода биологическим путём, можно выделить низкую эффективность и продуктивность процесса, а также чувствительность ферментов, катализирующих выделение водорода, к содержанию кислорода в окружающей среде [57]. Решение этих проблем

становится возможным за счёт применения метаболических, генетических и технических подходов.

К метаболическим подходам, направленным на улучшение производительности процесса выделения водорода, относятся: регуляция внешних факторов (интенсивность освещения, температура культивирования, газовый состав среды) [58], применение ингибиторов фотосинтетической активности (DCMU, KCN, CCCP и др.) [59], создание стрессовых условий [58, 60].

Генетические подходы включают в себя поиск способов переключения потока электронов на гидрогеназу, разработку O_2 -толерантной гидрогеназы для устойчивого производства био H_2 , разработку мутантов с укороченными антенными комплексами, а также создание искусственных микроРНК [61].

К техническим подходам относятся: масштабирование культивирования микроорганизмов в биореакторах особого типа, снижающих затраты на производство, а также в иммобилизации клеток на различных носителях [58].

Выделение молекулярного водорода цианобактериями и зелёными водорослями происходит в ходе фотосинтетических реакций, источником энергии в этом процессе является солнечный свет, а источником электронов и протонов — вода. Образование водорода при биофотолизе воды (прямым/непрямым) осуществляется с участием ферментов (гидрогеназа, нитрогеназа). При фотосинтетическом переносе электронов восстановленный ферредоксин передаёт электроны для восстановления кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата и синтеза аденозинтрифосфата, а в процессе фотобиологического производства водорода электроны от ферредоксина передаются на ферменты, вовлечённые в водородный метаболизм [62]. Восстановление протонов до молекулярного водорода с участием гидрогеназ происходит за счёт восстановительных эквивалентов, образующихся при световой стадии фотосинтеза, нитрогеназы же используют восстановительные эквиваленты, образованные в процессе окисления органических соединений, синтезированных во время темновой стадии фотосинтеза [63].

Немаловажны поиск и исследование потенциальных штаммов микроводорослей и цианобактерий — перспективных продуцентов биоводорода. В результате наших работ выделен ряд штаммов цианобактерий, характеризующихся способностью к эффективной генерации биоводорода в темноте и на свету.

При исследовании водород-продуцирующей способности штаммов *Desertifilum* sp. IPPAS B-1220, *Synechococcus* sp. I12, *Phormidium corium* B-26 было показано, что клетки нитчатой негетероцистной

цианобактерии дикого типа *Desertifilum* sp. IPPAS B-1220 способны эффективно производить молекулярный водород до 0.229 $\mu\text{моль H}_2/\text{мг Хл/ч}$ при инкубации на свету в течение 166 ч. Добавление к культуре DCMU в концентрации 10 мМ позволило повысить это значение в 1.5 раза [59].

Впервые в работе [64] исследовано 13 штаммов цианобактерий, среди которых выявлен перспективный дикий штамм *Synechocystis* sp. S-1, являющийся одним из наиболее активных продуцентов водорода по сравнению с данными, имеющимися в литературе. *Synechocystis* sp. S-1 производил H_2 со скоростью 2.35 $\mu\text{моль H}_2/\text{мг Хл/ч}$ в условиях искусственного освещения. Для штамма цианобактерии дикого типа *Anabaena variabilis* A-1 была характерна более высокая продуктивность (нитрогеназная активность) и способность продуцировать водород в темноте со скоростью 8.67 $\mu\text{моль H}_2/\text{мг Хл/ч}$. Метаболическая модуляция позволила значительно увеличить производство водорода: наибольшая скорость продукции фотоводорода наблюдалась в клетках, инкубированных с 25 ммоль буферным агентом HEPES и 50 ммоль бикарбоната натрия (NaHCO_3) [64].

В результате скрининга водород-продуцирующей способности штаммов цианобактерий *Sodalinema gerasimenkoe* IPPAS B-353, *Dolichospermum* sp. IPPAS B-1213 и *Cyanobacterium* sp. IPPAS B-1200 выявлен высокопродуктивный штамм (*Dolichospermum* sp. IPPAS B-1213), продемонстрировавший наилучшие показатели фотопродукции водорода. Максимальная скорость выделения H_2 — 4.24 $\mu\text{моль H}_2/\text{мг Хл/ч}$ была обнаружена у данного штамма при обработке 20 мкМ DCMU [65].

В дальнейших исследованиях необходимо уделять особое внимание поиску путей и механизмов повышения эффективности выделения H_2 фототрофной биомассой, подходам, направленным на увеличение производительности процесса и подбору перспективных продуцентов.

* * *

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что проблема истощения ископаемого топлива и загрязнения окружающей среды стала мощным стимулом для создания устойчивых возобновляемых источников энергии. Важным шагом на этом пути стало открытие процесса окисления воды в ходе фотосинтеза. Фотосинтез с энергетической точки зрения рассматривается как процесс преобразования солнечной энергии в топливо, а биопроизводство молекулярного водорода при использовании солнечной энергии признаётся альтернативной и многообещающей технологией, которая позволит заменить химические и электрохимические технологии. Получе-

ние биоводорода с помощью фототрофных микроорганизмов может в будущем сыграть ключевую роль в сокращении выбросов парниковых газов в атмосферу. Однако уже известные пути генерации молекулярного водорода требуют повышения эффективности и удешевления его производства, что достижимо благодаря последним технологическим разработкам в области метаболической и генной инженерии.

В заключение следует отметить, что от успеха таких направлений исследований, как эффективное использование солнечной энергии и воды, создание перспективных систем искусственного фотосинтеза и разработка продуктивного катализатора для получения экологически чистого молекулярного водорода в немалой степени зависит будущее мировой энергетики.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Результаты получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (122050400128-1) и при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-14-00118, грант № 22-44-08001).

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность моим коллегам и сотрудникам: доктору биологических наук В.Д. Креславскому, доктору физико-математических наук В.З. Пашенко, кандидату биологических наук С.К. Жармухамедову, аспирантам А.М. Бозиевой и Е.В. Заднепровской за обсуждение и помощь в подготовке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nath K., Najafpour M.M., Voloshin R.A. et al. Photobiological hydrogen production and artificial photosynthesis for clean energy: from bio to nanotechnologies // Photosynthesis Research. 2015. V. 126 (2–3). P. 237–247.
2. Antal T.K., Matorin D.N., Kukarskikh G.P. et al. Pathways of hydrogen photoproduction by immobilized *Chlamydomonas reinhardtii* cells deprived of sulfur // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 18194–18203.
3. Purchase R.L., De Groot H.J.M. Biosolar cells: Global artificial photosynthesis needs responsive matrices with quantum coherent kinetic control for high yield // Interface Focus. 2015. V. 5. P. 20150014.
4. Rahman A., Farrok O., Haque Md.M. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. V. 161. P. 112279.
5. 13 Nov Hydropower explained: hydropower and the environment. US Energy Information Administration, 2019. <https://www.eia.gov/energyexplained/hydropower/>

- hydropower-and-the-environment.php (дата обращения 10 февраля 2020).
6. *Nazir M.S., Mahdi A.J., Bilal M. et al.* Environmental impact and pollution-related challenges of renewable wind energy paradigm – a review // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 683. P. 436–444.
 7. *Nazir M.S., Ali N., Bilal M., Iqbal H.M.* Potential environmental impacts of wind energy development: a global perspective // *Current Opinion in Environmental Science and Health*. 2020. V. 13. P. 85–90.
 8. *May R., Nygård T., Falkdalen U. et al.* Paint it black: efficacy of increased wind turbine rotor blade visibility to reduce avian fatalities // *Ecology and Evolution*. 2020. V. 10. P. 8927–8935.
 9. *Bravi M., Basosi R.* Environmental impact of electricity from selected geothermal power plants in Italy // *Journal of Cleaner Production*. 2014. V. 66. P. 301–308.
 10. *Allakhverdiev S.I., Kreslavski V.D., Thavasi V. et al.* Hydrogen photoproduction by use of photosynthetic organisms and biomimetic systems // *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2009. V. 8. P. 148–156.
 11. *Tawalbeh M., Al-Othman A., Kafiah F. et al.* Environmental impacts of solar photovoltaic systems: a critical review of recent progress and future outlook // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 759. Article number 143528.
 12. *Musazade E., Voloshin R., Brady N. et al.* Biohybrid solar cells: Fundamentals, progress, and challenges // *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Reviews*. 2018. V. 35. P. 134–156.
 13. *Hallenbeck P.C., Lazaro C.Z., Sagir E.* Photosynthesis and hydrogen from photosynthetic microorganisms. Microalgal Hydrogen Production: Achievements and Perspectives / Seibert M. and Torzillo G., eds. European Society for Photobiology, 2018. Chapter 1. P. 3–30.
 14. *Allakhverdiev S.I., Kreslavski V.D., Thavasi V. et al.* Photosynthetic energy conversion: hydrogen photoproduction by natural and biomimetic systems / Mukherjee A., ed. Biomimetics, learning from nature. Croatia: In-Tech, Vukovar, 2010. P. 49–76.
 15. *Ben-Shem A., Frolow F., Nelson N.* Evolution of photosystem I – From symmetry through pseudosymmetry to asymmetry // *FEBS Letters*. 2004. V. 564 (3) P. 274–280.
 16. *Voloshin R.A., Brady N.G., Zharmukhamedov S.K. et al.* Influence of osmolytes on the stability of thylakoid based dye sensitized solar cells // *International Journal of Energy Research*. Wiley Online Library. 2019. V. 43 (14). P. 8878–8889.
 17. *Voloshin R.A., Bedbenov V.S., Gabrielyan D.A. et al.* Optimization and characterization of TiO₂-based solar cell design using diverse plant pigments // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42 (12). P. 8576–8585.
 18. *Miyachi M., Ikehira S., Nishiori D. et al.* Photocurrent Generation of Reconstituted Photosystem II on a Self-Assembled Gold Film // *Langmuir*. 2017. V. 33 (6). P. 1351–1358.
 19. *Adam P., Heunemann F., Bussche Ch. et al.* Hydrogen infrastructure – the pillar of energy transitions the practical conversion of long-distance gas networks to hydrogen operation // *Whitepaper*. 2020. V. 32. P. 1–25.
 20. *Радченко Р.В., Мокрушин А.С., Тюльпа В.В.* Водород в энергетике. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014.
 21. *da Silva Veras T., Mozer T.S., da Silva César A.* Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42 (4). P. 2018–2033.
 22. *Govindjee, Kern J.F., Messinger J., Whitmarsh J.* Photosystem II // *Encyclopedia of Life Sciences (ELS)*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2010. P. 1–15.
 23. *Аллахвердиев С.И.* Горизонты искусственного фотосинтеза // *Горизонты биофизики*. Т. 2 / Под ред. А.Б. Рубина. М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2022. С. 9–47.
 24. *Аллахвердиев С.И.* Солнце в зелёной ячейке. Глобальная энергия. 2021. <https://globalenergyprize.org/ru/2021/10/19/solnce-v-zelenoj-yachejke/> (дата обращения: 21.07.2023).
 25. *Allakhverdiev S.I., Thavasi V., Kreslavski V.D. et al.* Photosynthetic hydrogen production // *Journal of Photochemistry and Photobiology. C*. 2010. V. 11. P. 87–99.
 26. *Najafpour M.M., Renger G., Hołyńska M. et al.* Manganese Compounds as Water-Oxidizing Catalysts: From the Natural Water-Oxidizing Complex to Nanosized Manganese Oxide Structures // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116 (5). P. 2886–2889.
 27. *Климов В.В., Аллахвердиев С.И., Деметер Ш., Красновский А.А.* Фотовосстановление феофитина в фотосистеме 2 хлоропластов в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды // *Докл. АН СССР*. 1979. Т. 49. С. 227–230.
 28. *Климов В.В., Аллахвердиев С.И., Красновский А.А.* Сигнал ЭПР при фотовосстановлении феофитина в реакционных центрах фотосистемы 2 хлоропластов // *Докл. АН СССР*. 1979. Т. 249. С. 485–488.
 29. *Allakhverdiev S.I., Klimov V.V.* Photoreduction of NADP(+) in photosystem II of higher plants: requirement for manganese // *Zeitschrift für Naturforschung. C*. 1992. V. 47 (1–2). P. 57–62.
 30. *Mal'tsev S.V., Allakhverdiev S.I., Klimov V.V., Krasnovsky A.A.* Hydrogen evolution by subchloroplast preparations of photosystem II from pea and spinach // *FEBS Letters*. 1988. V. 240 (1–2). P. 1–5.
 31. *Klimov V.V., Allakhverdiev S.I., Shuvalov V.A., Krasnovsky A.A.* Effect of extraction and readdition of manganese on light reactions of photosystem II preparations // *FEBS Letters*. 1982. V. 148 (2). P. 307–312.
 32. *Аллахвердиев С.И., Клеваник А.В., Климов В.В. и др.* Определение числа атомов марганца, функционирующих в донорной части фотосистемы 2 // *Биофизика*. 1983. Т. 28. № 1. С. 5–8.
 33. *Feizi H., Bagheri R., Song Z. et al.* Cobalt/Cobalt Oxide Surface for Water Oxidation // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. V. 7 (6). P. 6093–6105.
 34. *Kalantarifar S., Allakhverdiev S.I., Najafpour M.M.* Water oxidation by a nickel complex: new challenges and an alternative mechanism // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45 (58). P. 33563–33573.
 35. *Khosravi M., Feizi H., Haghighi B. et al.* Photoelectrochemistry of manganese oxide/mixed phase titanium oxide heterojunction // *New Journal of Chemistry*. 2020. V. 44 (8). P. 3514–3523.

36. Madadkhani S., Allakhverdiev S.I., Najafpour M.M. An iridium-based nanocomposite prepared from an iridium complex with a hydrocarbon-based ligand // *New Journal of Chemistry*. 2020. V. 44 (36). P. 15636–15645.
37. Mehrabani S., Bikas R., Zand Z. et al. Water splitting by a pentanuclear iron complex // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45 (35). P. 17434–17443.
38. Najafpour M.M., Ghobadi M.Z., Sarvi B. et al. Polypeptide and Mn-Ca oxide: Toward a biomimetic catalyst for water-splitting systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41 (12). P. 5504–5512.
39. Najafpour M.M., Madadkhani S., Akbarian S. et al. A new strategy to make an artificial enzyme: Photosystem II around nanosized manganese oxide // *Catalysis Science & Technology*. 2017. V. 7. P. 4451–4461.
40. Najafpour M.M., Madadkhani S., Akbarian S. et al. Links Between peptide and Mn oxide: Nano-sized manganese oxide embedded in a peptide matrix // *New Journal of Chemistry*. 2018. V. 42 (12). P. 10067–10077.
41. Najafpour M.M., Mehrabani S., Bagheri R. et al. An aluminum/cobalt/iron/nickel alloy as a precatalyst for water oxidation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43 (4). P. 2083–2090.
42. Safdari T., Akbari N., Valizadeh A. et al. Iron-nickel oxide: a promising strategy for water-oxidation // *New Journal of Chemistry*. 2020. V. 44 (4). P. 1517–1523.
43. Najafpour M.M., Zaharieva I., Zand Z. et al. Water-oxidizing complex in Photosystem II: Its structure and relation to manganese-oxide based catalysts // *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. V. 409. Article number 213183.
44. Allakhverdiev S.I., Karacan M.S., Somer G. et al. Binuclear manganese (III) complexes as electron donors in D1/D2/cytochrome b559 preparations isolated from spinach photosystem II membrane fragments // *Z. Naturforsch. C*. 1994. V. 49 (9–10). P. 587–592.
45. Allakhverdiev S.I., Karacan M.S., Somer G. et al. Reconstitution of the water-oxidizing complex in manganese-depleted photosystem II complexes by using synthetic binuclear manganese complexes // *Biochemistry*. 1994b. V. 33 (40). P. 12210–12214.
46. Nagata T., Nagasawa T., Zharmukhamedov S. et al. Reconstitution of the water-oxidizing complex in manganese-depleted photosystem II preparations using synthetic binuclear Mn(II) and Mn(IV) complexes: production of hydrogen peroxide // *Photosynthesis Research*. 2007. V. 93. P. 133–138.
47. Nagata T., Zharmukhamedov S.K., Khorobrykh A.A. et al. Reconstitution of the water-oxidizing complex in manganese-depleted photosystem II preparations using synthetic Mn-complexes: a fluorine-19 NMR study of the reconstitution process // *Photosynthesis Research*. 2008. V. 98. P. 277–284.
48. Vitukhnovskaya L.A., Zharmukhamedov S.K., Najafpour M.M. et al. Electrochemical reactions in Mn-depleted photosystem II core particles in the presence of synthetic binuclear Mn complexes // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2018. V. 503 (1). P. 222–227.
49. Mousazade Y., Najafpour M.M., Bagheri R. et al. A manganese(II) phthalocyanine under water-oxidation reaction: new findings // *Dalton Transactions*. 2019. V. 48 (32). P. 12147–12158.
50. Chou L.Y., Liu R., He W. et al. Direct oxygen and hydrogen production by water splitting using a robust bio-inspired manganese oxo-oligomer complex/tungsten oxide catalytic system // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 8889–8896.
51. Najafpour M.M., Salimi S., Madadkhani S. et al. Nano-structured manganese oxide on silica aerogel: a new catalyst toward water oxidation // *Photosynthesis Research*. 2016. V. 130 (1–3). P. 225–235.
52. Maitra U., Lingampalli S.R., Rao C.N.R. Artificial photosynthesis and the splitting of water to generate hydrogen // *Current Science*. 2014. V. 106. P. 518–527.
53. Bolatkhan K., Kossalbayev B.D., Zayadan B.K. et al. Hydrogen production from phototrophic microorganisms: Reality and perspectives // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44 (12). P. 5799–5811.
54. Бозиева А.М., Заднепровская Е.В., Аллахвердиев С.И. Получение биоводорода: последние достижения и современное состояние // *Глобальная энергия*. 2022. Т. 28 (4). С. 59–78.
55. Sadvakasova A.K., Akmukhanova N.R., Bolatkhan K. et al. Search for new strains of microalgae-producers of lipids from natural sources for biodiesel production // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44 (12). P. 5844–5853.
56. Das D., Veziroglu T.N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001. V. 26 (1). P. 13–28.
57. Nagarajan D., Lee D.J., Kondo A., Chang J.S. Recent insights into biohydrogen production by microalgae – from biophotolysis to dark fermentation // *Bioresource Technology*. 2017. V. 227. P. 373–387.
58. Antal T.K., Matorin D.N., Kukarskikh G.P. et al. Pathways of hydrogen photoproduction by immobilized *Chlamydomonas reinhardtii* cells deprived of sulfur // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 18194–18203.
59. Kossalbayev B.D., Tomo T., Zayadan B.K. et al. Determination of the potential of cyanobacterial strains for hydrogen production // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 2627–2639.
60. Taikhao S., Junyapoon S., Incharoensakdi A., Phunpruch S. Factors affecting biohydrogen production by unicellular halotolerant cyanobacterium *Aphanathece halophytica* // *Journal of Applied Phycology*. 2013. 25. P. 575–585.
61. Li H., Zhang L., Shu L. et al. Sustainable photosynthetic H₂-production mediated by artificial miRNA silencing of OEE2 gene in green alga *Chlamydomonas reinhardtii* // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40 P. 5609–5616.
62. Eroglu E., Melis A. Microalgal hydrogen production research // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 12772–12798.
63. Bandyopadhyay A., Stöckel J., Min H. et al. High rates of photobiological H₂ production by a cyanobacterium under aerobic conditions // *Nature Communications*. 2010. V. 1. Article number 139.

64. Kossalbayev B.D., Kakimova A.B., Bolatkhan K. et al. Biohydrogen production by novel cyanobacterial strains isolated from rice paddies in Kazakhstan // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 16440–16453.
65. Bozieva A.M., Khasimov M.Kh., Voloshin R.A. et al. New cyanobacterial strains for biohydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48 (21). P. 7569–7581.

ALTERNATIVE ENERGY AND ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

S. I. Allakhverdiev^{1, #}

¹*K.A. Timiryazev Institute of Plant Physiology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[#]*E-mail: suleyman.allakhverdiev@gmail.com*

Limited reserves of fossil fuels and the negative impact of their combustion products on the environment are two pressing problems of our time. The development of alternative energy sources, among which solar energy is the most accessible, is considered as a possible solution. Acquisition of skills of its effective and environmentally friendly use by creating artificial photosynthetic systems imitating the processes of natural photosynthesis, as well as the use of artificial photosynthesis for the production of biofuels can contribute to a way out of the current situation.

Keywords: alternative forms of energy, biohydrogen, biophotolysis, artificial photosynthesis, solar cells.