

KEINOTEKOINEN FOTOSYNTESI

TkK-tutkielma
Turun yliopisto
Bioteknologian laitos
Biotekniikka
huhtikuu 2024
Pinja Kiviahde

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Tiivistelmä

TURUN YLIOPISTO

Biotekniikan laitos

PINJA KIVIAHDE: Keinotekoinen fotosynteesi

tutkielma

Biotekniikka, DI

Huhtikuu 2024

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Keinotekoinen fotosynteesi on prosessi, missä tuotetaan polttoaineita ja materiaaleja valonenergian avulla katalyyttisesti ilman eläviä soluja. Yksinkertaisimmillaan prosessissa voidaan tuottaa vetykaasua, jolloin luonnollista fotosynteesiä vastaavat prosessit valon absorboimiseen ja veden hajottamiseen liittyen on mahdollistettava. Vaihtoehtoisesti menetelmään voidaan lisätä hiilidioksidin sitominen, jolloin teknologian tulee myös pystyä sitomaan ilman hiilidioksidia ja pelkistämään vedenhajotuksen lopputuotteet monimutkaisimmiksi hiilipohjaisiksi materiaaleiksi.

Nykyteknologilla pystytään toteuttamaan fotosynteesin osaprosesseja onnistuneesti ja joitain kokonaisia laiteratkaisuja on myös olemassa. Laitteistoista yleisin ja stabiilein on fotokemiallinen PEC-koneisto, missä hapetus ja pelkistysreaktiot ovat eroteltu toisistaan. Keinotekoinen fotosynteesi ei kuitenkaan tähän päivään mennessä ole yltänyt vielä teollisuuden tasolle, vaan teknologia on edelleen kehitysvaiheessa. Jos tuotannon tehokkuutta saadaan tulevaisuudessa parannettua erilaisilla materiaalitekniikan optimointimenetelmillä ja/tai supramolekulaarisen kemian itsekokoontuvien ominaisuuksien avulla, voidaan keinotekoisien fotosynteesin avulla muuttaa energiasektoriaamme kestävämmäksi ja vastaamaan kiertotalouden periaatteita.

Avainsanat:

Keinotekoinen fotosynteesi, veden hajottaminen, katalyytti, hiilidioksidin sitominen, PEC, keinotekoinen lehti

Sisällys:

1. Johdanto	2
2. Keinotekoisien fotosynteesin vaiheet	2
2.1. Biologian inspiroimana kohti keinotekoisia fotosynteesiä	2
2.2. Valon absorboiminen	4
2.3. Veden hajottaminen	8
2.4. Hiilidioksidin sitominen	11
3. Keinotekoisien fotosynteesin vaiheiden yhdistäminen	13
3.1. Keinotekoinen lehti	13
3.2. Supramolekulaarinen kemia	15
3.3. Tulevaisuuden näkymät	17
4. Yhteenveto ja loppusanat	17
Kirjallisuus	18

1. Johdanto

Fotosynteesi on maapallon elämän kannalta tärkein yksittäinen biologinen prosessi. Yhteyttämisessä auringosta peräisin oleva valoenergia käytetään erilaisten biomolekyylien kemiallisten sidosten muodostamiseen, jolloin sivutuotteena saadaan happea. Prosessi on merkittävä, sillä auringon valosäteily on ehtymätön energialähde ja fotosynteesissä se saadaan sidottua hyödylliseen muotoon. Maapallomme ekosysteemien kaikki toisenvaraiset eliöt ovat riippuvaisia primaarituottajista, kasveista, levistä ja syanobakteereista, joilla luonnossa ainoastaan on mahdollisuudet hajottaa vesimolekyyliä ja sitoa hiilidioksidia. Myös suurin osa ihmisten käyttämistä energialähteistä ovat lopulta peräisin yhteyttävien solujen sitomasta auringon valosta. Muun muassa kaikki fossiiliset polttoaineet ovat peräisin maaperään varastoituneesta muinaisesta biomassasta.

Fossiiliset polttoaineet ovat kuitenkin vähenevä luonnonvara ja niiden kuluttaminen saastuttaa luontoa, minkä takia vaihtoehtoisille energiajärjestelmille on suuri kysyntä. Fotosynteesi on ideaali energiajärjestelmä siinä mielessä, että se tuottaa tuotteita puhtaasta energialähteestä ja poistaa samalla ilmakehään kertynyttä hiilidioksidia. Jos fotosynteesillä voitaisiin onnistuneesti tuottaa ihmisille hyödyllisiä materiaaleja ja polttoaineita, olisi meillä siinä myös kiertotalouden näkökulmasta merkittävä työkalu.

Tässä tutkielmassa tavoitteena on tutkia kirjallisuuden pohjalta fotosynteesiä prosessina ja erityisesti, miten sitä voidaan toteuttaa keinotekoisesti. Työssä selvitetään mitä keinotekoinen fotosynteesi tarkoittaa ja missä kohtaa sen tutkimus tällä hetkellä on menossa. Keinotekoisien fotosynteesin mahdollistamiseen on olemassa erilaisia materiaali- ja laite ratkaisuja, joita käydään läpi ja tutkitaan, miten koneiston eri osia pystytään parhaiten yhdistämään toimiviksi kokonaisuuksiksi.

2. Keinotekoisien fotosynteesin vaiheet

2.1. Biologian inspiroimana kohti keinotekoista fotosynteesiä

Paras lähestymistapa keinotekoisien fotosynteesin mahdollistamiselle on matkia luonnossa esiintyvien tuottosysteemien molekulaarisia rakenteita ja niistä muodostuvia kompleksisia konstruktioita. Luonnollisessa fotosynteesissä on useita eri vaiheita, mitkä myös keinotekoisessa vastineessa on mahdollistettava.

Yhteyttävissä soluissa fotosynteesi alkaa valoreaktioilla tylakoidikalvostolla. Ensimmäiseksi valosäteilyn fotonit absorboituvat valo-absorboiviin pigmentteihin proteiinisisäisissä kompleksissa, mikä virittää rakenteen energisestä perustilasta korkeaenergisiksi singlettitilaksi. Tämän jälkeen kerätty viritysendergia siirretään reaktiokeskukseen toteuttamaan vesimolekyylien hajotusta. Nämä valoreaktiot ovat lokalisoituneet yhteen paikkaan, valoreaktio II kompleksin (PSII), jolloin kahdesta vesimolekyylistä saadaan tuotteena neljä vetyionia, happimolekyyli ja neljä korkean energian elektroneita, jotka kuljetetaan eteenpäin elektronisiirtoketjua pitkin seuraavaan valoreaktorikompleksiin (PSI). PSI:ltä elektroni luovutetaan ferredoksiiniin ja ferredoksiini-NADP⁺-oksidoreduktaasilta NADP⁺ molekyylille, jolloin elektronin energia lopulta käytetään pelkistämään se NADPH:ksi. Koska prosessi muuttaa tylakoidikalvoston sisäisen tilan lumenin vetyionikonsentraatiota, voidaan pitää yllä ATP-entsyymipumppua muuntamaan ADP molekyylejä energiarikkaammiksi ATP molekyyleiksi. (Sarvikas ja muut 2017, s.71).

Valoreaktion jälkeen yhteyttäminen siirtyy pimeäreaktioon eli Calvinin-Benson kiertoon, missä sidotaan hiilidioksidia ja tuotetaan orgaanisia hiilirunkoja kuten sokereita. Kierron alussa tärkeänä elementtinä Rubisco-entsyymi katalysoi hiilidioksidin sitomisen. Kierto jatkuu sitten useiden eri entsyymien välityksellä, jotka toimivat yhdessä vaiheittain ja pelkistävät lopullisen hiilituotteen. (Sarvikas ja muut 2017, s. 99).

Yhteyttävissä eliöissä prosessi on siis kehittynyt erittäin monimutkaiseksi, jotta solu pystyy reagoimaan joustavasti lukemattomiin eri ympäristötekijöihin ja samanaikaisesti pystyy tuottamaan energiatehokkaasti tuotteita. Verrattuna tähän keinotekoisessa fotosynteesissä prosessi halutaan yleensä yksinkertaistaa. Keinotekoinen fotosynteesi ei näin ollen välttämättä tarvitse kaikkia luonnollisen fotosynteesin vaiheita, vaan prosessin suunnittelu ja optimoiminen riippuu siitä mitä halutaan tuotteeksi.

Tässä tutkielmassa keinotekoinen fotosynteesi määritellään prosessiksi, jossa auringon valoenergian avulla tuotetaan katalysoimalla tuotteita kemiallisessa muodossa. Keinotekoiseen fotosynteesikoneistoon tarvitaan siten yksinkertaisimmillaan ainoastaan valon absorboiminen ja katalyyttinen veden hajotus hapetus ja pelkistysreaktioineen, jolloin tuotteeksi saadaan vetykaasua. Vaihtoehtoisesti keinotekoisella fotosynteesillä voidaan tuottaa hiilipohjaisia polttoaineita tai muita hiilimateriaaleja, milloin valoabsorption ja vedenhajotuksen lisäksi systeemin pitää pystyä keräämään ja käyttämään hiilidioksidia.

2.2. Valon absorboiminen

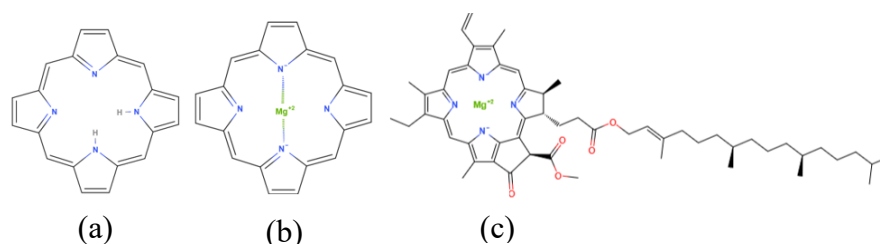
Yhteyttävien soljen valoa absorboivat materiaalit ovat erilaiset orgaaniset pigmentit. Nämä erilliset yksiköt yhdistetään niin kutsutuiksi antennikomplekseiksi, jotta koko valoreaktiokompleksi toimii optimaalisesti. Tärkeimmät pigmentit ovat klorofyllit, joita on noin 200 yhtä reaktiokeskusta kohti (Sarvikas ja muut 2017, s. 73) ja jotka absorboivat eniten sinisen ja punaisen näkyvän valon alueella: klorofylli a absorboi eniten valoa 428nm ja 661nm aallonpituuksilla ja rakenteeltaan samantyyppinen klorofylli b eniten 453 nm ja 642nm aallonpituuksilla (Lichtenthaler ja Buschmann 2001). Klorofyllien lisäksi antennikompleksit sisältävät myös karotenoideja, jotka absorboivat valoa laajalta spektriltä 400nm ja 500nm väliltä (Lichtenthaler ja Buschmann 2001). Koska pigmenttimolekyylejä on useita erilaisia, pystytään soluissa absorboimaan mahdollisimman laaja kirjo eri aallonpituuksia. Lisäksi koska eri aallonpituuksien fotoneita vastaa erilaiset energiamäärät, pystytään pigmentin absorptiolla säätämään viritystilaa ja sitä seuraavia reaktioita.

Tehokas toteutustapa keinotekoiselle fotosynteesille saadaan aikaan, jos luonnollisen fotosynteesin tapaan valoa-absorboidut materiaalit muodostetaan myös antennisysteemeiksi. Tällöin valon absorboimisen kokonaistehokkuus kasvaa ja käytettävissä oleva absorptiopinta-ala on suurempi. Vaihtoehtoja synteettisten antennikompleksien muodostamiseen on useita, mutta käytettävissä olevat materiaalit voidaan pääpiirteittäin jakaa kolmeen eri kategoriaan: orgaanisiin ja epäorgaanisiin pigmentteihin ja kvanttipisteisiin (eng. quantum dots. (Machín ja muut 2023). Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan tarkemmin näitä kategorioita ja esimerkeittäin, miten näistä eri vaihtoehtoista voidaan muodostaa toimivia antennisysteemeitä.

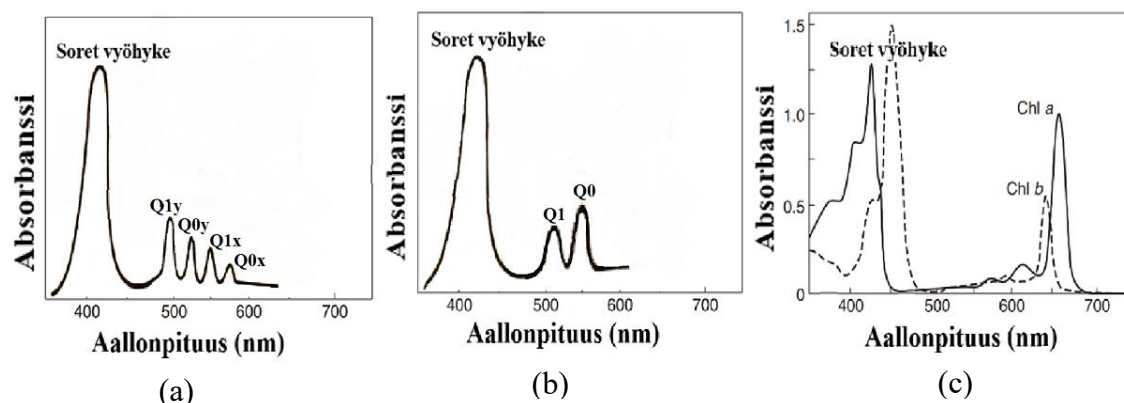
Eniten orgaanisissa pigmenttikomplekseissa hyödynnetään järjestettyjä porfyriinejä (eng. porphyrins) ja muita rengasrakenteisia terapyrroleja (eng. cyclic tetrapyrroles) (Gust ja muut 2009). Kaikki porfyriinit rakenteesta riippumatta absorboivat tehokkaasti valoa noin 400 - 450nm aallonpituuden alueella niin kutsutulla solet-alueella (eng. Soret band) ja heikommin 500nm ja 700nm välillä (Q-alue, eng. Q-bands) (Lehtinen 2019). Porfyriinit ovat tehokkaita molekyylejä absorboimaan valoa niin yksinkertaisena porfyriini rakenteina eli porfiini muodossa, että metallisidonnaisina komplekseina eli metalloporfyriineina (eng. metalloporfyrin) (Kuva 1). Hyvän absorptio-ominaisuuksien takia myös esimerkiksi luonnossa esiintyvien klorofyllien perusrakenne perustuu porfyriini-molekyylirunkoon (Kuva 1). Kuvassa 2 esitetään tyypilliset absorptiokuvaajat

näille kolmelle esimerkille, yksinkertainen porfyriini, metalloporfyriini ja klorofylli a ja b.

Kuvaajista havaitaan, että porfyriinien tyypilliset absorptiokuvaajat ovat keskenään samankaltaisia mutta, että erityisesti Q-alueen piikkien intensiteetteihin eli niiden absorptiokykyyn voidaan vaikuttaa renkasiin sitoutuneiden ligandien avulla. Yksinkertaisen porfyriinin signaali on hajaantunut useaan pienempään piikkiin Q-alueella verrattuna metalloporfyriinien signaaleihin, mikä johtuu porfyriinien rengasrakenteen pyrrolivedyistä, mitkä ovat jakaantuneet energiatasoiltaan kahteen eri viritystilaan (Q_x ja Q_y Kuvassa 2), ja renkaan superpositiovärähdyksominaisuuksista eli yhdistelmävärähdyksistä (Lehtinen 2019). Erilaiset absorptio-ominaisuudet voidaan selittää myös renkaan akselien symmetrian perusteella mikä toisinkuin yksinkertaisissa porfiineissa saadaan tasomaiseksi ligandien avulla (Lehtinen 2019). Porfyriinit metallikompleksimuodossa pystyvät myös virittämään energiaa enemmän singlettitasolle enemmän kuin porfiinit, mikä johtuu metalleille tyypillisistä paramagneettisista ominaisuuksista (Lan ja muut 2007).



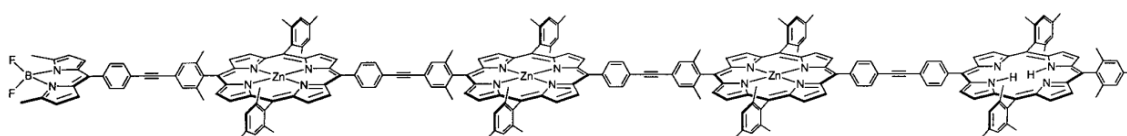
Kuva 1. Kolme esimerkkiä rengasrakenteisista tetrapyrroleista; (a) yksinkertainen porfyriini rakenne eli porfiini, (b) esimerkki metalloporfyriinista eli tässä magnesiumporfiini, (c) klorofylli a eli viherhiukkasten pigmenttimolekyyli, josta nähdään, että sen perusrakenne on samanlainen kuin magnesiumporfiini. Piirretty moleview.org:lla.



Kuva 2. Kolme esimerkkiä rengasrakenteisten tetrapyrrolien absorptiokuvaajista; (a) porfiinin absorptiokuvaaja, jossa, (b) tyypillinen metalloporfiinin absorptiokuvaaja, (c)

klorofylli a (Chl a) mustalla värillä ja klorofylli b (Chl b) kuvaaja katkoviivalla. Muokattu lähteistä (Boris ja Bohandy 1981) ja (Lichtenthaler ja Buschmann 2001).

Sopivan metallin valitsemisella ja niitä vastaavien absorptiospektrien optimoinnin avulla keinotekoisien fotosynteesin porfyriinipohjaisia antennisysteemejä voidaan optimoida myös kovalenttisten sidosten suunnittelulla. Porfyriineja ja muita rengasrakenteisia pyrroleja voidaan nimittäin liittää toisiinsa pitkiksi ketjuiksi (Kuva 2). Tällä menetelmällä saadaan muodostettua enemmän pinta-alaa energian fotonien absorptiota varten ja lisäksi virittynyt energia pystytään kuljettamaan reaktiokeskuksille tehokkaammin eräänlaisina molekulaarisina johteina. (Holten ja muut 2002).



Kuva 3. Esimerkki molekulaarisesta virtajohtimesta, joka rakentuu vapaista porfyriinimolekyyleistä (molekyyyissä ei metalliligandia) ja metalloporfyriineistä. Kuva lähteestä: (Miller ja muut 2000).

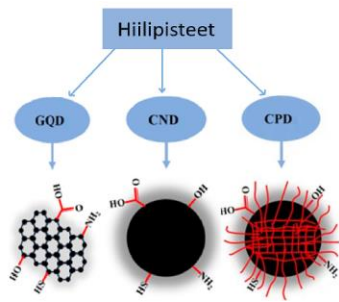
Orgaanisten molekyylien lisäksi pigmenttipohjaisia antennisysteemeitä muodostetaan epäorgaanisten materiaalien avulla. Verrattuna orgaanisiin molekyyleihin epäorgaaniset pigmentit ovat parempia siinä mielessä, että ne voivat yleensä absorboida valoa laajemalta spektriltä kuin orgaaniset pigmentit (Machín ja muut 2023). Lisäksi niillä on useita aktiivikeskuksia mihin valoa voidaan absorboida, niiden energiatasokonfiguraatiot ovat suotuisat optimoimaan elektronin injektointi-impulsseja ja pidentämään virran elinaikaa antennilta hapetuspelkistyskeskuksiin siirtymisessä, missä viritysentergiaa tarvitaan. Aikaansaatu virran tiheys epäorgaanisella pigmentillä tulee siis olemaan suurempi kuin orgaanisella pigmentillä. (Q.-L. Mo ja muut 2022).

Epäorgaanisia antennisysteemeitä muodostetaan yleisesti muun muassa happiryhmän rikki (S), seleeni (Se) ja tellurium (Te) metallikalogeeneista (eng. transition metal chalcogenide sensitizers). Esimerkiksi keltainen väripigmentti kadmiumsulfidi (CdS) ja punainen kadmiumseleeni (CdSe) ovat erittäin tehokkaita absorboimaan valoa. Nämä materiaalit ovat hyviä siinä mielessä, että niiden avulla voidaan laajentaa katalysoimisen tehokkuutta (katalysoiminen avattu osioissa 2.3 ja 2.4) näkyvän valon alueelle (Sayed ja muut 2021). Vaikka kadmiumsulfidi ja -seleeni ovat erittäin tehokkaita antennejä, niiden jatkuvaa pitkäaikaista käyttöä hankaloittaa valokorrodoituminen. (Q.-L. Mo ja muut

2022). Tällöin aktiivisuus katoaa nopeasti. Myös niiden myrkyllisyys ja haitalliset ympäristövaikutukset haittaavat niiden laajempaa käyttöönottoa (Machín ja muut 2023).

Kvanttipisteet (eng. quantum dots, QDs) ovat muutaman nanometrin kokoisia partikkeleita niinkutsuttuja nollan ulottovuuden (0D) eli pistemäisiä nanomateriaaleja (Daulbayev ja muut 2020). Kvanttipisteitä voidaan muodostaa samoista materiaaleista kuten epäorgaanisia pigmenttejäkin, esimerkiksi CdS ja CdSe kvanttipisteet (Sahai ja muut 2017), ja niiden toiminta perustuu samoihin puolijohdeominaisuuksiin kuin epäorgaanisissa pigmenteissäkin. Nämä nanokristallit ovat kuitenkin kiinnostavia valoantennimateriaaleja siinä mielessä, että ne absorboivat valoa paremmin kuin orgaaniset pigmentit ja pienen kokonsa puolesta niillä on enemmän kosketuspintaa elektrolyytin kanssa välittämään viritettyä energiaa verrattuna suurempiin kahden (2D) ja kolmen (3D) ulottovuuden epäorgaanisiin pigmenteihin. Kvanttipisteillä ja epäorgaanisilla pigmenteillä on siis yleisesti ottaen samankaltaisia ominaisuuksia, mutta kvanttipisteiden erikoisten optisten ominaisuuksien ansiosta ne ovat monipuolisempia kuin pigmentit; Kvanttipisteet ovat valokemiallisesti stabiilempia kuin epäorgaaniset pigmentit eikä niiden ominaisuudet ole staattisia niin kuin epäorgaanisten pigmenttien. Absorptiotehokkuuden optimoinnin näkökulmasta kvanttipisteiden kohdalla voidaan säätää energia-aukon kokoa ja virituskertojen määrää yhdellä samalla fotonilla. Kvanttipisteiden huonona puolena on kuitenkin se, ettei niitä pystytä lataamaan keinotekoisien fotosynteesin laitteistoon niin paljon kuin pigmenttejä. (Machín ja muut 2023).

Kvanttipisteiden arenalla on myös kehitetty CdS ja CdSe materiaaleja vähemmän myrkyllisiä vaihtoehtoja. Esimerkiksi hiilinanomateriaaleja voidaan pitää huomattavasti ympäristöystävällisempinä (G. Li ja muut 2023). Hiilipisteet (eng. carbon dots, CDs) ovat toimivia antennejä myös niiden hyvän bioyhteensopivuuden takia. Pisteiden pinnalla olevia funktionaalisia ryhmiä, amino (-NH₂), karboksyyli (-COOH) tai hydroksyyli (-OH), säätämällä varmistetaan, että ladattavat kvanttipisteet voivat sitoutua ei-kovalenttisesti kohdemolekyylien joukkoon (Vyas ja muut 2021). Näiden piirteiden lisäksi hiilipisteet ovat suosittuja tulevaisuuden materiaaleja, koska niiden toiminnallisia ominaisuuksia voidaan myös muokata kokonaisgeometrian ja jäykkyyden avulla valitsemalla sopiva hiili ydinrakenne (G. Li ja muut 2023). Ydinrakenteen perusteella hiilipisteet jaetaan kolmeen eri ryhmään kiteisimmästä muodosta nestemäisimpään seuraavasti: grafeeni kvanttipisteet (eng. graphene quantum dots), hiilinanopisteet (eng. carbon nanodots) ja hiilipolymeeripisteet (eng. carbonized polymer dots) (Cui ja muut 2021) (Kuva 3).



Kuva 3. Keinotekoisessa fotosynteesissä valoenergian keräämiseen käytettävien hiilipisteiden rakenteita; GQD = grafeeni kvanttipisteet (grafeenin fragmentti), CND = hiilinanopisteet (ei kidemäistä rakennetta) ja CPD = hiilipolymeeripisteet (polymeeri/hiilihybridirakenne). Muokattu lähteestä (G. Li ja muut 2023).-

2.3. Veden hajottaminen

Keinotekoisessa fotosynteesissä valon keräämiseen tarkoitettu erillinen antennisysteemi tehostaa teknologian tuotantotehoa, mutta ei ole välttämätön rakenneratkaisu samoin kuin elävissä soluissa. Pelkistetyimmässä fotosynteesisysteemeissä valoa absorboiva materiaali toimii monestikin samanaikaisesti sekä virittäjänä että aktiivisena toimijana veden hajotuksessa. Vanhimmissa keinotekoisien fotosynteesin ratkaisutavoissa kyse on juuri tästä.

Keinotekoinen fotosynteesi teknologiana on pitkälti lähtenyt liikkeelle veden fotokatalyyttisen hajottamisen kehittämisestä. Keinchi Honda ja Akira Fujishima onnistuivat ensimmäisinä hajottamaan vettä ilman sähkövirtaa 1970-luvun alussa niin kutsutun Honda-Fujishima efektin avulla. Keksintönä oli hyödyntää titaanioksidin (TiO_2) UV-valoa absorboivia ominaisuuksia kemiallisessa konversiossa (Fujishima ja Honda 1972).

Veden hajoaminen vaatii paljon energiaa tapahtuakseen, miksi konvertoiminen happikaasuksi ja vetyioneiksi ei voi tapahtua yksinään spontaanisti. Vesi itsessään ei absorboi auringon valoa, joten reaktioon tarvitaan aina jokin valoa-absorboiva apumateriaali. Tehokas katalyytti nopeuttaa veden hajottamisen reaktiota ja madaltaa sen aktivaatioenergiaa. Keinotekoisessa fotosynteesissä katalyytin mekanismi hapettavana materiaalina toimii siten, että säteilyn energia muutetaan elektroni ja kuoppa pareiksi (Al Jitan ja muut 2020). Nämä varaukselliset parit syntyvät, jos valosta saatu energia on samansuuruinen tai suurempi kuin katalyyttimateriaalin energiaraon (eng. band gap) energiataso (Al Jitan ja muut 2020). Varausparin positiiviset kuopat fotosynteesikoneistossa sitten vetävät puoleensa veden elektronegatiivisia happiatomeita

hajottaen koko molekyylin (Bard ja Fox 1995). Jos käytetään titaanioksidia esimerkkinä, reaktio hapettavalla katalyytillä näyttää seuraavalta:



Hapettavan puolijohdavan katalyytin positiivisiin kuoppiin vedetyt vesimolekyylien happiatomit muuttuvat siis happikaasuksi valon virityksen (1) ja hapetusreaktion (2) avulla. Prosessi ei kuitenkaan pääty vielä tähän vaan kokonaista redox-reaktiota varten muodostetut vetyionit pitää pelkistää vetykaasuksi tarpeeksi nopeasti, etteivät juuri syntyneet positiiviset varaukset pääse yhdistymään takaisin happimolekyylien kanssa:



Molemmat puolireaktiot, hapettaminen (2) ja pelkistäminen (3) yhdistyvät kokonaiseksi reaktioyhtälöksi (4), kun tuotteena on vetykaasu.

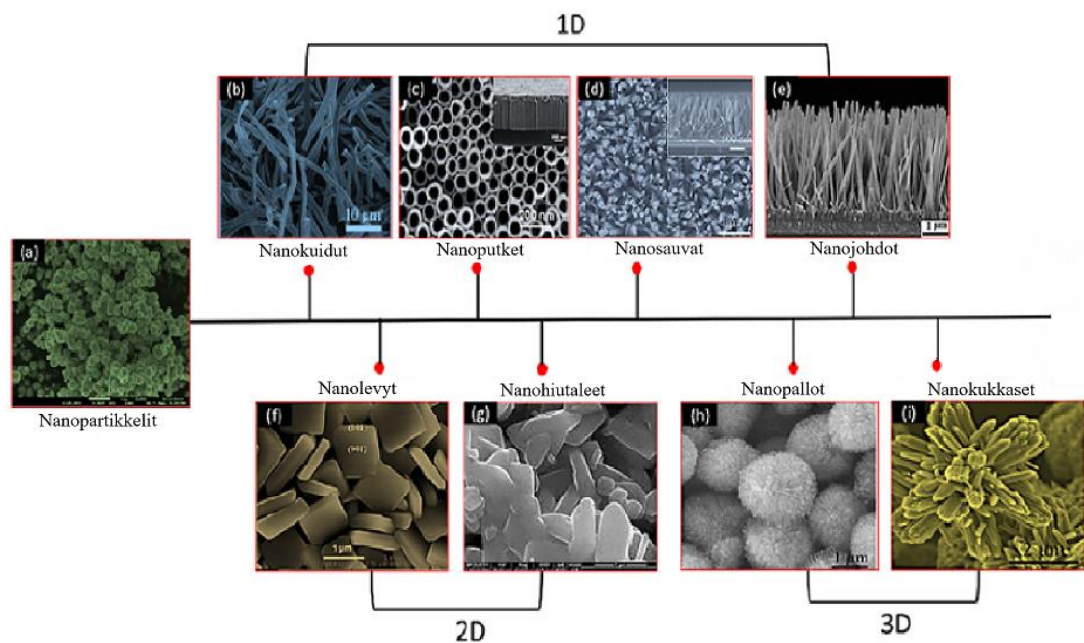
Keinotekoisessa fotosynteesissä tämä veden hajotuksen reaktio voidaan yksinkertaisimmillaan toteuttaa yhdellä ainoalla katalyytillä kantajaliuoksessa homogeenisessä systeemissä (eng. homogeneous artificial photosynthesis) niin kutsutulla fotokatalyyttisellä (eng. photocatalytic system, PC) menetelmällä. Tämä on yksinkertaisin ja edullisin menetelmä, mutta reagoivien aineiden ja katalyyttien yhteistoimintaa on tällöin hankalaa kontrolloida, kun puolijohdemateriaalilla valon avulla materiaalista viritetyt elektronit ja niitä vastaavat positiiviset kuopat voivat yhdistyä takaisin neutraaliksi materiaaliksi, jos reagoiva aine ei ehdi päästä kosketuksiin syntyneiden varauksien kanssa. Näin reaktiota ei tapahdu ja kokonaistehokkuus pienenee. (Moridon ja muut 2022).

Yleisin tapa keinotekoisin fotosynteesin toteutuksessa on erottaa hapetuspelkistykseen osat erilleen heterogeeniseksi systeemiksi (eng. heterogeneous artificial photosynthesis). Kuten tapahtuu luonnollisessa vedenhajotuksessa, missä valoa tarvitsevat hapetusreaktiot valoreaktiokeskuksen hapetuskeskuksessa (eng. Oxygen evolving complex, OEC) on erotettu pimeäreaktioiden pelkistysprosesseista, on keinotekoisessa vastineessakin kannattavaa erottaa prosessit. Lopputuloksena saadaan siten homogeenistä PC menetelmää stabiilimpi systeemi (G. Mo ja muut 2023). Fotoelektrokemiallisessa koneistossa (eng. photoelectrochemical system, PEC) tarvitaan siis yhteensä kaksi

katalyyttiä: anodi eli hapettava, vettä hajottava, osa ja katodi eli pelkistävä katalyytti. Nämä on laitteistossa eroteltu erillisiksi elektrodeiksi ja ovat yhdistetty johtimella, mitä pitkin kulkeutuu veden hajotuksen yhteydessä syntyneet elektronit pelkistysreaktioiden viritykseen (Moridon ja muut 2022).

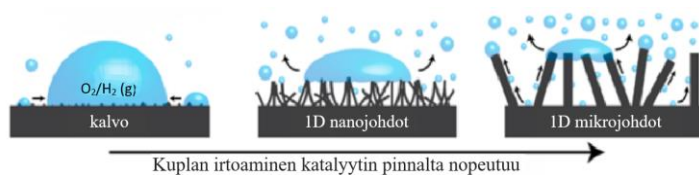
Veden hajotuksessa käytetyt katalyytit jaotellaan tyypillisesti kahteen eri ryhmään: jalometallien ja epäjalojen metallien (eng. non-noble metal) muodostamiin katalyytteihin. Jalometallien joukosta platinaryhmän metallit, Pt, Pd, Ru, Ir ja Rh) ovat tehokkaita katalyyttejä. Epäjalot metallit esiintyvät katalyyteissä yleensä joko oksideina (esim. TiO_2), kalgogeneeneina (esim. CoS_2), fosfideina (esim. Ni_2P) tai karbideina (esim. Mo_2C).

Epäjalojen metallien katalyyttien tehokkuuteen on voitu vaikuttaa muun muassa nanorakennetta ja muotoa räätälöimällä (kuva 4). (Wang ja muut 2021). Lisäksi rakennetta optimoimalla katalyytin aktiivisiin keskuksiin on parempi yhetyks (kuva 5); Tasaiselta kalvolta, kuten esimerkiksi jalometalli elektrodeilta, muodostunut kaasupisara, eli sivutuotteena muodostunut happi tai pelkistys tuotteena syntynyt vety tai hiilipohjainen tuote (enemmän näistä osiossa 2.4), irtoaa huonosti ja estää siten jatkuvatoimisen vedenhajotuksen aktiivikeskuksella. Sitä vastoin huokoinen pinta elektrodilla päästää reagoivia aineita (kun tuotteena pelkkä H_2 niin silloin reagoivana aineena vesi) paremmin katalysoitavaksi. Mitä suurempi huokoskoko sitä parempi stabiilimpi ja tehokkaampi rakenne (Faber ja muut 2014).



Kuva 4. Erilaisia ratkaisuja veden katalyyttisen reaktion aktivointiin fotoanodissa. Epäjalot metallikatalyytit voivat olla joko nollan ulottuvuuden rakenteita eli pistemäisiä

partikkeleita (a), yksiulotteisia eli sauvamaisia rakenteita (b – e), kaksiulotteisia eli tasomaisia rakenteita (f ja g) tai kolmeulotteisia (h ja i). Muokattu lähteestä (Moridon ja muut 2022).



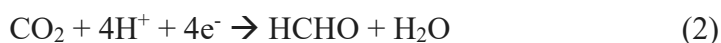
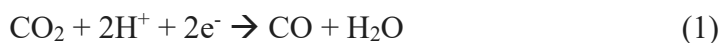
Kuva 5. Erilaisia katalyysitehokkuuksia anodilla (O_2 muodostuminen) tai katodilla (H_2 muodostuminen) tasaisella ja huokoisilla pinnoilla. Muokattu lähteestä (Faber ja muut 2014).

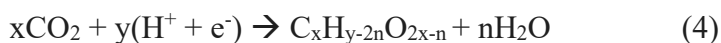
2.4. Hiilidioksidin sitominen

Jos keinotekoisesta fotosynteesistä halutaan tuotteeksi hiilipohjaisia polttoaineita tai muita hiilimateriaaleja, tarvitaan luonnon yhteyttämisen pimeäreaktioita vastaava prosessi myös keinotekoiseen koneistoon. Tällöin vetykaasun pelkistämisen sijaan pitäisi systeemissä myös onnistua sitomaan ilmakehästä hiilidioksidia ja pelkistämään se veden hajotuksesta saatujen protonien kanssa halutuksi hiilituotteeksi.

Samoin kuin vedenhajotuksessa, hiilidioksidin sitomiseen tarvitaan katalyyttejä käynnistämään reaktioprosessi. Hiilidioksidin pelkistäminen tapahtuu siis pitkälti samoin kuin vetyionien pelkistäminen paitsi, että hiilidioksidin konvertoiminen tuotteiksi on monimutkaisempaa, joka johtuu muun muassa hiilidioksidin kemiallisesti inertistä lineaarisesta rakenteesta ja sen kineettisestä ja termodynaamisesta stabiilisuudesta.

Keinotekoinen CO_2 pelkistäminen tapahtuu perinteisesti prosessissa, jota kutsutaan protoniliitännäiseksi elektronin siirroksi (eng. proton-coupled electron transfer, PCET) (Y. Li ja muut 2021). Reaktioprosessissa elektronit mutta myös positiiviset protonit johtuvat materiaalin pinnalla, mitkä ilman hiilidioksidin kanssa käytetään lopputuotteen ja veden muodostamiseen (Huynh ja Meyer 2007). Esimerkkejä tuotteista näkyy seuraavista reaktioyhtälöistä, missä (1): hiilimonoksidin muodostuminen, (2): formaldehydin muodostuminen, (3): metanolin muodostuminen ja (4): yleinen kaava kaikkien näiden tuotteiden muodostumiseen (Xu ja Carter 2019).





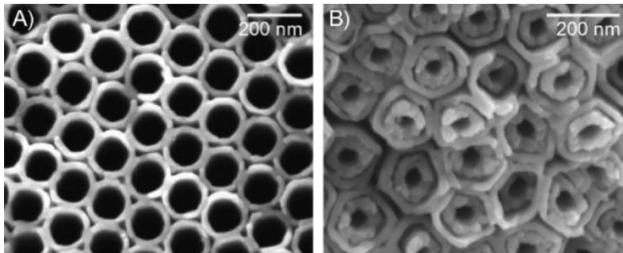
Tuotteiden valmistamiseen hiilidioksidista fotosynteesillä PEC koneistolla liittyy joitakin ongelmakohtia. Ensinnäkin veden hajotuksen yhteydessä muodostetut vetyionit kilpailevat hiilidioksidin pelkistämisen kanssa, mikä pienentää tuotannon tehokkuutta (Yang ja muut 2018). Toiseksi hiilidioksidin liukeneminen veteen on kohtalaisen heikkoa (~35 mM 1 atm:ssä), mikä pienentää hiilidioksidin diffuusiota valokatodille pelkistämistä varten (Pawar ja muut 2019).

Näihin haasteisiin vastataan parhaiten katalyytin ominaisuuksiin liittyvän tutkimuksen avulla. Voidaan muun muassa suunnitella katalyytin materiaalin energiarako optimaaliseksi nimenomaan CO₂ molekyylien pelkistämiseen eikä H⁺ ionien pelkistämiseen (eng. electron hole engineering). Näin H⁺ pystytään käyttämään PCET-reaktioissa elektronien kanssa hiilipohjaisten tuotteiden valmistukseen (Xu ja Carter 2019).

Materiaalin energiaraon suuruuteen voidaan vaikuttaa douppaamisella eli seostamisella (eng. doping) katalyyttiin jotain epäpuhtautta (Xu ja Carter 2019). Esimerkiksi Cao ja kollegoiden (2023) tutkimuksessa onnistuttiin lysiini-aminohappoa douppaamalla parantamaan TiO₂ katalyytin pelkistämispotentiaalia 78.5 % verrattuna douppaamattomiin vastaaviin nanomateriaaleihin. TiO₂ douppaaminen aiheutti elektronitiheyden laskemisen, mikä johti muutoksiin kiteiden rakenteen muutoksiin: hilavirheistä happivakanssit ja typpi välisija-atomit lisääntyivät, TiO₂ hilassa typpi myös korvasi happiatomeita ja materiaaliin muodostui myös NO_x komponentteja. Lopuksi lysiinin hiiliatomien raportoitiin jäävän kerroksiksi materiaaliin pinnalle seostumatta sen syvemmälle. Seostamisen tarkoituksena oli vaikuttaa materiaalin rakenteellisiin parametreihin ja sen elektronisiin ominaisuuksiin, mikä onnistuneesti johti tehostettuun pelkistyspotentiaaliin, varauksien erotteluun ja näkyvän valon fotonien absorboimiseen. (Cao ja muut 2023) (rakenteen merkitys pelkistämisessä tarkemmin edellisessä osiossa, esimerkiksi kuvat 4 ja 5).

Yleisin keino katalysointitehokkuuden parantamiseen on kuitenkin raportoitu olevan niin kutsuttujen lisäkatalyyttien (eng. co-catalysts) käyttäminen (Handoko ja muut 2013). Samoin kuin douppaamisessa lisäkatalyyteillä vaikutetaan katalyytin elektronisiin ja rakenteellisiin ominaisuuksiin, mutta muutokset tällä menetelmällä on keskitetty nimenomaan materiaalin pinnalle mihin niitä on helpompi lisätä ja missä katalysoivat kaasut myös reagoivat.

Vaihtoehtoisia lisäkatalyyttimateriaaleja on useita kuten kupari (Cu), molybdeeni (Mo) ja volframisulfidit (WS_2) mutta parhaimpien tulosten takaamiseksi edelleen tarvitaan jalometalleja kuten platinaa (Pt) ja hopeaa (Au) (Handoko ja muut 2013). Lisäkatalyyttien aiheuttamia muutoksia nanorakenteeseen visualisoidaan hyvin muun muassa Zhang ja kollegoiden tekemässä tutkimuksessa 2012, missä perinteiseen TiO_2 nanoputki katalyyttimateriaalin pinnalle on lisätty kuparia ja platinametallia (kuva 6).



Kuva 6. Douppaamaton TiO_2 nanoputki katalyytti (A) ja Cu ja Pt metalleilla douppattu nanoputkimateriaali. Kuva tutkimuksesta (Zhang ja muut 2012).

3. Keinotekoisien fotosynteesin vaiheiden yhdistäminen

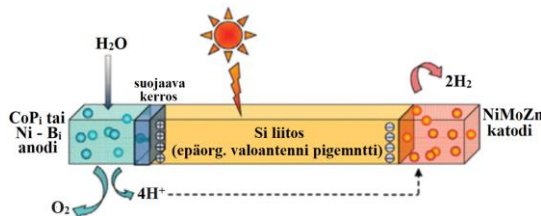
3.1. Keinotekoinen lehti

Fotosynteesin vaiheiden toteuttaminen keinotekoisesti nykyteknologialla on mahdollista ja useita erilaisia ratkaisuja löytyy. Prosessit jo yksinään vaativat korkean teknologian materiaaleja ja tekniikoita mutta niiden yhdistäminen toimiviksi kokonaisuuksiksi tulevat edelleen lisäämään kompleksisuustasoa. Yksinkertaisimpia keinotekoisien fotosynteesin malleja on käsitelty edellisissä osioissa, joten seuraavissa kappaleissa syvennytään tutkimaan fotosynteesin kokonaisprosessiin vaikuttavia tekijöitä ja niihin liittyviä laitemalleja. Lopuksi tullaan tarkastelemaan teknologian tulevaisuutta.

Keinotekoisien fotosynteesin laiteratkaisuista kuuluisin on keinotekoinen lehti, missä veden valokatalyyttisellä hajottamisella tuotetaan vetykaasua. Idean esitti ensimmäisen kerran amerikkalainen tutkija Daniel Nocera vuonna 2009 (Nocera 2009a). Keinotekoinen lehti, kuten muutkin keinotekoiset fotosynteesimallit, toimii fotoelektrokemiallisella menetelmällä. Noceran tutkimusryhmä on tutkinut perinteisiä johtimellisia PEC malleja mutta myös uudenlainen johtimeton PEC eli keinotekoinen lehti on saatu toimintaan (Reece ja muut 2011).

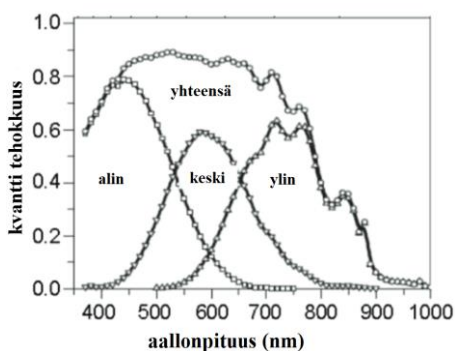
Keinotekoinen lehti muodostuu yksinkertaisimmillaan yhdestä yksiliitos PEC kennosta (eng. single junction PEC cell) (kuva 7). Noceran laitteessa veden hajotus toimii kahdella vaihtoehtoisella katalyytillä: kobolttifosfaatilla tai (CoP_i) tai nikkeli boraatilla ($Ni-B_i$),

valon absorboiminen amorfisella piiliitoksella ja pelkistäminen katalyytillä. Tämän lisäksi kennossa anodi katalyytin ja valoa-absorboivan kalvon välissä on indium tina oksidista (ITO) tai fluoriini dopatusta tinaoksidista (FTO) valmistettu kerros. Tämän välimateriaalin tarkoituksena on suojata piiliitosta, ettei se pääse hapettumaan. (Nocera 2012).



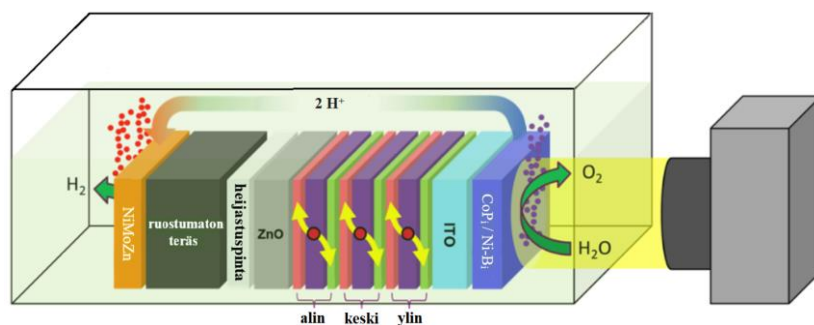
Kuva 7. Yksiliitos PEC kenno, jossa yhdistyy veden hajottamisen katalysointi (anodi) ja pelkistäminen (katodi) piiliitoksella, joka valoa absorboivana materiaalina toimii sekä PEC:n liitoskohtana että keinotekoisien fotosynteesin antennisysteeminä. Si liitoskohdan ja anodin välillä on hapettamiselta suojaava kerros. Muokattu lähteestä (Nocera 2012).

Keinotekoisien lehdien tehoa voidaan lisätä valoa absorboivaa antennisysteemiä tehostamalla. Noceran lehdessä käytettiin amorfista piitä, joka on yleisin ja tutkituin ohutlevy aurinkopaneelimateriaali (Shi ja muut 2015, s. 276-278). Amorfinen pii yksiliitoskennoissa saavuttaa kuitenkin yleensä vain noin 4-5% tehokkuuden materiaalin ominaisten kidevirheiden ja heikon kristallisaatioasteen takia. Jos käytetään yksiliitosten sijaan useamman liitoksen kennoja, tehokkuutta saadaan nostettua ratkaisevasti. (Conibeer ja Willoughby 2014, s. 288). Yksinkertaistettuna, mitä useampi liitos sitä parempi teho, sillä suurimmasta energiaraosta pienimpään asetetut päällekkäiset liitoslevyt pystyvät absorboimaan itseensä enemmän vapaata energiaa yhdessä fotonin kulkiessa kerrosten läpi kuin jos liitoskohtia olisi vain yksi (Conibeer ja Willoughby 2014, s. 122-123). Kuvaaja 1 visualisoi sitä, miten liitoskohdat erilaisilla energiaraoilla absorboivat valoa eri aallonpituuksilta, mikä johtaa suurempaan tehoon.



Kuvaaja 1. Kolmiliitos PEC:n liitoskohtien (ylin, keski ja alin) valoabsorbtiio eri aallonpituuksilla x-akselilla nanometreissä ja niiden muodostava kokonaisabsorptio. Y-akselilla on absorptioita vastaava kokonaistehosaanti. Muokattu lähteestä (Nocera 2012).

Tätä periaatetta käytettiin myös keinotekoisen lehden kehityksessä, jolloin uusimmat PEC mallit koostuvat kolmiliitoksista. Kokonaisuudessaan lehti koostuu yhteen liitetystä päällekkäisistä kerroksista, jotka yhtenäisenä johtimettomana PEC laitteena toimii auringon valon avulla vesiastiassa (kuva 8). Valon vastaanottavien liitoskohtien lisäksi lopulliseen rakenteeseen voidaan lisätä heijastava metallipinta lisäämään absorboituvan valon määrää refleктоimalla sitä takaisin antennimateriaaliin (Kaur ja muut 2023). Lehteen voidaan myös lisätä metallinen runko esimerkiksi teräksestä antamaan kerroksiselle laitteelle tukevampi rakenne (Nocera 2012). Sinkkioksidi kerros (ZnO) voi myös olla lehdessä hyödyllinen sen fotoaktiivisten ominaisuuksien vuoksi. ZnO on n-tyypin puolijohde, minkä takia se pystyy kuljettamaan elektroneja eteenpäin pelkistysreaktioita varten (Bakranova ja Nagel 2023).



Kuva 8. Kolmiliitos PEC kenno, mikä koostuu yhdeksästä kerroksesta valon lähteestä katsoen: anodi, suojaava ITO kerros, kolmiliitos pii kerros, ZnO kerros, metallinen heijastuspinta, teräksinen runko ja katodi. Tämä esimerkki on sama kuin Daniel Noceran kolmiliitos PEC-kenno, jolloin anodina on CoP_i tai Ni-B_i ja katodina NiMoZn . Kuva muokattu lähteestä (Nguyen ja muut 2022).

3.2. Supramolekulaarinen kemia

Keinotekoisien lehden toiminnan kannalta ja yleisesti kaikissa keinotekoisien fotosynteesin laiteratkaisuissa olennaista on suojata koneistoa korroosiolta, jotta toiminnan elinaika saataisiin mahdollisimman pitkäksi. Samoin kuin kasvit käyttävät reaktioiden yhteydessä erilaisia korjaavia entsyymeitä suojaamaan hapetusreaktioista aiheutuvaa radikaalien aiheuttamaa oksidatiivista stressiä, on keinotekoisien materiaalien myös hyvä osata itse korjata itseään.

Itsekorjautuminen (eng. self-healing) tai itserakentuminen (eng. self-assembly) on mahdollista toteuttaa heikkojen sidosten manipulaation avulla. Supramolekulaarinen kemia on ranskalaisen tieteilijän Jean-Marie Lehnin kehittämä termi, joka kuvaa prosessia, missä kaksi tai useampi molekyyli yhdistyvät yhdeksi supermolekyyliksi heikkojen vuorovaikutusten avulla (Lehn 1988). Se perustuu materiaalien kolmiulotteisiin rakenteisiin sitoutuneeseen informaation tunnistamiseen ja siihen reagoimiseen (Lehn 1990). Rakenteen sisältämän ohjeen ja ympäristön antamien viestien avulla materiaali pystyy lomittumaan tarkoituksen mukaisesti (Lehn 2002).

Keinotekoisien fotosynteesin laiteratkaisut pohjautuvat perinteisesti tavallisiin kovalenttisiin sidoksiin. Muun muassa keinotekoisien lehdien eri kerrokset voidaan liittää mekaanisesti päällekkäin. Itserakentumisen avulla voitaisiin kuitenkin periaatteessa toteuttaa huomattavasti monimutkaisempia rakenteita, jos toisiinsa liitettävien materiaalien heikkojen sidosten kemia tunnistettaisiin ja sitä osattaisiin hyödyntää. Itserakentunut kokoonpano mahdollistaisi myös helpompien ja halvempien materiaalien ja katalyyttien muodostamisen, mikä onkin monen tutkimusten lähtökohtana (Nocera 2009b).

Käytännössä tällaista kohdennettua supramolekulaarista prosessia varten tarvitaan suunnitella joko sopiva mediumi, missä rakenne kasvatetaan, tai sopiva kiinteä kasvualusta. Tällaisten erilaisten ympäristötekijöiden avulla voidaan mahdollistaa materiaalin rakenteen toiminnan suunnittelu (Lehn 2002). Esimerkiksi Daniel Noceran tiimin tutkimuksissa muodostettiin itserakentumisen periaatteella kobolttimetallista erilaisten elektrolyyttien kuten kaliumfosfaatin ja kaliumboraatin avulla aktiivisia katalyytteja kobolttifosfaattia (Co-P_i) ja kobolttiboraattia (Co-B_i) muuntamalla atomien hapetusastetta Co²⁺:sta Co³⁺:ksi vesiliuoksissa (Surendranath ja muut 2009) tai metallifilmille pinnoitettuna (Young ja muut 2010). Kuten kuvattu supramolekulaarisen kemian avaamien työkalujen avulla pystytään tuottamaan halvempia katalyyttivaihtoehtoja kuten Co-P_i:tä, mutta täysin itsejärjestäytyvien kokonaisuuksien muodostaminen on edelleen hankalaa.

Supramolekulaarisen kemian ja keinotekoisien fotosynteesin yhteisareenalla tutkimus on edennyt pisimmälle fotokatalyyttisten PC systeemien suuntaan. Tänä päivänä pystytään aggregoimaan kompleksisiakin valoantennisysteemeiden, katalyyttien ja reaktiokeskuksien kokonaisuuksia spontaanisti tai halutessaan ohjatusti ilman että rakenteiden stabiilisuus kärsisi (Campagna ja muut 2023). Verrattuna epäorgaanisen materiaalitekniikan homogeenisiin vaihtoehtoihin molekulaarisilla PC-systeemeillä

voidaan muodostaa huomattavasti laajempi kirjo erilaisia materiaaleja nollan ulottuvuuden materiaaleista kolmiulotteisiin: hybridinanopartikkeleita, nanokuituja, mikrokiteitä, supramolekulaariset geelit ja niin edelleen (Tian ja muut 2022). Kuitenkin huomioiden homogeenisten PC systeemien tuomat luontaiset rajoitteet seuraava looginen askel tutkimusareenalla on ulottaa molekulaaristen ja itserakentuvien materiaalien mahdollisuudet heterogeenisten systeemien tasolle.

3.3. Tulevaisuuden näkymät

Tulevaisuudessa keinotekoisien fotosynteesin tutkimusta voitaisiin jatkaa pidemmälle supramolekulaarisen valokemian työkaluilla. Kiteiset rakenteet ovat toki kinematiikan näkökulmasta kaikkein stabiileimpia järjestäytyviä systeemeitä, mutta termodynamiikan näkökulmasta ne eivät ole energiatehokkaimpia (Ward ja Raithby 2013). Tulevaisuudessa voitaisiin valoreaktioiden ja ei-kovalenttisten vuorovaikutusten avulla muuttaa fotosynteesissä käytettävät materiaalit paremmin aktiivisesti toiminnallisiksi konstruktioksi eli säädettäväksi kokonaisuuksiksi, jolloin materiaalin rakenteen kemia ei riippuisi enää vain molekyylien energiatasojen perustilan (eng. ground state) rakenteesta (osiossa 2.3. avattiin energiarako optimointia). Reaktioiden manipuloimisen näkökulmasta niin sanotusti kovat eli kinemaattisesti stabiilit rakenteet vaikeuttavat reagoivien molekyylien rakennemuutosta virittymisen yhteydessä, jolloin tehokkuus jää väistämättä pieneksi (Khadka ja muut 2023).

Parhaimpien ratkaisujen löytämiseen ja valikoimiseen tarvitaan edelleen lisää tutkimusta. Jotenkin stabiilisuuden ja toiminnallisuuden välinen tasapaino pitäisi saada optimoitua, sillä molempia niistä kuitenkin tarvitaan. Hybridiratkaisut voisivat olla yksi vaihtoehto. Esimerkiksi keinotekoisien lehden rakenneratkaisuun voitaisiin kokeilla integroida molekulaarista katalysoimista ja sen avulla kehittää teknologian pysyvyyttä itsekorjautuvien ominaisuuksien avulla. Tuotteiden näkökulmasta keinotekoisella fotosynteesillä voidaan helpommin toteuttaa vetykaasun tuotantoa kuin hiilipohjaisten polttoaineiden ja materiaalien tuotantoa, mutta näistä molempiin tarvitaan lisää tutkimusta ja ratkaisuja erityisesti materiaalitekniikan alalta.

4. Yhteenveto ja loppusanat

Keinotekoinen fotosynteesi tarkoittaa prosessia, jossa tuotetaan vetykaasua tai hiilipohjaisia materiaaleja tai polttoaineita valonenergian avulla katalyyttisesti ilman eläviä soluja. Keinotekoinen fotosynteesi voidaan toteuttaa homogeenisesti PC systeemillä tai heterogeenisesti PEC menetelmällä, missä hapetus ja pelkistys prosessit

ovat eritelty omilla katalyyteillaan. Keinotekoisen fotosynteesin tärkeimmät vaiheet ovat valon absorboituminen ja veden hajottaminen, jolloin tuotteena saataisiin vetykaasua. Koneistoa voidaan kuitenkin näennäisesti monimutkaistaa ikuisuuteen asti: voidaan lisätä hiilidioksidin sitominen hiilipohjaisten lopputuotteiden saantia varten, lisätä antennisysteemeitä parantamaan energian absorboitumista, muokata katalyyttien ominaisuuksia tehokkuuden parantamista varten, kehittää uusia laiteratkaisuja, kehittää molekulaarisia ja supramolekulaarisia mahdollisuuksia ja niin edelleen. Keinotekoinen fotosynteesi on moniulotteinen tieteenala, jonka mahdollisuudet kiertotalouteen siirtymistä varten ovat suuret ja minkä takia edelleen tarvitaan lisää tutkimusta.

Keinotekoisin fotosynteesin toteuttamiseen on useita erilaisia mahdollisuuksia, mutta tehokkuuden kannaltaärkevimmät ratkaisut tullaan saamaan ohjailtavien rakenteiden ja optimoitujen katalyyttien areenalta. Vaikka parhaimmat tulokset on tähän mennessä saatu perinteisempien PEC laitteistojen avulla (yli 10% tuotto saavutettu) niin näissä katalyyttien stabiilisuus ja niiden elinikä tulee aina olemaan rajoittavia tekijöitä. Vaikka tähänkin ongelmaan voidaan jonkin verran vaikuttaa kovalenttisella laitesuunnittelulla, ei se koskaan tule yltämään itsejärjestäytyvälle tasolle, mikä supramolekulaarisen kemian tarjoamien työkalujen myötä on mahdollista.

Kirjallisuus

- Al Jitan, S., Palmisano, G. & Garlisi, C. (2020) Synthesis and Surface Modification of TiO₂-Based Photocatalysts for the Conversion of CO₂. *Catalysts* **10**:227.
- Bakranova, D. & Nagel, D. (2023) ZnO for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Clean Technol* **5**:1248–1268.
- Bard, A. J. & Fox, M. A. (1995) Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. *Acc Chem Res* **28**:141–145.
- Boris, F. K. & Bohandy, J. (1981). Spectroscopy of Porphyrins. *Johns Hopkins A PL Technical Digest* **2**:153-163.
- Campagna, S., Nastasi, F., La Ganga, G., Serroni, S., Santoro, A., Arrigo, A. & Puntoriero, F. (2023) Self-assembled systems for artificial photosynthesis. *Phys Chem Chem Phys* **25**:1504–1512.
- Cao, H., Liu, F., Tai, Y., Wang, W., Li, X., Li, P., ... Wang, S. (2023) Promoting photocatalytic performance of TiO₂ nanomaterials by structural and electronic modulation. *Chemical Engineering Journal* **466**:143219.

- Conibeer, G. & Willoughby, A. (Toim.) (2014) *Solar cell materials: Developing technologies*. s. 288 ja 122-123, Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley.
- Cui, L., Ren, X., Sun, M., Liu, H. & Xia, L. (2021) Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials* **11**:3419.
- Daulbayev, C., Sultanov, F., Bakbolat, B. & Daulbayev, O. (2020) 0D, 1D and 2D nanomaterials for visible photoelectrochemical water splitting. A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**:33325–33342.
- Faber, M. S., Dziedzic, R., Lukowski, M. A., Kaiser, N. S., Ding, Q. & Jin, S. (2014) High-Performance Electrocatalysis Using Metallic Cobalt Pyrite (CoS₂) Micro- and Nanostructures. *J Am Chem Soc* **136**:10053–10061.
- Fujishima, A. & Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**:37–38.
- Gust, D., Moore, T. A. & Moore, A. L. (2009) Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *Acc Chem Res* **42**:1890–1898.
- Handoko, A. D., Li, K. & Tang, J. (2013) Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2**:200–206.
- Holten, D., Bocian, D. F. & Lindsey, J. S. (2002) Probing Electronic Communication in Covalently Linked Multiporphyrin Arrays. A Guide to the Rational Design of Molecular Photonic Devices. *Acc Chem Res* **35**:57–69.
- Huynh, M. H. V. & Meyer, T. J. (2007) Proton-Coupled Electron Transfer. *Chem Rev* **107**:5004–5064.
- Kaur, N., Syed, F. M., Fina, J., Lai, C.-Y. & Radu, D. R. (2023) Ag Reflectors: An Effective Approach to Improve Light Harvesting in Dye Sensitized Solar Cells. *IEEE J Photovoltaics* **13**:250–253.
- Khadka, D., Jayasinghe-Arachchige, V. M., Prabhakar, R. & Ramamurthy, V. (2023) Application of molecular dynamic simulations in modeling the excited state behavior of confined molecules. *Photochem Photobiol Sci*.
- Lan, M., Zhao, H., Yuan, H., Jiang, C., Zuo, S. & Jiang, Y. (2007) Absorption and EPR spectra of some porphyrins and metalloporphyrins. *Dyes and Pigments* **74**:357–362.
- Lehn, J.-M. (1988) Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices(Nobel Lecture). *Angew Chem Int Ed Engl* **27**:89–112.

- Lehn, J.-M. (1990) Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angew Chem Int Ed Engl* **29**:1304–1319.
- Lehn, J.-M. (2002) Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. *Proc Natl Acad Sci USA* **99**:4763–4768.
- Lehtinen, O. (2019) Metalloporfyriinien elektroniset ominaisuudet ja niiden mallitus. Itä-Suomen yliopisto, Kemian laitos. Pro gradu – tutkielma.
- Li, G., Xu, J. & Xu, K. (2023) Physiological Functions of Carbon Dots and Their Applications in Agriculture: A Review. *Nanomaterials* **13**:2684.
- Li, J., Hamaoka, N., Makino, F., Kawamoto, A., Lin, Y., Rögner, M., ... Kurisu, G. (2022) Structure of cyanobacterial photosystem I complexed with ferredoxin at 1.97 Å resolution. *Commun Biol* **5**:951.
- Li, Y., Hui, D., Sun, Y., Wang, Y., Wu, Z., Wang, C. & Zhao, J. (2021) Boosting thermophotocatalytic CO₂ conversion activity by using photosynthesis-inspired electron-proton-transfer mediators. *Nat Commun* **12**:123.
- Lichtenthaler, H. K. & Buschmann, C. (2001) Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV - VIS Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* **1**.
- Machín, A., Cotto, M., Ducongé, J. & Márquez, F. (2023) Artificial Photosynthesis: Current Advancements and Future Prospects. *Biomimetics* **8**:298.
- Miller, M. A., Lammi, R. K., Prathapan, S., Holten, D. & Lindsey, J. S. (2000) A Tightly Coupled Linear Array of Perylene, Bis(Porphyrin), and Phthalocyanine Units that Functions as a Photoinduced Energy-Transfer Cascade. *J Org Chem* **65**:6634–6649.
- Mo, G., Wang, Q., Lu, W., Wang, C. & Li, P. (2023) Artificial and Semi-artificial Photosynthesis (AP and SAP) Systems Based on METAL-ORGANIC Frameworks. *Chin J Chem* **41**:335–354.
- Mo, Q.-L., Hou, S., Wei, Z.-Q., Fu, X.-Y., Xiao, G. & Xiao, F.-X. (2022) Fine tuning of charge motion over homogeneous transient metal chalcogenides heterostructured photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Chemical Engineering Journal* **433**:133641.
- Moridon, S. N. F., Arifin, K., Yunus, R. M., Minggu, L. J. & Kassim, M. B. (2022) Photocatalytic water splitting performance of TiO₂ sensitized by metal chalcogenides: A review. *Ceramics International* **48**:5892–5907.

- Nguyen, D. N., Fadel, M., Chenevier, P., Artero, V. & Tran, P. D. (2022) Water-Splitting Artificial Leaf Based on a Triple-Junction Silicon Solar Cell: One-Step Fabrication through Photoinduced Deposition of Catalysts and Electrochemical Operando Monitoring. *J Am Chem Soc* **144**:9651–9660.
- Nocera, D. G. (2009a) Chemistry of Personalized Solar Energy. *Inorg Chem* **48**:10001–10017.
- Nocera, D. G. (2009b) Personalized Energy: The Home as a Solar Power Station and Solar Gas Station. *ChemSusChem* **2**:387–390.
- Nocera, D. G. (2012) The Artificial Leaf. *Acc Chem Res* **45**:767–776.
- Pawar, A. U., Kim, C. W., Nguyen-Le, M.-T. & Kang, Y. S. (2019) General Review on the Components and Parameters of Photoelectrochemical System for CO₂ Reduction with in Situ Analysis. *ACS Sustainable Chem Eng* **7**:7431–7455.
- Reece, S. Y., Hamel, J. A., Sung, K., Jarvi, T. D., Esswein, A. J., Pijpers, J. J. H. & Nocera, D. G. (2011) Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts. *Science* **334**:645–648.
- Sahai, S., Ikram, A., Rai, S., Shrivastav, R., Dass, S. & Satsangi, V. R. (2017) Quantum dots sensitization for photoelectrochemical generation of hydrogen: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **68**:19–27.
- Sarvikas, P., Suorsa, M., Rintamäki, E., Vapaavuori, E., Aro, E., Tyystijärvi, E. (2017) *Fotosynteesi*. 1. painos. s. 71,73 ja 99. Helsinki, Suomi: Books on Demand GmbH. Print.
- Sayed, M. A., Abo-Aly, M. M., Abdel Aziz, A. A., Hassan, A. & Naby M. Salem, A. (2021) A facile hydrothermal synthesis of novel CeO₂/CdSe and CeO₂/CdTe Nanocomposites: Spectroscopic investigations for economically feasible photocatalytic degradation of Congo red dye. *Inorganic Chemistry Communications* **130**:108750.
- Shi, D., Guo, Z. & Bedford, N. (2015) *Nanomaterials and devices*. s. 276-278, Amsterdam ; Boston: Elsevier, WA, William Andrew is an imprint of Elsevier.
- Surendranath, Y., Dincă, M. & Nocera, D. G. (2009) Electrolyte-Dependent Electrosynthesis and Activity of Cobalt-Based Water Oxidation Catalysts. *J Am Chem Soc* **131**:2615–2620.
- Tian, J., Yu, J., Tang, Q., Zhang, J., Ma, D., Lei, Y. & Li, Z.-T. (2022) Self-assembled supramolecular materials for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction. *Mater Futures* **1**:042104.

- Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R. & Kamiya, N. (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature* **473**:55–60.
- Vyas, Y., Chundawat, P., Dharmendra, D., Punjabi, P. B. & Ameta, C. (2021) Review on hydrogen production photocatalytically using carbon quantum dots: Future fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* **46**:37208–37241.
- Wang, S., Lu, A. & Zhong, C.-J. (2021) Hydrogen production from water electrolysis: Role of catalysts. *Nano Convergence* **8**:4.
- Ward, M. D. & Raithby, P. R. (2013) Functional behaviour from controlled self-assembly: Challenges and prospects. *Chem Soc Rev* **42**:1619–1636.
- Xu, S. & Carter, E. A. (2019) Theoretical Insights into Heterogeneous (Photo)electrochemical CO₂ Reduction. *Chem Rev* **119**:6631–6669.
- Yang, Y., Ajmal, S., Zheng, X. & Zhang, L. (2018) Efficient nanomaterials for harvesting clean fuels from electrochemical and photoelectrochemical CO₂ reduction. *Sustainable Energy Fuels* **2**:510–537.
- Young, E. R., Nocera, D. G. & Bulović, V. (2010) Direct formation of a water oxidation catalyst from thin-film cobalt. *Energy Environ Sci* **3**:1726.
- Zhang, X., Han, F., Shi, B., Farsinezhad, S., Dechaine, G. P. & Shankar, K. (2012) Photocatalytic Conversion of Diluted CO₂ into Light Hydrocarbons Using Periodically Modulated Multiwalled Nanotube Arrays. *Angew Chem Int Ed* **51**:12732–12735.