

Umjetna fotosinteza

Sanemit, Saranyarat

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:103313>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Saranyarat Sanemit

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

UMJETNA FOTOSINTEZA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

10. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

Mentor rada: Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Prirodna fotosinteza.....	2
2.1.1. <i>Procesi u fotosintezi.....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Fotosinteza u budućnosti</i>	<i>3</i>
2.2. Umjetna fotosinteza	3
2.2.1. <i>Od prirodne do umjetne fotosinteze.....</i>	<i>3</i>
2.2.2. <i>Učinkovitost pretvaranja sunčeve energije.....</i>	<i>4</i>
2.3. Umjetna fotosinteza	5
2.4. Akumulacija sunčeve svjetlosti	6
2.5. Odvajanje naboja.....	8
2.6. Kataliza, fotoliza vode.....	8
2.6.1. <i>Redukcija vode</i>	<i>10</i>
2.6.2. <i>Oksidacija vode.....</i>	<i>11</i>
2.6.3. <i>Iskorištavanje sunčevog spektra</i>	<i>11</i>
2.7. Dizajn modelnih spojeva	11
2.8. Bioorganske aparature	13
2.8.1. <i>Hibridni sustavi.....</i>	<i>13</i>
2.8.2. <i>Integrirani sustavi.....</i>	<i>14</i>
2.9. Mehanizmi	15
2.9.1. <i>Fotokatalitičko cijepanje vode</i>	<i>15</i>
2.9.2. <i>Fotoredukcija CO₂.....</i>	<i>16</i>
2.10. Fotobiorafinerija	16
2.11. Kemijska proizvodnja.....	17
2.11.1. <i>Fotokatalitička depolimerizacija lignocelulozne biomase</i>	<i>17</i>
2.11.2. <i>Djelomična fotooksidacija derivata biomase</i>	<i>17</i>
2.11.3. <i>Hidrogenoliza i dehidrogenacija.....</i>	<i>18</i>
2.11.4. <i>Hidrogeniranje</i>	<i>18</i>
2.11.5. <i>Izrada fotokatalitičkog H₂ zajedno s pretvorbom biomase</i>	<i>19</i>
2.12. Vjerojatnost i izazovi u fotobiorafineriji.....	20
2.13. Zaključak.....	211
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	222

§ Sažetak

Poznavanje mehanizama svih procesa koji se odvijaju tijekom fotosinteze omogućuje njihovo oponašanje sustavima pod nazivom “umjetna fotosinteza“. Cilj umjetne fotosinteze odnosi se na rješavanje problema visokog udjela ugljičnog dioksida u atmosferi kao i dobivanja energije. Prirodna i umjetna fotosinteza slijede ista četiri stupnja. Ti stupnjevi su apsorpcija svjetlosti, prijenos elektrona, fotoliza vode i kemijska sinteza, pri čemu su zadnja dva koraka najproblematičnija za oponašanje radi vrlo kompliciranog mehanizma koji se još uvijek istražuje.

§ 1. UVOD

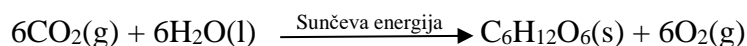
Fotosinteza je biološki važan proces pretvaranja ugljikovog dioksida i vode u organske molekule pomoću Sunčeve svjetlosti, pri čemu se oslobađa molekularni kisik, O₂. Umjetna fotosinteza istražuje procese slične onima kod prirodne fotosinteze, a temelji se na principima održive energije koristeći Sunčevu svjetlost. Tijekom fotosinteze odvijaju se razni procesi mehanizmima koji su obično vrlo složeni. Njihovo proučavanje još uvijek je veliki izazov znanstvenicima, a najveći problem je kako umjetnom fotosintezom oponašati mehanizme fotolize vode i kemijske sinteze.

Fotobiorafinerija se odnosi na primjenu principa umjetne fotosinteze na industrijskoj razini. Biorafinerija prerađuje tvari biljnog ili životinjskog porijekla u različite kemikalije, goriva i energiju.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Prirodna fotosinteza

Fotosinteza je složeni biokemijski proces u kojem dolazi do pretvorbe energije Sunčeva zračenja u kemijsku. Reakcija fotosinteze, kojom se troši voda i CO₂ te pri kojoj nastaju šećer glukoza i kisik, prikazana je sljedećom općom jednadžbom:

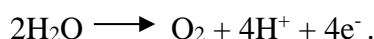


Fotosinteza se odvija u kloroplastima (malim organelima) pod utjecajem Sunčeve energije. Reakcije fotosinteze u biljkama dijele se na one koje zahtijevaju prisustvo Sunčeve svjetlosti i one koje su nezavisne o svjetlosti. U reakcijama koje zahtijevaju svjetlost, Sunčeva energija se pohranjuje u vezama ATP-a i NADPH-a. Reakcije redukcije CO₂ i pretvaranja u organske molekule ne ovise o svjetlosti, a poznate su kao Calvinov ciklus.^{1,2}

Fotosintetski aparat sastoji se od četiri dijela: pigmenti, plastidi, antene i reakcijski centri. Pigmenti su molekule koje daju biljkama boju i odgovorni su za učinkovitu apsorpciju Sunčeve svjetlosti. Vezani su na proteine i apsorbiraju zračenje različitih valnih duljina. Biljke apsorbiraju svjetlost prvenstveno koristeći klorofil, pigment zelene boje. On je najviše zastupljen pigment u kloroplastu, ali tu su još karotenoidi (pigmenti narančaste boje) i ksantofili (pigmenti žute boje). Kloroplasti su organeli koje se nalaze u citoplazmi fotosintetskih eukariotskih organizama. Reakcijski centri su mjesta u kloroplastima gdje pigmenti i proteini pretvaraju svjetlosnu energiju u kemijsku energiju te započinje proces prijenosa elektrona.^{3,4}

2.1.1. *Procesi u fotosintezi*

Fotosinteza započinje tako da molekula fotoreceptora apsorbira svjetlost. U strukturi klorofila je porfirinski sustav građen od četiriju pirolnih prstena. U središtu molekule nalazi se atom magnezija što je vrlo slično strukturi hema u hemoglobinu, osim što je u hemu središnji atom željezni.³ Apsorpcijom zračenja i prijenosom energije do reakcijskog centra, klorofil oslobađa elektrone koji putuju kroz transportni lanac te započinje niz oksidacija i redukcija. Nedostatak elektrona u izvornom pigmentu klorofila nadomješta se elektronom iz vode, a kao rezultat toga oslobađa se kisik.⁵ Fotoliza vode prikazana je jednadžbom kemijske reakcije:



2.1.2. *Fotosinteza u budućnosti*

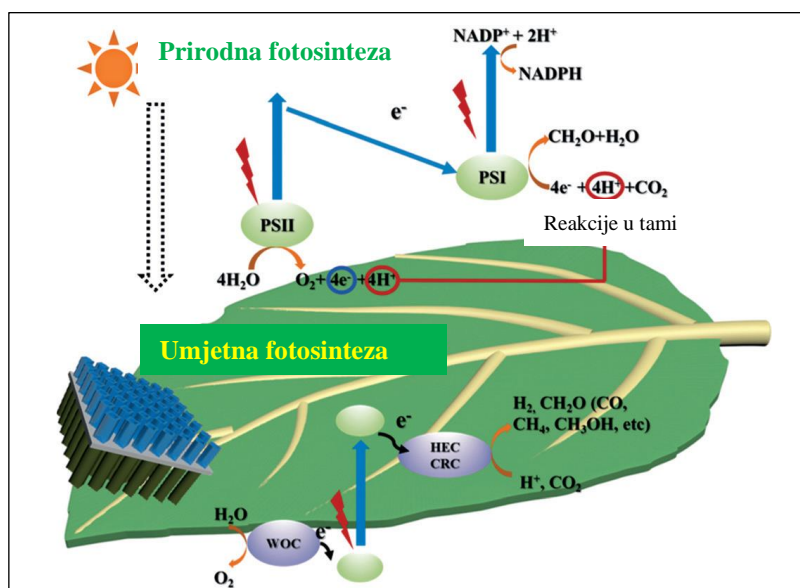
Koncentracija CO₂ u atmosferi sve više raste uglavnom zbog izgaranja fosilnih goriva. Prirodna fotosinteza je jedna od najučinkovitijih strategija za smanjenje rasta koncentracije tog plina. No, to nije dovoljno pa se traže novi načini uspješnog i efikasnog uklanjanja CO₂ iz atmosfere. U budućnosti će umjetna fotosinteza vjerojatno biti jedan od načina dobivanja energije koristeći Sunčevu energiju i CO₂ umjesto fosilnih goriva. Iako je umjetna fotosinteza dobro rješenje i za ekološku krizu i za dobivanje energije, oponašanje prirodne fotosinteze vrlo je komplicirano.⁵

2.2. Umjetna fotosinteza

2.2.1. *Od prirodne do umjetne fotosinteze*

Energija dobivena iz fosilnih goriva neophodna je u raznim područjima života. Međutim, fosilna goriva neobnovljivi su izvori energije pa su stoga brojna istraživanja usmjerena na primjenu i razvoj održivih izvora energije. Primjerice, solarna energija svakodnevno pruža dovoljno energije za podmirivanje svjetske potražnje. U prirodi proces fotosinteze koristi Sunčevo zračenje za sintezu organskih molekula (goriva) i pri tome se oslobađa kisik. Postavlja se pitanje što bi bilo kada bi se solarna energija uspješno koristila za proizvodnju goriva, etanola ili biodizela. Hoće li ta goriva dati više energije nego što je prvotno utrošeno za njihovu pripravu i koliko učinkovit može biti taj proces?

Za biljke je ukupna učinkovitost pretvorbe solarne energije u kemijsku energiju vrlo niska i iznosi < 1%, stoga je važno razumjeti i oponašati fotosintetske organizme.



Slika 1. Shematski prikaz od prirodnih do umjetnih fotosintetskih sustava, WOC = water oxidation catalyst, HEC = H₂-evolution catalyst, CRC=CO₂-reduction catalyst.⁸

Godine 1912. otkriven je koncept foto-kemijske sinteze, a pojam umjetne fotosinteze prihvaćen je tek 1972. god. nakon otkrića fotoelektrolize vode. Cilj umjetne fotosinteze (AP, artificial photosynthesis) je modelnim sustavima oponašati procese prirodne fotosinteze (NP, natural photosynthesis) korištenjem Sunčeve svjetlosti za proizvodnju skladišnih goriva ili već željenih kemikalija. Ova tehnologija uvijek je bila krajnji cilj brojnih istraživanja radi velikog potencijala te istovremenog rješavanja globalne energetske i ekološke krize, primjerice smanjenjem udjela ugljičnog dioksida u atmosferi.

Prirodna i umjetna fotosinteza slijede iste korake reakcije: 1) apsorpcija svjetlosti, 2) prijenos elektrona, 3) fotoliza vode i 4) kemijska sinteza. Iako je isti slijed reakcija, akceptori elektrona i procesi prijenosa naboja bitno se razlikuju.⁶

2.2.2. Učinkovitost pretvaranja sunčeve energije

Jedan od načina iskorištavanja Sunčeve energije je postavljanje solarnih ploča. Izračunato je da bi 1,7% površine SAD-a trebalo biti pokriveno kolektorima solarne energije kako bi se zadovoljila potreba za energijom, uz pretpostavku učinkovitosti njene pretvorbe od 10%. Što je učinkovitost pretvorbe Sunčeve energije niža, to je potrebna veća aktivna površina solarnih ploča.⁷

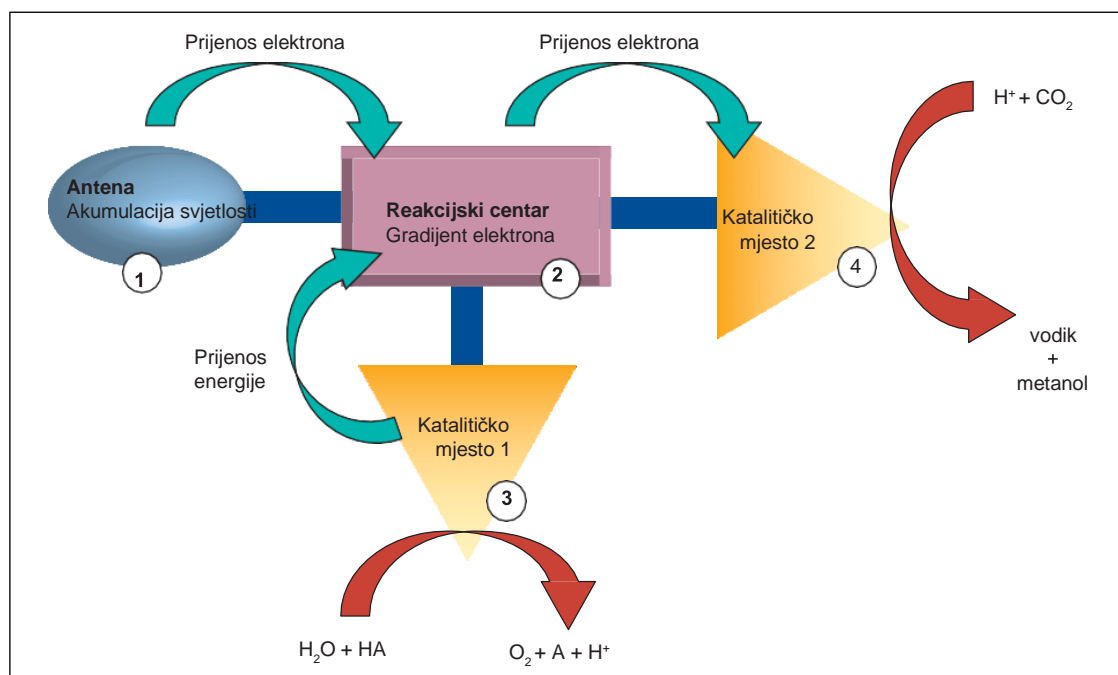
Drugi način iskorištavanja sunčeve energije jest za proizvodnju biomasa. U optimalnim uvjetima maksimum učinkovitosti pretvorbe solarne energije iznosi od 4,6% do 6%. Međutim, samo mali dio ove biomase trenutno se može pretvoriti u bioetanol pa prosječna učinkovitost pretvorbe Sunčeve energije iznosi samo oko 0,3%. Da bismo koristili postrojenja na ovoj razini učinkovitosti za proizvodnju svih naših energetskih potreba, bilo bi nam potrebno otprilike 31% ukupne Zemljine površine. Moraju se uzeti u obzir i troškovi proizvodnje goriva poput bioetanola. Iako proizvodnja bioetanola postaje ekonomski sve dostupnija, cijena benzina (cijena barela nafte) najveći je faktor koji određuje ima li proizvodnja bioetanola ekonomsku isplativost.⁷

Postavlja se pitanje može li umjetna fotosinteza biti alternativni način iskorištavanja Sunčeve energije. To bi uključivalo dizajn i sintezu modelnih molekula koje mogu sudjelovati u svim koracima fotosintetskog postupka. Same strategije za pripremu takvih sistema baziraju se na analizi pojedinačnih procesa same fotosinteze. U procesu fotosinteze sudjeluje nanosustav sastavljen od organskih i anorganskih kofaktora koji kooperativno pretvaraju Sunčevu energiju u O₂, H₂ i ugljikohidrate. U fotosistemu II biljaka pomoću energije svjetlosti oduzimaju se elektroni iz molekula vode i prenosi ih se na plastokinon uz oslobađanje kisika. Fotosistem I pomoću ferodoksin NADP reduktaze i ferodoksina reducira NADP⁺ do NADPH.

2.3. Umjetna fotosinteza

Posljednjih godina postignut je veliki napredak u razumijevanju strukture i funkcija različitih pigmentata, proteina te prijenosa energije sustavom, tzv. antenskih kompleksa do reakcijskih centara (slika 2). U antenskim kompleksima i reakcijskim centrima odvijaju se procesi prijenosa energije i prijenosa elektrona. Nadalje, proteini jednostavno pospješuju funkciju pigmentata i djeluju poput skele. Analogni spojevi pigmentnim kompleksima mogu se koristiti kao izvrsni modeli molekula za izučavanje umjetne fotosinteze.

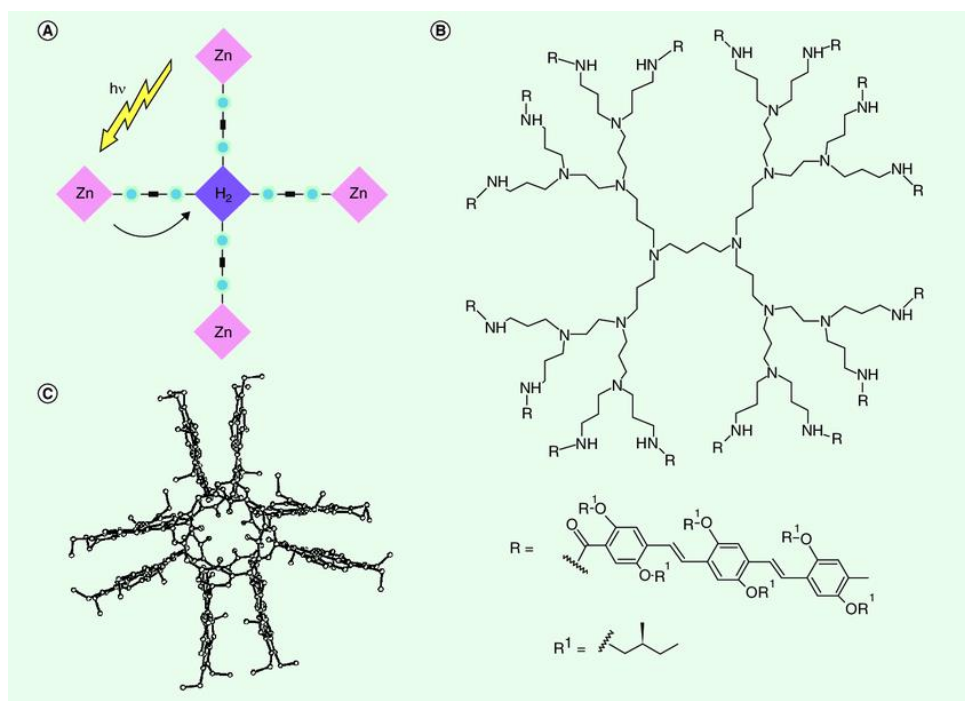
Glavne prepreke primjene takvih sustava odnose se na oponašanje uvjeta reakcija oksidacije vode i redukcije do goriva, a posebice onih u kojima sudjeluju enzimi. Enzim RuBisCo (ribuloza-1,5-bisfosfat karboksilaza) djeluje kao katalizator za fiksaciju ugljika u Calvinovom ciklusu.⁷



Slika 2. Shematski prikazano spajanje antenskog sustava s reakcijskim centrom povezanom s katalitičkim mjestom 1 i katalitičkim mjestom 2, gdje je katalitičko mjesto 1 oksidira vodu, dok katalitičko mjesto 2 fiksira CO_2 (ref. 7).

2.4. Akumulacija sunčeve svjetlosti

Vrijeme potrebno da dođe do apsorpcije fotona kojim se pobuđuje pigment klorofila, a potom do prijelaza iz pobuđenog u osnovno stanje traje otprilike je 1 ns. Prijenos energije od antenskih sustava do reakcijskog centra u većini slučajeva iznosi nekoliko stotina ps. Brzina prijenosa ovisi o udaljenosti pigmenata, relativnih kutova između dipolnih momenata molekula donora i akceptora, kao i životnom vijeku pobuđenih donora. Ukupna brzina prijenosa energije može varirati, ali ovaj proces može biti učinkovit sve dok ne premaši 1 ns. Slika 3. prikazuje neke od vrsta umjetnih antenskih sustava koji su sintetizirani.



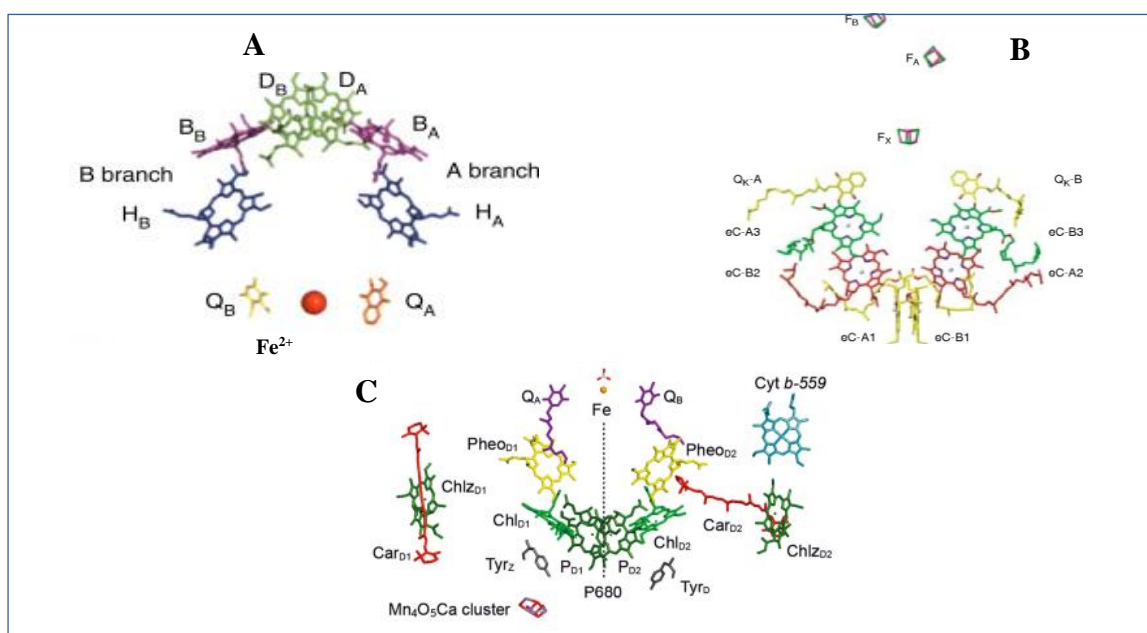
Slika 3. Primjeri kompleksa umjetnih antena. (A) Antenska molekula (mreža porfirina), strelice pokazuju smjer prijenosa energije od porfirina Zn do središnjeg porfirina slobodne baze. (B) Poli (propilen imin) (C) Antene temeljene na LH2 strukturi ljubičastih bakterija.⁷

Foton mora biti odgovarajuće energije da bi došlo do procesa oksidacije vode, tako da se zračenje valne duljine ispod 700 nm ne može iskoristiti. Fotosinteza kod biljaka zahtijeva dva reakcijska centra koji se nalaze u fotosistemu I te fotosistemu II dok u umjetnom sustavu još ne znamo jesu li potrebna dva reakcijska centra za odvajanje naboja.

Fotosintetski sustavi sastoje se od velikih supramolekularnih povezanih antenskih kompleksa. Antenski kompleksi bakterija koriste bočni ogranak cisteina za vezanje više atoma zlata na površini. Ovaj pristup se može primijeniti i na umjetne antenske molekule koje pri odgovarajućim intenzitetima svjetlosti mogu biti učinkovitije i funkcionalnije. Provede se istraživanja kako bi se vidjelo može li fotosinteza biti učinkovitija variranjem intenziteta svjetlosti kao i veličine “antene“. Za učinkovitost pretvorbe ukupne svjetlosne energije, važna je i apsorpcija svjetlosti u većem rasponu valnih duljina.⁷

2.5. Odvajanje naboja

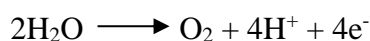
Različiti tipovi reakcijskih centara vrlo su homologni te je organizacija različitih redoks komponenti zapravo ista što potvrđuje da su strogo definirani strukturni zahtjevi za učinkovitim prijenosom elektrona. Svaki reakcijski centar posjeduje kratak lanac “redoks-nosača“ koji su raspoređeni tako da imaju identične udaljenosti između različitih vrsta reakcijskih centara. Uloga lanaca redoks-nosača je osigurati odvajanje elektrona i spriječiti povratne reakcije. Primjer je prikazan na slici 4. Moguće je pripremiti donorsko-akceptorske sustave u kojima dolazi do separacije naboja izazvane svjetlošću. Većina sintetiziranih reakcijskih centara može biti podvrgnuta samo odvajanju jednog elektrona. Trenutno se istražuje kako sintetizirati spojeve koji mogu sudjelovati u redoks procesima za razdvajanje više nabijenih jedinke.⁷



Slika 4. Usporedba komponentnih koeficijenata elektronskog transportnog lanca s polipeptidom uklonjenim u reakciji centar. Iz (A) Blastochloris viridis, (B) fotosistema I (PS I) iz cijanobakterije Synechoccus elongates i (C) fotosistem II (PSII) iz Thermosynechococcus elongates.⁷

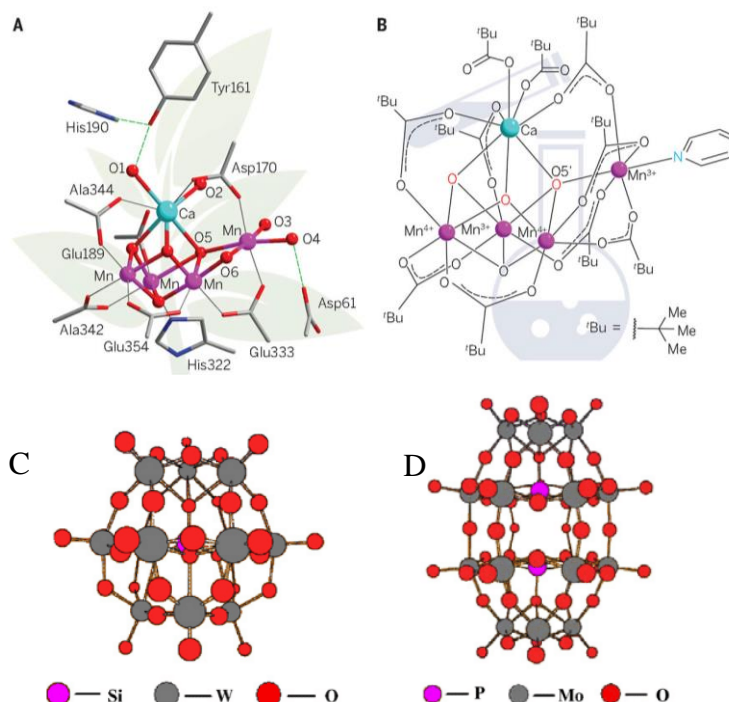
2.6. Kataliza, fotoliza vode

Proces fotolize vode odvija se u fotosistemu II pri čemu se oslobađa kisik, prikazan je kemijskom jednačinom:



Potvrđeno je da je u strukturi fotosistema II prisutan klaster mangana zajedno s drugim elementima. Poznato je da sudjeluje u procesu razvijanja kisika (OEC, oxygen-evolving complexes). OEC se najprije oksidira u nizu jednoelektronskih reakcija, pri čemu dolazi do fotolize vode do kisika te nastaju protoni i elektroni. OEC osigurava put za kidanje četiri O-H veze i stvaranje veze O=O. Takav proces može se ubrzati primjenom katalizatora od plemenitih metala. Budući da oksidacija vode uključuje postupak prijenosa više elektrona, katalizatori moraju imati prijelazni metal u svojoj strukturi. U procesu fotosinteze metali poput mangana i željeza su katalizatori. Oni se mogu razlikovati s obzirom na način djelovanja, vrstu liganda i način vezivanja.

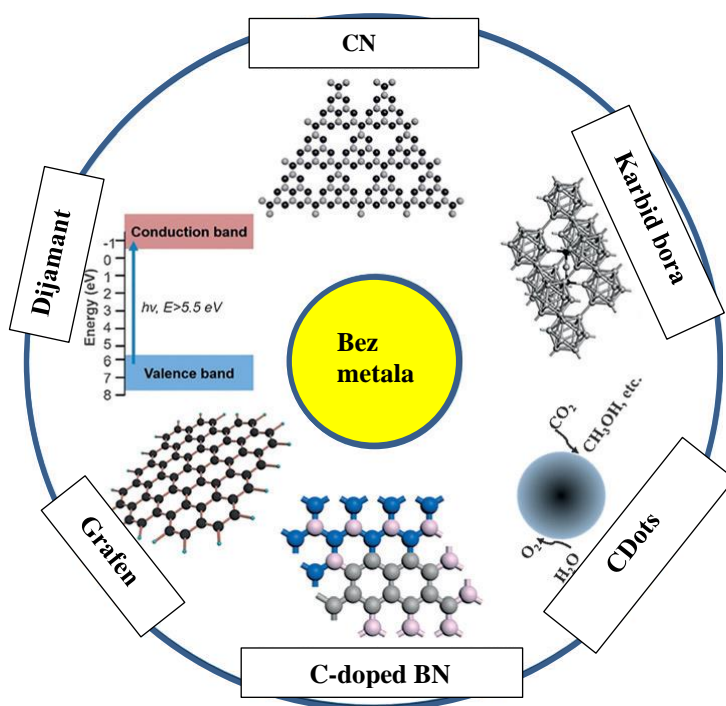
Poliokso-metalati (POMs) anionski su klasteri koji sadrže metal-kisik vezu, a koriste se kao katalizatori. Poliokso-metalati se mogu podijeliti na heteropolianione i izopolianione. Heteropolianioni u svom sustavu imaju SO_4^{2-} ili PO_4^{3-} kao središnji anion dok izopolianioni nemaju. Dvije strukturne vrste unutar heteropolianiona su stabilni Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ i Wells-Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ anioni (gdje je M = W ili Mo i X tetraedarski predložak). Lakunarni heteropolianioni nastaju ako dođe do gubitka jednog ili više atoma metala zajedno s O_2 ligandima. Oni lako koordiniraju druge metalne centre i tako se povećava stabilnost strukture.^{7,8}



Slika 5. (A) struktura Mn_4CaO_5 klastera u fotosustavu II (B) struktura sintetskog Mn_4CaO_5 klastera (C) struktura Keggin poliokso-metalat (D) struktura Wells-Dawson poliokso-metalat.⁹

Drugi katalizatori koji u svojoj strukturi ne sadrže metal su poput ugljikovog nitrida ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). To je spoj polimerne strukture koji cijepa vodu u VIS (vidljiva svjetlost) području spektra elektromagnetskog zračenja. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ima široku primjenu u fotokatalitičkom cijepanju vode i pretvorbi fotoelektrokemijske energije, NADH regeneraciji, itd. Katalizator (CDot)- C_3N_4 se koristi za cijepanje vode bez ikakvih štetnih sredstava u vidljivom području spektra pri $\lambda = 420$ nm. Ima visoku stabilnost.

Ostali katalizatori, poput bora, također su se pojavili kao fotokatalizatori glavnih elemenata. Dvije su vrste stabilnih karbida bora, $\text{B}_{4,3}\text{C}$ i B_{13}C_2 , koji su učinkoviti katalizatori za razvijanje H_2 . $\text{B}_{4,3}\text{C}$ brže katalizira reakcije od $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Nanočestice borova ugljikova nitrida mogu fotokatalizirati nastajanje H_2 , razvijanje O_2 i redukciju CO_2 pod vidljivom svjetlošću.⁸



Slika 6. Shematski prikaz nekoliko tipičnih fotokatalizatora bez metala.⁸

2.6.1. Redukcija vode

U prirodi enzimi hidrogenaze kataliziraju efikasnu redukciju vode i nastajanje vodika. Nadahnuti tim enzimima istraženi su kompleksi metala poput Co, Fe i Ni za fotolizu H_2 jer imaju konstantnu aktivnost i visok kvantni prinos, od čak preko 36%. Primjerice, za redukciju vode koriste se ispitani kompleksni spojevi poput kompleksa Ni^{2+} s DHLA (dihidrolipoična kiselina) kao katalizatori za nastajanje H_2 , a za apsorpciju svjetlosti koriste se i nanokristali CdSe. Slično, uz kompleks $[\text{Co}(\text{bdt})_2]$ (bdt = benzen-1,2-ditiolat) koriste se CdSe nanokristali

za apsorpciju vidljive svjetlosti. Postoje i kokatalizatori za razvijanje H₂ kao što su molekularni klasteri Mo₃S₄ čija je aktivnost usporediva s platinom. Umjesto platine često se za redukciju vode koriste kokatalizatori MoS₂ i Ni₂P.⁸

2.6.2. Oksidacija vode

Nastajanje kisika u biljkama odvija se u kompleksu OEC (oxygen-evolving complexes) koji posjeduju Mn₄Ca klastere. Stoga je posebna pažnja posvećena za sintezu WOC-ova na bazi mangana (WOC = water oxidation catalyst). Nedavno je sintetiziran Mn₄Ca klaster koji je sličan OEC-u u prirodi. Osim mangana, kompleksi željeza, bakra i kobalta također su temeljito istraženi. Polioksometalati (POM) predstavljaju izvrstan izbor za WOC. Primjerice, za oksidaciju vode koristi se fotokatalizator [Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ (ref. 8).

Dizajnirati i sintetizirati stabilne katalizatore vrlo je izazovno jer postoji nekoliko čimbenika koji se moraju uzeti u obzir. Pri tome je važno spomenuti stabilnost i osjetljivost katalizatora na zraku zbog moguće oksidacije u O₂. Stabilnost u vodi također je bitna.

2.6.3. Iskorištavanje sunčevog spektra

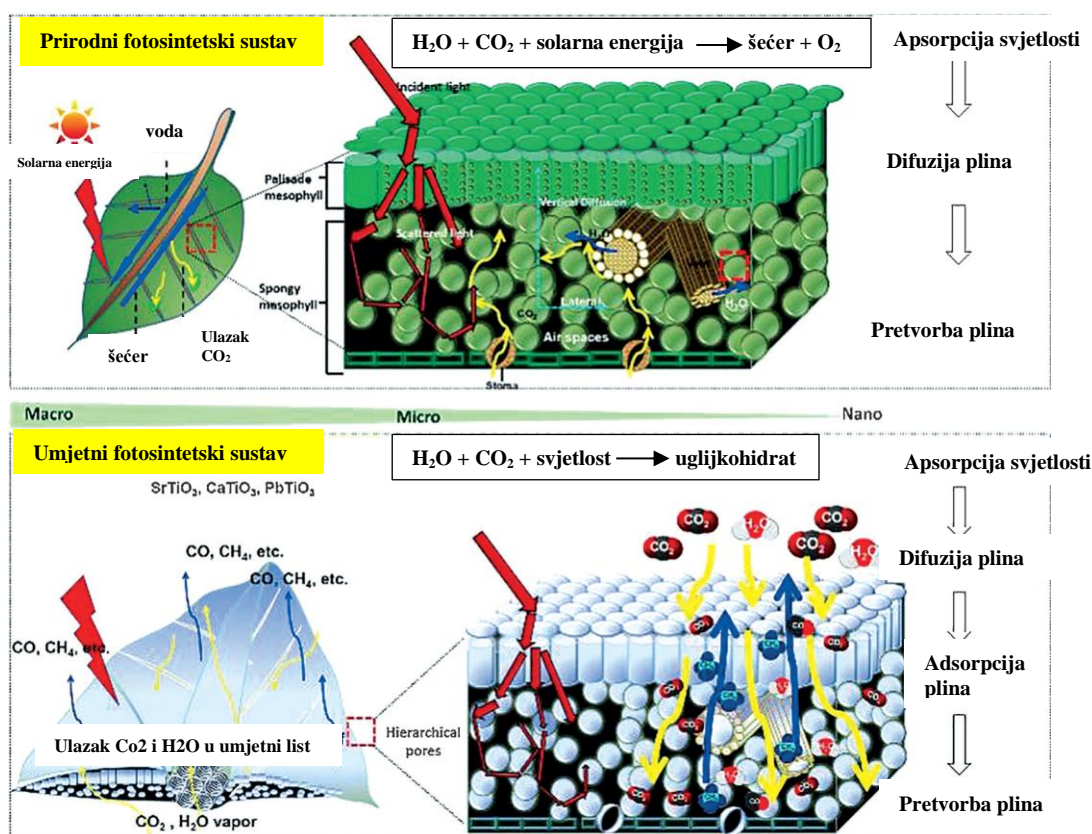
Većina katalizatora koristi područje UV i vidljive svjetlosti dok se blisko infracrveno svjetlo (NIR) rijetko koristi. Fotokatalizatori koji imaju široki raspon solarno-spektralne aktivnosti čak i u području NIR-a su npr. Cu₂(OH)PO₄, WS₂, BiErWO₆, H-WO₃ i H-TiO₂. Strategije za modifikaciju fotokatalizatora poput QP dopinga i nanočestica (NP) široko su prihvaćeni pristupi. Doping uvodi dodatna energetska stanja što rezultira pojačanom apsorpcijom svjetlosti. Međutim, to ne povećava aktivnost katalizatora.⁸

2.7. Dizajn modelnih spojeva

Dizajn spojeva odgovarajuće strukture ključan je faktor za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. Postignut je veliki napredak u proizvodnji različitih materijala koji mogu poslužiti kao fotokatalizatori. Općenito, njihova primjena ovisi o veličini čestica. Ponekad veća specifična površina rezultira većom učinkovitosti, no to nije uvijek slučaj. Otkriveno je da veliki kompoziti NiO-SrTiO₃ imaju najveću aktivnost za fotolizu vode i nastajanje H₂ dok njegovi kompoziti manje veličine imaju nižu aktivnost. To je pripisano slabijoj apsorpciji svjetlosti i manjoj brzini reakcije. Primjena nosača koji u svom sastavu sadrže i katalizatore pokazuje veliki potencijal u fotokatalizi. Primjerice, korištenjem nanožica od Si i TiO₂ postignuto je cijepanje vode uz efikasnost od 0,12%, što je gotovo jednako prirodnoj fotosintezi.

Prirodni list ima nevjerojatno složenu građu, komplicirane funkcionalne komponente te kompleksne procese difuzije plina i prijenosa vode, stoga se ulažu naponi kako bi se mogla oponašati njegova građa te kako bi se osigurala mogućnost odvijanja sličnih procesa onima u listu. Tako pripravljeni fotokatalizatori omogućuju bolju apsorpciju svjetla, kao i difuziju i prijenos plina. Primjerice, titanati $ATiO_3$ ($A = Sr, Ca$ i Pb) koriste se za fotoredukciju CO_2 u CO i CH_4 (slika 7). Aktivnost pretvorbe CO_2 poboljšana ugradnjom katalizatora u nosač makroporozne strukture što je uzrokovalo pojačanu apsorpciju svjetlosti i veću brzinu difuzije plina.

Virusi su se također koristili u istraživanju kako bi se povećavala učinkovitost pretvorbe svjetlosti u gorivo. Primjerice, virus M13 koristi se kao biopredložak za kontrolirani skup cinkovih porfirina i hidrosolnih klastera IrO_2 . Rezultati su pokazali poboljšanu pretvorbu svjetlosti, dok virus M13 s jednoslojnim CNTs- TiO_2 pruža još veću učinkovitost pretvorbe svjetlosti.⁸



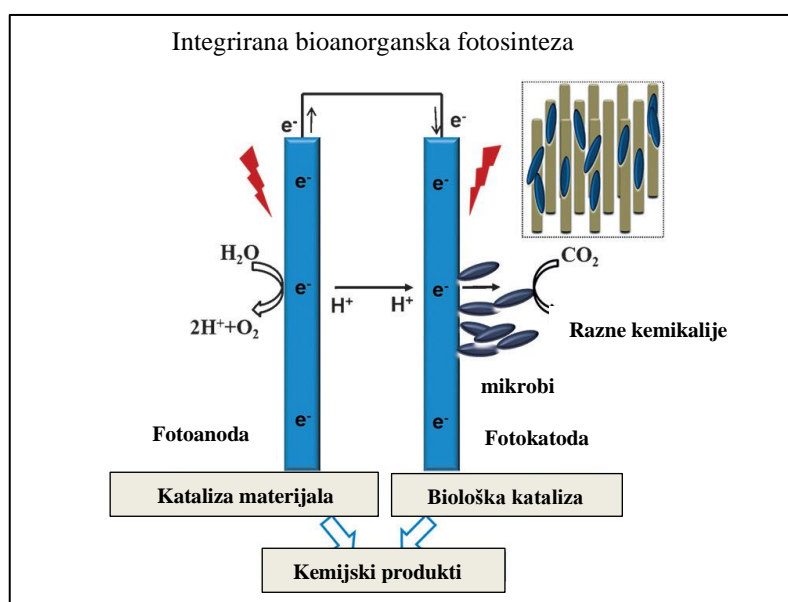
Slika 7. Shematski prikaz ključnih koraka u prirodnim i umjetnim fotosintetskim sustavima.⁸

2.8. Bioanorganske aparature

2.8.1. Hibridni sustavi

Hibridni sustavi sastoje se i od anorganskih i organskih dijelova u strukturi, a koriste se za pripremu jednostavnih goriva kao što su CO, CH₄ i CH₃OH. Posljednjih godina koriste se i kao umjetni fotosintetski sustavi, a sastoje se od anorganske i mikrobne komponente (slika 8) za učinkovitu proizvodnju kemijskih goriva. U tim hibridnim fotosintetskim sustavima anorganski dio koristi se za fotolizu vode do O₂, protona i elektrona dok se redukcija CO₂ zbiva pomoću mikrobnog katalizatora.

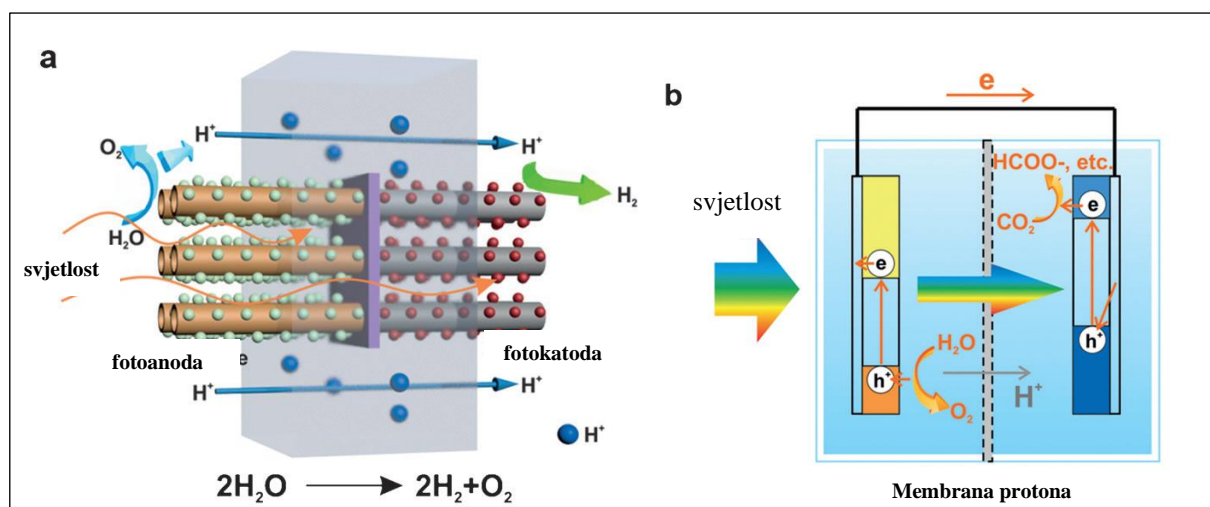
Hibridni sustavi koriste se i za pripremu drugih “goriva”. Tako su u istraživanju spojili TiO₂/Si fotoanodu s fotokatodom u kojoj su uzgojeni acetogeni mikroorganizmi *Sporomus* izravno u silikonskoj nanožici. U ovom sustavu *Sporomus* mikroorganizmi primaju elektrone izravno iz fotokatore za redukciju CO₂ do acetata. Drugi primjer odnosi se na p-InP katodu za razvijanje H₂ i TiO₂ anodu za oksidaciju vode te *Metanosarcina barkeri* kao biološki katalizator pretvorbe CO₂ u CH₄. Učinkovitost ovakvih hibridnih sustava dostiže 11-12%. 2016. godine prvi puta je primijenjen hibrid CdS s nefotosintetskom bakterijom *Moorella thermoacetica*. Sustav je pokazao učinkovitu fotosintezu, pretvaranje CO₂ u octenu kiselinu te je njegova efikasnost iznosila 2,44–0,62% (ref. 8).



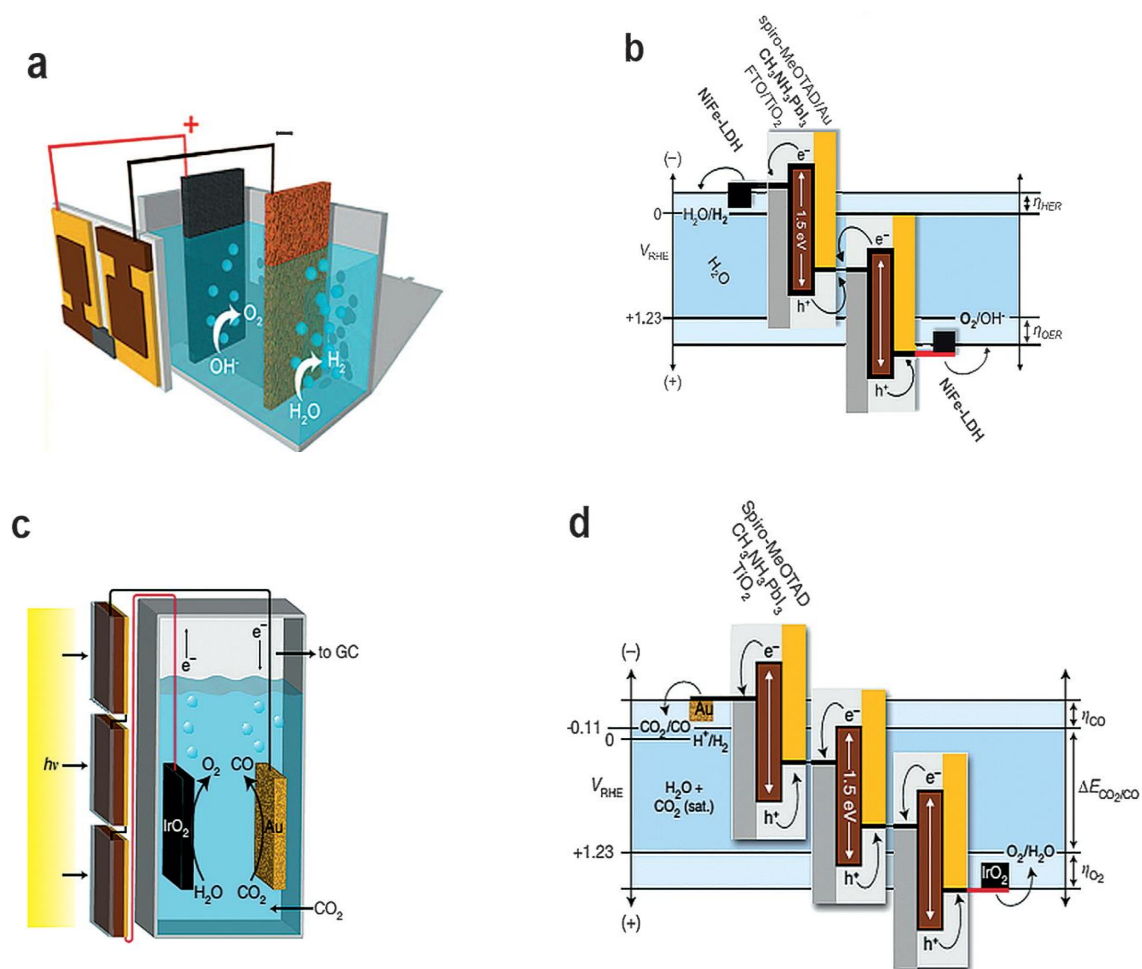
Slika 8. Integrirani AP uređaj. Fotoanoda i fotokatoda kombinirani su u istom reaktoru za pretvaranje solarne energije u reducirajuću, ekvivalentnu onoj koju mikrobnog katalizator koristi za pretvorbe CO₂ u korisne proizvode.⁸

2.8.2. Integrirani sustavi

Razvijanjem membranskih sklopova fotoelektrokemijskih stanica (PEC) mogu se istovremeno provoditi procesi oksidacije vode i redukcije vode te redukcije CO₂. Ova vrsta uređaja obično se sastoji od anode, katode i membrane, a prikazana je na slici 9. Fotoanoda se sastoji od fotokatalizatora za oksidaciju vode do kisika, a protoni se transportiraju kroz membranu ili izmjenjivač iona. Fotokatoda katalizira nastajanje H₂. Modifikacijom fotokatalizatora moguće je reducirati CO₂ u goriva poput mravlje kiseline i metanola. Korištenjem TiO₂ za oksidaciju vode i p-tip InP/Ru kompleksa za fotoredukciju CO₂ razvijen je sustav za fotoelektrokemijsku redukciju CO₂ u formijat. Voda je donor elektrona i izvor protona. Učinkovitost konverzije bila je 0,03–0,04%. S druge strane, kombinacija perovskita, solarnih ćelija i katalizatora poput NiFe daje veću učinkovitost. Serijskim spajanjem dva perovskita s solarnom ćelijom za fotolizu vode postignuta je učinkovitost od 12,3%, (slika 10 b.). Pokazuje i efikasnost redukcije CO₂ do CO iznad 6,5%, (slika 10 c i d.).⁸



Slika 9. Konceptualni integrirane modeli PEC za a) oksidaciju i redukcije vode. b) Cijepanje vode i fotoredukcija CO₂ (ref. 8).



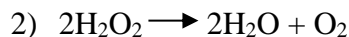
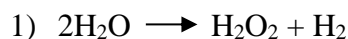
Slika 10 a. i b. kombinacija perovskita s NiFe za fotolizu vode. a) Shematski dijagram uređaja za fotolizu vode. b) Shema tandemske ćelije perovskita za fotolizu vode. c, d) Uređaj za smanjenje CO₂ zbog sunčeve svjetlosti. c) Shema uređaja koji kombinira fotonaponske uređaje i elektrokemijsku ćeliju. d) Generalizirani energetska dijagram za pretvaranje CO₂ u CO.⁸

2.9. Mehanizmi

2.9.1. Fotokatalitičko cijepanje vode

Do sada je dobro proučen mehanizam fotokatalitičkog cijepanja vode. Međutim, posljednjih godina otkriveni su novi mehanizmi koji pružaju nove strategije i uvide za poboljšanje aktivnosti. Oksidacija vode u O₂ može se postići ako se voda prvo oksidira do H₂O₂, a potom razgradi na O₂ i H₂O. Za razgradnju H₂O₂ potrebni su katalizatori velike katalitičke aktivnosti

poput CDots–C₃N₄. Proces oksidacije vode sastoji se dakle od dvaju koraka prikazanih jednažbama:



Katalizator C₃N₄ odgovaran je za prvi korak (fotokataliza), dok je CDots odgovaran za kemijsku katalizu u drugom koraku.⁸

Kao fotokatalizatori mogu se koristiti i oksidi poput Sr_{1-x}NbO₃ koji mogu katalizirati redukciju i oksidaciju vode pod utjecajem svjetlosti. U usporedbi s poluvodičima, takvi oksidivodiči posebne su strukture koji apsorbiraju svjetlo u vidljivom području, a može ih se koristiti i za IR područje zračenja. Za cijepanje vode u IR području često se koristi WO₂-Na_xWO₃ sastavljen od hibridnih poluvodičkih materijala.⁸

2.9.2. Fotoredukcija CO₂

Mehanizmi fotoredukcije CO₂ još uvijek nisu jasni. To se odnosi na saznanja u vezi puta reakcije, utjecaja reakcijskih uvjeta i selektivnosti reakcije. Na primjer, tijekom redukcije CO₂ često kao produkti nastaju CO, HCOOH, HCHO, CH₃OH, CH₄, dok C₂H₅OH, viši alkoholi i ugljikovodici ne nastaju često.

Za identifikaciju međuprodukta i krajnjih produkta te reakcijskih mehanizma koriste se razne eksperimentalne metode. Često se eksperimenti provode označavanjem izotopa ¹³C kako bi potvrdili koji produkt nastaje tijekom fotoredukcije CO₂ i kako bi se mogao pratiti mehanizam redukcije CO₂. Kao rezultat, ugljik u nastalom produktu potječe od CO₂, a H₂O je elektron donor.⁸

2.10. Fotobiorafinerija

Biorafinerija, analogna rafineriji nafte, prerada je biomase u različite kemikalije, materijale, goriva i energije. Biomasa iz poljoprivrednog sektora obnovljiva je sirovina koja zamjenjuje fosilne izvore za proizvodnju goriva i kemikalija. AP tehnologija i fotobiorafinerija su slični, ali njihovi koncepti su različiti. Umjetna fotosinteza iskorištava Sunčevu svjetlost za sintezu manjih molekula (C>2) iz CO₂ i dajući O₂, dok fotobiorafinerija koristi foto-pretvorbe u velike molekule. Tako bi se mogle dobiti složene molekule poput aromatskih spojeva. Od biljaka dobivaju se lignocelulozne biomase (lignin, celuloza i hemiceluloza) i trigliceridi koji se dalje koriste kao sirovine za fotokatalitičku pretvorbu te proizvodnju kemikalija i goriva. Lignin se može pretvoriti u aromatske spojeve, dok se celuloza i hemiceluloza mogu depolimerizirati u

monosaharide i dalje oksidirati ili reducirati u razne organske kiseline, aldehide i alkohole. Kemikalije se mogu reciklirati ili razgraditi do CO₂ koji se može izravno iskoristiti umjetnom fotosintezom ili vratiti biljkama prirodnom fotosintezom.^{6,10}

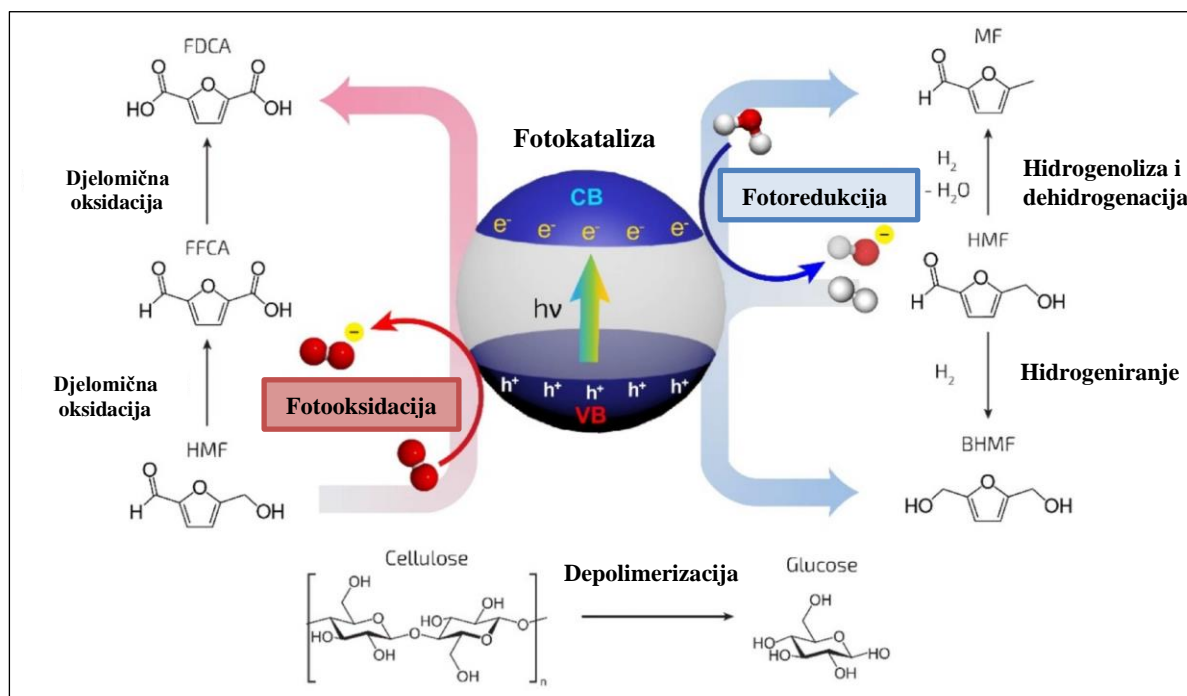
2.11. Kemijska proizvodnja

2.11.1. Fotokatalitička depolimerizacija lignocelulozne biomase

Strukture lignocelulozne biomase se sastoje od >35% celuloze. Celuloza je heteropolimer šećera pentoze i heksoze. Prije same transformacije u željene organske spojeve potrebno ju je depolimerizirati, budući da su polimeri uglavnom inertni za kemijske transformacije. Depolimerizacija ovih spojeva obično zahtijeva veliki utrošak energije, korozivne ili skupe procese. Istraživanja su najčešće usmjerena na lignin s obzirom na ostale primjene celulozne fotokatalitičke razgradnje. Pri tome je cilj selektivno pripremiti ciljne molekule, povećati aktivnost i spriječiti potpunu oksidaciju odnosno mineralizaciju.⁶

2.11.2. Djelomična fotooksidacija derivata biomase

Reakcija djelomične fotooksidacije proces je pretvaranja organskih tvari u industrijski važne kemikalije. Na primjer, fotokatalitička oksidacija 5-hidroksimetilfurfurala (HMF) koristi se za proizvodnju raznih industrijski važnih kemikalija. Fotokatalizatori mogu oksidirati aldehidne i alkoholne funkcionalne skupine u HMF, slika 11. Katalizator poput TiO₂ može se koristiti za oksidaciju. Tako može uspješno oksidirati HMF do 2,5-furandikarboksaldehida (FDC), ali selektivnost je prilično niska (~ 10–25%). Drugi katalizator poput g-C₃N₄ također je dobar fotokatalizator za uspješnu pretvorbu HMF u FDC, koja se dalje oksidira do 2,5-furandikarboksilne kiseline (FDCA).⁶ Koristi se kao monomer za proizvodnju polietilen tereftalata i polietilen 2,5-furandikarboksilata koji mogu zamijeniti polietilentereftal (PET). Istraživanja su pokazala da je za oksidaciju HMF do FDCA potreban kisik (¹O₂).



Slika 11. Putevi kemijske transformacije putem fotobiorefinerije. Djelomičnu oksidaciju 5- (hidroksimetil) furfurala (HMF) do 5-formil-2-furankarboksilne kiseline (FFCA) i 2,5-furandikarboksilne kiseline (FDCA)) i / ili depolimerizirati lignocelulozne spojeve biomase kao što je pretvorba celuloza u glukozu ili lignin u derivate fenola. S druge strane, HMF hidrogenacija do 2,5-bis (hidroksimetil) furan (BHMF)) kao i hidrogenoliza i reakcije dehidracije (pretvorba HMF u 2-metilfuran (MF)).⁶

2.11.3. Hidrogenoliza i dehidrogenacija

Hidrogenoliza i dehidrogenacija su procesi za nadogradnju biomase u vrijedne kemijske proizvode. Na primjer, sintezom propilena hidrogenolizom alilnog alkohola uz Pd/TiO₂ katalizator i metanol ostvarena je učinkovitost pretvorbe od 99% sa selektivnošću od 94%. Nadalje, Pd/TiO₂ može se primijeniti za dehidrogenaciju raznih alifatskih alkohola poput metanola, etanola i 1-propanola. Različite vrste metala značajno utječu na aktivnost hidrogeniranja. Primjer je pretvorba benzilnog alkohola do benzaldehida i toluena upotrebom Pt/Pd s CdS/CdS_{1-x}Se_x. Ta je reakcija provedena uz izlaganje svjetlosti. Rezultat je pokazao da metali stabiliziraju katalizatore i značajno pojačavaju aktivnost i selektivnost reakcija.⁶

2.11.4. Hidrogeniranje

Hidrogeniranje je kemijska reakcija vodika s drugim spojem uz katalizator. U procesu hidrogeniranja često se koristi katalizator TiO₂, na primjer za redukciju 6-nitrokoumarina do 6-

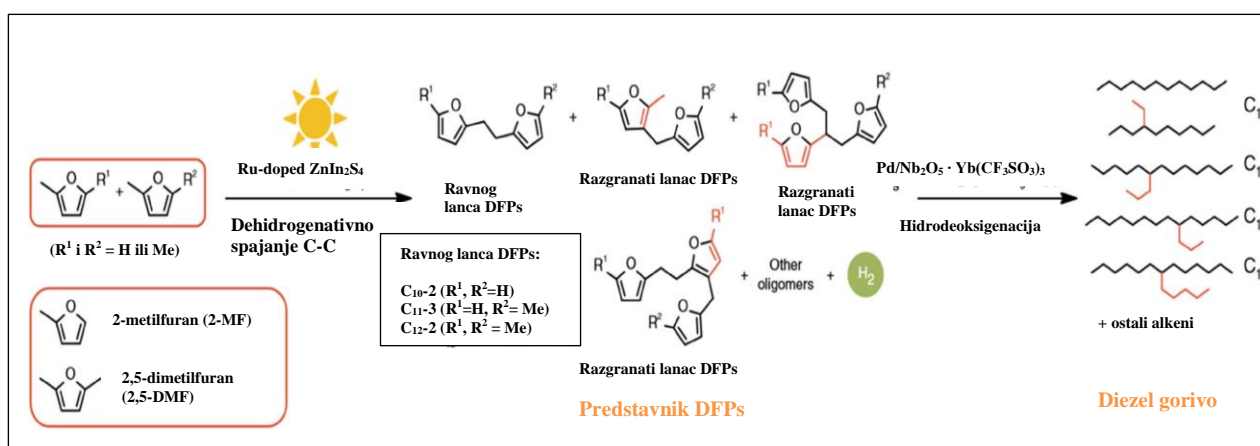
aminokoumarina. Pri tome vodik nastaje oksidacijom molekula otapala (etanola) te je učinkovitost pretvorbe 79%.

Međutim, katalizator TiO_2 često ima slabu reaktivnost i selektivnost, stoga je potrebno povećati njegovu aktivnost hidrogeniranja. Tako se za redukciju nitrofenola do aminofenola koristi N-dopiran TiO_2 . U usporedbi s čistim TiO_2 utvrđeno je da N-dopiran TiO_2 daje izvrsne prinose (99%), a metanol je izvor vodika.⁶

2.11.5. Izrada fotokatalitičkog H_2 zajedno s pretvorbom biomase

Cilj je pripremiti spojeve koji će u fotokatalitičkom procesu rezultirati nastajanjem dvaju produkata, vodika i organskih važnih spojeva. Samo fotokatalitičko cijepanje vode i nastajanje H_2 imaju nisku učinkovitost ako bi se gledali s industrijskog stajališta. Potrebni su donori elektrona, obično organske tvari kako bi povećavali razvijanje H_2 . Stoga, fotoinducirana oksidacija može se koristiti za postizanje potpune razgradnje organskog otpada ili za sintezu složenijih spojeva iz nekih jednostavnijih molekula. Otkriveno je da lignin i mliječna kiselina značajno povećavaju proizvodnju H_2 uz prisutnost NiS-CdS kao katalizatora i zračenje u VIS području s efikasnošću od 44,99 % (ref. 6).

Nedavno je uspješno provedena sinteza DFPs (diesel fuel precursors) iz metilfurana (HMF) koji potječu od lignoceluloze, uz proizvodnju H_2 , koristeći Ru-dopiranu ZnIn_2S_4 kao fotokatalizator (slika12). Spojevi različite razgranatosti mogu se pretvoriti u biodizel nakon hidrodeoksigenacije pri čemu se manje podjedinice povezuju uz stvaranje C-C veza. Takve reakcije proizvode se uz prisustvo katalizatora i vidljivu svjetlost, što rezultira različitim DFP spojevima i H_2 (ref. 6).



Slika 12. Shematski dijagram koji prikazuje reakcijski put istodobnog dizelskog goriva i sintezu H_2 iz metil-furana koji se dobivaju iz lignoceluloze.⁶

2.12. Vjerojatnost i izazovi u fotobiorafineriji

Put do komercijalizacije ove tehnologije vjerojatno se oslanja na identifikaciji održivih kemijskih ciljeva koji se mogu proizvesti s visokom selektivnošću i malom potrošnjom energije. Derivati lignina, celuloze i hemiceluloze te derivati triglicerida molekule su koje mogu služiti kao građevni blokovi za razne industrijske kemikalije i biopolimere. Razumijevanje mehanizma reakcije najveći je izazov. Korištenje relevantnih modela spojeva iz biomase za proučavanje mehanizma presudno je za razumijevanje kemije i identificiranje pojedinačnih stupnjeva reakcije. Iako je biorafinerija općenito poznata kao održivi pristup, dostupnost biomase neizbježno zahtijeva ogromno zemljište i može, posljedično, dovesti do krčenja šuma, iscrpljivanja izvora hrane ili čak do veće proizvodnje CO₂ zbog raspada biomase. Buduća istraživanja također bi trebala uključivati analizu životnog ciklusa u potpunosti te razumjeti moguće negativne utjecaje fotobiorafinerije kako bi se postigli krajnji ciljevi.⁶

2.13. Zaključak

U novije vrijeme izuzetnu važnost ima razvoj održivih izvora energije. Umjetna fotosinteza jedan je od načina učinkovitog pretvaranja Sunčeve energije u kemijsku. Za to se dizajniraju, priređuju i istražuju modelni spojevi. Oni oponašaju fotosintetske procese koji se odvijaju u prirodi. Nastoje se naći katalizatori velike efikasnosti i selektivnosti, kako bi se spoznali mehanizmi samih fotokemijskih reakcija.

Fotokatalizom vode se može oksidirati do O_2 i reducirati do H_2 ovisno o vrsti korištenog katalizatora. Vrlo je važno koristiti odgovarajući katalizator koji može razgraditi peroksid ili može potpuno oksidirati vodu do O_2 . Korištene su razne vrste katalizatora, a svaka vrsta postiže različitu učinkovitost. Također se katalizatori koriste za pretvaranje u kemijsko gorivo pri čemu dobiveni proizvod ovisi o katalizatoru. Na industrijskoj se razini biomase pretvaraju u razne kemikalije i goriva pomoću katalizatora.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*. 7 (2012) 585- 604.
2. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7b5e1fe5-86e2-4142-af6c-5197c4a08148/kemija-8/m02/j03/index.html> (datum pristupa 21. svibnja 2020.)
3. http://www.chm.bris.ac.uk/motm/chlorophyll/chlorophyll_h.htm (datum pristupa 25. svibnja 2020.)
4. <https://harvardforest.fas.harvard.edu/leaves/pigment> (datum pristupa 26. svibnja 2020.)
5. <https://www.livescience.com/51720-photosynthesis.html> (datum pristupa 28. svibnja 2020.)
6. T. Butburee, P. Chakthranont, C. Phawa, K. Faungnawakij, *ChemCatChem*. 12 (2020) 1-19.
7. R. J Cogdell, Tatas HP Brotosudarmo, Alastair T Gardiner, Pedro M Sanchez, Leroy Cronin, *Artificial photosynthesis – solar fuels*. 6 (2014) 861- 870.
8. H. Zhou, R. Yan, Prof. D. Zhang, Prof. T. Fan, *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 9871-9884.
9. <https://www.google.com/search?q=mn+cluster+in+photosystem+ii&source> (datum pristupa 9. lipnja 2020.)
10. <https://regulator.hr/zanimljivosti/sto-je-biomasa-i-kako-se-koristi/> (datum pristupa 16 lipnja 2020.)