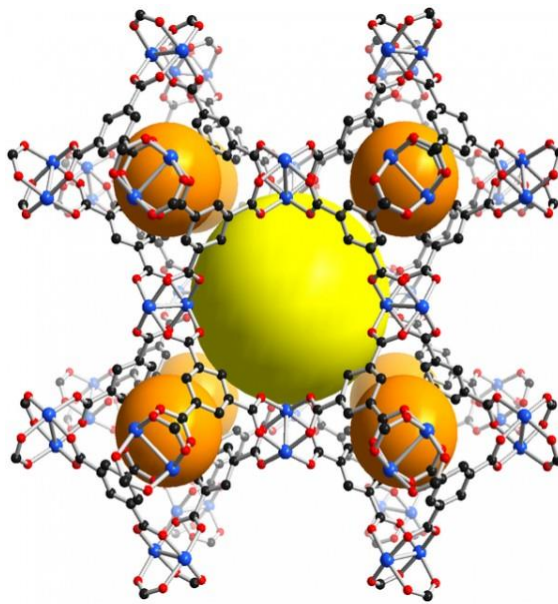


INDUSTRIA INGENIARITZA UNIBERTSITATE MASTERRA MASTER AMAIERAKO LANA

KARBONO NITRUROAN ETA TITANIO DIOXIDOAN OINARRITUTAKO MOFEN EZARPENA KARBONO DIOXIDOAREN



Ikaslea: Gomez Llona, Haritz

Zuzendaria: Agirrezabal Telleria, Iker

Zuzendarikidea:

Ikasturtea: <2024-2025>

Data: 2024/02/17, Bilbo

AURKIBIDEA

AURKIBIDEA	2
IRUDIEN AURKIBIDEA.....	3
TAULEN AURKIBIDEA.....	5
LABURPENA	6
RESUMEN	7
ABSTRACT	9
1 SARRERA.....	10
1.1 ENERGIA KONTSUMOA.....	10
1.2 ENERGIA ITURRIAK.....	11
1.2.1 ENERGIA ITURRI BERRIZTAEZINAK.....	12
1.2.2 ENERGIA ITURRI BERRIZTAGARRIAK.....	12
1.3 BEKTORE ENERGETIKOAK.....	13
1.3.1 HIDROGENOA BEKTORE ENERGETIKO GISA.....	13
1.4 PRODUKTU BERDEAK:.....	14
1.5 PRODUKTU BERDEAK EKOIZTEKO METODOAK.....	15
1.5.1 ALGAK.....	16
1.5.2 BIOMASA	16
1.5.3 ENERGIA TERMIKOAK.....	17
1.5.4 LEKTROLISIA	18
1.5.5 ENERGIA FOTONIKOA	20
1.6 ONDORIOAK.....	27
2 ONURAK.....	28
3 HELBURUAK.....	29
3.1 GARAPEN JASANGARRIRAKO HELBURUAK.....	30
4 ARRISKUEN ANALISIA.....	32
5 PLANIFIKAZIOA.....	35
5.1 SARRERA.....	35
5.2 GANTT DIAGRAMA.....	37
6 METODOLOGIA ESPERIMENTALA.....	38
6.1 LAGINAREN PRESTAKETA.....	38
6.2 LAGINAREN KARAKTERIZAZIOA.....	38
6.3 NEURKETA FOTOKATALITIKOAK.....	39
6.4 FOTOKATALISI INSTALAZIOA.....	40
7 EMAITZAK.....	42
7.1 LAGINAREN KARAKTERIZAZIOA.....	42
7.2 NEURKETA FOTOKATALITIKOAK.....	47
7.3 ERREAKZIO BIDEEN EBALUAZIOA ETA AGENTE SAKRIFIZIALAREN ROLA	50
8 ONDORIOAK.....	52
9 BIBLIOGRAFIA.....	53

IRUDIEN AURKIBIDEA

1. Irudia. Munduko urteko kontsumoa eta aurreikuspena Exajouletan 5 urteko tartetan. Iturria: https://www.statista.com/statistics/222066/projected-global-energy-consumption-by-source	10
2. Irudia. CO ₂ fosilen emisioak mundurako, % ± 5 eko ziurgabetasuna (itzal grisa) eta 2023 urterako proiektzioa barne. (puntu gorria eta ziurgabetasun tartea). Iturria: [4].....	11
3. Irudia. Espainiaren kontsumoa energia iturri desberdinen arabera, ehunekoetan. Iturria: [7].....	11
4. Irudia. Hidrogenoa produkzio jatorriarekiko sailkatua. Iturria: [17].....	14
5. Irudia. Hidrogeno berdea lortzeko bide garbiak. Iturria: [18].....	15
6. Irudia. Hidrogenoaren ekoizpena algen bidez. Iturria: [24].....	16
7. Irudia. Biomasiatik produktu berdeak lortzeko planta baten eskema. Iturria: [25].....	17
8. Irudia. Biomasiatik produktu berdeak lortzeko prozesuaren eskema.....	17
9. Irudia. Ur alkalinoaren elektrolisiaren funtzionamendu printzipioaren eskema. Iturria: [37].....	20
10. Irudia. Prozesu fotokatalitiko tipikoen ilustrazio eskematikoa erdieroale batean.. Iturria: [45].....	23
11. Irudia. Heteroloturen diagrama eskematikoa. Iturria: [48].....	23
12. Irudia. Tarte gurutzatuko heterolotura. Iturria: [45].....	24
13. Irudia. Tarte mailakatuko heterolotura. Iturria: [45].....	24
14. Irudia. Tarte apurtuko heterolotura. Iturria: [45].....	25
15. Irudia. Uraren molekularen banaketaren eskema. Iturria: [52].....	26
16. Irudia. Garapen Jasangarriko Helburuak. Iturria: https://programa.irekia.euskadi.eus/eu/sustainable_dev_goals	30
17. Irudia. Fotokatalisi instalazioa.....	40
18. Irudia. Fotokatalisi erreaktorea. Ezkerreko argazkia erreaktore hutsa eta eskumakoan erreaktorea fotokatalizatzaile batekin eta instalazioan jarrita.....	40
19. Irudia. Likidoak pilatzeko ontzia.....	41
20. Irudia. Instalazioaren eskema osoa.....	41
21. Irudia. a) HK@gCN espezieen PXR, HKUST-1 jatorrizkoarekin eta haren murriztutako deribatuarekin alderatuta. b) HK@mpgCN espezieen PXR, HKUST-1 jatorrizkoarekin eta haren murriztutako deribatuarekin alderatuta. c) HK@TiO espezieen PXR, TiO-rekin, HKUST-1 jatorrizkoarekin eta haren murriztutako deribatuarekin alderatuta..	42
22. Irudia. a) HKUST-1 kristalak gCN euskarrian 40HK@gCNn, b) HKUST-1 kristalak C ₃ N ₄ euskarriarekin fusionatuta eta c) 20HK@TiO ₂ euskarria. Kristalak TiO ₂ -ri lotzen zaizkio, eta C ₃ N ₄ materialari fusionatuta daude. d) 40HK@gCN euskarriaren kristal-formazioen handitzea, e) kristal-hazkundera 40HK@mpgCN euskarrian eta f) 40 HK@TiO ₂ euskarria. TiO ₂ -rekin hazitako MOF-arekin alderatuta, C ₃ N ₄ -ko kristalek ia nabaritzen ez den morfologia dute, inguruko euskarriarekin alderatuta.....	44
23. Irudia. HKUST-1 deposizioen SEM-EDS neurketa. a) TiO ₂ euskarriaren gainean HKUST-1 kristalaren inguruko konposizio elementala erakusten duen irudi bat, MOF egituraren barruan Cu-ren sakabanaketa oso lokalizatua erakutsiz. b) Cu (morea) banaketa 40HK@mpgCNn.	44
24. Irudia. HKUST-1-en SEM-EDX neurketak mpg-CN-n a) % 10 MOF mpgCN euskarrian, kobre-edukiaren EDXrekin (d) Cu metatutako eremuaren handitzearekin, eta g) N eta Cu edukia erakutsiz. b) HKUST-1 %20ko SEM mpgCN euskarrian, (e) Cu edukia erakutsiz, eta (h) Cu metatutako eremuaren handitze bat ere. c) %40ko MOF-ko SEM mpgCN euskarrian, (f) partikulen Cu edukiarekin, (i) f eremuaren handitzea.	45
25. Irudia. 40HK@mpgCN-ren TGA-MS emaitzen irudikapena (Ar, 30°C-300°C, 1°C/min), 250°C-tan gas askapena erakutsiz, eta ezkerrean askatutako gasen masa-espektrometria bidezko analisi zehatza erakutsiz. Eskuman, gas askapenaren MS analisia ageri da, jatorrizko espektro gisa (grisa) eta jatorrizko espektroa atzeko planoan kenduta (urdina), TGA-MS esperimentuan zehar neurtutako gasak erakutsiz.	46
26. Irudia. HK@CN (a) eta HK@TiO (b) materialen UV-Vis espektroen konparaketa, euskarrian HKUST-1-en deposizio kopurua handituz. CN materialetan xurgapenaren hazkundera antzeman daitekeen bitartean, TiO-k eragin txikia jasaten du deposizio kopuru handienetan bakarrik. c) HKUST-1 hutsaren eta HK@CN konposatuen arteko xurgapen aldaketa.	47

27. Irudia. HK@C ₃ N ₄ n eta HK@TiO ₂ 2h erreakzio katalitikoa hasi ondoren.....	48
28. Irudia. a) Azetaldehidoaren fotokatalitiko produktibitatea C ₃ N ₄ eta TiO ₂ oinarritutako konpositeen kasuan denboraren arabera, jatorrizko babesarekin alderatuta. b) Etanolen fotokatalitiko produktibitatea aukeratutako C ₃ N ₄ eta TiO ₂ oinarritutako konpositeen kasuan denboraren arabera	50
29. Irudia. CO-ren bihurtetarako erreakzio bide probablea HK@CN eta -TiO laginetan.....	50
30. Irudia. Ikusitako oxidazio-produktuak agente sakrifizial desberdinen bidez, CO-ren fotokatalisi bidezko murrizketan, 10HK@TiO, 40HK@gCN eta 40HK@mpgCN erabiliz	51

TAULEN AURKIBIDEA

1. Taula. Energia termikoan oinarritutako bideak eta horiek ustiatzeko erabiltzen diren teknologia erabilgarriak. Iturria: [19].	18
2. Taula. Ur elektrolisi ohiko teknologien ezaugarri teknikoa. Iturria:[37]	19
3. Taula. Energian oinarritutako bide elektriko eta fotonikoak eta horiek ustiatzeko erabiltzen diren teknologia erabilgarriak. Iturria: [39].	21
4. Taula. Teknologien konparaketa.	21
5. Taula. Fotokatalisiaren aplikazioen eskema.	25
6. Taula. Fotokatalisian sortzen diren produktuak, katalizatzaile mota eta erreakzio baldintza desberdinekin.	27
7. Taula. Probabilitate inpaktu matrizea.	33
8. Taula. Lagin bakoitzaren % Cu XRF eta EDS teknika erabiliz.	45
9. Taula. C_3N_4 -n eta TiO_2 -n oinarritutako konpositeen errendimendua CO_2 -ren fotokatalisi bidezko erredukzioan Cu-edukiaren arabera, 1 ordu eta 24 orduko argi-irradiatzearen ondoren.	48

LABURPENA

Karbono dioxidoaren (CO_2) biltegitratzea eta berrerabilpena klima-aldaketa arintzeko erronka handienetako bat dira. CO_2 betirako lurpean biltegitratu daitekeen arren, alternatiba bat konposatu kimiko eta erregai baliotsu bihurtzea da katalisi-prozesuen bidez. Metodo horien artean, CO_2 ren fotoredukzioa bide jasangarri bat da, eguzki-energia erabiliz karbono-konposatu bihurtzeko. Hala ere, prozesu honen eraginkortasuna nagusiki fotoaktibo gisa erabiltzen diren katalizatzaileen aukeraketaren eta haien egiturazko propietateen arabera da.

Karbono nitruroa (C_3N_4) eta titanio dioxidoa (TiO_2) bezalako material fotoaktiboek funtsezko eginkizuna dute CO_2 ren fotoredukzioan, katalizatzaile gisa jardunez, argia xurgatu eta erreakzioa erraztuz. Katalisiaren errendimendua hobetzeko, material mesoporotsuak gehitu daitezke CO_2 ren xurgapena handitzeko, gainazal-eremu handiagoa eta difusio-bide eraginkorrak eskainiz. Horrez gain, material hauetan metalezko-organikoen egiturak (MOF) integratzea estrategia eraginkorra da, substratuaren espezifikotasuna, selektibitatea eta eraginkortasun orokorra hobetzeko. MOFak poro handia, egitura doigarria eta gune metaliko aktiboak dituzten materialak dira, eta erreakzio-bideak eraldatu eta CO_2 aktibazioan lagundu dezakete.

Hala ere, MOFen eta fotoaktiboen euskarriaren arteko elkarrekintzak eragin nabarmena du egonkortasun estrukturalan, karga-transferentziaren dinamikan eta eraginkortasun katalitikoan. MOFak oso sentikorrek dira hazkuntza-ingurunearen eta interfazean gertatzen diren interakzioen aurrean, eta, ondorioz, euskarri-materialaren hautaketak MOFen portaeran eragina du MOF@euskarri heterojuntzioetan. Azalera-kimika, porositatea eta propietate elektronikoak bezalako faktoreen aldeek karbono nitruroaren eta titanio dioxidoaren gainean MOFen nukleazioa, hazkundera eta katalizatzailearekiko interakzioa baldintzatuko dute, eta, azken batean, CO_2 ren fotoredukzioaren jardura baldintzatuko dute.

Ikerketa honek HKUST-1 MOFa bi euskarri fotoaktibo ezberdinetan haztearen eragina aztertzen du: karbono nitruro grafitiko mesoporotsua (mpg- C_3N_4) eta titanio dioxidoa (TiO_2). Geruzaz geruza gehiketa-metodo bat erabiliz, gainazaleko lotura, interfazean gertatzen den karga-transferentzia eta elkarrekintza katalitikoak aztertzen ditugu CO_2 ren fotoredukzioan. Esperimentuak batch sistema itxi batean egiten dira, ura elektroilektrikoki gisa erabiliz, erreakzio-baldintza kontrolatuetan fotokatalizatzaile-MOF konbinazio ezberdinen errendimendua alderatzeko. HKUST-1 material hauekin nola integratzen den ulertzeak aukera emango du hibrido fotoaktiboak optimizatzeko, CO_2 ren bihurtze-eraginkortasuna, produktu-selektibitatea eta epe luzearako egonkortasuna hobetzeko, eguzki-energia bidezko karbono-berrerabilpen teknologiak garatzeko.

RESUMEN

El almacenamiento y la reutilización del dióxido de carbono (CO_2) son uno de los mayores desafíos para mitigar el cambio climático. Si bien el CO_2 puede almacenarse de forma permanente en formaciones geológicas, una alternativa es convertirlo en compuestos químicos y combustibles valiosos mediante procesos catalíticos. Entre estos métodos, la fotoreducción del CO_2 representa una vía sostenible, ya que permite transformar el CO_2 en productos carbonosos aprovechando la energía solar. Sin embargo, la eficiencia de este proceso depende en gran medida de la elección de los fotocatalizadores y sus propiedades estructurales.

Materiales fotoactivos como el nitruro de carbono (C_3N_4) y el dióxido de titanio (TiO_2) desempeñan un papel clave en la fotoreducción del CO_2 , actuando como catalizadores que absorben la luz y facilitan la reacción. Para mejorar el rendimiento catalítico, se pueden emplear materiales mesoporosos, los cuales aumentan la captación de CO_2 al proporcionar una mayor superficie y vías de difusión más eficientes. Además, la integración de estructuras metal-orgánicas (MOF) en estos materiales se presenta como una estrategia prometedora para mejorar la especificidad del sustrato, la selectividad y la eficiencia general del proceso. Los MOF, caracterizados por su alta porosidad, estructuras ajustables y sitios metálicos activos, pueden modificar las rutas de reacción y favorecer la activación del CO_2 .

Sin embargo, la interacción entre los MOF y el soporte fotoactivo influye significativamente en la estabilidad estructural, la dinámica de transferencia de carga y la eficiencia catalítica del sistema híbrido. Dado que los MOF son altamente sensibles al entorno de crecimiento y a las interacciones interfaciales, la elección del material de soporte juega un papel crucial en su comportamiento dentro de las heterouniones MOF@soporte. Factores como la química superficial, la porosidad y las propiedades electrónicas afectan la nucleación, el crecimiento y la interacción del MOF con el fotocatalizador, determinando así la actividad de la fotoreducción del CO_2 .

Este estudio investiga el efecto del crecimiento del MOF HKUST-1 sobre dos soportes fotoactivos distintos: nitruro de carbono grafítico mesoporoso (mpg- C_3N_4) y dióxido de titanio (TiO_2). Mediante un método de deposición por capas, se analizan las interacciones superficiales, la transferencia de carga interfacial y la actividad catalítica en la fotoreducción del CO_2 . Los experimentos se llevan a cabo en un sistema batch cerrado, utilizando agua como donante de electrones, lo que permite comparar el rendimiento de diferentes combinaciones de fotocatalizador-MOF en condiciones controladas. Comprender cómo se integra HKUST-1 con estos materiales ayudará a optimizar fotocatalizadores híbridos, mejorando la eficiencia de conversión del CO_2 , la selectividad del producto y la estabilidad a

largo plazo, con el objetivo de avanzar en tecnologías sostenibles de reutilización del carbono impulsadas por energía solar.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂) storage and utilization are among the most critical challenges in mitigating climate change. While CO₂ can be permanently sequestered in geological formations, an alternative approach is to convert it into valuable chemicals and fuels through catalytic processes. Among these methods, CO₂ photoreduction offers a sustainable pathway by utilizing solar energy to drive the conversion into carbon-based products. However, the efficiency of this process is largely dependent on the choice of photocatalysts and their structural properties.

Photoactive materials, such as carbon nitride (C₃N₄) and titanium dioxide (TiO₂), play a crucial role in CO₂ photoreduction, acting as catalysts that absorb light and facilitate the reaction. To enhance catalytic performance, mesoporous materials can be incorporated to increase CO₂ uptake by providing a higher surface area and improved diffusion pathways. Furthermore, integrating metal-organic frameworks (MOFs) with these photocatalysts has emerged as a promising strategy to improve substrate specificity, selectivity, and overall efficiency. MOFs, known for their high porosity, tunable structures, and metal active sites, can influence reaction pathways and enhance CO₂ activation.

However, the interaction between MOFs and photoactive supports significantly impacts the structural stability, charge transfer dynamics, and catalytic efficiency of the hybrid system. Since MOFs are highly sensitive to their growth environment and interfacial interactions, the choice of support material plays a critical role in determining their behavior in MOF@support heterojunctions. Differences in surface chemistry, porosity, and electronic properties between carbon nitride and titanium dioxide will affect the way MOFs nucleate, grow, and interact with the photocatalyst, ultimately influencing CO₂ photoreduction activity.

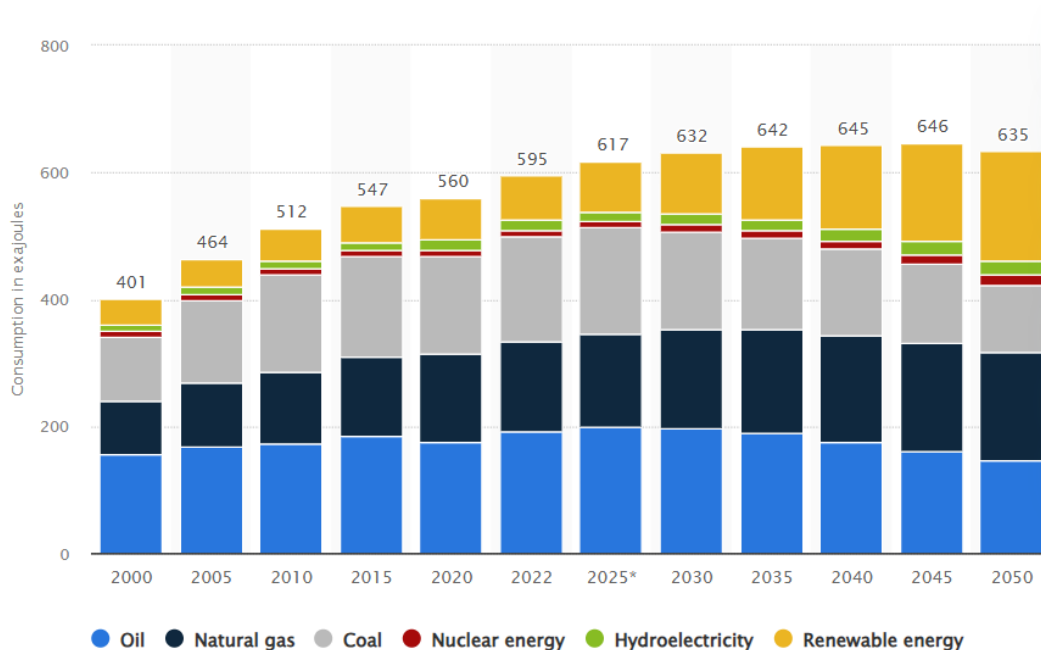
This study investigates the effect of growing HKUST-1 MOF on two distinct photoactive supports: mesoporous graphitic carbon nitride (mpg-C₃N₄) and titanium dioxide (TiO₂). By employing a stepwise deposition method, we explore surface binding, interfacial charge transfer, and catalytic interactions in CO₂ photoreduction. Experiments are conducted in a closed batch system using water as the electron donor, ensuring controlled reaction conditions to compare performance across different photocatalyst-MOF combinations. Understanding how HKUST-1 integrates with these materials provides insights into tuning hybrid photocatalysts for improved CO₂ conversion efficiency, product selectivity, and long-term stability in solar-driven carbon recycling technologies.

1 SARRERA

Duela ehunka urte, gizartea populazio baxuko herri txikietan banatzen zen eta teknologiaren erabilerak exkakak ziren. Kutsadura gutxi eta lokala baino ez zen sortzen, naturak erraz asimilatu zezakeena.

Industria iraultzaren ondoren, teknologiek aurrera pauso izugarriak eman zituzten, pertsonen bizimodu duina bermatuz, biztanleria eta lehengaien kontsumoa handituz. 2022ko irailak 15, Nazio Batuen Erakundeak (NBE) argitaratu zuen munduan 8000 milioi pertsonen muga gainditu zela [1]. Teknologia izan da osasunaren, higiearen, eta elikaduraren arloan lortutako aurrerapenen sustatzaile [2]. Gaur egungo ezagutzek, produkzio etekina handitzea ahalbidetu egin dute, eta horrekin, lehengaiak, erregaiak eta energia eskuratzeko erraztasuna. Abantaila guztiez gain, badira alde txarrak ere, esate baterako, gehiegizko kontsumoaren hazkuntza kontrolgabea.

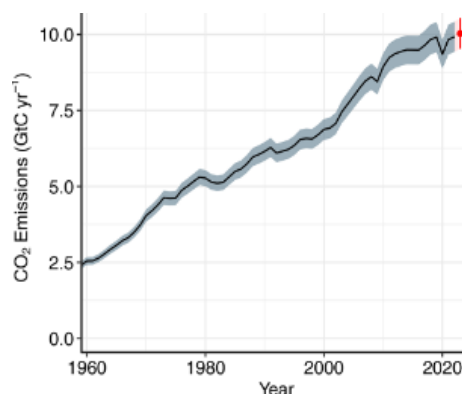
Azken bost hamarkadetan, munduko biztanleria bikoiztu egin da, materialen erauzketa hirukoiztu eta barne produktu gordina laukoiztu. Baliabide naturalen erauzketa prozesamendua azkartu egin da azken bi hamarkadetan, biodibertsitatearen galeraren, estres hidrikoaren eta klima aldaketarekin lotutako inpaktuen erdiaren erantzule izanik. Azken 50 urteotan ez dugu behin ere egonkortze aldi luzerik izan, eta munduko materialen eskaria murriztu ere. Are gehiago, honezkero, 1990etik munduko kontsumo globalaren % 71 handitu da, 1. Irudiak adierazten duen tendentzia jarraituz. Ez hori bakarrik, 1970. urtetik aurrera, urtero planetak produzitu zezakeen baino baliabide gehiago kontsumitzen dira eta horrela jarraitzea espero da [3].



1. Irudia. Munduko urteko kontsumoa eta aurreikuspena Exajouletan 5 urteko tartetan. Iturria:
<https://www.statista.com/statistics/222066/projected-global-energy-consumption-by-source>

1.1 ENERGIA KONTSUMOA

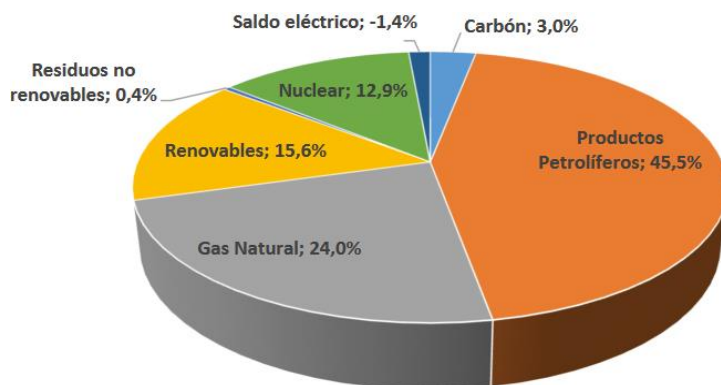
Energiaren Institutuak (EI) argitaratutako azken txostenaren arabera, 2012tik aurrera, energiaren kontsumoak urtero % 1.4ko hazkuntza jasaten du eta horrek, *Global Carbon Project* aldizkari zientifikoak berretsi zuen moduan, munduko emisioen errekorrak urtero haustea dakartza. Azken urteetako eboluzioa, 2. Irudian metatu egin da, 2022. urtean, errekor absolutua izanik [4].



2. Irudia. CO₂ fosilen emisioak mundurako, % ± 5 eko ziurgabetasuna (itzal grisa) eta 2023 urterako proiektzioa barne. (puntu gorria eta ziurgabetasun tarte). Iturria: [4].

Munduko zenbakiei erreparatuz, 2022an, 604.04 ExaJoule kontsumitu ziren. Hala ere, kontsumo globalaren % 14.2a baino ez zen jatorri berdeetatik lortu, (45.18 ExaJoule (% 7.5a) energia iturri berriztagarrietatik eta 40.68 ExaJoule (% 6.73) zentral hidroelektrikoetatik [5]. Nabarmentzekoa da ere, nahiz eta kontsumo globalaren tasa urtero igo, energia iturri berriztagarriak gero eta garatuagoak daudela, eta 2020. urtearekin konparatuz, gaur egun energia iturri berriztagarrien ekarpena kontsumo globalarekiko % 2.1 handitu dela [6]. Eskala txikiagoan, Espainia mailan, gobernuak argitaratutako balantze energetikoaren txostenaren arabera, energia kontsumoa %15.6a izan zen, eta 3. Irudian ikusten den bezala, 2022an energia berriztagarrien kontsumoa % 15.6a, munduko proportzioa baino zertxobait handiagoa [7].

3. Irudiak kontsumo horren banaketa islatzen du. Bertan, oso nabargarria da energia iturri kutsatzaileek (produktu petroliodunak, gas naturala, hondakin ez berriztagarriak eta ikatza) daukaten pisua, emisio guztien % 72.9 suposatzen baitute (86191.128 ktep).



3. Irudia. Espainiaren kontsumoa energia iturri desberdinen arabera, ehunekoetan. Iturria:[7]

1.2 ENERGIA ITURRIAK

Munduan kontsumitzen diren energiak, bere jatorriarengatik sailkatu daitezke eta energia iturri berriztagarriak edo ez berriztagarriak bezala ezagutzen dira. Energia berriztagarriak iturri naturaletatik lortzen dira (eguzkia, haizea, ura edo biomasa), agortu ezinak eta ez dute inolako berotegi efektuko gas isuririk sortzen. Bestalde, energia ez berriztagarriak naturan kantitate mugatuetan aurkitzen dira, eta behin oso osorik kontsumituta, ordeztu ezin direnak.

1.2.1 ENERGIA ITURRI BERRIZTAEZINAK

Orokorrean, energia hauek erregai fosiletan oinarritzen dira. Erregai fosilak, animalien, landareen eta mikroorganismoen materia organikoaren deskonposiziotik datozen iturriak dira, haien eraldaketa prozesua milioika urte behar ditu eta horregatik esaten da agorgarriak direla, naturak ezin baitu kontsumitzen diren abiaduran birsortu. Kutsatzailatzat hartzen dira, erretzean karbono dioxidoa, SOx edo NOx sortzen baitute. Karbono dioxidoa bezalako konposatuak, izaera diluitua dute eta beraz, atmosferatik atzematea, kostu entropiko oso altua dauka.

Erregai fosiletan oinarritzen diren energiak, ikatza, petrolio eta gas naturala dira, baina badago ere erregai fosiletan oinarritzen ez den baina berriztagarri ez den beste energia mota bat, energia nuklearra. Energia mota hau nukleo atomiko astunak zatitzean gertatzen den erreakzioaren ondorioz askatzen den energia aprobetxatzen datza. Fisio Nuklearra bezala ere ezagutzen dena.

Gaur egungo egoera:

Gizartearen energia kontsumoaren zati handiena, erregai fosiletan oinarritzen da. AEBko Energia Informazio Administrazioak (EIA) argitaratu du gaur egungo erregai fosilen gordekinean, munduko erreserbak 213 trilioi litrotan antzematen direla [8]. 2008an urteko kontsumoa 5 trilioi litrokoa izan zen eta 2004-2030 urteen artean % 1.6ko hazkuntza antzeman da [9], [10]. Hortaz, erraz kalkulatu daitekeenez, egungo kontsumoa handitzen ez bada ere, gaur egungo petrolio erreserbak datozen 50 urteetan agortuko dira. Petrolio baliabide finitua da, eta erabat agortu baino lehen, gero eta energia gehiago beharko da lurretik erauzteko eta erregaletan eraldatzeko. Beraz argi dago etorkizuna ezin dela energia ez berriztagarrietan oinarritu, ez bakarrik ingurumenaren aldetik, baizik eta ez delako fisikoki posible izango iturri hauek erabiltzea [4].

1.2.2 ENERGIA ITURRI BERRIZTAGARRIAK

Energia iturri berriztagarriak era etengabe eta iraunkorrean sortzen diren baliabide naturaletatik lortzen diren energia iturriak dira. Iturri berriztaezinen ez bezala, berriztagarriak ez dira agortzen erabili ahala, eta ingurumen inpaktu askoz txikiagoa dute. Hona hemen energia berriztagarriaren iturri nagusiak:

- **Eguzki energia:** Eguzkiaren erradiatziotik lortzen da, panel fotovoltaikoen (eguzki argia zuzenean elektrizitate bihurtzen dutenak) edo eguzki kolektoreen bidez (eguzkiaren beroa baliatzen dutenak energia termikoa sortzeko).
- **Energia eolikoa:** haizetik dator. Haize sorgailuek haizearen energia zinetikoa energia elektriko bihurtzen dute.
- **Energia hidroelektrikoa:** Uraren mugimenduaren bidez sortzen da, normalean ibai edo urtegiatan, uraren energia zinetikoa eta potentziala elektrizitate bihurtzen dute.
- **Energia geotermikoa:** Lurraren barneko beroa aprobetxatuz lortzen den energia.
- **Biomasa:** Energia sortzeko materia organikoa (nekazaritzako hondakinak, basogintzakoak edo hondakin organikoak) erabiltzean datza. Berorako erre daiteke zuzenean, edo bioerregai likido edo gaseoso bihurtu.
- **Marea energia eta olatuen energia:** Ozeanoetako mareen eta olatuen mugimendutik dator.

1.2.2.1 EGUZKI ENERGIA

Etorkizunerako itxaropenik onena eguzkia da, energia berriztagarrien azken baliabidea, 36.000 TWekin lurra etengabe bonbardatzen duena. Gure gizarteak, batez beste, 13 eta 15 TW bitartean kontsumitzen ditu, eta datozen 50 urteetan 30 TW arteko hazkundeak aurreikusten da [11]. Jakina, planeta eguzkian oinarritzen da gauza askotarako, landareen bizitzari eusteko, eguraldi ereduak gidatzeko etab. Beraz, eguzki energia guztia ez dago eskuragarri gizateriaren

energia asetzeko, dena den, eguzki energiaren % 10 bihurtzeko sistemak erabiliz, 36 TW ekoitzi litezke luraren % 0,25 baliatuz [12], [13].

Tamalez, eguzki energia garapen bideetan aurkitzen da eta beraz, une honetan eskala handian lan mekaniko edo elektrizitate bihurtzea oso zaila eta garestia da.

1.3 BEKTORE ENERGETIKOAK

Behin energia bere jatorriaren arabera sailkatuta, energia hori zelan garraiatu, biltegitatu eta eraldatu daitekeen ulertzea komeni da. Bektore energetikoek energia garraiatzen eta biltegitatzen duen substantzia edo materiala da, eta une eta leku desberdinetan erabiltzeko aukera eman. Ez da lehen mailako energia iturri bat, eguzkia edo haizea bezala, iturri primario horietatik datorren energia hainbat aplikaziotarako erabil daitekeen modu bat baizik. Adibideak:

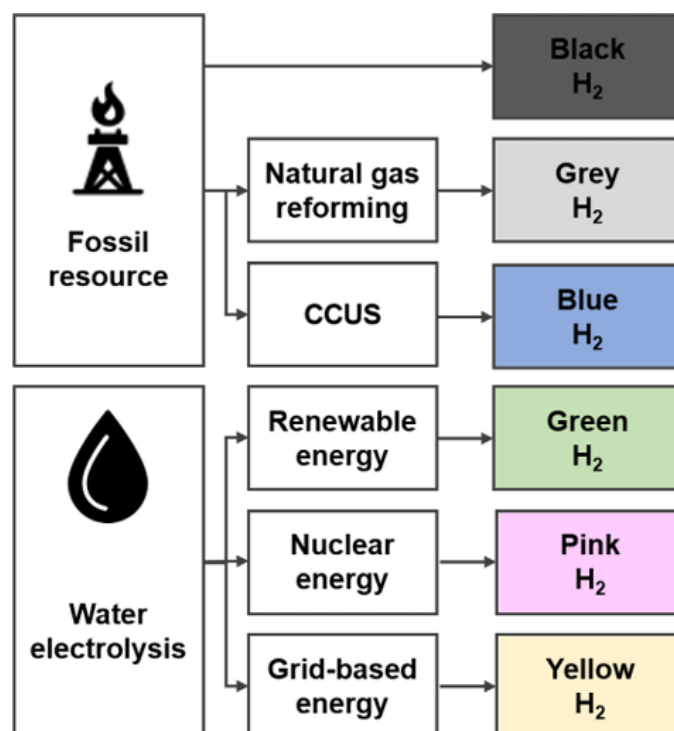
- **Elektrizitatea:** Bektore energetiko ohikoena da. Hainbat iturri sortzen dute (fossilak, nuklearrak, berriztagarriak), sare elektrikoaren bidez garraiatzen da eta aplikazio ugarietan erabiltzen da.
- **Gas naturala eta erregai fosilak:** Energia garraiatzen dute.
- **Hidrogenoa:** Elektrizitate berriztagarritik sor daiteke, baita erregai fosilen bitartez.
- **Metanola:** Erregai gisa erabili daiteke.

1.3.1 HIDROGENOA BEKTORE ENERGETIKO GISA

Hidrogenoaren dentsitate baxuak, eroankortasun termiko altuak eta propietate kimiko murriztaile indartsuek ideal bihurtzen dute gizartearen zenbait zerbitzuetarako. Hidrogenoa ez da berez energia iturri bat, energia modu eraginkorrean biltegitatu eta garraiatu dezakeen bektore energetiko bat baizik. Gizarte deskarbonizatu jasagarria lortzeko garrantzitsua bada ere, hidrogenoaren ekoizpen metodoa eta jatorria garrantzitsuak dira ere Hidrogenoa, bere jatorritik sailka daiteke [14], [15],[16]:

- **Hidrogeno beltza/marroia:** Erregai fosilen erreformatik. CO_2 handien produzitzen duena ($20 \text{ kgCO}_2/\text{kgH}_2$) [17].
- **Hidrogeno grisa:** Gas naturalaren erreformatu eta pirolisitik. ($9 \text{ kgCO}_2/\text{kgH}_2$) [17].
- **Hidrogeno urdina:** Hidrogeno grisa prozesuaren CO_2 emisioak harrapatzen direnean, hidrogeno urdina esaten zaio.
- **Hidrogeno berdea:** kutsakorrek ez diren produktuetatik lortzen da, adibidez uretik. ($0 \text{ kgCO}_2/\text{kgH}_2$) [17].
- **Hidrogeno morea:** Soilik eguzki energia erabiliz uretik hidrogenoa lortzen denean.

Uraren elektrolisiaren bidez lortutako hidrogenoa ezin da benetan hidrogeno berde gisa sailkatu gaur egun, elektrolisi prozesua energia iturri konbentzionalek elikatzen dutelako. Elektrizitatea jatorri nuklearretik baldin badator, **Hidrogeno arrosa** bezala izendatzen da eta sareko elektrizitatea erabiltzen denean aldiz, **Hidrogeno horia**. Laburbiltzeko, 4. Irudian prozesu guztien eskema erantzi da, lan honen helburu nagusia jatorri berriztagarrietatik hidrogenoa lortzeko bide berri bat ikertuko da, aurrerago azalduko dena.



4. Irudia. Hidrogenoa produkzio jatorriarekiko sailkatua. Iturria: [17].

1.4 PRODUKTU BERDEAK:

Energia berdeetatik edo iturri berriztagarrietatik ekoiztako hidrogenoari, hidrogeno berdea esaten zaio. Iturri desberdinen arabera, etorkizuneko energia kudeatzeko aukerarik egokiena dela antzematen da, bai energia biltegitatzeko, baita garraiorako, eta erregai gisa industiarako ere. Honezkero, gero eta energia iturri berriztagarri mota gehiago garatzen ari diren arren, orokorrean kokapen eta eguraldiaren baldintzen menpekotasun handia daukate, eta batzuetan ez da posible produkzioa eta eskaria bat etortzea. Biltegitratze teknologiak gakoak dira sortutako energia osoa erabat aprobetxatu ahal izateko. Biltegitratzeko teknologiarik garatuena bateriak dira. Bateriek erreakzio kimikoen bitartez energia elektrikoa sortzen dute; hala ere, arazo anitz dituzte, haien artean ziklo erabilgarrien kopuru mugatua (karga deskarga), lehengai berezien eta/edo konposatu kutsatzaileen erabilera, birziklatzeko zailtasuna, etab. Horregatik, hidrogenoarekiko interesa izugarri piztu da, ingurumena errespetatzen duen irtenbide gisa eta ekonomikoki lehiakorra den energia bektore iraunkorra eta garbia delako, baita, berotegi efektuko gasen emisioak murrizten dituenak ere [18].

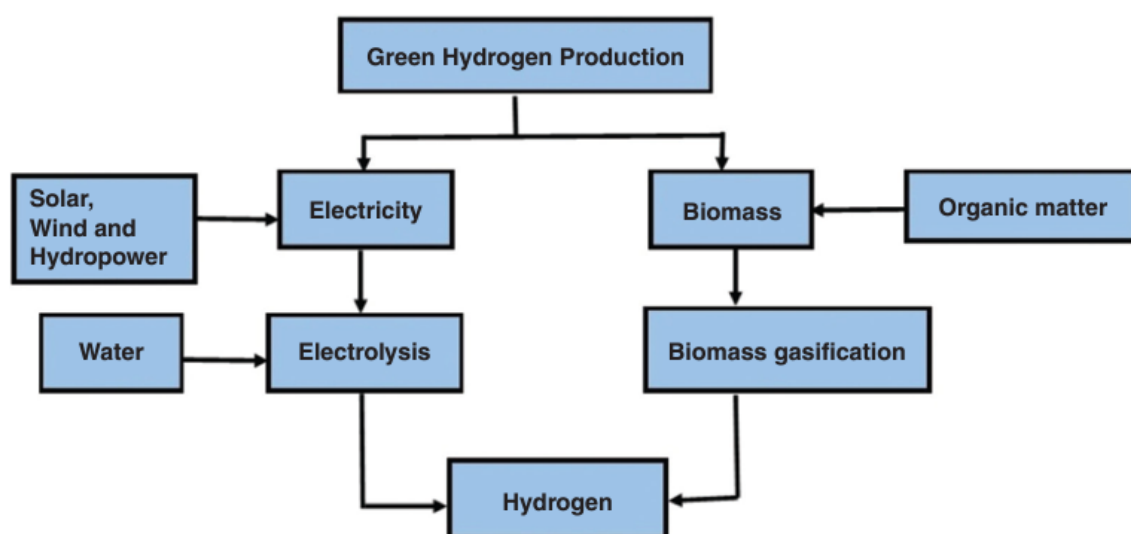
Hidrogenoaz gain, badira gaur egun industrian ekoizten diren zenbait produktu, karbono monoxido eta metanoa adibidez. Karbono monoxido berdea (CO_2 berdea) ekoizpen prozesu iraunkorra da, karbono aztarna murriztuz eta erregai fosilen erabilera minimizatuz. Honek esan nahi du CO_2 ez dela erregai fosilak errez sortzen, baizik eta CO_2 berrerabiliz edo iturri berriztagarrietatik abiatuta sintetizatuz. CO_2 berdea lortzeko hainbat teknologia erabiltzen dira, baina garrantzitsuena ekoizpen prozesua kutsagarria ez izatea da. Gaur egun CO_2 berdea ekoizteko zenbait teknika desberdin daude: CO_2 eraldatuz (elektrolisia edo fotokatalisiaren bidez, CO_2 molekula elektrizitate berriztagarria erabiliz banatzen da karbono monoxido eta oxigeno lortzeko), biomasaren gasifikazioa (hondakin organikoak edo egurra berotzen dira oxigeno urriko ingurune batean, karbono monoxido, hidrogeno eta gas sintetikoak sortzeko), Power-to-Gas teknologia erabiliz (Hidrogeno berdea eta CO_2 erreakzionatzen dira katalizatzaile batekin karbono monoxidoa sortzeko). Karbono monoxidoa erregai sintetiko gisa, burdina eta altzairua ekoizteko eta zenbait arlo desberdinetan erabiltzen da.

Bestalde, Metano berdea energia berriztagarria da, metano naturala bezala erabil daitekeena, baina iturri jasagarri eta kutsadura gutxiagokoetatik eratorria. Metano berdearen ekoizpena karbono aztarna murrizteko eta energia fosilen menpekotasuna gutxitzeko aukera eraginkorra da. Teknologia honek baliabide berriztagarriak aprobetxatzen ditu, hala nola hondakin organikoak eta CO₂, metano sintetikoa edo biogasa sortzeko. Gaur egun metano berdea ekoizteko bide nagusiak, digestio anaerobikoa (prozesu biologikoa da, non mikroorganismoek hondakin organikoak deskonposatzen dituzten oxigeno faltan eta horren ondorioz biogasa sortzen da) eta Power-To-Methane teknologiaren bidez (hidrogeno berdea eta karbono dioxidoa erreakzionatzen dira metano sintetikoa sortzeko. Elektrolisi bidez sortutako hidrogenoak CO₂rekin erreakzio bat jasaten du, non metano berdea lortzen den) ekoizten da. Metano berdeak zenbait aplikazio ditu: garraioan, elektrizitate eta bero sorkuntzan...)

1.5 PRODUKTU BERDEAK EKOIZTEKO METODOAK

Eguzkiaren energia, elektrizitatera edo hidrogenora bihurtzean, oinarrizko printzipio termodinamikoek gobernatzen dute energia bihurtzeko prozesua. Eguzkia gorputz beltz bat izanik eta Lurrak 300 K tenperatura, lanean bihurtzeko bero transferentzia maximoa (Carnoten limitea) % 95 izan arren, eskuratu daitekeen eguzki energia erreala, mugatuta aurkitzen da bidearen arabera pairatzen diren galerengatik. Prozesuan gehitutako urrats bakoitzak, galerak gehitzen ditu eta konbertsioaren eraginkortasun orokorra murrizten du [19]. Eguzkitik hidrogenoa ekoizteko edo ingelesez *Solar To Heat* (STH) bide anitz posible dira eta 5. Irudian hidrogeno berdea lortzeko zenbait bide azaltzen dira. Atal honen helburu nagusia bide guzti horien laburpen kontzeptual bat garatzea da. Badira garapen bidean dauden teknika asko, besteak beste, bide fotobiologikoak, tenperatura oso altuko termolisiaren bidea, algak, eta bide fotokimikoa, denak beren erronka multzoekin [18], [20].

Ura, hidrogeno iturri eroso eta ugaria da. Ikerketa batek erakusten du 3.5×10^{13} L ur behar direla munduan urtebetea erabiltzen den energia (4.7×10^{20}) biltegitatzeko hidrogeno moduan. Honek, urteko euriaren % 0.01, edo munduko ozeanoetako ur kopuruaren % 0.000002 baino ez du suposatzen. Hala ere, nahiz eta teknologia erakargarria izan, orain arte ikusitako konbertsio tasak eta efikaziak mugatuak dira, eta horrek ekonomikoki bideragarria ez izatea bihurtzen du. Zoritxarrez, hidrogenoa naturaren osagirik ugariena den arren, konposatu kimikoei oso lotuta dago nagusiki, eta erauzteak prozesu zailak eta energetikoki intentsiboak eskatzen ditu [21].

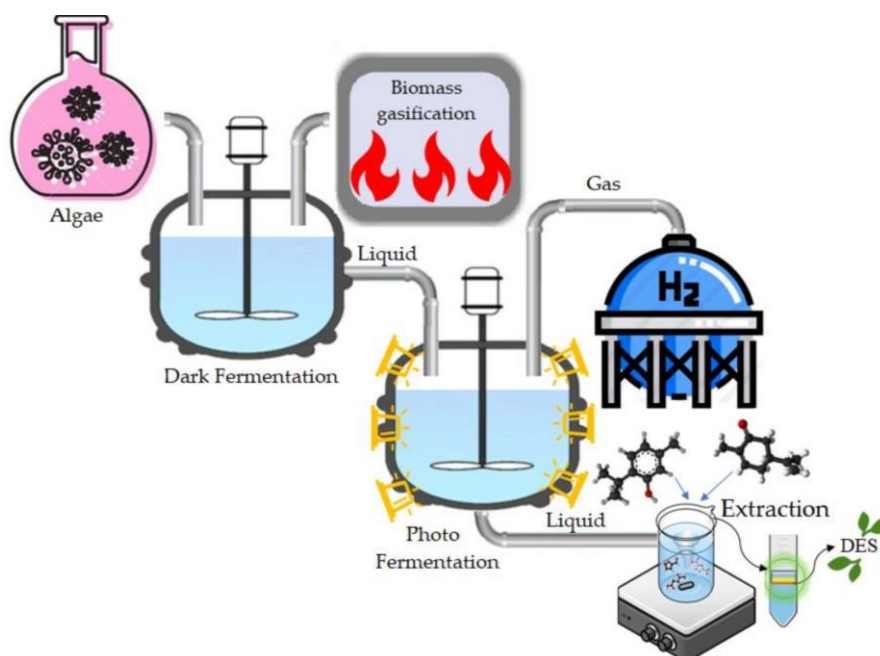


5. Irudia. Hidrogeno berdea lortzeko bide garbiak. Iturria: [18]

1.5.1 ALGAK

Ura oxidatzen da oxigeno eta hidrogenoa lortzeko, elektroiak ordeztuz. Sistemak elektro horiek bereganatzen ditu fotosintesia burutzeko. Hala ere, hidrogenoaren ekoizpenean fotolisi prozesuaren eraginkortasun eza mikro algen hazkunde mugei eta mekanismo fotosintetikoaren bihurteta eraginkortasun txikiari zor zaio. Fotoi konbertsioaren eraginkortasuna kritikoa da, izan ere, zuzeneko biofotolisiak fotoien % 80 bihurtzen dituen arren, mikro alga berdeek % 12,5eko eraginkortasun optimoa besterik ez dute lortzen eta mikro-algazko zelulek argia xurgatzeko duten eraginkortasunak eragin handia du hidrogenoaren ekoizpenean [22]. Mikro algen biomasa eta hazkundera sustatu daitezke argiaren intentsitate maximoa aplikatuz, baina argi baldintza altuetan fotosintesiaren eraginkortasuna gutxitu egiten da, gehiegizko fotoiak fluoreszentzia edo beroaren bidez desagertzen direlako [23].

Biorreaktore batean oinarritutako prozesuan erabiltzen den planta 6. Irudian erantzi da, bertan osagai nagusiak erraz identifikatu daitezke, hala nola biorreaktoreak, non ilunpeko hartzidura eta foto hartzidura gertatzen diren (algek, errektore gardenak pasaratzen duten argia xurgatzen dute); argiztapen sistema, gas sistema (oxigenoa kentzeko eta hidrogenoa harrapatzeko), automatizazio sistemak eta elikadura sistemak (algen hazkuntza nutriente eta CO₂ bidez elikatzen duten sistemak).



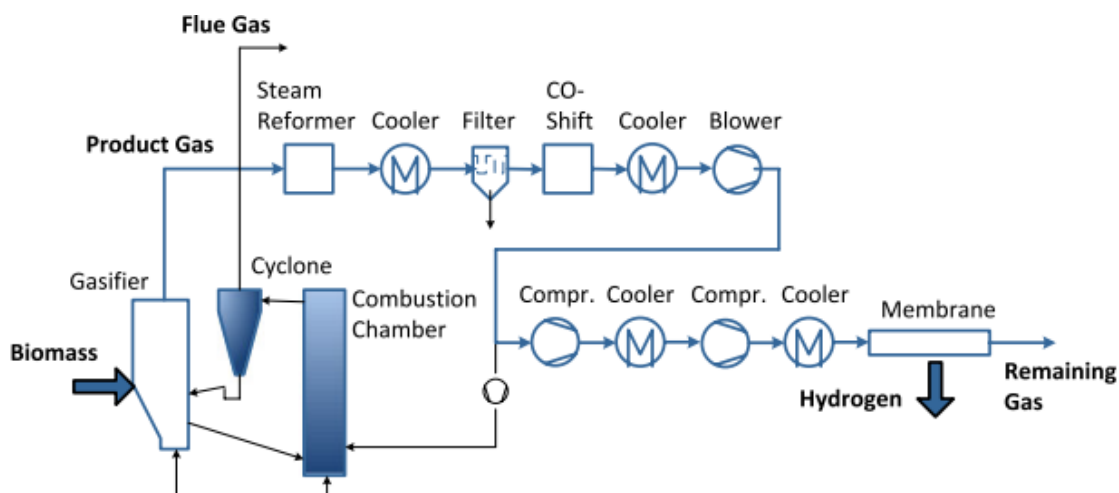
6. Irudia. Hidrogenoaren ekoizpena algen bidez. Iturria: [24]

1.5.2 BIOMASA

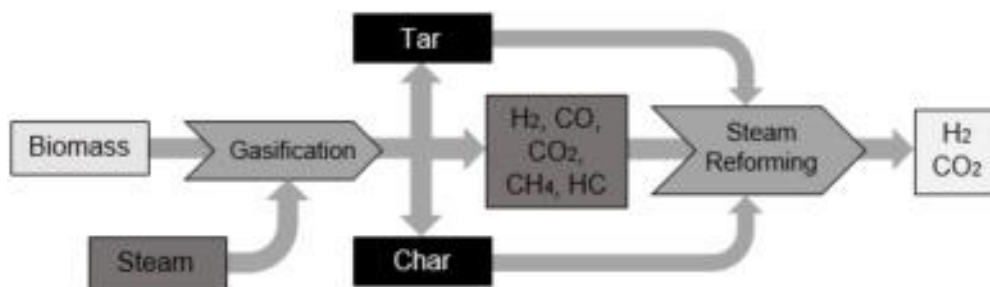
Errekuntza saihesten duen prozesu aratua, non biomasa, hidrogeno, karbono monoxidoan eta bestelako produktuetan bihurtzen den beroa, lurrina eta oxigenoa erabiliz. Biogasa, materia organikoa, elikagai hondarrak eta animalia hondakinak, deskonposatzen diren bakoitzean sortzen da.

7. Irudiak xehetasun handiagoz erakusten du komertzializatutako prozesu baten diseinua [25]. Lehenik, biomasa gasifikatzailean sartzen da, non tenperatura altuan (750-850 °C) eta oxigeno maila kontrolatua erreakzionatzen duen. Gas horretatik partikula solidoak kentzen dira zikloi batean, eta hondar materialak errekuntza ganberan erretzen dira beroa sortzeko. Ondoren, produktuko gasa lurrin erreformatzailean sartzen da, non karbono monoxido eta metanoa berdea hidrogeno bihurtzen diren lurrina erabiliz. Prozesua jarraituz, gasak hoztu eta iragazten dira ezpurutasunak

kentzeko, eta CO-shift erreakzio batean (350 °C) karbono monoxidoa eta ura, hidrogeno eta karbono dioxido bihurtzen dira, hidrogeno gehiago lortzeko. Gero, puzkailu eta hozkailuen bidez gas fluxua egonkortzen da, eta konpresoreen bidez gasak presio altuan konprimatzen dira. Azkenik, mintz banatzaile bat erabiltzen da hidrogenoa eta gainerako gasak bereizteko, mintzak hidrogenoa iragazten duelarik eta beste gasak kanporatu. Nahiz eta 8. Irudian bezala prozesua era nahiko laburbilduan aurkeztu daiteke, erronka handiak dituen prozesu bat da, biomasa gordinaren hidrogeno ehuneko erlatiboki baxuak (% 3-11 wt) eta konposizioaren heterogeneotasunak, H₂ errendimendu aldakor eta ez eraginkorraren eta ezpurutasun kantitate anitzaren erantzule dira, hala nola, tarra eta char [26]. Gaur egungo zenbait ikerketek adierazten dute 450 °C-tik 850 °C-ra bitarteko tenperaturan, H₂ errendimendu maximoa 204,6 mL/kg biomasa lortzen dela [27].



7. Irudia. Biomasatik produktu berdeak lortzeko planta baten eskema. Iturria: [25]



8. Irudia. Biomasatik produktu berdeak lortzeko prozesuaren eskema

Aurreko irudiak biomasaren gasifikazioaren bidezko bihurteta erakusten du, hala ere, badira gaur egun materia organikotik produktu berdeak lortzeko prozesu desberdin garapen bideetan [28], [29], [30]:

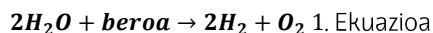
1. Biomasaren gasifikazioa
2. Biomasaren pirolisia
3. Bioerregaien erreformatua
4. Prozesu biologikoen produkzio zuzena

1.5.3 ENERGIA TERMIKOA

Hidrogenoa ekoizteko teknologia berritzaileen artean, termolisia nabarmentzen da bere potentzial teknologiko eta ingurumen abantailei esker. Prozesu honetan, ur molekulak zuzenean hidrogeno eta oxigeno

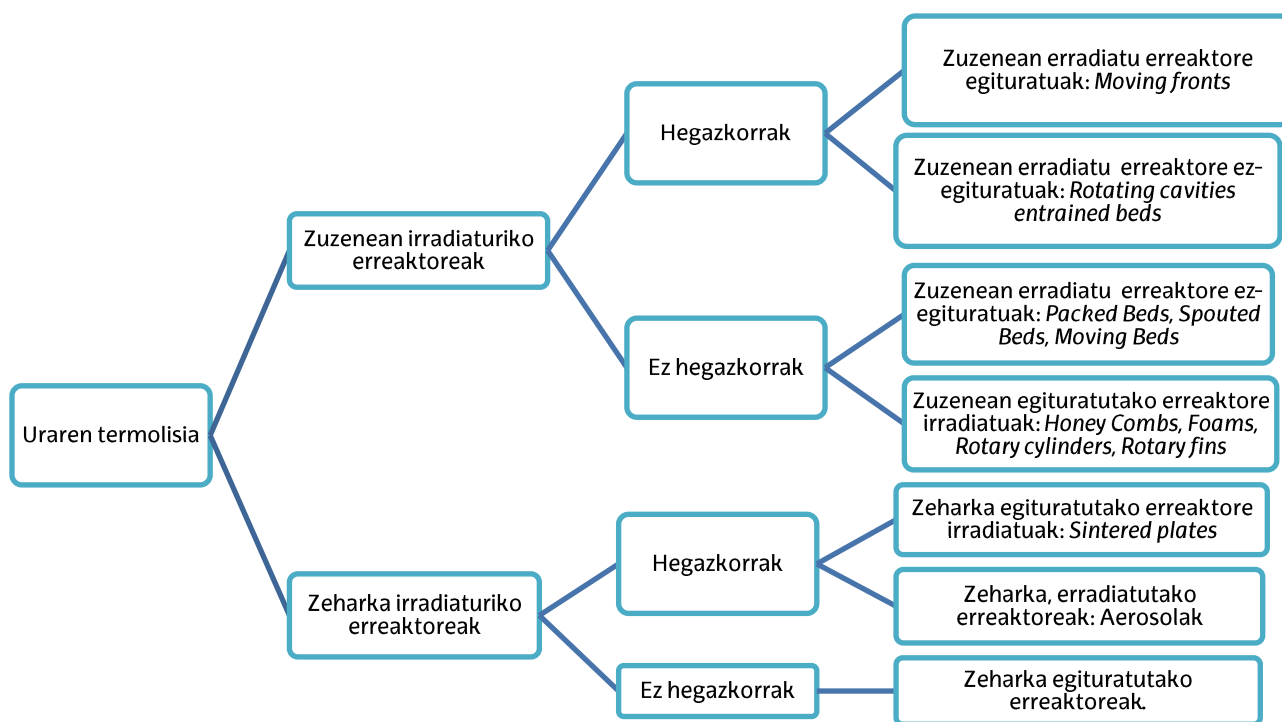
molekuletan (1. Ekuazioa) deskonposatzen dira bero iturri intentsibo baten bidez. Prozesu kimiko hau hidrogeno garbia eta karbono isurketarik gabeko ekoizpen metodo bezala identifikatzen da, baldin eta bero iturria energia berriztagarrietatik datorrenean.

Termolisia oinarritzko erreakzio kimiko batean oinarritzen da:



Ura bere osagai molekularretan apurtzeko, temperatura oso altuak (2.000–3.000 °C ingurukoak) behar dira. Temperatura horiek lortzeko, 1. Taulan laburbildu diren teknologiak, hala nola, eguzki energia kontzentratua, plasma teknologia edo errektore nuklear aurreratuak erabil daitezke. Hala ere, uraren deskonposizio termikoa energia eraginkortasunez burutzeko erronka teknikoak eta material muga batzuk aurkitzen dira, hala nola beroari eusteko gai diren materialak garatzea. Zenbait esperimientuek adierazi dute prozesuaren errendimendua oso sentikorra dela, adibidez, hoztea bero trukaketa azkarrean burutzen denean, diluzio efekturik gabe, produktu gasean dagoen hidrogenoaren % 60 baino gehiago gal daiteke [31]. Bestalde, Montrealean burututako esperimentu batek [32] erakutsi du 2500 eta 1500 K-ko temperaturatan eta baldintza atmosferakoetan, hidrogenoa % 99ko purutasunarekin lortzeko eraginkortasun balioak % 1 eta baxuagoak direla, bihurtzeko tasak modelo termodinamikoak aurrezandako balioekin bat etorritik [33], [34], [35], [36].

1. Taula. Energia termikoan oinarritutako bideak eta horiek ustiatzeko erabiltzen diren teknologia erabilgarriak. Iturria: [19].



1.5.4 LEKTROLISIA

Lehenik energia berriztagarrien laguntzaz, elektrizitatea sortzen da, eta ondoren, elektrizitate horrekin elektrolisi prozesu bat burutzen da, non ura hidrogeno eta oxigenoan banantzen den. Elektrolisia teknologia elektrokimiko bat da, korrante elektriko zuzena erabiltzen duena erreakzio kimiko bat erreakzio ez espontaneoko bide batetik gidatzeko. Elektrizitatea erabiliz, ura, hidrogeno eta oxigenoan bereizten dira, eta ondore, hidrogeno

berde hori, beste produktu berdeak lortzeko ere erabili daiteke (aurrean azaldu bezalako Power-to-Gas edo Power-to-Methane prozesuen bitartez adibidez) [18].

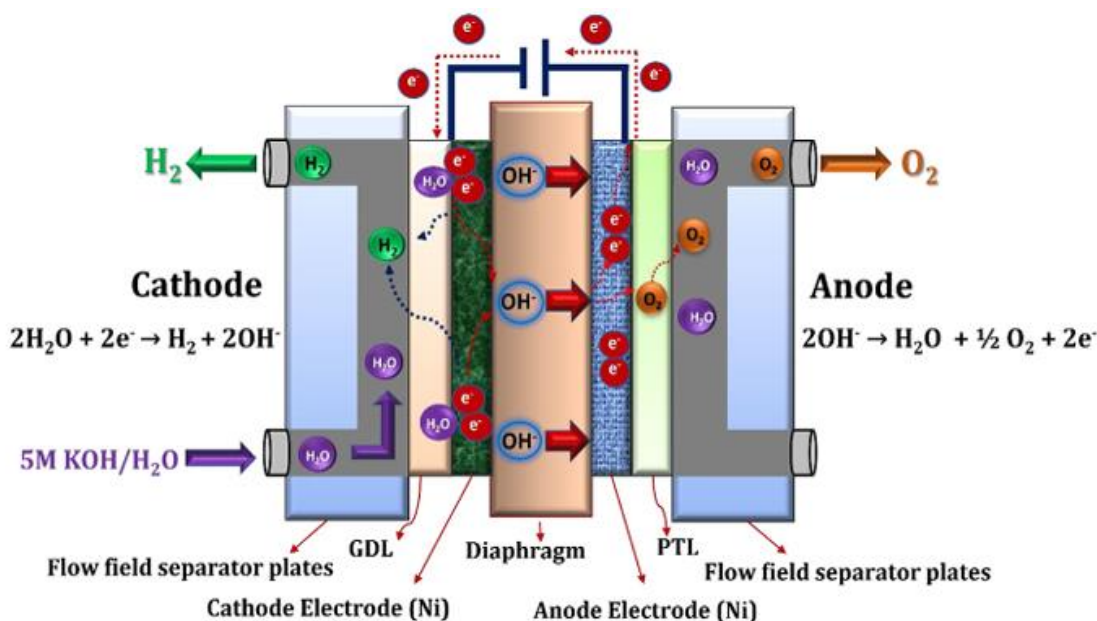
Elektrolisia ura zatitzeko teknika helduen eta finkatuena da. Ura zatitzeko prozesu elektrokimikoak bi erreakziotan datza, alde batetik, hidrogenoaren erredukzio erreakzioa katodoan eta oxigenoaren oxidazioa anodoan. Elektrolisi alkalinoaren prozesuan, hasieran, katodoan bi mol disoluzio alkalino murrizten dira hidrogeno (H_2) mol bat eta bi mol hidroxilo ioi (OH^-) sortzeko. Sortutako H_2 katodoaren gainazaletik ezabatu daiteke, eta gainerako hidroxilo ioiak (OH^-) zirkuitu elektrikoaren eraginpean anodo eta katodo artean dagoen mintz porotsutik anodo aldera transferitzen dira. Anodoan, hidroxilo ioiak (OH^-) deskargatzen dira oxigenoaren (O_2) $1/2$ molekula eta uraren (H_2O) molekula bat sortzeko, 9. Irudian erakusten den bezala [37].

Azken urteetan hasi den teknologia bat izan da eta gaur egun uraren elektrolisi teknologia mota lau garatu dira gehien, haien elektrolitoa, funtzionamendu baldintzak eta agente ionikoak oinarri hartuta (OH^- , H^+ , O_2^-), hala nola: Ur alkalinoaren elektrolisia, AEM uraren elektrolisia, PEM uraren elektrolisia eta ur solidoaren elektrolisia. Zelulan bakoitzaren propietateak 2. Taulan aurkeztu dira:

2. Taula. Ur elektrolisi ohiko teknologien ezaugarri teknikoak. Iturria:[37]

	Alkalinoa	AEM	PEM	Oxido solidoa
Korronte dentsitate nominala	0.2-0.8 A/cm ²	0.2-2 A/cm ²	1-2 A/cm ²	0.3/1 A/cm ²
Tentsio mugak	1.4-3 V	1.4-2 V	1.4-2.5 V	1-1.5 V
Operazio tenperatura	70-90 C	40-60 C	50-80 C	700-850 C
Zelularen presioa	< 30 bar	< 35 bar	< 70 bar	1 bar
Hidrogeno purutasuna	% 99.5-99.9998	% 99.9-99.9999	% 99.9-99.9999	% 99.9
Efizientzia	% 50-70	%57-59	% 50-83	%89 (laborategian)

Ur elektrolisi teknologiek hainbat abantaila eta desabantaila dituzte. Elektrolisi alkalinoa teknologia sendotua da, industrialki erabilia, metalezko katalizatzaile nobleen beharrik gabea, kostu baxukoa eta epe luzerako egonkorra, baina korronte dentsitate mugatua du, gasen nahasketa arriskua dago, eta elektrolito kontzentratua (5M KOH) behar du. AEM ur elektrolisia metalezko katalizatzaile nobleen beharrik gabea da eta elektrolito likido diluitua (1M KOH) erabiltzen du, baina egonkortasun mugatua du eta garapen fasean dago. PEM ur elektrolisia teknologia komertzializatua da, korronte dentsitate altuak jasaten ditu, gasen purutasun altua eskaintzen du, diseinu trinkoa du eta erantzun azkarra ematen du, hala ere, zelulen osagaien kostu altua du, katalizatzaile nobleak behar ditu, eta elektrolito azidoarekin lan egiten du. Azkenik, oxido solidoen ur elektrolisiak tenperatura altuetan lan egiteko eta eraginkortasun handia lortzeko gaitasuna du, baina egonkortasun mugatua du eta oraindik garapen fasean dago.



9. Irudia. Ur alkalinoaren elektrolisiaren funtzionamendu printzipioaren eskema. Iturria: [37]

1.5.5 ENERGIA FOTONIKOA

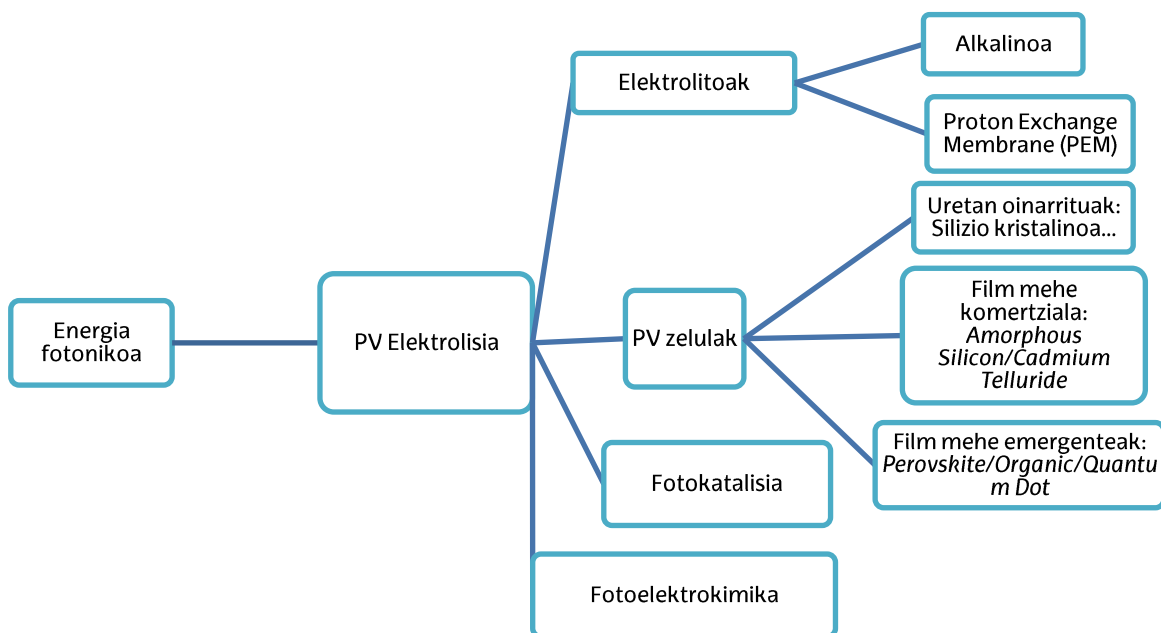
Bide fotonikoa produktu berdeak ekoizteko aukera iraultzaile bat da, eguzki argia baliatuz uraren fotolisia gauzatzen duen teknologia batean oinarrituta. Prozesu honetan, argiaren energia fotonikoa erabiltzen da molekulakak banatzeko. Eguzki energia doakoa eta eskura dagoenez, metodo honek energia iturri berde eta etengabe baten erabilera sustatzen du, karbono aztarna murriztuz.

Argia erabiltzen denean, fotoiek materialetan (fotokatalizatzaileak) energia transferitzen dute, eta horrek erreakzio kimikoak eta fisikoak bultzatzen ditu. H₂ fotokatalitikoaren ekoizpena adibide ona da energia fotonikoko erabileraren kasu bat, non fotoien energia uraren molekula apurtzen duen.

Azken urteetan, aurrerapen teknologikoen eta materialen garapenak bide fotonikoen eraginkortasuna eta errentagarritasuna hobetzeko aukera eman dute [38], 3. Taulan adierazi diren teknologia guztiak garatuz. Hala ere, oraindik erronka ugari daude ebazteko, hala nola, material fotoaktiboen egonkortasuna, eraginkortasun fotonikoa maximizatzea eta eskala handiko aplikazioak garatzea.

Metodo guztien artean, fotokatalisiaren bidea nabarmendu nahi da. Teorikoki urrats bakarreko metodoa, galera murrizteko gaitasuna duena. Hala ere praktikan, galera termikoak pairatzen ditu, eraginkortasun handiko bihurtetarako minimizatu beharrezkoak. Momentu honetan garapen bidean dagoena.

3. Taula. Energia oinarritutako bide elektriko eta fotonikoak eta horiek ustiatzeko erabiltzen diren teknologia erabilgarriak. Iturria: [39]



Bide guztien arteko konparaketa 4. Taulan egin da:

4. Taula. Teknologien konparaketa

Teknologia	Abantailak	Desabantailak	Datu Kuantitatiboak
Bide fotonikoa	Energia garbia eta berriztagarria Uraren erabilera zuzen eta natura errespetuzkoa	Efizientzia txikia egungo materialekin Zailtasunak eskala handian	Efizientzia fotokatalitikoaren eraginkortasuna: %1-3
Algen bidezko ekoizpena	Biomasa naturala erabiltzen da CO ₂ murrizketa handia Teknologia berde eta jasangarria	Efizientzia txikia Eskala handian aplikatzea zaila Alga espezieen kudeaketa	H ₂ ekoizpen tasa: 0,02-0,05 mol H ₂ / g alga / h Biomasa errendimendua: %0,5-1
Biomasa bidezko ekoizpena	Biomasa askotarikoa erabiltzen da Eskala handian ekoizpena posible CO ₂ murrizketa	Energia prozesamenduan handia Lurzoruaren erabilera lehiakorra	Biomasa kontsumoa: 1-5 ton / MW / urtea H ₂ produkzioa: 10-20 g H ₂ / kWh Biomasa
Termolisiaren bidezkoa	Efizientzia handia Ekoizpen azkarra	Energia termikoa handia behar da	H ₂ ekoizpen errendimendua: %60-70 Energia kontsumoa: 3-6 MWh / ton H ₂
Elektrolisiaren bidezkoa	Teknologia garatua Energia berriztagarriak erabil daitezke	Energia eskakizun handiak Kostu handiak	Efizientzia: %60-80 (alkali elektrolisi) H ₂ produkzio tasa: 0,4-0,5 kg H ₂ / kWh

Teknologia horien guztien artean, Master Amaierako Lan honetarako, bide fotonikoa aukeratuko da, hain zuzen ere bide fotonikoaren fotokatalisiaren bidea. Azken finean gutxi garatuta dagoen teknologia bat da, asko aztertu beharrekoa, garapen bideetan baitagoena eta etorkizunera begira, hazkunde handia jasan dezakeena (eguzki izpiekin lan egiten du, urrats bakarrekoa (galera gutxi) eta interes handiko produktuak sor ditzakeenak).

1.5.5.1 FOTOKATALISIA

Produktu berdeak ekoizteko teknika fotokatalitikoak, eguzki erradiazioa, erdieroaleak eta fotokatalizatzaileak erabiliz lan egiten dute. Teknologia hau oraindik hastapen bidean egon arren, hidrogenoa eta metanoa modu iraunkor eta eraginkorrean ekoizteko promesa bezala adierazi da [21], [40].

Fotokatalisia teknologia aurreratua da, eta hainbat arlotan aplikatzen da, bereziki ingurumenaren babesean, energia ekoizpenean eta materialen garapenean. Uraren desinfekzioa da horietako bat; fotokatalizatzaileek, adibidez, TiO_2 , argiaren bidez uraren barruko bakterioak eta patogenoak desagiten dituzte, oxigeno aktiboak sortuz. Horrela, uraren kalitatea hobetzen da, eta ingurumenaren kutsadura murrizten da. Bestalde, fotokatalisiak airearen garbiketan ere aplikazio garrantzitsua du, CO_2 eta NO_x gas toxikoak xurgatu eta desagiten baititu, airearen kalitatea hobetzera lagunduz. Horretarako, TiO_2 eta ZnO fotokatalizatzaileak erabiltzen dira, argiaren energia aprobetxatuz poluzioaren murrizketarako. H_2 ekoizpena fotokatalisiaren bidez ere aurrerapen handia izan dezake, uraren deskonposaketaren bidez hidrogenoa ekoizteko aukera ematen duelako. Hori lortzeko, TiO_2 , CdS edo CdSe erabiltzen dira fotokatalizatzaile gisa, uraren molekulak banatzeko eta hidrogenoa eta oxigenoa sortzeko. Aplikazio hau garatzen ari da, eta, etorkizunean, industria mailan errendimendu handiko fotokatalizatzaileak erabiliz, H_2 ekoizpena eskalatzeko aukera izango da. Bestalde, fotokatalisia materialetan, hala nola pinturetan eta gainazaletan, ere erabil daiteke, horiek garbiketa, bakterioen aurkako babes edo poluzioaren aurkako funtzioak izan ditzaten. Hori lortzeko, TiO_2 eta ZnO erabiltzen dira, materialen gainean argiaren bidez erreakzio kimikoak bultzatzeko. Teknologia hau etorkizunean industria eta etxeko aplikazioetan erabilgarri egon daiteke, eta material fotokatalitikoek argiaren energia aprobetxatuz erreakzio kimikoak errazten dituzte. Azkenik, fotokatalisiak nanosistemen garapenean ere aplikazio handia du, medikuntzan eta ingurumenean erabil daitekeen teknologia bihurtzen ari da. Horretarako, grafeno nitruoa eta TiO_2 fotokatalizatzaileak erabiltzen dira, eta hauek argiaren bidez aktibatzen dira nanosistemetan patogenoak edo tumoreak desagiteko. Hori horrela, fotokatalisiaren etorkizuna oso oparoa da, eta ikerketa arlo berriak abiarazten ari dira errendimendu eta aplikazio berriak lortzeko, hala nola fotokatalizatzaile berriak sortzea eta prozesuen eskala handitzea [38], [39], [40].

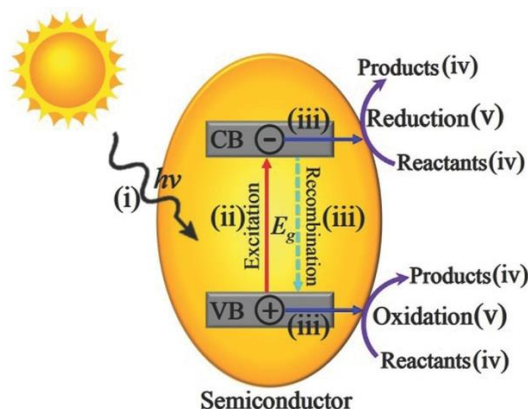
Prozesu fotokatalitikoek, eroale ionikoen (elektrolitoen) eta egoera solidoko eroale elektronikoen (erdieroaleen) arteko interakzioak eragiten dituzte. Eguzkiak kitzikatutako molekulek abiarazten dituzten erreakzioetan datza eta lortutako produktuak eremu ikusgarri eta ultramoretik gertu dagoen espektroko erradiazio egokia xurgatuz sortzen dira [41].

Erdieroale baten gertatzen den erreakzio fotokatalitiko batek gutxienez bost urrats nagusi ditu:

- i) Erdieroaleak fotoi xurgatzea.
- ii) Elektroi zulo pareak eratzea.
- iii) Elektroi zulo bikoteen migrazioa eta birkonbinazioa.
- iv) Erreakzionatzen duten konposatuen adsortzioa eta produktuen desortzioa.
- v) Erredox erreakzioak gainazal erdieroalean gertatzea.

Fotokimikan, fotoi energetikoek pare elektroi hutsak sortzen dituzte erdieroalean, erredox erreakzioetan parte har dezaketenak. Halaber, elektroi zulo bikoteen birkonbinazioak, desiragarria ez diren portaerak aurkeztu ditzakete prozesu fotokatalitikoetan. Erreakzio fotokatalitikoa ematen den bitartean, elektroi zulo pareak fotokatalizatzailearen

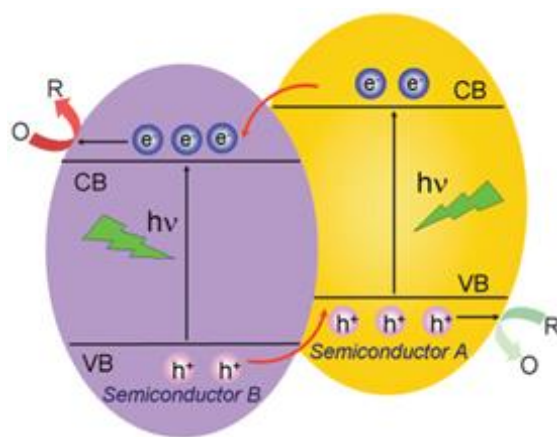
azalera pasa daitezke eta erredox erreazioak hasi, edo berriz elkartu eta alferrikako beroa edo argia igorri ¹. Desiragarriak ez diren efektuak ekiditeko, komenigarria da ahalik eta kristalinitate handiena lortzea, honek birkonbinazioak murriztea eragiten baitu [42], [43], [44].



10. Irudia. Prozesu fotokatalitiko tipikoen ilustrazio eskematikoa erdieroale batean.. Iturria: [45].

10. Irudian, prozesu fotokatalikoen prozesua laburbildu da. Katalizatzaile erdieroalea fotoiekin argizatzen denean, zeinen energia bere orbitalarenaren berdina edo handiagoa den, elektroio bat balentzia bandatik, BB, (*valence band*, VB, *ingelesez*) eroankortasun bandara, EB (*conduction band*, CB, *ingelesez*) salto egiten du, zulo bat utziz. Elektroiek denbora batez eroapen bandan libreki mugitu daitezke, baina energia galtzen duten heinean, zuloarekin berriro birkonbinatu eta balentzia bandara bueltatu daitezke. Elektroio zulo bikoteak, dopina, metalaren kargaketa edo/eta heteroloturak erabiliz banatzea lortzen da. Estrategia guztien artean, informazio iturri desberdinek ondorioztatu dute aukerarik onenak heteroloturak direla, bere eraginkortasuna eta bideragarritasunagatik [46], [47].

Heteroloturetan, 11. Irudiako diagraman erakusten den bigarren erdieroalea bat txertatzen da, zeinaren eroankortasun banda erabiltzen den elektroio zulo pareak bereizteko hautatzen den.



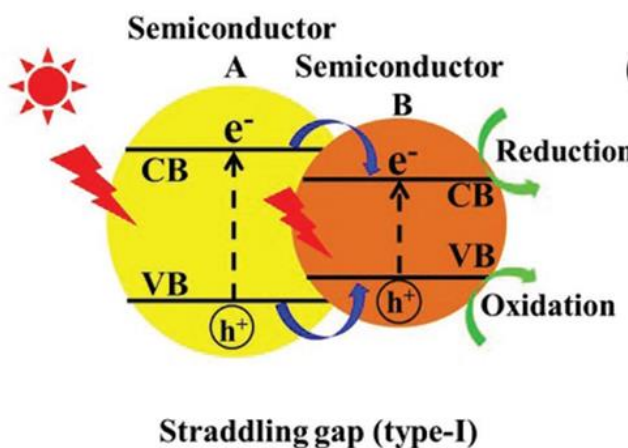
11. Irudia. Heteroloturen diagrama eskematikoa. Iturria: [48]

¹ Coulomben indarra oso handia denez, elektroio-zuloen konbinaketa nanosegundoetan emango da, eta beraz oso zaila da banaketa katalizatzailearen azaleran ematea, baina, posiblea da fotokatalizatzailearen egitura aproposarekin [33].

1.5.5.2 FOTOKATALISIAREN EGITURAK, HETEROLOTURAK

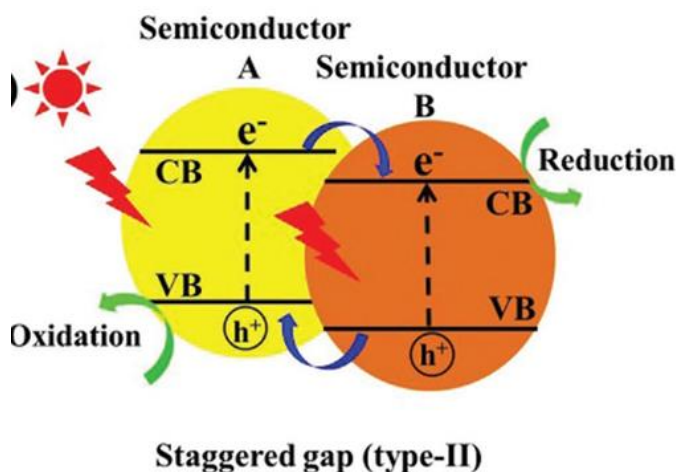
Heteroloturak, oro har, banda egitura ezberdinak dituzten bi erdieroaleen arteko interfaze gisa definitzen dira, banda lerrokadura desberdinak eragin ditzaketenak. Ohiko hiru heterolotura mota daude: tarte gurutzatutakoak, tarte mailakatua eta tarte apurtutakoak [49].

Tarte gurutzatutako heterolotura, *Straddling gap* Ingelesezt, 12. Irudian adierazi den egiturak dira. Lotura hauetan, A erdieroaleak, B erdieroaleak baino BB baxuago eta EB altuagoa aurkezten du. Beraz, argi irradiaziopean, elektroiak eta zuloak B erdieroalearen metatuko dira. Elektroiak eta zuloak erdieroale berean metatzen direnez, elektroizulo bikoteak ezin dira eraginkortasunez bereizi [45].



12. Irudia. Tarte gurutzatutako heterolotura. Iturria: [45].

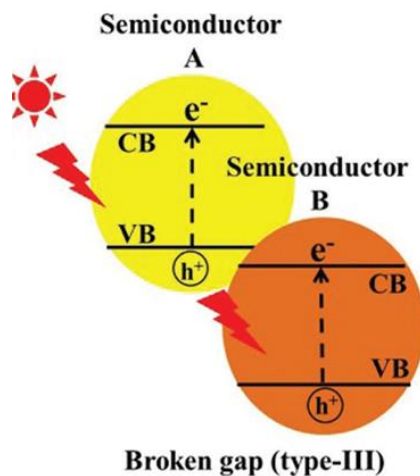
Tarte mailakatutako heteroloturaren kasuan, behean erantzitako 13. Irudiako egiturari dagokio. Kasu honetan, A erdieroalearen BB eta EBak, B erdieroalearenak baino altuagoak dira. Beraz, elektroizfotogeneratuak B erdieroalera transferituko dira, eta zuloak, A erdieroalera. Zentzu honetan, oxidazioa A erdieroalean eta erredukzioa B erdieroalean emango da, eraginkortasun handiagoz bereiziz [45].



13. Irudia. Tarte mailakatutako heterolotura. Iturria: [45].

Azkenik, tarte mailakatua hain muturrekoa bihurtzen denean, non bandak ez diren gainjartzen, tarte apurtutako lotura ematen dira, eta 14. Irudia. Tarte apurtutako heterolotura. Iturria: [45].ko egitura daukate.

Beraz, migrazioa eta bi erdieroaleen arteko bereizketa ezin da gertatu, eta horrek desegokia egiten du pare elektroien eta zuloen arteko bereizketa ematea [45].



14. Irudia. Tarte apurtuko heterolotura. Iturria: [45].

Aipatutako ohiko heteroloturen artean, agerian dago tarte mailakatua dela jarduera fotokatalitiko hobetzeko erabiltzen den metodo konbentzional eraginkorra, elektroien zulo bikoteen bereizpenerako egitura egokia delako.

1.5.5.3 FOTOKATALISIAREN APLIKAZIOEN ESKEMAK

Fotokatalisiaren fenomenoaren aplikazio nagusiak 5. Taulan adierazi dira [50]:

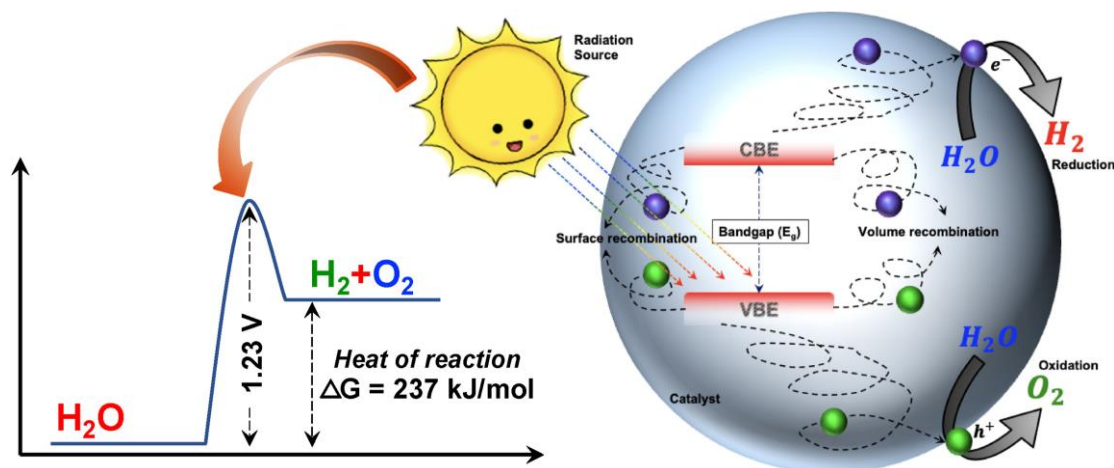
5. Taula. Fotokatalisiaren aplikazioen eskema

Aplikazioa	Fotokatalizatzailea	Temperatura	Presioa	Argi mota	Erreakzio baldintzak
Ur molekularen banaketa	TiO ₂ , CdS, CdSe, ZnO	25-80 °C	1 atm	UV edo eguzki-argia (300-400 nm)	Argia xurgatu eta uraren molekulak H ₂ eta O ₂ bihurtzea
Airearen purifikazioa (NO_x, CO desinfekzioa)	TiO ₂ , ZnO	25-50 °C	1 atm	UV edo eguzki-argia	Gas toxikoak oxigenoarekin eta urarekin erreakzionatzea
Uraren tratamendua (bakterioen aurka)	TiO ₂ , ZnO	20-40 °C	1 atm	UV argia (200-280 nm)	Patogenoak desegitea oxigeno aktiboarekin
Material fotokatalitikoak (garbiketa)	TiO ₂ , ZnO	20-40 °C	1 atm	UV edo eguzki-argia	Bakterioen eta poluzioaren aurkako funtzioak

1.5.5.3.1 UR MOLEKULAREN BANAKETA

Uraren banaketak leku berezia du fotokatalisari buruzko eztabaidetan. Aurreko 1.5.51 atalean azaldu den bezala, prozesu hau burutzeko erabiltzen diren katalizatzaile ohikoenak TiO₂, CdS edo CdSezko oinarria daukate.

Hidrogenoa, eguzkiak kitzikaturiko energia uretan irradiatuz askatzen da, hondakin moduan oxigenoa sortuz. Ur molekulak eguzkiak igorritako fotoi bat xurgatzen du, zeinaren energia erreazio ez espontaneo burutzeko nahikoa den. Elektroiek balentzia bandatik eroapen bandara salto egiten dute, ondoren uraren erredukzioa ematen da hidrogenoa sortzeko eta oxidazioa oxigenoa sortzeko, 15. Irudian ikusten den moduan. Fotosintesi naturalean ematen den lehen pausoa da, zeinaren produktuek (elektroi kitzikatuak) funtsezkoak dira hurrengo erreazioetarako. Ura banatzeaz gain, CO₂aren murrizketa eta N₂ren finkapena burutzeko gaitasuna duen teknologia bat da. Elektroiak laborategi batean beste era batzuekin hornitu ahal diren bitartean, eskala handiko erabileretarako, iturri fidagarri bakarra ura litzateke [51].



15. Irudia. Uraren molekularen banaketaren eskema. Iturria: [52]

Ur molekularen banaketa, fotoiak xurgatzea espezie kimikoak sortzeko oinarritzen denez, oso zaila da erreazioen zinetika, eraginkortasuna eta horretan parte hartzen duten mekanismoak alderatzea. Iturri desberdinak ikertuz, hidrogenoaren produkzioa 355.5 - 0.009 mmol/g bitartekoa izan daiteke katalizatzaile desberdinak erabiliz gero [53], [54], [55]. Bestalde, fotoiak xurgatzeko gaitasuna neurtzen duen aldagaia, itxurazko errendimendu kuantikoa edo apparent quantum yield ingelesez (AQY), 95.65 ailegatzea lortu da Rh/Cr₂O₃/CoOOH/SrTiO₃:Al-zko katalizatzaile bat erabiliz [56], eta azkenik, eguzkitik hidrogenoa sortzeko gaitasunaren etekina 23.96koa izatea lortu da AuSe/SnS-zko katalizatzaile bat erabiliz [57].

1.5.5.3.2 CO₂AREN ERREDUKZIOA

Industria iraultzaren abantailek sortutako CO₂-aren hazkuntza zelan murriztea izan da azken urteetako erronka handienetarikoa bat. Fotokatalizatzaileak eztabaida sakon horietan paper handi bat izaten ari dira Lurreko bizitzaren oinarria den prozesu fotosintesiarekiko daukan antzekotasunagatik. Une honetan, ahalegin gehienak produktibitatea handitzera bideratu dira, bereziki, bi edo karbono atomo gehiago dituzten konposatuak (C₂+) balio erantsi handiagoa dute nahiz eta normalean, metanoa, karbono monoxidoa eta bestelako konposatuak baino, hauek izanik normalean CO₂-aren murrizketaren produktu nagusiak [58], [59], [60], [61].

CO₂ eta ura erregai bihurtzea fotokatalizatzaile baten laguntzarekin, prozesu fotosintetiko naturala imitatuz, CO₂ isuri atmosferikoak murrizteko hurbilketarik oparoenen artean dagoela uste da. Ekintza horrek klima aldaketa arintzen lagunduko luke, eta, aldi berean, erregai berriztagarriak emango lituzke [59], [60], [61].

Eguzki argia, ura agente erreduktore eta fotokatalizatzaile gisa erabiltzen denean, prozesu hau fotosintesi artifiziala bezala ezagutzen da. Hidrogenoa behar diren elektroien eta protoien iturria izan daiteke, produktibitatea 3

magnitudeko ordenaz handituz [58]. Hidrogeno bidezko CO₂ fotokatalitikoaren erredukzioak erreakzioa era jarraian jarduteko aukera ematen du. Hala ere, fotosintesi artifizialaren gaur egungo etekina % 1ekoa da, eta kasu gehienetan handitu egin behar da. Kontuan hartuta eguzki fotovoltaikeen energiaren bihurteta % 20tik gorakoa den, iradoki da % 10eko edo gorako balioak behar direla fotosintesi artifiziala ekonomikoki bideragarria izateko [62].

Gaur egun zenbait produktu lortu daitezke katalizatzaile desberdinak erabiliz, 6. Taulan laburbildu direnak [56], [57]:

6. Taula. Fotokatalisian sortzen diren produktuak, katalizatzaile mota eta erreakzio baldintza desberdinekin

Produktua	Fotokatalizatzailea	Erreakzioaren baldintzak	Fasea
Karbono monoxidoa	TiO ₂ , Cu ₂ O, ZnO, gC ₃ N ₄	UV-Vis argia, 25-80°C, 1 atm	Gas
Metanoa	Cu-dopatua TiO ₂ , Ni, Ru	UV-Vis argia, 50-70°C, 1 atm	Gas
Metanola	TiO ₂ , Cu/TiO ₂ , MoS ₂ , BiVO ₄	UV-Vis argia, presio moderatua (1-10 atm)	Likidoa
Azido formikoa	TiO ₂ , g-C ₃ N ₄ , Cu ₂ O, BiVO ₄	UV-Vis argia, 25-60°C, 1 atm	Likidoa
Etanola	Cu ₂ O/TiO ₂ , ZnO/Cu, CdS	UV-Vis argia, presio moderatua	Likidoa
Hidrokarburo handiagoak (C₂H₆, C₃H₈, etab.)	Cu-TiO ₂ , ZnO/Ni, Co ₃ O ₄	UV-Vis argia, temperatura altuagoa (50-150°C), presio aldakorra	Gas/Likidoa

1.6 ONDORIOAK

Azken finean, bai ekonomia bai ingurumen araudiak izango dira bide teknologikoen aukeraketan erabakigarriak. Oro har, konbertsio prozesu zuzenenean, hala nola fotokimika bidezko ur zatiketak eta CO₂aren erredukzioak, abantaila ekonomiko batzuk izan ditzakete, izan ere, pausu bakarreko prozesuak dira, galerak murriztuz eta elektrizitate beharra saihestuz. Hala ere, ingurumen politikek eta araudi zorrotzek ere pisu handia izango dute teknologiaren garapenean eta ezarpenean. Emisio murrizketak sustatzeko legeek, karbono zerga bezalako neurriek eta energia iturri garbien aldeko pizgarriek fotokimikaren alde egin dezakete, bereziki CO₂aren balorizazioan.

Bestalde, garapen bidean dagoen teknologia izanik, oraindik ikerketa sakona behar du aplikazio industrialerako bideragarritasuna bermatzeko. Master Amaierako Lan honek teknologiaren ezagutza zabaltzea du helburu, eta horretarako, fotokatalizatzaileen funtzionamendua sakon aztertuko da, bereziki CO₂aren erredukzioan duten jarrera ebaluatuz.

2 ONURAK

Klimaren aldaketa mundu mailako erronka nagusietako bat bihurtu da azken hamarkadetan. Lan honen bitartez, atmosferan pilatu den karbono dioxidoaren gehiegizko kantitateak murrizteko eta bere orde, industrian baliagarria den produktu bat ekoizteko irtenbide bat proposatzen da.

Munduan urtero 10 giga Tona karbono dioxido atmosferara igortzen dira. Landareek emisio horien zati handi bat oxigeno bihurtzen duten arren, 2024an atmosferako karbono dioxido pilaketarik handiena eman zen (57.1 GtCO₂) eta ikertzaileek esaten duten 100 GtCO₂tan, munduko tenperatura globala 2°Czko hazkundea jasango lukeela [4]. Proiektu honen helburua, metatutako karbono dioxidoa berrerabiltzea da, adibidez industrian erabili daitezkeen alkoholak ekoizteko (4.,5.,6. Ekuazioak).

Master Amaierako Lan honen onurak hainbat alorretan ikus daitezke. Lehenik eta behin, atmosferako karbono dioxidoaren kontzentrazioa murrizteko teknologia berritzaile bat aurkeztzen du, berotegi efektuko gasak gutxituz eta klima aldaketa arintzeko irtenbideak proposatuz.

Bestalde, teknologia honek eguzki energia aprobetxatzen du iturri berriztagarri eta garbi gisa, hau da, energia iturri iraunkorren erabilera bultzatzen du, erregai fosilen mendekotasuna gutxituz eta energia garbiak sustatuz. Horrez gain, erredukzio fotokatalitikoak karbono dioxidotik, industrian interesgarriak izan daitezkeen zenbait konposatu ekoizteko aukera eskaintzen du, hala nola etanola edo azetaldehidoa.

Teknologia honen aplikazio industrialari dagokionez, ikerketak CO₂ erredukzio fotokatalitikoaren eskalagarritasuna eta sektore desberdinetan integratzeko aukerak aztertzen ditu. Horrela, prozesu industrialetan erabiltzeko aukera zabalduko litzateke.

Bukatzeko, nabarmendu nahi da ere horrelako proiektu batek ingeniari industrial batentzako zenbait onurak dakartzala. Haien artean, gaur egun eskaera handiko gai batean espezializatu ahal izatea (energia garbia, material aurreratuen garapena, katalisia, ekonomia zirkularra...), eta ikerkuntzan (lan esperimentalak burutuz) lan egin ahal izatea adibidez. Horrez gain, horrelako proiektu batean lan egin ahal izateak lan egiteko modua, arazo eta ez ustekoei beste ikuspuntu baten bidez aurre egiteko gaitasuna eta lana taldeka aurrera eramateko erak ere erakusten ditu.

3 HELBURUAK

Karbono dioxidoaren erredukzio fotokatalitikoari buruzko lan honen helburu nagusia teknologia honen potentziala eta aplikagarritasuna aztertzea da, karbono dioxidoaren emisioak murrizteko irtenbide jasangarri gisa. Lehenik eta behin, prozesu fotokatalitikoaren oinarri kimikoak ulertzea bilatzen da, bereziki fotokatalizatzaileek CO_2 molekulen deskonposizioan duten eragina aztertuz. Horretarako, fotokatalizatzaile desberdinen ebaluazioa egingo da, eta horien propietateak, hala nola eguzki energia aprobetxatzeko gaitasuna eta CO_2 eraldatzeko eraginkortasuna, sakonki aztertuko dira.

Lan honek argia eta uraren presentzian CO_2 aren fotokatalisiaren ondorioak aztertzen ditu, kobrezko HKUST-1 euskarri fotoaktibo ezberdinetan (C_3N_4 eta TiO_2). HKUST-1en izaera malguak MOF egiturak bata bestearen gainean geruzatzea ahalbidetzen du, MOFaren edukia euskarri ezberdinetan aldatzearen aukerarekin. Errendimendu fotokatalitikoa ebaluatu MOFaren formazio optimoa ikertzeko, CO_2 bihurtari eta produktuaren selektibitateari dagokienez. Hau lortzeko, konposatu ezberdinak batch erreaktore batean probatu dira, 370-420 nm-ko argi erradiatsopean, euskarri guztien eszitazio barrutia estaliz. Erreaktorea CO_2 z asetuz erabili zen, eta fase likidoa zein gaseosoa tarte jakinetan lagindu ziren erreakzioaren bilakaera denboran zehar aztertzeko. Ikusi dugu nola metalen eta estekatzaile aitzindarien geruza, euskarrian ezarri daitekeen, eta gero urratsez urrats hazi MOFen eduki zehatz batera iritsi arte. Ebidentzia difraktometro eta morfologikoek adierazten dute HKUST-1 hazkundera C_3N_4 -n hasierako geruzetara mugatu daitekeela, baina geruza gehigarriekin MOF hazkunderako ingurune gero eta uniformea eskaintzen duela. TiO_2 eta C_3N_4 azalera topologia oso desberdinak dituzten arren, C_3N_4 mesoporotsuak azalera handia du, eta horrek interfaze eremu handiagoa eskaintzen du, deposizio prozesuan ere eragina izan dezakeena. Edozein euskarrik azetaldehidoaren ekoizpena bultzatzen duen bitartean, HKUST-1 presentziak lehen produktua etanolera erreduzitzen du. C_3N_4 -n ingurune kristalinoagoa lor daiteke MOF kopurua gainazal osoa estaltzeko egokituz. Hala ere, hau ez da gertatzen TiO_2 konposatuetan, eta horrek MOF eduki askoz txikiagoak izatea eragin du. Beraz, lan honek C_3N_4 eta TiO_2 MOF hazkunderako euskarri gisa duten jokabideari buruzko ikuspegi berriak eskaintzen ditu. C_3N_4 egokiagoa dela nabarmentzen da eskala handiko MOF deposizioetarako. Ikuspegi hau beste MOF batzuk C_3N_4 -n ezartzera zabaltzeko, katalisian euskarri fotoaktiboak eskaintzen duen azalera hobeto ustiatzeko. Lan honek MOF deposizioari buruzko kontzeptuak argitzeaz gain, fotokatalisi bidezko erreaktoreak CO_2 bihurtzeko tresna eraginkor gisa aplikatzeko adibide esanguratsu bat ere eskaintzea du helburu.

Helburuak kuantifikatzeko orduan, garrantzitsua da katalizatzaile ezberdinen errendimendua eta berezitasunak ulertzea. Metal-organic framework (MOF) materialak sare metaliko eta organikoz osatutako egiturak dira, eta bereziki interesgarriak dira katalisi fotokimikorako, beren gainazal handia, egitura modularra eta doikigarritasun kimikoa direla eta. Aldiz, C_3N_4 ez-metalikoa den material bat da, egonkortasun termiko eta kimiko ona duena, fotokatalisiaren eremuan asko ikertua izan dena.

Gaur egungo ikerketek ez dute CO_2 ren fotoerredukzioaz hitz egiten HKUST-1 MOFa erabiliz. Orain arte egindako ikerketek NH_2 funtzionalizatutako HKUST-1en erabilera aztertu dute, eta emaitzek ondorengo konbertsio-mailak erakutsi dituzte: $43 \text{ molCO gCAT}^{-1}\text{h}^{-1}$, $1.3 \text{ molEtanol gCAT}^{-1}\text{h}^{-1}$ eta $0.1 \text{ molMetanol gCAT}^{-1}\text{h}^{-1}$, baita produktu gaseosoen ekoizpena ere. Hala ere, MOFen errendimendua beste fotokatalizatzaile batzuekin alderatzeko, garrantzitsua da konbertsio mailak, selektibitatea eta errendimendu orokorra ere kontuan hartzea.

Proiektu honen helburua katalizatzaile honen eragina karbono dioxidoaren erredukzioan aztertzea da, baita lortutako produktuen kuantifikazioa egitea ere. Gainera, MOFen konbertsio-datuak beste fotokatalizatzaile batzuekin alderatuz, material honek teknologikoki duen potentziala hobeto ebaluatuko da.

3.1 GARAPEN JASANGARRIRAKO HELBURUAK

2015eko irailaren 25ean, Nazio Batuen Erakundeak 17 helburu argitaratu zituen Garapen Jasangarrirako 2030 Agendara begira. Publikazio hori Garapen Jasangarrirako Helburuak (GJH) izendatu zen eta 16. Irudian agertzen diren proposamen guztiak sustatzea du helburu.



16. Irudia. Garapen Jasangarrirako Helburuak. Iturria:
https://programa.irekia.euskadi.eus/eu/sustainable_dev_goals

Karbono dioxidoaren erredukzio fotokatalitikoak eguzki energia erabiltzen du karbono dioxidoaren molekula eraldatzeko edo desagiteko, eta horrek garapen jasangarriko helburu batzuk lortzen laguntzen du. Hala nola, 7., 9., 11., 12., 13. eta 17. atalak.

- **GJH 7: Energia eskuragarria eta garbia.**

CO₂aren erredukzio fotokatalitikoak eguzki energia erabiltzen duenez, teknologia jasangarri honen garapenak energia garbien erabilera bultzatzen du, eta Europak 2030erako duen energia berriztagarrien kuota handitzeko helburua betetzen laguntzen du [63].

- **GJH 9: Industria, berrikuntza eta azpiegitura**

Europako industria politikek berrikuntza teknologikoa bultzatzen dute, eta fotokatalizatzaileek ikerketa eta garapenak industriaren eraginkortasuna hobetzen lagun dezake. Horrek lotura zuzena du Europako "Green Deal" estratejiarekin, non karbono gutxiko teknologiek zeregin garrantzitsua duten [64].

- **GJH 11: Hiri eta komunitate jasangarriak**

Ikerketa honek airearen kalitatea hobetzen du, kutsatzaileak atmosferatik kenduz, eta horrela hiri ingurune osasungarriagoak lortzen laguntzen du.

- **GJH 12: Ekoizpen eta kontsumo arduratsuak**

Teknologia honek CO₂a berrerabiltzen eta lehengai moduan erabiltzen du, ekoizpen eta kontsumo prozesu jasangarriagoak bultzatuz, baliabide naturalen erabilera eraginkorragoa sustatuz.

- **GJH 13: Klimaren aldeko ekintza**

CO₂ isurketak murriztea da Europar Batasunaren klimaren aldeko ekintza politiken helburu nagusia. CO₂aren erredukzio fotokatalitikoak zuzenean laguntzen du klima aldaketaren aurkako borrokan, karbono emisioak murriztuz eta jasangarritasuna bultzatuz [65].

- **GJH 17: Aliantzak helburuak lortzeko**

Teknologia hau aurrera eramateko, nazioarteko lankidetzak, ikerketa eta garapena beharrezkoak dira, bai sektore publiko eta pribatuaren artean.

4 ARRISKUEN ANALISIA

Proiektu hau esperimentala denez, entseguetan sor daitezkeen arazoak eta hauek eragindako ondorioak atal honetan laburbildu dira. Gainera, arazo horiek saihesteko edo gutxitzeko gomendioak ere jasota daude. Halaber, arazoak gertatuz gero, zer egin behar den eta hauek gure osasunean nahiz ingurunean izan ditzaketen kalteak ere azaldu dira. Jarraian, hartu beharreko neurrien sailkapena aurkezten da:

- **Orokorrak:** Laborategi barruan debekatuta dago jatea, erretzea, edatea eta aurikularrak erabiltzea. Horrez gain, eskumuturrak, bularrekoak eta bestelako apaingarriak ezin dira begi bistan egon, edonon tratatuta gelditu daitezkeelako. Laborategi guztiek dutxak eta iturri begi garbitzaileak dituzte.
- **Babes ekipo pertsonala:** Laborategian praka luzeak erabili behar dira beti, horrez gain amantala guztiz lotuta eraman behar da, eskularruak ondo jarrita eta beharrezkoa izatekotan babesteko betaurreko eta maskara pertsonala erabili behar dira kaltegarriak izan daitezkeen produktuak azaletik babesteko. Ile luzea izanez gero, bilduta eraman behar da edo txano batekin estalia, entseguak ez kutsatzeko eta ilea edonon sartzea saihesteko.
- **Kutsadura:** Laborategian, produktu kaltegarri batzuen neurgailuak daude kokatuta, adibidez, CO neurgailuak. Konposatu horien kontzentrazioa segurtasun mugatik gorakoa denean, neurgailuek alarma soinua sortzen dute, eta une horretan leihoak lehenbailehen ireki eta laborategitik ateratzea beharrezkoa da. Beste kutsatzaile mota batzuekin, adibidez, eskuetan edo arropan jauzi daitezkeenekin, are kontu handiagoa izan behar da. Eskularruak kendu behar badira, buelta eman ez egin behar da, eta ondoren eskuak ondo garbitu.
- **Presiopeko gasen botilak:** Botila bat ireki aurretik, kontuan izan behar da debekatuta dagoela presio erreguladoreari begira egotea irekitzen den unean. Gainera, botilak ez dira mugitu behar presio erreguladorea konektatuta dagoen bitartean. Makina batek erabiltzen duen gasen bat agortzen bada, arduradunarekin harremanetan jarri behar da, berak egingo baitu botilaren aldaketa.
- **Fugak:** Laborategian ohikoa da gas desberdinekin lan egitea eta batzuetan posiblea da botilen gasen ihesa gertatzea, adibidez, adsorbatzailea aldatzen denean. Nitrogenoa soilik elikatzea komeni da, ur eta xaboi pixka bat gehitzen bada eta burbuilak sortzen diren tokietan fugak daudela adierazten du, horrela errazagoa da fugak.
- **Suteak:** Sua hartu dezakeen edozein produktuen askapena derrigorrez estrakzio kanpaietan egin behar da.
- **Produktuek bere izaeragatik duten arriskua:** Gasekin lan egiten denean, kalte larrienak konposatuak arnasteagatik izango da eta aldiz likidoekin, azalarekin edo sentsibilitate handia duten gunekin kontaktuan egotea.
- **Istripua izanez gero zer egin:** Istripua larria ez izan arren, jarrera egokiaz jokatu behar da beti. Istripu ohikoenak errekontzak dira, eta hurrengo eran sailkatu daitezke:
 - **Errekuntza termikoak:** Lehenengo 10 minututan ur gazian mantendu behar da erre den area, ondoren pomada aplikatu. Talde honetan nitrogeno errekontzak sartzen dira. Errekuntza kimikoak tratatzeko, pomada eta krema espezifikokoak erabiltzea gomendatzen da. Begietan errekontza bat gertatzen bada, begi garbitzaile bat erabili behar da. Atal honetan azido eta baseen errekontzak ere sartzen dira.

- **Metodologian eman daitezkeen arriskuak:** Lan esperimental bat denez, arrisku asko gerta daitezke, haien artean ohikoenak hurrengo hauek dira:
 - **Elektrizitate barik gelditzea:** Ez da hain arraroa laborategia elektrizitate barik gelditzea, kasu honetan makinek ez dute funtzionatzen eta neurketa baten bitartean moztu bada elektrizitatea, kalkulu horiek galduko lirateke. Horrez gain, makina batzuek mantentze tenperatura altuak behar dituzte, GCak adibidez 350 °C-ko tenperatura behar du eta azkar hozten bada, probabilitate altuak daude labe barruko sistema apurtzeko.
 - **Prozedura zuzena burutu behar da beti:** Horrela ez bada, arrisku gehiago jasateko probabilitate handiagoa dago; adibidez, Autoclavean erabiltzen diren ontziak oso bero ateratzen dira, eta ez badira eskularru aproposak erabiltzen, oso ohikoa da eskua erretzea.
 - **Segurtasunerako 5S metodologia:** Proiektu hau egin den EHUko ikerkuntza taldeko laborategiek 5S metodologia jarraitzen dute, modu honetan errazagoa da laborategia txukun eta garbi mantentzea. Gainera, materiala topatzeko denbora sinplifikatu egiten da eta edonork aurkitu dezake laborategietan agertzen diren eskemetan. Honez gain materialaren kontrola bermatu behar da, hau da, laborategitik zeozer atera behar bada, erregistratuta gelditu behar da nork eta noiz hartu duen adieraziz. 5S metodologia hurrengo urratsetan azaldu daiteke:
 - Txukuntasuna
 - Garbiketa
 - Estandarizazioa
 - Aukeraketa
 - Hobekuntzak
- **Bestelako arriskuak:** Azaldu diren arriskuez gain, badira beste arrisku mota batzuk, haien artean aipagarrienak hauek dira:
 - **Planifikazioan gerta daitezkeen arriskuak:** Proiektuan atzerapenak makinak hondatzen direlako edo materiala faltan dagoelako, edo gizaki edo gailuen errorengatik kostuen igoera etab.
 - **Kalitate gutxiko emaitzak:** Gerta daiteke behin entsegu eta neurketa guztiak burutu ondoren, desbiderapen altuko (errore handiko) emaitzak jasotzea. Horrez gain posiblea da erreakzio guztiak burutu eta gero konturatzea ez dugula inongo aldaketarik gauzatu likidoetan.
 - **Ingurumen inpaktu handia**

Amaitzeko, komenigarria da ere probabilitate inpaktu matrize bat eranstea. Eskema hauek, gertakari bat gertatzeko probabilitatea eta horren eragina aztertzen du, 7. Taulan ikus daitezkeen moduan.

7. Taula. Probabilitate inpaktu matrizea

PROBABILITATE MATRIZEA						
PROBABILITATEA	Ia seguru		A			
	Probablea					
	Posiblea			B	C	
	Baxua					
	Oso noizbehinka					
		Oso txikia	Txikia	Ertaina	Handia	Oso handia
		ERAGINA				

- A. Material falta. Oso probabilitate altua dago, planta berri bat eraiki behar da eta beraz, material berria eskatu (argiak, haizagailuak, kontrolagailuak...). Eragina baxua da baldin eta denboraz ailegatzen badira.
- B. Jakintza falta. Ikerketa berria bat gauzatuko denez, posible da prozesu batzuk guztiz ondo ez ulertzea. Eragina aipagarria izan daiteke
- C. Lortutako produktuen emaitzak espero ez direnak izatea. Eragin altuko aldea, eta nahiko posiblea, beraz, erne egon beharko.

5 PLANIFIKAZIOA

5.1 SARRERA

Planifikazioa edozein proiektu aurrera eramateko joratu beharreko prozedura garrantzitsuenetako bat da. Atal honek ikerketan lortutako informaziotik dokumentura arte jarraitu diren urrats guztiak azaldu eta neurtzea du helburu. Horrez gain, atal honen amaieran Gantt diagrama erantsi da, jarraitutako planifikazioa modu ikusgarriago batean ulertzeko. Lan honetan zehar egindako etapa guztiak honako hauek izan dira:

1) Bibliografia hautatu:

a. Bilaketa:

- i. *Deskribapena:* Ezin bestekoa da lanean hasi baino lehenago testuingurua, eta aurrekariak eta gaur egungo egoera ondo deskribatzea, horretarako ScienceDirect, Springer, Ekaia eta bestelako aldizkarietan egiaztatua izan den dokumentazioa bilatu da.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Ordenagailua, Interneta, EHU/UPVko VPNa
- iii. *Denbora:* 8 aste

b. Lortutako informazioa tutorearekin partekatu

- i. *Deskribapena:* Aurreko atalean bilatu den informazioa lan honen gaiarekin bat datorrela ziurtatzeko. Informazio gehigarria eransteko edo beharrezkoa ez dena ezabatzeko balio du.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Tutorearen denbora
- iii. *Denbora:* 6 egun

2) Lan esperimentala gauzatu aurretik kontutan izan beharreko gauzak

a. Proiektuaren irismena eta helburua ezartzea

- i. *Deskribapena:* Lan esperimentala burutu aurretik proiektuaren irismena eta helburuak aztertzen badira askoz errazagoa izango da ulertzea zer egiten den proiektuaren etapa bakoitzean.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Denbora, tutore eta lankideen arteko komunikazioa
- iii. *Denbora:* 1-2 aste

b. Laborategiko tresneria zelan funtzionatzeko duen ikastea

- i. *Deskribapena:* Emaita fidagarriak izateko, ondo menperatu behar dira laborategietan dauden gailuak, zelan kalibratu eta zer eskakizun behar dituzten dana ondo funtzionatzeko.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Lankideen denbora
- iii. *Denbora:* 8 egun

3) Lan esperimentala

a. Laginen prestaketa

- i. *Deskribapena:* Ikertu beharreko laginak aldeztu aurretik sintetizatu eta prestatu behar dira. Katalizatzaile desberdinak erabiliko direnez, bakoitzak bere aurrez aurreko ikerketa, prestaketa eta prozedura izango du.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Laborategiko tresneria eta Patricken denbora
- iii. *Denbora:* 15 egun

b. Likidoen analisisa

- i. *Deskribapena:* Zenbait analisi desberdin egin behar dira likido bakoitzeko; gainera, emaitza ontzat hartzeko, 3 biderrez errepikatu behar dira entseguak eta desbiderapena % 2-3a baino txikiago izanda.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Laborategiko tresneria
- iii. *Denbora:* 8 aste

c. Emaizak jasotzea

- i. *Deskribapena:* Analisi guztiak burutu eta gero, datuak jaso eta interpretatu behar dira.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Ordenagailua
- iii. *Denbora:* 3 egun

d. Ondorioak

- i. *Deskribapena:* Emaiz guztiak jaso eta gero, ondorioak atera behar dira, egin den lanaren analisi sakona eta helburuak bete diren edo ez aztertzeko.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Ordenagailua eta Patricken denbora
- iii. *Denbora:* Aste bete

4) Txostena idaztea

- i. *Deskribapena:* Saiakuntza guztiak burutu, emaitzak eta ondorioak jaso eta gero, txosten batean bilduko da jasotako informazio guztia.
- ii. *Baliabide teknikoak:* Ordenagailua
- iii. *Denbora:* 11-12 aste

5.2 GANTT DIAGRAMA

KARBONO NITRUROAN ETA TITANIO DIOXIDOAN OINARRITUTAKO MOFEN EZARPENA KARBONO DIOXIDOAREN MURRIZKETARAKO

Lanaren deskripzioa	Nork	Egoera	2024/7/9	2024/7/14	2024/7/19	2024/7/24	2024/7/29	2024/8/3	2024/8/8	2024/8/13	2024/8/18	2024/8/23	2024/8/28	2024/9/2	2024/9/7	2024/9/12	2024/9/17	2024/9/22	2024/9/27	2024/10/2	2024/10/7	2024/10/12	2024/10/17	2024/10/22	2024/10/27	2024/11/1	2024/11/6	2024/11/11	2024/11/16	2024/11/21	2024/11/26	2024/12/1	2024/12/6	2024/12/11	2024/12/16	2024/12/21	2024/12/26	2024/12/31	2025/1/5	2025/1/10	2025/1/15	2025/1/20	2025/1/25	2025/1/30	2025/2/4	2025/2/9	2025/2/14
TXOSTENA																																															
Txosten zientifikoak irakurri	Haritz	Bukatuta																																													
Nagusiarekin berba egin	Haritz eta Iker	Bukatuta																																													
Zalantzak lankidearekin arg	Haritz eta Patrick	Bukatuta																																													
Bilerak	Haritz, Patrick eta Iker	Bukatuta																																													
Txostena idatzi	Haritz	Bukatuta																																													
Zuzenketak egin	Haritz eta Iker	Bukatuta																																													
LAN ESPERIMENTALA	Haritz	Bukatuta																																													
Laginak prestatu	Haritz eta Patrick	Bukatuta																																													
Karakterizazioa egin	Haritz eta Patrick	Bukatuta																																													
Esperimentuak burutu	Haritz	Bukatuta																																													
Analisiak burutu	Haritz	Bukatuta																																													
Ondorengo karakterizazioa	Patrick	Bukatuta																																													

6 METODOLOGIA EXPERIMENTALA

Atal honetan laginaren prestaketa eta karakterizazioa azalduko da. Titanio dioxidoa (%99), kobre (II) nitrato hemipentahidratoa (% 98), zianamida (% 99), LUDOX HS40 silize koloidalaren disoluzioa, melamina (%99), etanola eta azetona Aldrich-en erosi ziren. Trimesiko azidoa (BTC, % 98) eta amonio hidrogeno difluoruroa (% 97) Thermo-Fisher Scientific-en erosi ziren.

6.1 LAGINAREN PRESTAKETA

Lehenik eta behin oinarriak zelan prestatu diren laburbilduko da:

- **gCN:** Prestaketa estandar batean, 50 g melamina gehitzen zaio azal estaliko zeramikazko arrago bati, eta 550 °C-tan berotzen da 4 orduz (arrapala: 5°C/min). Hori koloreko hauts distiratsua, urarekin garbitzen da (2x500mL), iragazi eta gero hutsean lehortzen da 50°C-tan 24 orduz.
- **mpgCN:** LUDOX silizezko txantilo baten bidez prestatzen da. Prestakin estandar batean, zianamida (30 g), LUDOX HS40 soluzioarekin nahasten da (75 g). Disolbatzailea hutsean lan egiten duen labe batean kentzen da eta hondakin likatsua 80°C-tan berotzen da ur bainu baten pean. Erreakzio exotermikoaren ondoren, sortzen den hauts zuria biltzen da, azalez estalitako arragoa batera transferitzen da eta nitrogeno atmosferaren azpian 550 °C-tan berotzen da 4 orduz (arrapala: 2,1 °C/min). Hori iluneko hautsa, uretan murgiltzen da (500 mL) plastikozko baliza batean. Amonio hidrogeno difluoruroa (120g) gehitzen zaio silize txantiloari, eta soluzioa 24 orduz irabiatzen da. Ondoren, solidoa iragazi eta erabat garbitzen da uretan (3x300 mL) geratzen diren HF eta SiF₄ kentzeko. Produktua iragazi eta gero hutsean lehortzen da 50 °C-tan 24 orduz.
- **HKUST-1:** Uretan C₃N₄ edo TiO₂ (4g) nahasketa bati gehiegizko Cu(NO₃)₂ hemipentahidrato (2g) gehitzen zaio eta nahasketa 12 orduz irabiatzen da kobrea euskarrian banatzeko. Ondoren, garbitu gabe iragazten da nahasketa. Azido trimesikoko disoluzio bat prestatzen da (% 10 Cu edukiari dagokiona) etanolean (30 mL) eta iragazitako kobrezko oinarria gehitzen zaio. Ordu batean irabiatu ondoren, nahasketa autoklabean sartzen da eta 150 °C-ra berotzen da 18 orduz. 10HK@euskarria iragazketaren bidez isolatzen da, urarekin (2x50mL) eta metanolarekin garbitzen da soberako kobrea eta etanola kentzeko, ondoren hutsean lehortzen da 50°C-tan 24 orduz. Prozedura berriro errepikatzen da, produktua azkenik lehortu baino lehen hutsean sartzen da 120 °C-tan 24 orduz.

MOF kantitate altueneko lakinak (% 20/% 40) hurbilen dagoen aurreko HK@euskarria erabiliz prestatzen dira (% 10 edo % 20) hurrengo geruzaren gainean geruza bat gehituz prestatzeko oinarri gisa. Ohiko prestakin batean, euskarria (2g) eta Cu(NO₃)₂ x2,5 H₂O (732mg/2,19g) nahasten dira uretan (15 mL/30 mL) eta BTC (334mg/1.0g) etanolean (15 mL/30 mL). Nahasketa 60 minutuz irabiatzen da eta gero autoklabe batera eramaten da 150 °C-tan 18 orduz. Autoklabean 6 orduz hozten uzten da eta iragazketaren bidez isolatzen da, urarekin erabat garbitzen da (2x50mL) eta metanolean esekitzen da (100 mL), soberako kobrea eta etanola kentzeko, gero hutsean lehortzen da 50°C-tan egun batez. Prozedura beste behin errepikatzen da, produktua berriro lehortu baino lehen hutsean sartzen da 120 °C-tan 24 orduz.

6.2 LAGINAREN KARAKTERIZAZIOA

Katalizatzailearen X-Ray Difrakzio (XRD) neurketak PHILIPS X PERT PRO difraktometro automatiko bat erabiliz egin ziren Cu-Kerradiazioz eta PIXcel egoera solidoko detektagailu batekin. Lagin bakoitzaren egonkortasun termikoa ezagutzeko, analisis termogravimetricoa (TGA) N₂ eta H₂ pean egin zen, proba hauek TG 209 F3 Tarsus de Netzsch VersaProbe III termobalantzearekin egin ziren. Masa espektrometria neurriek Pfeiffer Quadstar QMS 422 masa

espektrometroan egin ziren, TGA sistemarekin konektatuta. Laginak TGA balantzan sartu ziren nitrogeno atmosferan, eta gero gas fluxua neurketa, nahastera (5% H₂ Argonean edo nitrogenoan) aldatu zen. Berogailuaren ondoren, ihes gasak MS sisteman purgatzeko dira. X-ray fotoelektroniko espektroskopia (XPS) neurrientzat, iturri Al-K erradiazio monokromatiko duen (E= 1486.7 eV) eta Ag (Ag 3d5/2, 368.26 eV) erabili ziren. Scanning transmission electron microscope (STEM) irudiak, EDS-ekin batera, FEI Talos F200X erabiliz egin ziren. UV-Vis erantzuna Perkin Elmer-en UV-Vis-NIR Lambda 950-rekin neurtu zen, gainera, kargaren birkonbinazioa fotolumineszentzia (PL) bidez aztertu zen, eta esperimendu hauetarako Spectra-Physics-en Mai Tai HP laser iturri bat erabili zen. Laserraren uhin luzera 345 nm-tik 520 nm-ra zen Inspire Blue bigarren harmoniako sortzaile batekin (Radiantis). BET azalera neurtu zen FTIR neurriek erabiliz. EPR neurriek Bruker ELEXSYS 500 espektrometroan (X banda) egin ziren, gelako tenperaturan. Espektrometroa ER-4123-SHQ super high-Q erresonadorearekin hornituta zegoen eta S4 eremu magnetiko nuklearra (NMR) proba batekin kalibratua. Maiztasuna (~9.395 GHz) mikrouhin maiztasun integratu batekin zehaztu zen.

6.3 NEURKETA FOTOKATALITIKOAK

Konposatu guztiak uretan asetutako CO₂ erredukzioaren portaera fotokatalitikoa aztertzeko frogatu dira. 50 mL ur eta 3 mL TEOA nahasketa CO₂ 20 minutuz jariatzen asetzen da. Katalizatzailea (600mg - 1g) sistema itxi batean disoluzioan nahasten da. Euskarrietarako baldintza konparagarriak bermatzeko, katalizatzaile guztiak bi uhinluzeratan (370 nm eta 427 nm, irradiazioa: 200 W/cm²) irradiatuz probatu dira. Lehen orduan, neurketak 5 minutuero egiten dira, 0,5 mL-ko likidoaren laginketaren bidez. Ondoren, lehen 6 orduetan, orduero 0,5 mL-ko laginak hartzen dira eta gasaren eboluzioa konektatutako gas poltsa baten bidez egiaztatzen da. Gaueko neurketak 24 ordu igarota egiten dira. Likido laginak GC-MS sisteman analizatzen dira (Shimadzu GCMS-QP2010SE), eta gas produktua GC sistema batean injektatzen dira (Agilent 7890A). Katalizatzailea PXRD eta XPS bidez ikertzen da erabileraren ondoren. Fotorredukzioaren inpaktua egiaztatzeko, HKUST-1 dekantaziorik gabeko euskarria baldintza berberetan probatzen da, argi kitzikapenik gabeko CO₂-dun fotokatalizatzaile multzo bat bezala.

Bestalde, kalkuluaren aldetik, prozesuan etanola eta azetaldehidoa sortzen direla aztertuz gero, 2. eta 3. Ekuazioak konbertsioa eta selektibitatea kalkulatzeko, 4., 5. eta 6. formulak erabili dira.



$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{erreakzionatu}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{hasierakoak}}} \times 100 \quad \text{Ekuazioa 4. CO}_2\text{ren konbertsioa}$$

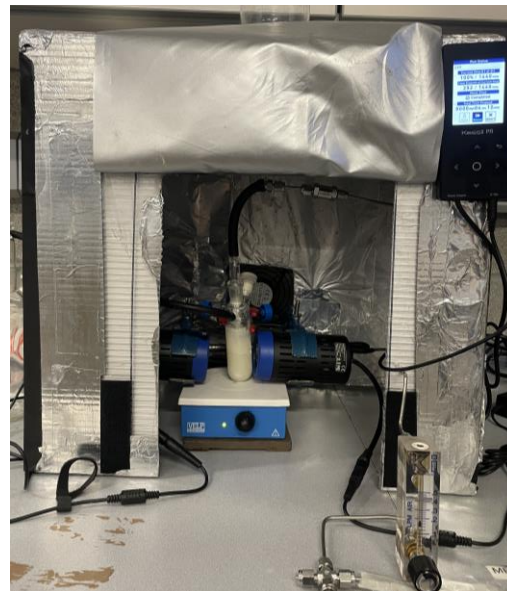
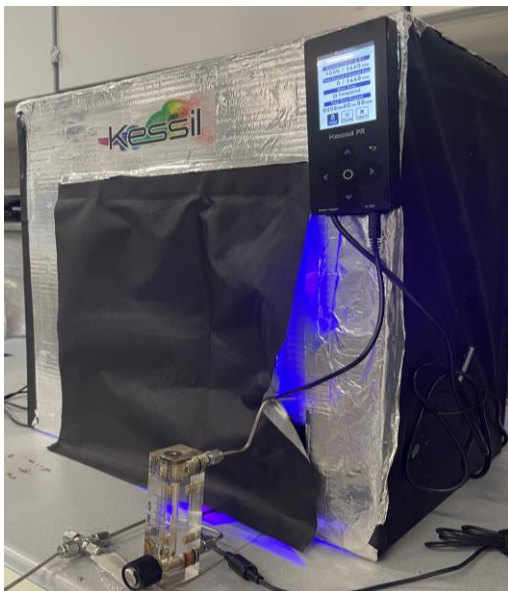
$$S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(\%) = \frac{2x n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{erreakzionatu}}} \times 100 \quad \text{Ekuazioa 5. Etanolaren selektibitatea}$$

$$S_{\text{CH}_3\text{CHO}}(\%) = \frac{2x n_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{erreakzionatu}}} \times 100 \quad \text{Ekuazioa 6. Azetaldehidoaren selektibitatea}$$

Eta azkenik, ekoiztutako molak kalkulatzeko, GC-Masas gailuarekin lortutako areak kalibratu dira, ondoren, jakinik zenbat injektatzen den eta area-kontzentrazioa, sortutako produktuen bolumena jakin daiteke, eta dentsitatea eta masa molarra kontutan hartuz, molak kalkulatu dira.

6.4 FOTOKATALISI INSTALAZIOA

Lan honetan burututako esperimentu guztiak 17. Irudian agertzen den instalazioa erabili da. Bertan, 18. Irudiako, 50 mLzko DOCAL erreaktorea erabili da, zeinak tutu bat eratzi zaio (18. Irudia ezkerra) CO₂a disoluzioan burbuilatu ahal izateko. Horrez gain, likidoak gas poltsara pasatzea ekiditeko, 19. Irudiko tranpa bat erabili da, bertan lurrunak kondentsatu egiten dira eta ez dira gas poltsara eta ondoren xiringara eta kromaografora pasatzen. Azkenik instalazio osoaren ideia hobe bat izateko, 20. Irudiko eskema erantzi da.



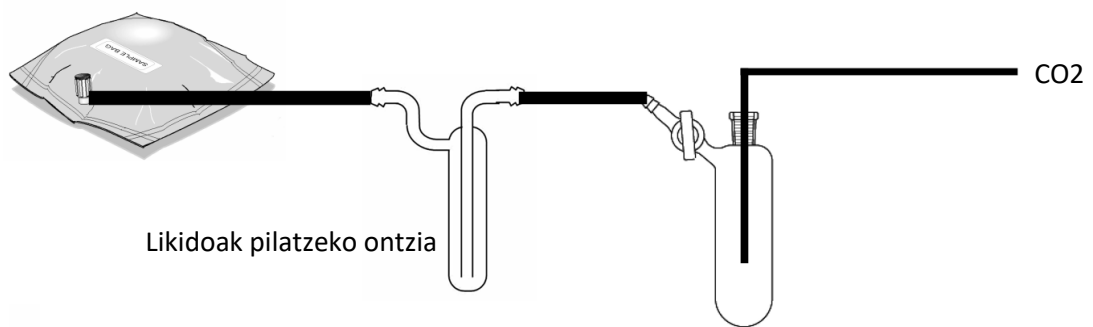
17. Irudia. Fotokatalisi instalazioa



18. Irudia. Fotokatalisi erreaktorea. Ezkerreko argazkia errektore hutsa eta eskumakoan erreaktorea fotokatalizatzaile batekin eta instalazioan jarrita



19. Irudia. Likidoak pilatzeko ontzia



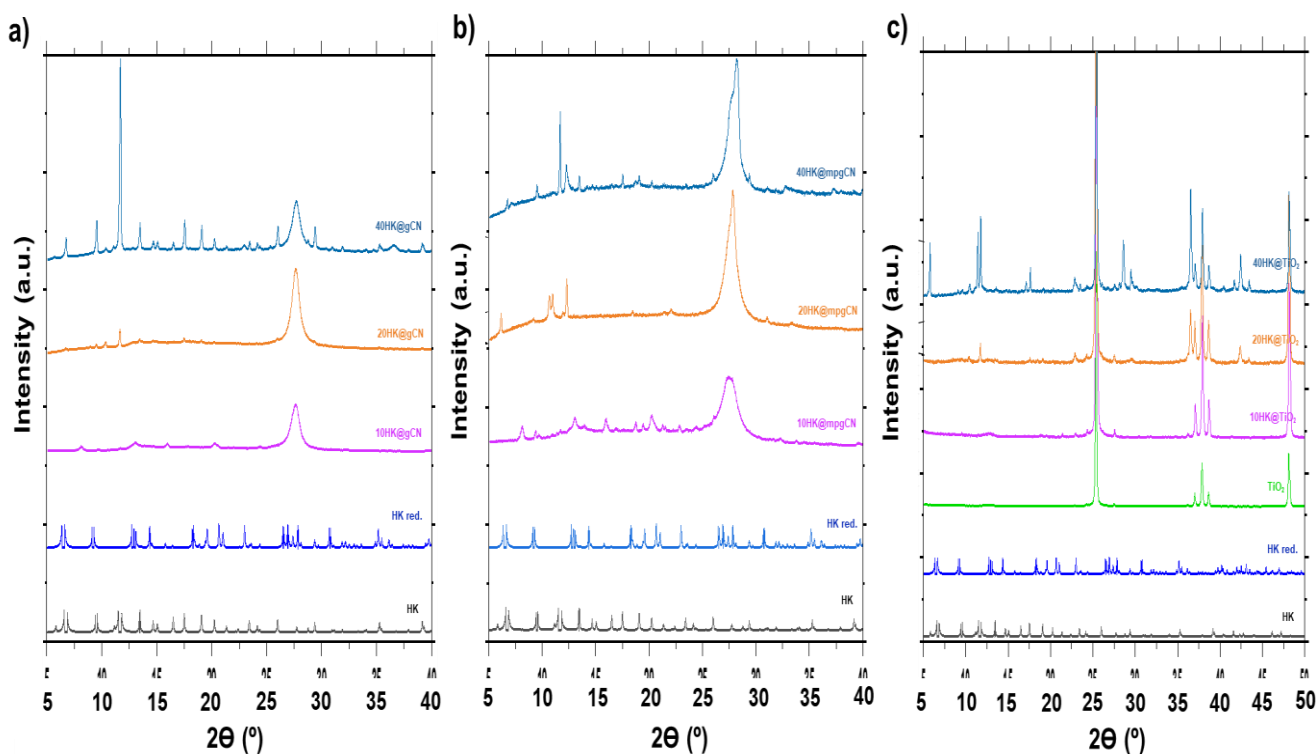
20. Irudia. Instalazioaren eskema osoa

7 EMAITZAK

7.1 LAGINAREN KARAKTERIZAZIOA

PXRD azterketak erakusten du karbono nitruroan oinarritutako materialen egitura desberdintasunak daudela, hauspeaturiko geruza kopuruaren arabera. Aurkikuntza nagusiak:

- C_3N_4 oinarritutako materialak:** PXRD seinaleen aldaketek erakusten dute HKUST-1 jatorrizkoarekin korrelazioa hobetzen da deposizio kopurua handitzean, eta 40HK@gCN laginak erakusten du antzekotasun handiena. Goi angeluko MOF seinaleak ez dira ageri edo nabarmen murriztuta daukate, 6.9° eta 9.3° -ko seinale nagusiak barne (21. Irudia,a).
- Mesoporotsuak diren C_3N_4 euskarriak (mpg-CN):** PXRD-k baieztatzen du haien mezoporositatea, angelu baxuko seinale bereizgarriekin. Ereduak antzekoak dira gCN euskarrietan ikusitakoekin, eta MOF deposizio altuena duten laginek (40HK@mpgCN) erakusten dute antzekotasunik handiena HKUST-1-rekin. Bereziki, mpgCN seinaleetan aldaketa bat gertatzen da 40HK@mpgCN laginean, 27.1° -ko C_3N_4 seinale nagusia zatituz (21. Irudia,b).
- TiO_2 oinarritutako katalizatzaileak:** PXRD erduetan HKUST-1en lehenengo geruza faseetan espero diren seinaleak ageri dira. MOF seinaleak ikus daitezke lagin gehienetan, 10HK@ TiO_2 laginean izan ezik. Bestalde, 40HK@ TiO_2 laginak, Cu zentroen murrizketa eta HKUST-1 egituraren degradazio zantzuak ditu, Cu^0 -ren seinalea 29.5° , 36.5° , 42.4° eta 61.4° -tan agertuz. 20HK@ TiO_2 eta 40HK@TiO laginetan Cu agerpenak ikus daitezke 43.4° , 50.5° eta 74.1° -tan, baina TiO_2 ko Bragg ertzekin gainjartzea dela eta, ezin da ziurtasunez baieztatu (21. Irudia,c). Bitxia bada ere, nahiz eta espezie murriztuak ikusten diren, ez dago PXRD gainjartzerik HKUST-1 murriztuaren literaturarekin.

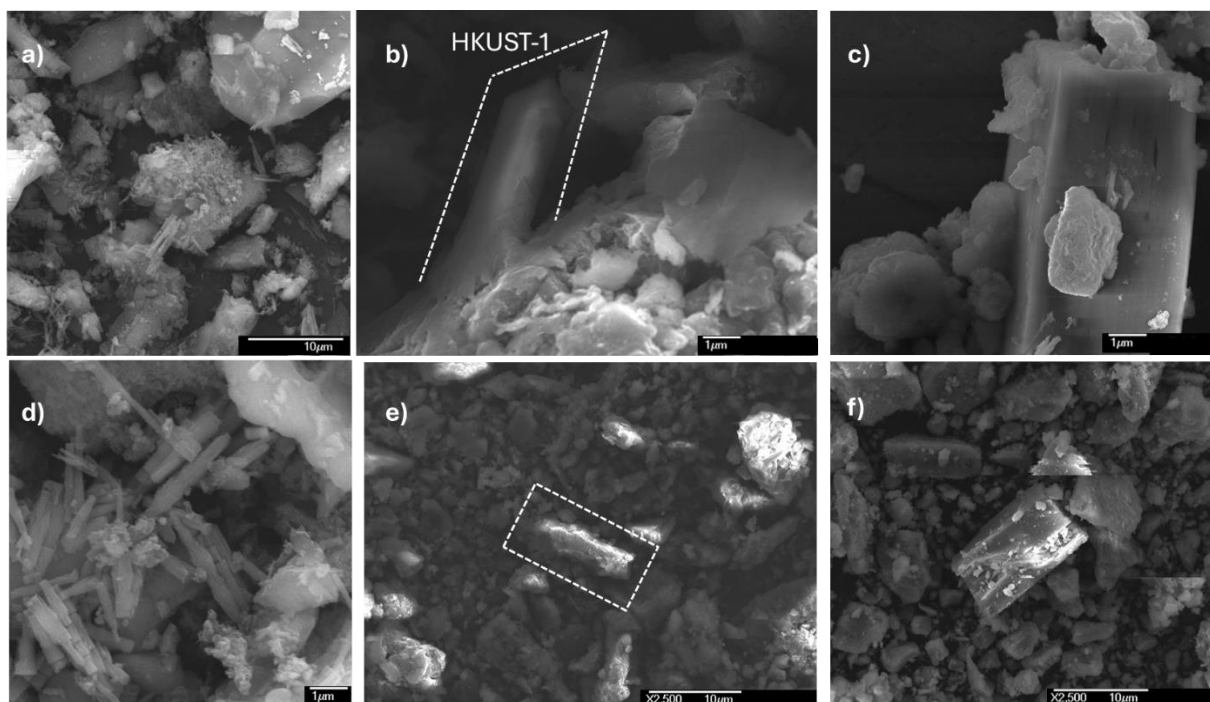


21. Irudia. a) HK@gCN espezieen PXRD, HKUST-1 jatorrizkoarekin eta haren murriztutako deribatuarekin alderatuta.
 b) HK@mpgCN espezieen PXRD, HKUST-1 jatorrizkoarekin eta haren murriztutako deribatuarekin alderatuta.
 c) HK@TiO espezieen PXRD, TiO -rekin, HKUST-1 jatorrizkoarekin eta haren murriztutako deribatuarekin alderatuta.

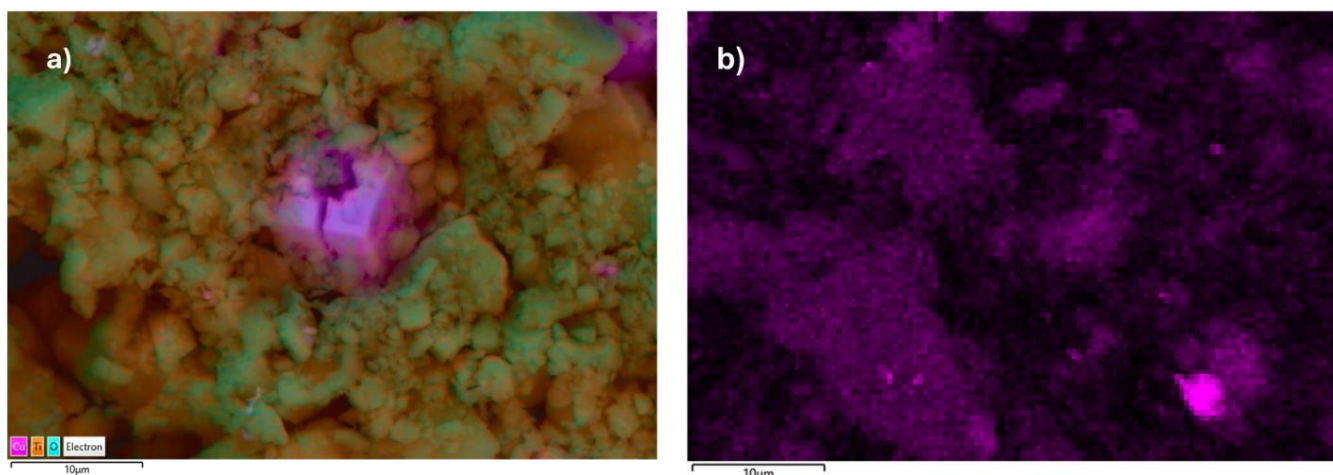
PXRD analisiak erakusten du HKUST-1-en TiO_2 gaineko deposizioak kristalinitate maila altua duela, baina deposizio zikloak gehitu ahala degradazio zantzuak agertzen direla. TiO_2 -n seinaleak ez dira guztiz argiak, eta HKUST-1-ekin lotutako seinaleak oso ahulak dira, deposizio kopuru txikia dela adieraziz.

- **TiO_2 oinarritutako laginak:** HK@TiO_2 laginek kontrako jokabidea erakusten dute C_3N_4 oinarritutako laginekiko, kristalinitatea gutxituz eta HKUST-1 jatorrizkoarekin bat etortzea okertuz. Honek iradokitzen du TiO_2 euskarriak MOF-en konposizioa progresiboki hondatzen dela deposizio geruzak gehitu ahala, baldintza errektiboen eraginez.
- **C_3N_4 oinarritutako laginak:** % 20-40 pisuzko deposizioarekin, PXRD seinaleak nabarmenagoak bihurtzen dira, 40HK@gCN laginak HKUST-1 jatorrizkoaren antzekotasun handiena erakutsiz. Aldaketa hau bi fase bitartekariren bidez gertatzen dela dirudi (10HK@gCN eta 20HK@gCN).
- **gCN eta mpgCN konpositeak:** Kristalinitatea orokorrean baxua da, eta amorfoa den osagaia 40HK@gCN laginean bakarrik gutxitzen da, mpgCN-k amorfotasun maila altua mantenduz. Bestalde, mpgCN-n azalera handiagoak MOF kopuru handiagoa behar du gCN-n efektu bera lortzeko, eta horregatik 40HK@mpgCN seinaleek ez dute HKUST-1 jatorrizkoarekin bat egiten.
- **Azaleko interakzioak eta isolamendu efektua:** mpgCN laginetan 27.4° -ko seinale nagusien aldaketa MOF eta euskarriaren arteko interakzioekin lotuta dago, gCN-n ikusten ez dena azalera kontaktu txikiagoa dela eta. HKUST-1-en kobrea, eta MOF-ak C_3N_4 -ko interakzioekin egitura ezezagun eta amorfoago batera bideratzen direla iradokitzen da.
- **Geruzaketa prozesua eta MOF akatsen zuzenketa:** Geruza berriak gehitzean MOF akatsak gutxitzen dira, baina horrek isolamendu efektua eragiten du, aurreko geruzek MOF-en erredukzio zuzena galaraziz. Hau C_3N_4 materialen ezaugarri berezia da, eta TiO_2 -n ez denez gertatzen, ez dago harreman zuzenik euskarriaren fotoaktibitatearekin.

Azalera analisisa eta metal edukiaren zehaztapena SEM-EDX eta XRF bidez, MOF kristalen hazkuntza euskarri ezberdinetan aztertzeko erabili dira. SEM irudietan (22. Irudia) HKUST-1 kristalen hazkundera ikus daiteke gCN gainean, non kristalen tamaina 2-3 μm -koa den 40HK@gCN laginean (22. Irudia, a,d). Bestalde, mpgCN laginak ez du kristal handiagoen sorrera ahalbidetzen, gainazal amorfo batez estaltzen baita (22. Irudia b,e) kristalaren eta euskarriaren arteko trantsizio argirik gabe. TiO_2 euskarriaren kristal handiak sortzen dira, baina atxikimendu ahula dute eta gainazalean bakarrik daudela dirudi (22. Irudia, c,f). Kristalen morfologiari dagokionez, C_3N_4 euskarriak kristalaren eta euskarriaren arteko trantsizio leuna erakusten du (22. Irudia,b), MOF-a euskarriaren fusionatzen delarik, eta TiO_2 laginak askoz lotura ahulagoa du, interfazean partikulek eroankortasun elektronikoa eragin dezaketelarik. HKUST-1-en ohiko oktaedro formarik ez da ageri MOF laginetan, eta mpgCN-n hazitako HKUST-1 laginak harri irin itxurakoak dira [66], [67]. Metal edukiaren banaketari dagokionez, mpgCN-n kobrea edukia altua da, eta MOF amorfo kantitate handia dago, amorfoa den C_3N_4 -k HKUST-1 kristal hazkundera bideratzen duelako. TiO_2 -n, berriz, Cu edukia oso lokalizatua da, kristalinitate handiarekin baina kantitate oso txikian. Hau 23. Irudian baieztatzen da, zeinak HKUST-1 kristalak erakusten dituen TiO_2 -an, C_3N_4 baino itxura definituago batekin. Izan ere, mpgCN-n oinarritutako laginek ez dute kristalezko itxura definiturik erakusten (23. Irudia,b 22. Irudia, a,d,e,f). HKUST-1-en ohiko oktaedro morfologia ez da MOF laginetan ikusten eta askotan errotutako laginen itxura daukate. Hau euskarriaren gainazala metal gatzekin asetzearen ondorio izan liteke. HKUST-1-ren deposizioan euskarriaren eragina are nabariagoa da mpgCN eta TiO_2 alderatzean, mpgCNk kobrezko edukia nahi den MOF kantitatea du, amorfotasun maila altuagorekin. PXRD datuek erakutsitako geruza efektuak SEM mailan ere baieztatzen dira, MOF-en hazkundera eta morfologia euskarriaren arabera baldintzatuta daudela erakutsiz.



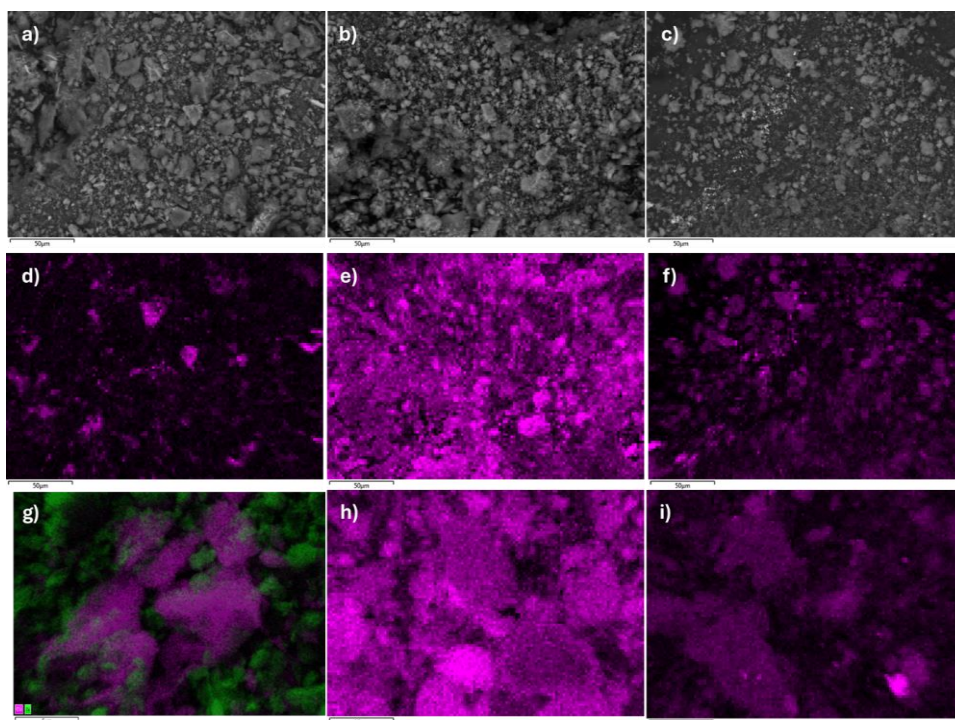
22. Irudia. a) HKUST-1 kristalak gCN euskarrian 40HK@gCNn, b) HKUST-1 kristalak C3N4 euskarriarekin fusionatuta eta c) 20HK@TiO2 euskarria. Kristalak TiO2-ri lotzen zaizkio, eta C3N4 materialari fusionatuta daude. d) 40HK@gCN euskarriaren kristal-formazioen handitzea, e) kristal-hazkundera 40HK@mpgCN euskarrian eta f) 40 HK@TiO2 euskarria. TiO2-rekin hazitako MOF-arekin alderatuta, C3N4-ko kristalek ia nabaritzen ez den morfologia dute, inguruko euskarriarekin alderatuta.



23. Irudia. HKUST-1 deposizioen SEM-EDS neurketa. a) TiO2 euskarriaren gainean HKUST-1 kristalaren inguruko konposizio elementala erakusten duen irudi bat, MOF egituraren barruan Cu-ren sakabanaketa oso lokalizatua erakutsiz. b) Cu (morea) banaketa 40HK@mpgCNn.

24. Irudia HKUST-1-en mpgCN-zko deposizioaren hainbat etapa erakusten ditu. SEM handipenarekin aztertutako eremua, kobrezko edukia eta banaketa hobeto ebaluatzeko handipen gehigarri bat erabili da. Irudi guztien berde kolorea, nitrogeno banaketari atxikitzen zaio eta arrosa aldiz kobrera, 10HK@mpgCN (24. Irudia a,d,g), 20HK@mpgCN (24. Irudia, b,e,h) eta 40HK@mpgCN (24. Irudia c,f,i). SEM-EDS bidez kobrezko edukia araber, mpgC₃N₄-ren estaldura progresiboa ikusten da, tokiko estaldura batetik (% 10 pisutan) ia erabateko estaldurara (% 20 pisutan). MOF eduki handiagoeekin, azalera guztiz estalita egotea espero da, SEM-EDS-ek 20- eta 40HK@mpgCN-rako, gertatzen denez, %34 eta %38 kobre detektatzen baititu, jatorrizko HKUST-1-en kobrezko gehieneko edukia (%29 inguru) gaintutuz. Hala ere, kobrezko edukiak aldakorak izan daitezke, MOF-en balentzia egoera mistoa dela eta, karga oreka lortzeko kobre gehiago behar baita. EDS bidez, euskarria dagoeneko detektatzen ez dela frogatzen da. gCN-n, 40HK@gCN-rako %33 kobre mailara

iristen da, baina 40HK@TiO₂-k azaleko %17 kobre besterik ez du erakusten. Beraz, EDS metodoak azalaren egoera ebaluatzeko baliagarriak izan arren, sakontasun txikia dela eta, metal eduki osoa ez dela detektatzen adierazten dute, eta sakonago aztertzeko metodoak behar direla iradokitzen dute.



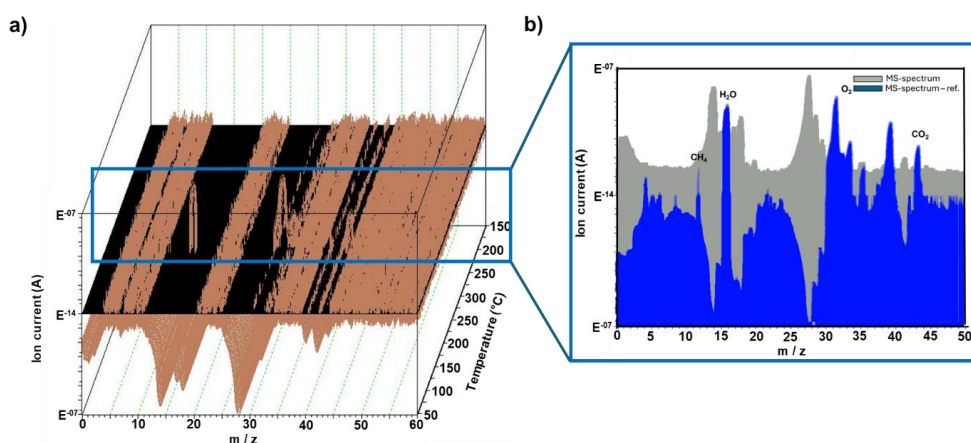
24. Irudia. HKUST-1-en SEM-EDX neurketak mpg-CN-n a) % 10 MOF mpgCN euskarrian, kobre-edukiaren EDXrekin (d) Cu metatutako eremuaren handitzearekin, eta g) N eta Cu edukia erakutsiz. b) HKUST-1 %20ko SEM mpgCN euskarrian, (e) Cu edukia erakutsiz, eta (h) Cu metatutako eremuaren handitze bat ere. c) %40ko MOF-ko SEM mpgCN euskarrian, (f) partikulen Cu edukiarekin, (i) f eremuaren handitzea.

X izpi fluoreszentziak (XRF) kobre eduki osoaren zehaztasun hobea emango du, sakontasun handiagoa duelako (mm eskala) EDS-rekin alderatuta (μ m eskala). Kobre edukia 8. Taulan EDS eta XRF bidez lortutako kobre balioak alderatzen dira. gCN eta TiO₂konpositek eduki gutxien daukatenak dira, batez ere deposizio handiagoetan. C₃N₄oinarritutako laginek HKUST-1 edukia handiagoa eta hobeto banatua dute TiO₂-rekin alderatuta. TiO₂-n kobre edukiaren kalkuluak errore handiagoa izan dezake azalera estaldura eta lokalizazio ezberdinengatik. mpgCN laginetan azalera estaldura errazago lortzen da, eta gCN laginetan hiru HKUST-1 geruza behar dira antzeko estaldura eskuratzeko. HKUST-1 puruaren kobre edukia ezin da gCN eta TiO₂konpositekin alderatu. Azalera erabilgarriari egokituz gero, mpgCNren izaera porotsuak MOF lotura hobea ahalbidetzen du. Kobrea ondo sakabanatuta dago mpgCN laginetan, baina kristalinitate baxuagoa eta tamaina txikiagoan. C₃N₄euskarriak kobre zentroekin lotura aktiboagoa du, kristal hazkundera baldintzatuz.

8. Taula. Lagin bakoitzaren % Cu XRF eta EDS teknika erabiliz

Lagina	gCN (% Cu pisutan)		MpgCN (% Cu pisutan)		TiO ₂ (% Cu pisutan)	
	XRF	EDS	XRF	EDS	XRF	EDS
10HK	1.3	0.6	3.2	5.8	0.6	5.9
20HK	3.5	15	5.7	33.4	1.3	13.7
40HK	6.1	33	9.3	38	5.8	16.6

Termograbitmetriako analisisiek erakusten dute HKUST-1 deribatuak 300 °C-tan deskonposatzen hasten direla. Mesoporotsuak diren laginek masa jaitiera motelean erakusten dute, gCN-n gertatzen ez dena, eta hori harrapatutako uraren askapenari egotzi liteke. 250 °C inguruan, mesoporotsuko egituraren kolapsoa eta atzipenik gabeko poroetan harrapatutako gasen askapena gertatzen da. TGA eta MS-ren konbinazioak HK@mpgCN-ren analisi sakonagoa eskaintzen du. 25. Irudia TGA neurketan zehar MS-k detektatutako gas bilakaeraren 3D grafikoa erakusten du, intentsitatea m/z-ren eta tenperaturaren funtzioan irudikatuz. Seinalea esperimentuaren hasieran hartutako erreferentzia hutsaren aldean kalkulaturako kenketaren bidez adierazten da, eta gas eboluzio nabarmena tenperatura bakar batean agertzen du. MS bidez tenperatura jakin batean neurtutako 2D espektroak garai horretan askatutako gasak identifikatzeko aukera ematen du. Ez da prestaketa edo garbiketa urratsetan erabilitako disolbatzaile organikorik detektatzen. TGA-MS analisisiek erakusten dute 40HK@mpgCN 230 °C-tan, O₂, CO₂ eta CH₄ askatzen dituela, poro espazioan prozesu fotoerreduktibo bat gertatzen ari dela adieraziz. Probableena da aireko ura eta CO₂ blokeatutako poroetan konfinatuta egotea, erreazio fotokatalitiko batean O₂ eta CH₄ sortuz. Metatutako HKUST-1 deskonposizioaren hasiera MOF deskonposizioari egokitzen zaio euskarririk gabe eta HKUST-1 formazioaren berrespena da. Blokeatutako poro espazioan prozesu fotokatalitiko baten ondorioz gazezko produktuak askatzen direla baieztatu da.

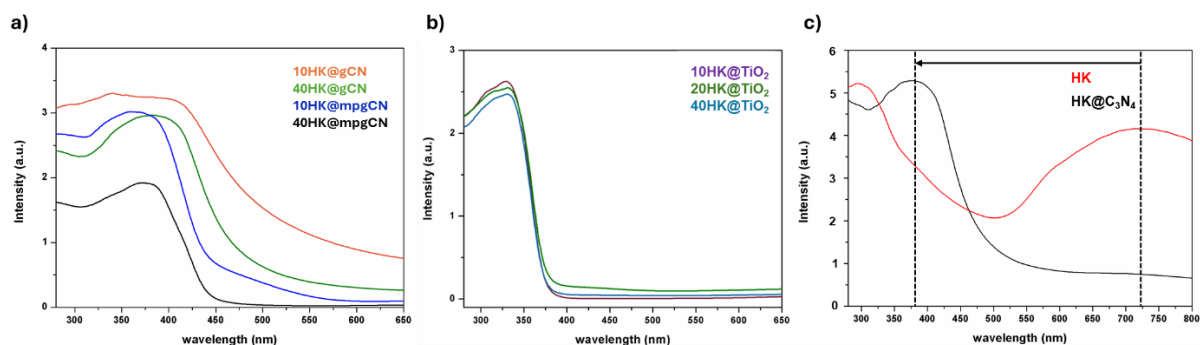


25. Irudia. 40HK@mpgCN-ren TGA-MS emaitzen irudikapena (Ar, 30°C-300°C, 1°C/min), 250°C-tan gas askapena erakutsiz, eta ezkerrean askatutako gasen masa-espektrometria bidezko analisi zehatza erakutsiz. Eskuman, gas askapenaren MS analisia ageri da, jatorrizko espektro gisa (grisa) eta jatorrizko espektroa atzeko planoan kenduta (urdina), TGA-MS esperimentuan zehar neurtutako gasak erakutsiz.

26. Irudiak HK@gCN eta HK@mpgCN-en UV-Vis xurgapen datuak erakusten ditu, deposizio kopuru desberdinetan, baita HK eta HK@C₃N₄ konposatuen arteko desberdintasuna ere. UV-Vis datuek HKUST-1-erako 710 nm-tan jakinarazitako xurgapenaren gehienekotik 382 nm-ra aldaketa bat erakusten dute (26. Irudia,c), S-scheme² heterolotura batean gertatzen den moduko redox prozesu baten adierazle izanik. HKUST-1 geruzen aldaketak ere antzematen dira bai gCN-n bai mpgCN-n (26. Irudia,a). Literaturak ez du TiO₂ konposatueta redox interakziorik jasotzen, eta hauek HKUST-1-eko eta euskarriaren xurgapen bandak 710 nm (HKUST) eta 354 (HKUST eta TiO₂) nm-tan erakusten dituzte, hurrenez hurren (26. Irudia,b). HKUST-1-eko xurgapen maximoen intentsitate baxuak behatu dira TiO₂ konposatueta, MOF gabeziaren seinale izan daitekeena.

² S-scheme heterolotura banda egitura desberdinak dituzten bi erdieroaleen artean eratzen den lotura fotokatalitiko mota bat da. Heterolotura tradizionalen (II motako heteroloturak eta Z-scheme fotokatalisia, adibidez) hobekuntza bat da, karga bereizketa hobetzen duelako eta errebox gaitasunak indartzen dituelako, horrek fotokatalisiaren eraginkortasuna handiagoa izatea ekarri.

Bai gCN-n bai mpgCN-n, ikusgai dagoen espektroan xurgapenaren hazkundera hautematen da HKUST-1-en deposizio kopuruaren gehitzaerakoan. Efektu hau nabarmenagoa da mpgCN euskarrian, ziurrenik MOF-en deposizio kopuru handiagoengatik (26. Irudia, a). Hala ere, euskarri materialei dagozkien xurgapen maximoak mantentzen dira, eta horrek adierazten du osagai fotoaktiboaren argi xurgapen ahalmena neurri handi batean ez dela aldatzen. Horrek erakusten du HKUST-1a, euskarri fotoaktiboan jalkitzen denean, euskarriaren ezaugarri fotoaktiboak erabilgarri jarraitzen dutela, aldi berean materialak eskaintzen duen azalera espezifiko handia guztiz baliatuz. Hau bereziki garrantzitsua da material hauek fotokatalisi baldintzetan probatzen direnean.



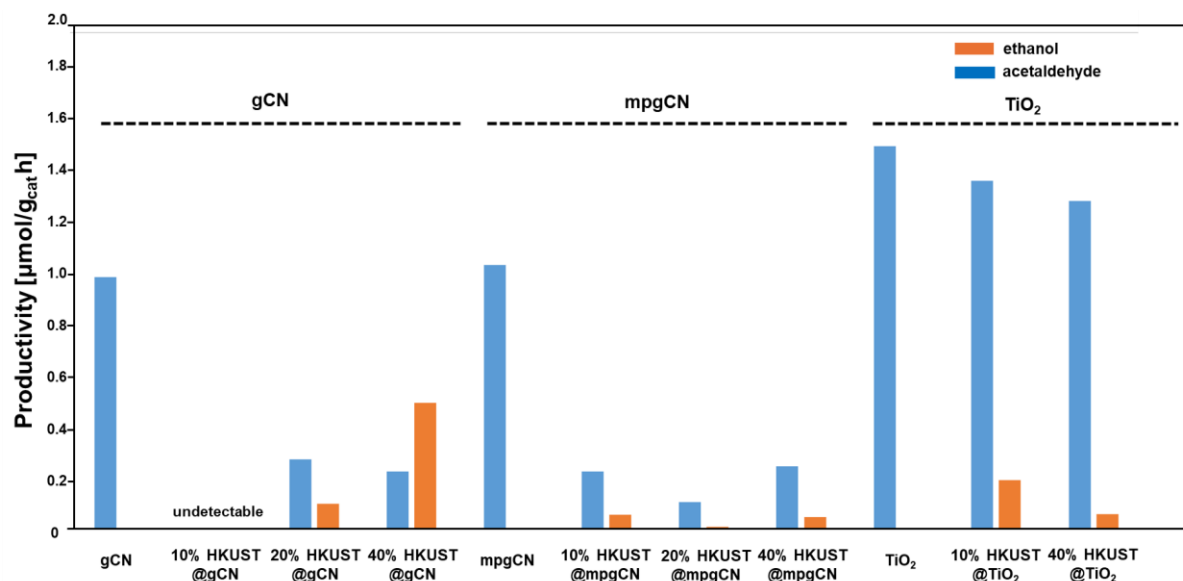
26. Irudia. HK@CN (a) eta HK@TiO₂ (b) materialen UV-Vis espektroen konparaketa, euskarrian HKUST-1-en deposizio kopurua handituz. CN materialetan xurgapenaren hazkundera antzeman daitekeen bitartean, TiO₂-k eragin txikia jasaten du deposizio kopuru handienetan bakarrik. c) HKUST-1 hutsaren eta HK@CN konposatuaren arteko xurgapen aldaketa.

Fotokatalisi jarduerak ez luke eraginik izan behar HKUST-1 geruzen azalera estalduraren ondorioz, baina PXRD eta SEM metodoek euskarri mota desberdinen arteko alde nabarmenak erakusten dituzte, eta horiek eragina izan dezakete katalizatzailearekiko gainazal loturan eta konposatuaren zeharreko karga garraioan. Deposizio metodoa itxaropentsua dirudi C₃N₄ oinarritutako sistementzat. Hala ere, metal edukiak eta UV-Vis ebaluazioak berretsi egiten dute HKUST-1-en geruza egokirik ez dagoela TiO₂-n. Mesoporotsua den C₃N₄-a HKUST-1 eduki handiagoa dauka, eta hori, fotokatalisi jarduera bereizgarria eman dezakete, bereziki katalisiaren produktibitatea CO₂ substratuaren loturan eta argiaren barneraketan oinarritzen denean, ondoren aztertuko den bezala.

7.2 NEURKETA FOTOKATALITIKOAK

Datu fotokatalitikoak benetako metal edukiaren arabera ebaluatzen dira (8. Taula), XRF balioak erabiliz SEM-EDS analisisian gerta daitezkeen gaizki ulertuak saihesteko. Erreakzioa pH 9-n gertatzen da, eta 24 ordutan pH 8-ra jaisten da, batez ere TEOAren eraginez. CO₂ mailak nabarmen jaisten dira, baina oraindik detekta daitezke fotokatalisiaren ondoren, eta horrek erreakzioan eragina izan dezake pH-ren araberrako portaera dela eta.

27. Irudia azetaldehido eta etanol ekoizpena alderatzen du, metal edukiaren eta euskarri motaren arabera, 2 orduko erreakzioaren ondoren. C₃N₄ eta TiO₂ azetaldehido ekoizpen handia erakusten dute hasieran, eta TiO₂ sistemek errendimendurik onena dute. HKUST-1 gabe, gCN eta mpgCN euskarriak antzeko errendimendua dute, azalera espezifikoaren efektuak kontuan hartuta espero ez zena. HKUST-1 presentzian, ekoizpena etanolera mugitzen da, nahiz eta azetaldehidoaren produktibitatea oraindik detekta daitekeen, 10HK@gCN kasuan izan ezik. gCN laginetan, etanol produktibitatea MOF estaldura handitzearekin hazten da, baina mpgCN eta TiO₂ laginek ez dute joera hori jarraitzen; mpgCN laginek ez dute aldaketa nabarmenik erakusten, eta TiO₂ laginek produktibitate jaitsiera adierazten dute bi produktuetan.



27. Irudia. HK@C₃N₄n eta HK@TiO₂ 2h erreakzio katalitikoa hasi ondoren

C₃N₄euskarriaren eragina fotokatalisian egitura aurkitzen diren desberdintzekin lotuta dago, PXRD-n behatu bezala. Adibidez, mesoporotsuen laginak, interfazearen azalera handiagoa dutelarik, fotokatalisiaren jardura negatiboki eragiten du. Hori, mpgCN-n HKUST-1-ren hazkunde egokia ez izatearen ondorioz gertatzen da. TiO₂laginek HKUST-1-ren kristalinitate handiagoa erakusten dute hasierako deposituetan, eta hori etanolaren produktibitatea handitzen du. Hala ere, geruzak handitu ahala, TiO₂euskarriaren deskonposizioak fotokatalisiaren jardura murrizten du. C₃N₄ edo TiO₂ konposatu guztiek azetaldehidoaren produktibitate baxuagoa erakusten dute euskarria soilik dagoenean, baina euren egonkortasun terminoa desberdina da. C₃N₄oinarritutako konposatuek jardura baxuago baina etengabeagoa erakusten dute. TiO₂, aldiz, degradatzen da 24 ordu igaro ondoren. C₃N₄oinarritutako laginek egonkortasun hobea erakusten dute, baina HKUST-1-ren degradazioak euskarrian ez du berreskuratzen hasierako azetaldehido produktibitatea. Kobre edukiaren arabera normalizatuta, 40HK@gCN laginak etanolaren produktibitate onena erakusten du, kobre hauspeatze optimoari esker. Kobre eduki handiagoek etanol gehiago eragiten duten arren, azetaldehidoaren birziklapen tasa ez da handitzen. mpgCN laginek etanol produktibitate baxuagoa baina azetaldehidoaren produktibitate handiagoa erakusten dute gCN-rekin alderatuta. mpgCN-n MOF hazkunde desorekatuek fotokatalisiaren kontrola murrizten dute eta MOF eduki handiagoarekin degradazio azkarragoa eragiten dute, fotokatalisiaren errendimendu txarrekin, gCN euskarriaren aldean.

9. Taula. C₃N₄-n eta TiO₂-n oinarritutako konpositeen errendimendua CO₂-ren fotokatalisi bidezko erredukzioan Cu-edukiaren arabera, 1 ordu eta 24 orduko argi-irradiatzearen ondoren

Laginak	Erreakzio tasa (mol _{prod} /mol _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹) erreakzio 1h eta gero		Erreakzio tasa (mol _{prod} /mol _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹) erreakzio 24h eta gero	
	Azetaldehidoa	Etanola	Azetaldehidoa	Etanola
10HK@TiO ₂	23901	undetectable	815	148
20HK@TiO ₂	1721	218	57	19
40HK@TiO ₂	928	203	44	5
10HK@gCN	7	22	374	7

20HK@gCN	808	1376	64	75
40HK@gCN	798	3295	59	162
10HK@mpgCN	633	255	12	undetectable
20HK@mpgCN	2058	247	17334	302
40HK@mpgCN	306	1	17	undetectable

TiO₂-n oinarritutako laginek txandakatze tasa altua erakusten dute (9. Taula), eta 10HK@TiO₂ da azetaldehidoaren ekoizpenean nabarmentzen dena. Hala ere, etanolaren ekoizpena baxua da HKUST-1 edukia mugatua delako. Ikerketak erakusten du kristalinitateak eragin handia duela katalisi jardueran, TiO₂ sistemek egitura definituagoa baitute. 40HK@TiO₂-k PXRDetan degradazioa erakusten du, eta horrek produktibitate baxuagoa dakar. Oro har, TiO₂ laginek etanolaren ekoizpen baxuagoa dute C₃N₄-rekin alderatuta, ziurrenik heterolotura interfazearen egituragatik. TiO₂ C₃N₄ baino hobea da azetaldehidoaren ekoizpenean, baina etanolaren ekoizpenean makalagoa. Etanolaren ekoizpena TiO₂-HKUST-1 literaturarekin bat dator, baina tarteko produktuak desberdinak dira [68].

Ikerketek NH₂ aldatutako HKUST-1-en 43 molCO g_{cat}⁻¹h⁻¹, 1.3 mol_{etanol} g_{cat}⁻¹h⁻¹ eta 0.1 mol_{metanol} g_{cat}⁻¹h⁻¹ ekoizten dutela jakinarazi dute. Gehienek produktu gaseosoak detektatzen dituzte, baina ikerketa honek likido faseko produktuak bakarrik aurkitu ditu. C₁-tik C₂-ra egindako bihurketa kontuan hartuta, azetaldehidoaren ekoizpena txikiagoa da, baina etanolaren produktibitatea altuagoa. C₃N₄ deribatuetatik azetaldehidoaren ekoizpena dokumentatuta dago, baina etanola agente sakrifizio gisa erabiltzea arazo bat izan daiteke, HKUST-1-ak alkohol hori oxidatzea eragingo duelako [69], [70], [71], [72].

Denboraren arabera portaera fotokatalitikoari dagokionez (28. Irudia, a):

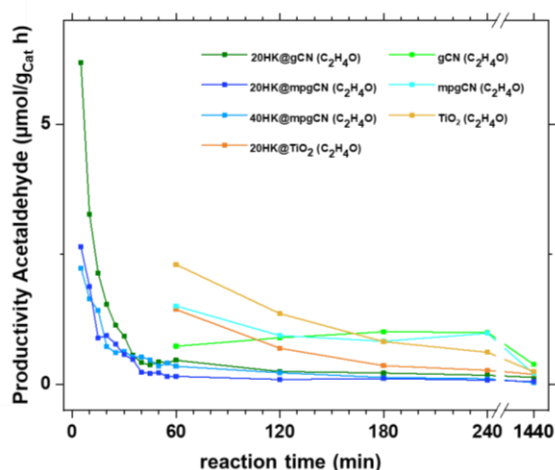
- TiO₂-ak du azetaldehidoaren ekoizpen handiena 1 h igaro ondoren ematen da, baina gCN laginek egonkortasun handiagoa mantentzen dute.
- 40HK@gCN-ek 20HK@TiO₂-ren antzeko azetaldehido tasak lortzen ditu, hasierako fasean jarduera handia izanik.
- Etanolaren kasuan, gCN laginek emaitza hobea lortzen dituzte, bereziki beranduago. (28. Irudia, b)
- Mesoporositate handiko laginek azetaldehido eta etanol ekoizpen baxuena erakusten dute, seguruena MOF hazkuntza desegokiagatik.
- Lagin guztiek 4 h barru gainbehera nabarmena jasaten dute, ondoren egonkortuz.

24 h-ko esperimentuan, CO₂ bihurketa:

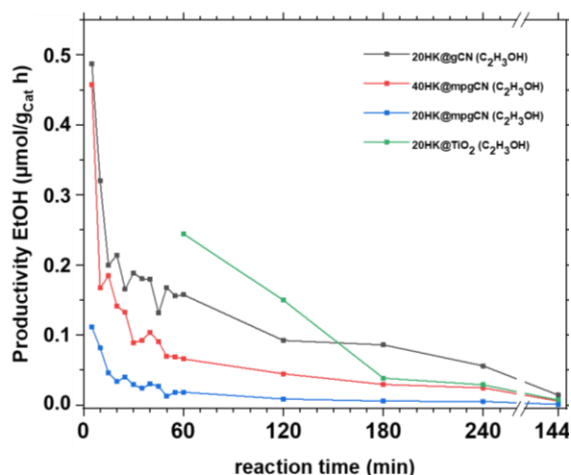
- %3,3 gCN hutsean, %2,1 TiO₂-n.
- Etanolaren bihurketa balio horien %10etik beherakoa da.
- 10HK@TiO₂-k azetaldehido bihurketa altuena lortzen du.
- C₃N₄ oinarria duten laginetan, 40HK@gCN-ek dauka etanol bihurketa altuena (%0,31), azetaldehidozko %75 selektibitatearekin.

Ikerketak iradokitzen du HKUST-1 deskonposaketak eta MOF-en interakzioek eragina dutela etanolaren ekoizpenean, eta azetaldehidoa bihurtzen dela produktu nagusi denborarekin.

a)



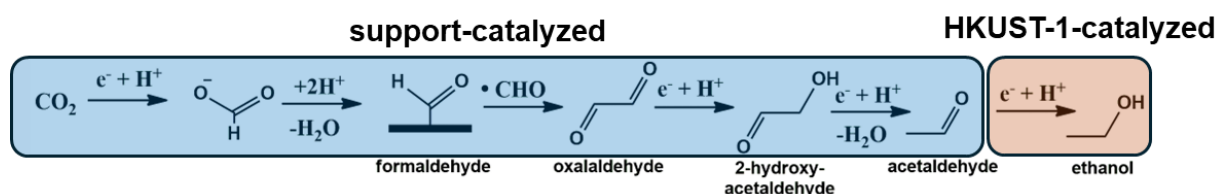
b)



28. Irudia. a) Azetaldehidoaren fotokatalitiko produktibitatea C_3N_4 eta TiO_2 oinarritutako konpositeen kasuan denboraren arabera, jatorrizko babesarekin alderatuta. b) Etanolaren fotokatalitiko produktibitatea aukeratutako C_3N_4 eta TiO_2 oinarritutako konpositeen kasuan denboraren arabera

7.3 ERREAKZIO BIDEEN EBALUAZIOA ETA AGENTE SAKRIFIZIALAREN ROLA

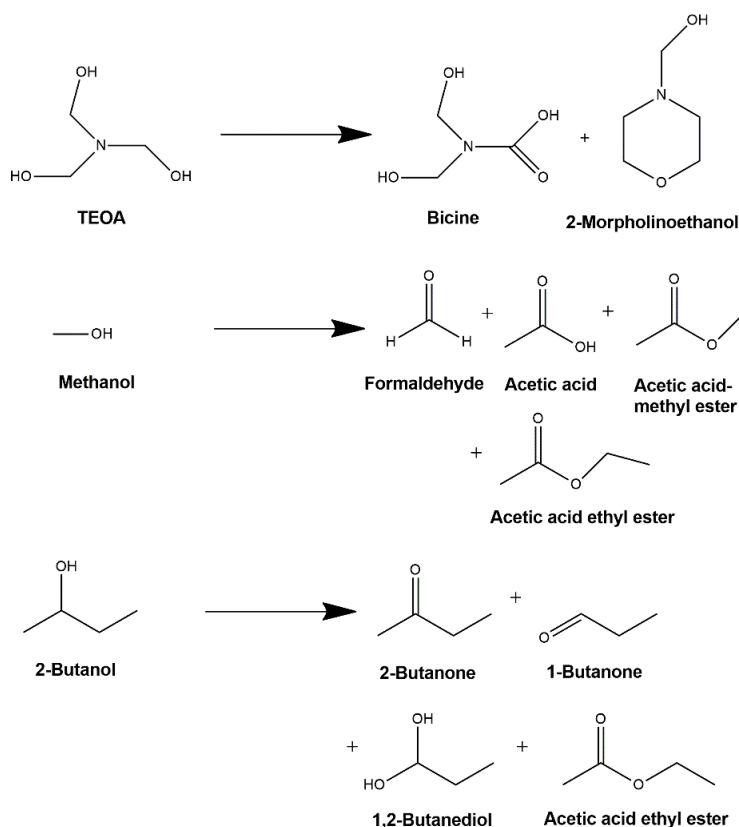
CO_2 -ren fotomurrizketa CH_4/CO gaseoso edo metanol bihurtzeko bi ibilbide nagusitik gertatzen da: karbonoaren edo formaldehidoaren ibilbidea [70], [71]. C_2 produktuak ez dira ohikoak eta dimerizazio prozesuak behar dituzte, zeinak, litekeenez, euskarrian egonkortze urrats bat behar duten aktibatzeke [73]. Kasu honetan, formaldehidoa da erredukzioaren hasierako bitartekari nagusia, eta bivalent aldehido (glioxal) bihurtzen da, ondoren gehiago erreduzitu eta deshidroxilatzeke. HKUST-1 kantitate txikitik, azetaldehidoa da produktu nagusia, baina MOF gehiago gehitzeak etanolaren sorrera areagotzen du, iradokiz etanolaren sorrera dela urrats mugatzailea. Honek iradokitzen du etanolaren sorrera dela fotokatalisi prozesuko urrats mugatzailea MOF-ak daudenean (29. Irudia). Narrazio hau C_1 produktuen faltak ere indartzen du, izan ere, formaldehidoaren dimerizazio azkarra euskarrian lotuta egoteak C_2 bitartekarietara azkar bihurtzea ahalbidetuko luke. Dimerizazioak euskarrian edo MOF-an berriz xurgatzea behar badu, abiadura moteltzen da, eta C_1 bitartekarien presentzia handiagoa izango litzateke.



29. Irudia. CO -ren bihurtetarako erreakzio bide probablea HK@CN eta $-TiO$ laginetan

GC-MS-k bitartekariak detektatzen ditu, hala nola formaldehidoa, oxalaldehidoa eta haien etano deribatuak, hidroxi radikalek bideratutako murrizketa bide bat iradokiz. Ez da deskarbonilaziorik gertatzen, CO , CH_4 edo metanol bihurtzeko. 1,2-etanodiolen presentzia nabarmena da, fotokatalisiaren ondoriozko azken produktu gisa edo 2-hidroxiacetaldehidoaren murrizketatik etor daitekeelako, etanol bihurtzeko deshidroxilaziorik gabe. Honek iradoki dezake etanola agente sakrifizial gisa jokatzeko ari dela (TEOA-rekin paraleloan) edo azetaldehido deribatuen murrizketa bat gertatzen ari dela, diol azpi produktu batera eramanez, eta hori ezin da erabat baztertu.

Etanolak nahasmena eragin dezake, MOF prestatzeko disolbatzaile gisa erabiltzen baita eta egiturari harrapatuta gera daiteke, zenbait baldintzatan soilik askatuz. Hala ere, garbiketa sakonak baztertu egin zuen laginetan etanol metatzea, ondorengo GC-MS analisiak baieztatu duten moduan. Azetaldehidoaren ekoizpena askoz handiagoa izan zen lagin hutsetan heteroloturetan baino, etanolaren oxidazioaren ondorio ez dela frogatuz. TEOA degradatzean etanol sor daitekeenez, beste agente sakrifizial batzuk (metanola, 2-butanola) probatu ziren, emaitza berdinak emanez eta etanolaren inplikazioa baztertuz. Etanolaren fotokatalisi bidezko bihurtetaren konplikazioak aztertu ziren, eta ikusi zen butanola butanonera oxidatzen dela, iradokiz etanolak antzeko bide bat jarrai dezakeela azetaldehido bihurtuz, azpiproduktuen metaketa eraginez eta denborarekin CO edo CH₄ bezalako gas produktu bihurtuz (30 Irudia).



30. Irudia. Ikusitako oxidazio-produktuak agente sakrifizial desberdinen bidez, CO-ren fotokatalisi bidezko murrizketan, 10HK@TiO₂, 40HK@gCN eta 40HK@mpgCN erabiliz

Produktibitateari dagokionez, metanolak TEOA baino etanol bikoitza ekoizten du. Hala ere, azetaldehidoaren produktibitatea baxuagoa da. Hori, seguruenik, metanola oxidatzean sortzen diren bitartekariak erreakzio katean sartzeak eragiten du, formaldehido gisa. Hori 40HK@mpgCN-n ikusi daiteke argiago, non 2,2 $\mu\text{mol}_{\text{azetaldehido}}/\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ eta 0,4 $\mu\text{mol}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ ekoizten diren ordu bete igaro ondoren TEOA-rekin, baina metanola erabiliz, 0,3 $\mu\text{mol}_{\text{azetaldehido}}/\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ eta 1,0 $\mu\text{mol}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ besterik ez da ekoizten. Honek, halaber, zuzeneko froga eman dezake TEOA ez dela 2-etanolamina eta 2-hidroxiacetaldehido bilakatuz degradatzen eta desegiten, izan ere, TEOA oinarritutako erreakzioetan produktibitatea askoz altuagoa izango litzateke kasu horretan. Hori dela eta, azetaldehidoa da fotokatalisiaren bidezko bidearen produktu nagusia, eta, neurri handi batean, euskarriaren menpe dago. Bestalde, azetaldehidoa da HKUST-1 bidez etanolarekin fotokatalisi bidezko murrizketaren aurrekaria, euskarri hutsek ezin dute urrats hau katalizatu. Laburbilduz, egindako ikerketako datuek proposatzen dute HKUST-1 erabiliz glyoxal bidean metanola, CO eta CH₄ azken produktuak ekoizteko tradizionala den bidea desbideratzea.

8 ONDORIOAK

Argitalpenak erakusten du C_3N_4 -k egitura alde bereziak dituela TiO_2 euskarriaren aldean. C_3N_4 -k MOF kopuru handiak metatzea ahalbidetzen duen arren, kalitate baxuarekin egiten du, TiO_2 -k, aldiz, beste konposatuekin elkarrekintza ahulak ditu. Hori dela eta, C_3N_4 materialekin lan egitean, inpregnazio eta metatze metodoak egokitu behar dira. HKUST-1 geruzazko metaketa metodoak emaitza desberdinak ematen ditu TiO_2 eta C_3N_4 euskarrietan. C_3N_4 -k MOF lotura sendoagoa ahalbidetzen du, eta HKUST-1-ren egituraren hobekuntza eragiten du hainbat geruzetan. Portaera hori lagin bolumetrikotik nahiz mesoporotsu analogotik behatu daiteke, eta MOF kopuruan eta MOF banaketan eragina du.

Ondorioz, TiO_2 oinarritutako sistemek sarritan aingurak behar dituzte konposatuak finkatzeko, baina karbono nitruroaren kasuan ez da zertan beharrezkoa. Hasieran, mpgCN geruzak gehitzeak azalera murrizten duen arren, HKUST-1-ren mikroporositateak azalera eta poroen tamaina berreskuratzen laguntzen du hainbat geruzaren metatzean.

Interakzioaren aldea CO_2 -ren argi erredukzioan behatu daiteke. Kristalinitaterik handiena duten konpositeek fotokatalisi errendimendu onena erakusten dute, eta C_3N_4 oinarritutako materialetan MOF geruzak gehituz hobetu daiteke. TiO_2 -n, berriz, hori ez da gertatzen, eta HKUST-1 geruzatzeak kristalinitateari eta fotokatalisari kalte egiten dio. Hortaz, C_3N_4 eta TiO_2 euskarriak oso osagai desberdinak dituzte portaera horren ondorioz, baina CO_2 -ren etanolerako bihurtetarako %75 arteko selektibitatea erakusten dute, azetaldehidoaren bidez. Hala ere, konpositeak ez du egonkortasun iraunkorrik. HKUST-1 kantitate handiagoak azetaldehidoa etanol bihurtzea bizkortzen dute, produktibitate gorenera iritsiz, baina baita MOF-ren degradazioa azkarrago eraginez ere. MOF kopuru txikiagoak, berriz, denbora gehiago behar du etanol bihurteta berdinetara iristeko, eta horrek adierazten du erreakzioaren puntu ahula alkoholaren bihurtetan dagoela.

HKUST-1 euskarri fotoaktibo batean metatuz, MOF kantitate handiagoa metatu daiteke karbono nitruroaren kasuan. Hala ere, azalera handiko mpgCN-rekin egindako esperimenduek erakusten dute gCN-n metatutako MOF kantitate bera ez dela produktibitate berdineraino iristen. Horregatik, metaketa kantitatea azaleraren taminaren arabera doitu behar dela dirudi. C_3N_4 -ko MOF interakzioak interfaze eremuaren barrutian kokatzen direnean, MOF morfologia eskasa lortzen da. Hasierako MOF geruzaren bidezko argiaren sarketa efektua baztertzerik ez dago, eta sakonago aztertu behar da, baina UV-Vis xurgapenak ez du gehienezko balioen aldaketarik erakusten geruza anitz gehitzean, eta ondorio kaltegarriak, batez ere, konpositearen egonkortasunari egotzi beharko litzaizkioke.

Behatutako aldeetan oinarrituta, une honetan C_3N_4 grafitikoan MOF eta koordinazio polimero ez porotsuen metaketa prozesuaren eragina aztertzen ari gara. Euskarri fotoaktiboen arteko desberdintasunen ulermen sakonago batek eta C_3N_4 -n metaketa behar bezala kontrolatzeak fotokatalisi errendimendua TiO_2 oinarritutako sistemekin parekatzeko aukera emango du.

9 BIBLIOGRAFIA

- [1] U. N. P. Fund, *Estado de la población mundial 2023*. in Estado de la Población Mundial. United Nations, 2024. doi: 10.18356/9789210027151.
- [2] A. Parant, «La población mundial: tendencias y perspectivas», *Futuribles*, libk. 452, or. 63–85, 2023, doi: <https://doi.org/10.3917/futur.452.0063>.
- [3] B. Oberle et al., *Global resources outlook 2019 natural resources for the future we want*.
- [4] P. Friedlingstein et al., «Global Carbon Budget 2023», *Earth Syst Sci Data*, libk. 15, zenb. 12, or. 5301–5369, 2023, doi: 10.5194/essd-15-5301-2023.
- [5] J. Davenport eta D. N. Wayth, «Statistical Review of World Energy», *Energy Institute*, zenb. 72, eka. 2023, Eskuratua: 2024(e)ko maiatzakaren 15a. [Sarean]. Available at: https://www.energyinst.org/_data/assets/pdf_file/0004/1055542/EI_Stat_Review_PDF_single_3.pdf
- [6] REN21, «Renewables 2019 - Global Statust Report», IEA, or. 37–65, eka. 2022, Eskuratua: 2024(e)ko maiatzakaren 15a. [Sarean]. Available at: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf
- [7] SECRETARÍA DE ESTADO DE ENERGÍA, «BALANCE ENERGÉTICO DE ESPAÑA», *BALANCE ENERGÉTICO DE ESPAÑA*, abe. 2023, [Sarean]. Available at: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/energy-balances/>
- [8] «World Proved Reserves of Oil and Natural Gas, Most Recent Estimates», Energy Information Administration: Eskuratua: 2024(e)ko maiatzakaren 20a. [Sarean]. Available at: <https://www.eia.gov/international/overview/world>
- [9] «International Energy Outlook 2007: Petroleum and Other Liquid Fuels.», Energy Information Administration: Eskuratua: 2024(e)ko maiatzakaren 20a. [Sarean]. Available at: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/archive/ieo07/pdf/oil.pdf>.
- [10]: «World Petroleum Consumption, 1960–2008.», Energy Information Administration: Eskuratua: 2024(e)ko maiatzakaren 20a. [Sarean]. Available at: <http://www.eia.doe.gov/aer/txt/ptb1110.html>.
- [11] Nathan S. Lewis, «Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Washington (2005)», *U.S Department of Energy*, apr. 2005.
- [12] O. of Integrated Analysis, E. Information Administration, eta U. Department of Energy, «Internationale n e r g y O u t l o o k 2 0 0 8», 2030. [Sarean]. Available at: www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html.
- [13] «Solar cells: Operating principles, technology, and system applications», 2018. [Sarean]. Available at: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:265785310>
- [14] B. DalaCatumba et al., «Sustainability and challenges in hydrogen production: An advanced bibliometric analysis», *Int J Hydrogen Energy*, libk. 48, abe. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.215.
- [15] A. Dhab Raed Kombargi Partner, R. Hage Principal, eta Y. Anouti, «Strategy & | Skin in the game 4 Contacts About the authors». [Sarean]. Available at: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [16] S. Shiva Kumar eta H. Lim, «An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production», *Energy Reports*, libk. 8, or. 13793–13813, aza. 2022, doi: 10.1016/J.EGYR.2022.10.127.
- [17] K. Ham, S. Bae, eta J. Lee, «Classification and technical target of water electrolysis for hydrogen production», *Journal of Energy Chemistry*, libk. 95, or. 554–576, abz. 2024, doi: 10.1016/J.JEchem.2024.04.003.
- [18] A. O. M. Maka eta M. Mehmood, «Green hydrogen energy production: current status and potential», *Clean Energy*, libk. 8, zenb. 2, or. 1–7, apr. 2024, doi: 10.1093/ce/zkae012.
- [19] R. Poe, «Modern thermodynamics with statistical mechanics», *New York: Macmillan; Toronto: Maxwell Macmillan Canada*, or. 507, 1992.
- [20] J. E. Funk eta R. M. Reinstrom, «Energy Requirements in Production of Hydrogen from Water», *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, libk. 5, zenb. 3, or. 336–342, uzt. 1966, doi: 10.1021/i260019a025.
- [21] R. Van de Krol eta M. Grätzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, 1. arg., libk. 102. Boston, MA: Springer US, 2012. doi: 10.1007/978-1-4614-1380-6.
- [22] O. Castiblanco Urrego eta J. A. Sandoval, «Revisión del potencial de obtención de biohidrógeno a partir de microalgas en Colombia», *Entre ciencia e ingeniería*, libk. 16, zenb. 32, or. 9–15, 2022, doi: 10.31908/19098367.2798.
- [23] H. Jiao et al., «Recent advances in sustainable hydrogen production from microalgae: Mechanisms, challenges, and future perspectives», *Ecotoxicol Environ Saf*, libk. 270, or. 115908, urt. 2024, doi: 10.1016/J.ECOENV.2023.115908.
- [24] K. Kucharska, P. Mako-Chestowska, E. Supek, eta J. Gbicki, «Management of dark fermentation broth via bio refining and photo fermentation», *Energies (Basel)*, libk. 14, zenb. 19, urr. 2021, doi: 10.3390/en14196268.
- [25] S. Müller, M. Stidl, T. Pröll, R. Rauch, eta H. Hofbauer, «Hydrogen from biomass: Large-scale hydrogen production based on a dual fluidized bed steam gasification system», *Biomass Convers Biorefin*, libk. 1, zenb. 1, or. 55–61, martx. 2011, doi: 10.1007/s13399-011-0004-4.
- [26] A. Adamovics, R. Platece, I. Gulbe, eta S. Ivanovs, «The content of carbon and hydrogen in grass biomass and its influence on heating value», in *Engineering for Rural Development*, Latvia University of Agriculture, 2018, or. 1277–1281. doi: 10.22616/ERDev2018.17.N014.
- [27] T. Lepage, M. Kammoun, Q. Schmetz, eta A. Richel, «Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment», *Biomass Bioenergy*, libk. 144, or. 105920, urt. 2021, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105920.
- [28] G. Squadrito, G. Maggio, eta A. Nicita, «The green hydrogen revolution», *Renew Energy*, libk. 216, or. 119041, aza. 2023, doi: 10.1016/J.RENENE.2023.119041.
- [29] O. R. Zabrosky, «BioHydrogen», *University of Hawaii*, eka. 1997.

- [30] I. Akkerman, M. Janssen, J. Rocha, eta R. H. Wijffels, «Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design», *Int J Hydrogen Energy*, libk. 27, zenb. 11–12, or. 1195–1208, aza. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00071-X.
- [31] F. Lapique *et al.*, «Research on the production of hydrogen by direct thermal dissociation of water vapor», libk. 25:2, 1985, [Sarean]. Available at: <https://www.osti.gov/biblio/5203293>
- [32] S. Z. Baykara, «Experimental solar water thermolysis», *Int J Hydrogen Energy*, libk. 29, zenb. 14, or. 1459–1469, aza. 2004, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2004.02.011.
- [33] S. Ihara, «Direct thermal decomposition of water», in *Solar-Hydrogen Energy Systems*, T. Ohta, Arg., 1979, or. 59–79.
- [34] N. B. Goikoetxea *et al.*, «Understanding water-splitting thermochemical cycles based on nickel and cobalt ferrites for hydrogen production», *Int J Hydrogen Energy*, libk. 44, zenb. 33, or. 17578–17585, uzt. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.003.
- [35] A. Kogan, «Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products—II. Experimental feasibility study», *Int J Hydrogen Energy*, libk. 23, zenb. 2, or. 89–98, ots. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00038-4.
- [36] W. Pyle, M. H. Hayes, J. D. Healy, E. C. Petersen, A. L. Spivak, eta R. Cortez, *Direct-Thermal Solar Hydrogen Production from Water Using Nozzles/Skimers and Glow Discharge in the Gas Phase at Low Pressure and High Temperature*. 1994. doi: 10.13140/RG.2.1.2919.3445.
- [37] C. Daoudi eta T. Bounahmidi, «Overview of alkaline water electrolysis modeling», *Int J Hydrogen Energy*, libk. 49, or. 646–667, urt. 2024, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2023.08.345.
- [38] Z. Zhou, B. Yin, Q. Deng, X. Li, eta J. Cui, «Lowering the energy consumption in silicon photonic devices and systems [Invited]», *Photonics Res*, libk. 3, zenb. 5, or. B28, urr. 2015, doi: 10.1364/prj.3.000b28.
- [39] F. Razi eta I. Dincer, «A critical evaluation of potential routes of solar hydrogen production for sustainable development», *J Clean Prod*, libk. 264, or. 121582, abz. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121582.
- [40] Y. H. Chiu, T. H. Lai, M. Y. Kuo, P. Y. Hsieh, eta Y. J. Hsu, «Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Challenges and opportunities», *APL Mater*, libk. 7, zenb. 8, abz. 2019, doi: 10.1063/1.5109785.
- [41] K.K Rohatgi-Mukherjee, *Fundamentals of Photochemistry*. New age International, 1978.
- [42] Y. Qu eta X. Duan, «Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts», *Chem. Soc. Rev.*, libk. 42, zenb. 7, or. 2568–2580, 2013, doi: 10.1039/C2CS35355E.
- [43] F. E. Osterloh, «Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water», *CHEMISTRY OF MATERIALS*, libk. 20, zenb. 1, or. 35–54, 2008, doi: 10.1021/cm7024203.
- [44] A. Kubacka, M. Fernández-García, eta G. Colón, «Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications», *Chem Rev*, libk. 112, zenb. 3, or. 1555–1614, martx. 2012, doi: 10.1021/cr100454n.
- [45] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, eta A. A. Al-Ghamdi, «Heterojunction Photocatalysts», 2017(e)ko maiatzakaren 24a, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201601694.
- [46] M. S. Akple, J. Low, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, J. Yu, eta J. Zhang, «Enhanced visible light photocatalytic H₂ - production of g-C₃N₄/WS₂ composite heterostructures», in *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., abe. 2015, or. 196–203. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.250.
- [47] Y. Bessekhouad, D. Robert, eta J. V. Weber, «Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant», *J Photochem Photobiol A Chem*, libk. 163, zenb. 3, or. 569–580, mai. 2004, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2004.02.006.
- [48] H. Wang *et al.*, «Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances», 2014(e)ko abuztuakaren 7a, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4cs00126e.
- [49] H. Wang *et al.*, «ChemInform Abstract: Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances», *Chem Soc Rev*, mai. 2014, doi: 10.1039/c4cs00126e.
- [50] M. A. Hassaan, M. A. El-Nemr, M. R. Elkatory, S. Ragab, V. C. Niculescu, eta A. El Nemr, «Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review», 2023(e)ko abenduakaren 1a, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s41061-023-00444-7.
- [51] X. Yang eta D. Wang, «Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications», 2018(e)ko abenduakaren 24a, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsaem.8b01345.
- [52] A. Gupta, B. Likoza, R. Jana, W. C. Chanu, eta M. K. Singh, «A review of hydrogen production processes by photocatalytic water splitting – From atomistic catalysis design to optimal reactor engineering», *Int J Hydrogen Energy*, libk. 47, zenb. 78, or. 33282–33307, ira. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.07.210.
- [53] K. Edalati *et al.*, «Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution on Tantalate Perovskites CsTaO₃ and LiTaO₃ by Strain-Induced Vacancies», *ACS Appl Energy Mater*, libk. 3, zenb. 2, or. 1710–1718, ots. 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b02197.
- [54] D. Kong *et al.*, «Noble metal-free 0D-1D NiCoP/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S nanocomposites for highly efficient photocatalytic H₂ evolution under visible-light irradiation», *Nanotechnology*, libk. 31, zenb. 30, uzt. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab8850.
- [55] A. Gupta, B. Likoza, R. Jana, W. C. Chanu, eta M. K. Singh, «A review of hydrogen production processes by photocatalytic water splitting – From atomistic catalysis design to optimal reactor engineering», 2022(e)ko irailakaren 12a, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.210.
- [56] T. Takata *et al.*, «Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity», *Nature*, libk. 581, zenb. 7809, or. 411–414, 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2278-9.

- [57] Q. K. Yin, C. L. Yang, M. S. Wang, eta X. G. Ma, «Two-dimensional heterostructures of AuSe/SnS for the photocatalytic hydrogen evolution reaction with a Z-scheme», *J Mater Chem C Mater*, libk. 9, zenb. 36, or. 12231–12238, ira. 2021, doi: 10.1039/d1tc02423j.
- [58] J. Albero, Y. Peng, eta H. García, «Photocatalytic CO₂ Reduction to C₂+ Products», *ACS Catal*, libk. 10, zenb. 10, or. 5734–5749, mai. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c00478.
- [59] T. Zhang eta W. Lin, «Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis», 2014(e)ko abuztuakaren 21a, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4cs00103f.
- [60] D. Gust, T. A. Moore, eta A. L. Moore, «Solar fuels via artificial photosynthesis», *Acc Chem Res*, libk. 42, zenb. 12, or. 1890–1898, abe. 2009, doi: 10.1021/ar900209b.
- [61] S. Zeng, P. Kar, U. K. Thakur, eta K. Shankar, «A review on photocatalytic CO₂ reduction using perovskite oxide nanomaterials», 2018(e)ko urtarrilakaren 5a, *Institute of Physics Publishing*. doi: 10.1088/1361-6528/aa9fb1.
- [62] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, eta Y. Li, «CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach», 2017(e)ko azaroakaren 1a, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adv.201700194.
- [63] M. Ciucci, «LA ENERGÍA RENOVABLE», martx. 2024. [Sarean]. Available at: www.europarl.europa.eu/factsheets/es
- [64] C. E. D. G. de I. e Innovación, *European Green Deal: research & innovation call*. Oficina de Publicaciones de la Unión Europea, 2021. doi: doi/10.2777/33415.
- [65] A. GARCÍA LUPIOLA, «EUROPAR BATASUNAREN ENERGIA POLITIKA, GARAPEN JASANGARRIA LORTZEROKO TRESNA», *Revista Vasca de Administración Pública / Herri-Arduralaritzarako Euskal Aldizkaria*, zenb. 114, or. 349–380, abz. 2019, doi: 10.47623/ivap-rvap.114.2019.10.
- [66] H. Doan, A. Sartbaeva, J.-C. Eloi, S. Davis, eta V. Ting, «Defective hierarchical porous copper-based metal-organic frameworks synthesised via facile acid etching strategy», *Sci Rep*, libk. 9, or. 10887, uzt. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-47314-1.
- [67] Z. Yuan *et al.*, «Enhancing photocatalytic CO₂ reduction with TiO₂-based materials: Strategies, mechanisms, challenges, and perspectives», *Environmental Science and Ecotechnology*, libk. 20, or. 100368, uzt. 2024, doi: 10.1016/J.ESE.2023.100368.
- [68] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, eta M. Liu, «Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions», *Materials Today*, libk. 32, or. 222–243, urt. 2020, doi: 10.1016/J.MATOD.2019.06.009.
- [69] F. M. Martínez *et al.*, «Hydrogen production from glycerol photoreforming on TiO₂/HKUST-1 composites: Effect of preparation method», *Catalysts*, libk. 9, zenb. 4, apr. 2019, doi: 10.3390/catal9040338.
- [70] M. Ovcharov *et al.*, «Hard template synthesis of porous carbon nitride materials with improved efficiency for photocatalytic CO₂ utilization», *Materials Science and Engineering: B*, libk. 202, or. 1–7, abe. 2015, doi: 10.1016/J.MSEB.2015.08.003.
- [71] Q. Liu, H. Cheng, T. Chen, T. W. B. Lo, Z. Xiang, eta F. Wang, «Regulating the *OCCHO intermediate pathway towards highly selective photocatalytic CO₂ reduction to CH₃CHO over locally crystallized carbon nitride», *Energy Environ Sci*, libk. 15, zenb. 1, or. 225–233, 2022, doi: 10.1039/D1EE02073K.
- [72] N. Shcherban, O. Diyuk, V. A. Zazhigalov, eta D. Murzin, «Graphitic Carbon Nitride as a Sustainable Catalyst for Selective Ethanol Oxidation», *ACS Sustain Chem Eng*, libk. 9, martx. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c00138.
- [73] J. Albero, Y. Peng, eta H. García, «Photocatalytic CO₂ Reduction to C₂+ Products», *ACS Catal*, libk. 10, zenb. 10, or. 5734–5749, mai. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c00478.