

CO₂-ak bultzatutako gizarte baterantz: landareetatik ikasten

(Towards a society powered by CO₂: learning from plants)

*Uxua Huizi-Rayo**, *Eider San Sebastian*, *Javier Cepeda*

Kimika Ez-organikoa, Donostiako Kimikako Fakultatea (UPV/EHU)

LABURPENA: Gaur egungo energia-beharrak dela eta, energia-iturri fosilak agortu eta CO₂-isuriak hazten ari dira. Horrek energia-iturri alternatiboekin bultzatutako gizartearen ideiarri indarra ematen dio. CO₂-emisioen papera klima-aldaketan aski ezaguna da. Horregatik, kutsatzaile horren birziklapenak energia-beharrak eta klima-aldaketa erregula ditzakeela pentsatzen da. CO₂ eraldatzeko prozesu bat baino gehiago badaude ere, gehienetan tenperatura eta boltaje oso altuak behar dira, erredukzio fotokatalitikoaren kasuan izan ezik. Horrek landareen fotosintesia simulatzen du, baina, prozesuari bere etekin guztia ateratzeko, fotokatalizatzaileak hobetu behar dira. MOFak metalak eta molekula organikoak koordinatuz osatutako material nanoporotsu mota bat dira, adsortzioaren bidez molekula txikiak harrapatu ditzaketen zulo edo kanalak dituztenak. MOFaren diseinu egokiarekin, metalak eta ligandoak ondo aukeraturik, material horiek CO₂-aren erredukzio fotokatalitikoaren burutzeko gai izan daitezke.

HITZ GAKOAK: karbono dioxidoa, fotokatalisia, MOF.

ABSTRACT: *The current energy demand has led to a significant decrease in fossil fuels and to an increase in CO₂ emissions, so the idea of a society propelled by alternative energy forms has gained strength. The role of CO₂ in climate change is well known, so the recycling of this contaminant can regulate both the energetic requirement and the climate change. There are different processes that convert CO₂, but they all need very high temperatures and voltages, except for the photocatalytic reduction. This process simulates photosynthesis, but the improvement of photocatalysts is necessary in order to get the full benefit of the process. MOFs are a type of nanoporous materials that are constituted by metals coordinated to organic ligands, forming materials with voids or extended channels in which small molecules can be trapped by adsorption. With the correct design of the MOF, choosing the right metals and ligands, these materials could be able to catalyze the photoreduction of CO₂.*

KEYWORDS: *carbon dioxide, photocatalysis, MOF.*

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Uxua Huizi-Rayo, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Manuel Lardizabal Ibilbidea, 3, 20018, Donostia, Euskal Herria. – uxua.huizi@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0002-2162-9516>.

Nola aipatu / How to cite: Huizi-Rayo, Uxua; San Sebastian, Eider; Cepeda, Javier (2020). «CO₂-ak bultzatutako gizarte baterantz: landareetatik ikasten»; *Ekaia*, 37, 2020, 189-209. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.20860>).

Jasoa: 25 maiatza, 2019; Onartua: 27 abuztua, 2019.

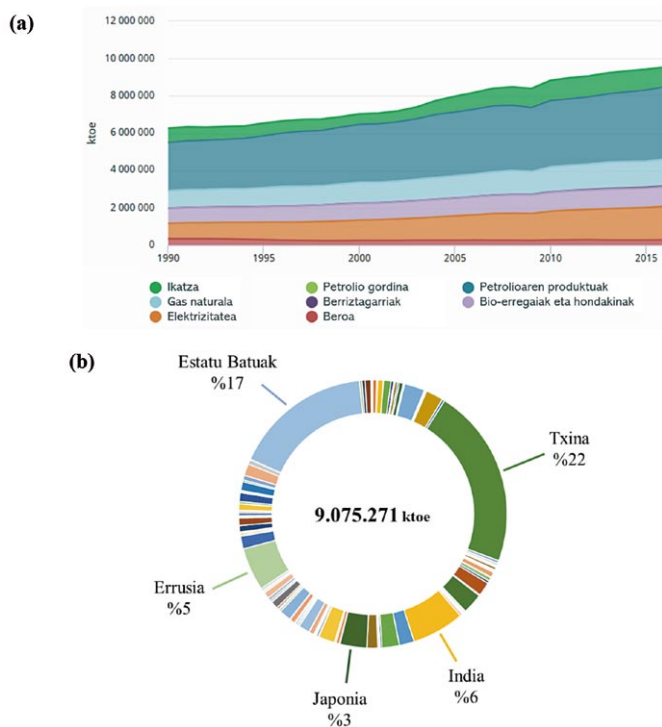
ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2020 UPV/EHU



Obra hau Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

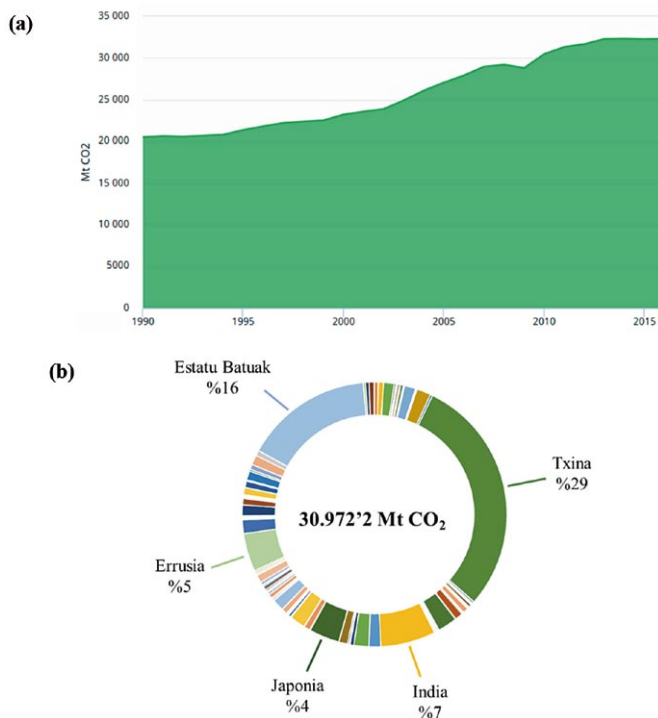
1. SARRERA

Gaur egun irudika al dezake inork erregai edo elektrizitaterik gabeko mundu batean bizi den gizarte bat? Lan zaila, ezta? Azken urteetan teknologiaren iraultza izugarri bat gertatu da, bizitzaren erritmoa azkartu eta egoera erosoagoak eskaini dizkiguna. Mugikor eta ordenagailuen bidez konektatuta bizi gara, distantzia luzeagoak zeharkatzen ditugu modu azkarragoan garraio bide erosoagoak erabiliz, eta etxeko aparatu guztiak elektriko bilakatu ditugu. Baina bizimodu horren ondorioez kontzienteak gara? Energiaren Nazioarteko Agentziak (ENA) 1990. eta 2016. urteen artean jasotako datuen arabera, azken hamarkadetan energia kontsumoak igoera handia izan du mundu mailan (1. irudiko (a) grafikoa) gizartearen garapen ekonomiko, teknologiko eta industrialak bultzatuta. 1. irudiko (b) grafikoak ere argi uzten du: gaur egun kontsumitzen dugun energia kantitatea oso altua da, eta kontsumo horren zatirik handiena mundu mailan potentziak diren edo garapen bidean dauden herrialdeek egiten dute.



1. irudia. (a) 1990. eta 2016. urteen artean mundu mailan gertatutako energia-kontsumoaren bilakaera, energia-iturrien arabera banatuta. Datuak *ktoe* unitatean daude (mila tona petroliok sortzen duen energiaren baliokidea). (b) 2016. urtean herrialde bakoitzaren mundu mailako energia-kontsumoaren adierazpen grafikoa [1].

Aldaketa horrek inpaktu oso handia izan du ingurumenean, erregai fosilen kontsumoaren ondorio diren karbono dioxidoaren (CO₂) emisioak handitzen ari baitira. Garapen prozesuaren ondorioz, XX. mendearen bukaeran karbonoaren emisioak nabarmen igo ziren mundu mailan, eta joera hori gaur egun arte mantendu da (2. irudia). Hala ere, ez da aldaketarik espero datozen urteetan, eta hurrengo hamar urteetan zehar energia-beharrak bikoiztuko direla aurreikusten da [1].



2. irudia. (a) 1990. eta 2016. urteen artean erregai-fosilen errektuzaren ondorioz mundu mailan gertatutako CO₂-emisioak. (b) 2016. urtean herrialde bakoitzak mundu mailako CO₂-emisioetan zuen proportzioaren adierazpen grafikoa [1].

Datu horien aurrean, ENAk etorkizunean mundu mailan egon daitezkeen bi egoera energetiko planteatzen ditu: **erreferentziatzkoa**, gobernuek aldaketarik egin ezean energiaren merkatuaren garapena nolakoa izango den adierazten duena, eta **450 egoera**, ekintza politikoaren bidez CO₂-aren kontzentrazioa atmosferan 450 ppm-ra mugatzean sortuko den egoera berria deskribatzen duena. Jarraian adierazitako 1. taulan egoera bakoitzaren ezaugarri nagusiak jaso dira.

1. taula. Erreferentziakoa eta 450 egoeren datuen aurreikuspenak 2007. eta 2030. urteen artean

Egoera	2007	2030	Bilakaera
Erreferentziakoa	Energia-beharra: 12.000 milioi tona petrolio.	Energia-beharra: 16.800 milioi tona petrolio.	% 40ko igoera
	Energia-iturriak: Erregai fosilak, bereziki petrolio.	Energia-iturriak: Erregai fosilak, bereziki petrolio.	Eskakizun-igoera: ikatza > gas naturala > petrolio. Petrolioaren erabilerearen proportzioa % 34tik % 30era jaitsiko da. Ikatzaren eta gas naturalaren erabilerearen igoera energia elektrikoaren behararen ondorio izango da.
	Petrolio-eskakizunak: 85 milioi kupel eguneko	Petrolio-eskakizunak: 105 milioi kupel eguneko	Urtero % 1eko igoera, bereziki garraioaren sektorearen eraginez.
	Energia berriztagarriak elektrizitatearen produkzioan: Ez-hidraulikoak –% 2,5 Hidraulikoak –% 16	Energia berriztagarriak elektrizitatearen produkzioan: Ez-hidraulikoak –% 8,6 Hidraulikoak –% 14	Erabilerearen igoera egongo da energia-beharrak ase ahal izateko.
	CO ₂ -emisioak: 28,8 Gt	CO ₂ -emisioak: 40,2 Gt	Urtero % 1,5eko igoera. Joera horrek berotegi-efektuko gasen metaketa eragingo du atmosferan.
450	Energia-beharra: 12.000 milioi tona petrolio.	Energia-beharra: 14.400 milioi tona petrolio.	% 20ko igoera. Eraikinen eta industriaren efizientzia energetiko hobekuntza energia-beharra murriztuko du.
	Energia-iturriak: Erregai fosilak –% 81 Erregai ez-fosilak –% 19	Energia-iturriak: Erregai fosilak –% 68 Erregai ez-fosilak –% 32	Erregaien eskakizunak igotzen jarraituko du, eta jatorri fosilekoak izango dira nagusi.
	CO ₂ -emisioak: 28,8 Gt	CO ₂ -emisioak: 26,4 Gt	Erregai fosilen erabilera gutxitzean, energia-beharra murriztuko duten efizientzia energetikorako neurriekin batera, berotegi-efektuko gasen emisioak gutxituko dituzte (bereziki CO ₂).

Datuak argi badaude ere eta neurrigabeko emisioen ondorioak pairatzen hasi bagara ere, gaur egungo gizartea erreferentziakoa egoerara zuzenduta dago. Beraz, nahiz eta gure energia-beharrak asetzeko energia-iturri berriztagarrien erabilera ere gorakada handia izango duen, energia-iturri nagusiek jatorri fosilekoak izaten jarraituko dute (petrolio bereziki) [2]. Erregai fosilen errekuntzaren bidez energia kantitate handiak lortzen dira, baina iturri horien kontsumoa haien birsorkuntza baino azkarragoa da, eta agortzen ari dira, eta, gainera, haien errekuntza-prozesuak aldaketa klimatikoaren eragile den karbono dioxidoa isurtzen du atmosferara [3]. 2030era

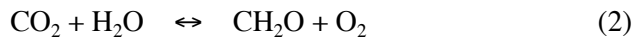
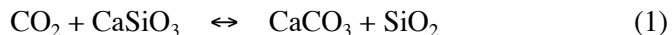
bitartean, erreferentziazko egoeran aurreikusitako erregai fosilen kontsumoaren gorakadak, temperatura 6 °C igo, eta berotegi-efektuko gasen emisioak areagotuko ditu, energia-iturri horiek modu itzulezinean agortuaz batera. Argi dago, baliabide naturalak agortzeaz gain, gure erritmoak aldaketa klimatiko larri eta itzulezina eramango gaituela.

Klima-aldaketari dagokionez, gaian adituak direnak temperaturaren igoera 2 °C-ra mugatu behar dela adostu dute. Beraz, helburu horretara iristeko, atmosferan berotegi-efektua eragiten duten gasen kontzentrazioa egonkortu behar da. Aurretik definitutako 450 egoerak helburu hori baliabide politikoen bidez nola lortu deskribatzen du [1], baina zientzialarien ikuspuntuaren arabera garrantzitsuagoa da aldi berean berotegi-efektua murriztea eta energia-beharrak ase ditzakeen energia-iturri berriztagarri bat aurkitzea, CO₂-aren birziklapen-prozesua garatzea proposatuz [3].

2. CO₂-a GIZARTEAREN BULTZATZAILE GISA

Karbono kantitatea gure planetan mugatua da. Molekula desberdinetan aurki daiteke, eta, prozesu desberdinez osatutako ziklo baten bitartez, karbono hori eraldatzen da. **Karbonoaren zikloa** deritza horri, eta badira milioika urte gertatzen diharduela. Zikloaren prozesu batzuk denbora-tarte laburretan gertatzen dira; fotosintesia, arnasketa, airearen eta itsasoaren arteko CO₂-trukaketa, eta humus-pilaketa lurlean, adibidez. Baina prozesu interesgarrienak epe luzeak dira, milioika urte behar dituztenak; izan ere, karbono dioxidoaren eta oxigenoaren kontzentrazio atmosferikoak kontrolatzen dituzte. Azken horiek karbono arroken eta gainazaleko sistemen artean trukutzen dute (biosfera, atmosfera, itsasoa eta lurra) [4].

Karbonoaren zikloa 1. eskemako erreakzio orokorren bidez adieraz daiteke. Erreakzio horietan orekan dauden prozesu ugari laburtzen dira (3. irudia), jarraian adierazi den bezala azaldu daitezkeenak:



1. eskema. Karbonoaren zikloa osatzen duten erreakzio orokorrak.

1. erreakzioa

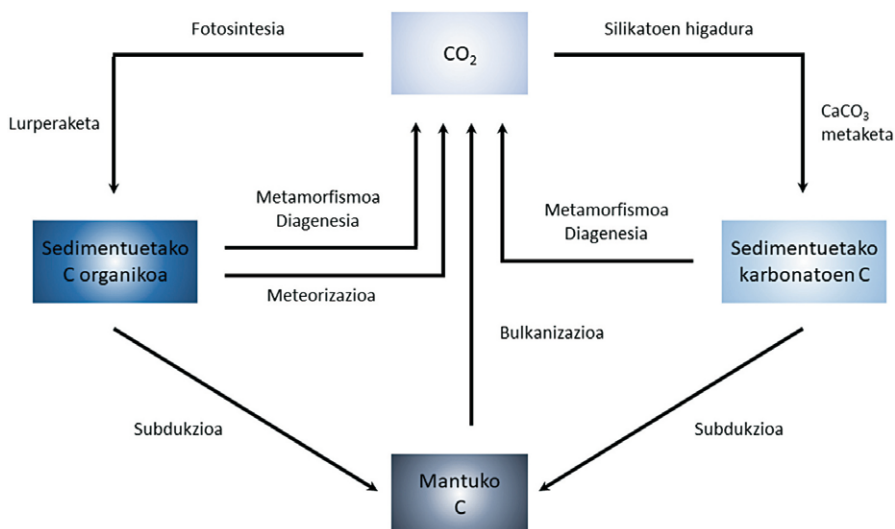
- a) *Oreka eskuinera lerratzean:* uraren bidez gertatzen den lurreko silikatoen higaduraren ondorioz, atmosferako CO₂-a kontsumitzen da. Higadura-produktuak (Ca²⁺, Mg²⁺ eta HCO₃⁻) itsasoan disolbatu

eta silikatozko sedimentuen gainean kaltzio eta magnesio karbonato modura prezipitazen dira.

- b) *Oreka ezkerrean lerratzean*: karbonatoen deskonposaketaren ondorioz, karbono dioxidoa askatzen da atmosfera eta ozeanoetara.

2. erreakzioa

- a) *Oreka eskuinera lerratzean*: fotosintesi globala adierazten du (arnasketa-prozesuak kontuan hartu gabe), sedimentuetan CH_2O -a agertzea eragiten duena. Zati organiko hori, biotiko ere deitua, kerogeno gisa aurkitu ohi da, nahiz eta proportzio txiki bat olio, gas eta ikatz bihurtzen den.
- b) *Oreka ezkerrean lerratzean*: erosioaren ondorioa den zati biotikoaren higadura oxidatzailea adierazten du, atmosferako gasen oxidazioa eragiten duen biotaren deskonposaketa termikoarekin batera.



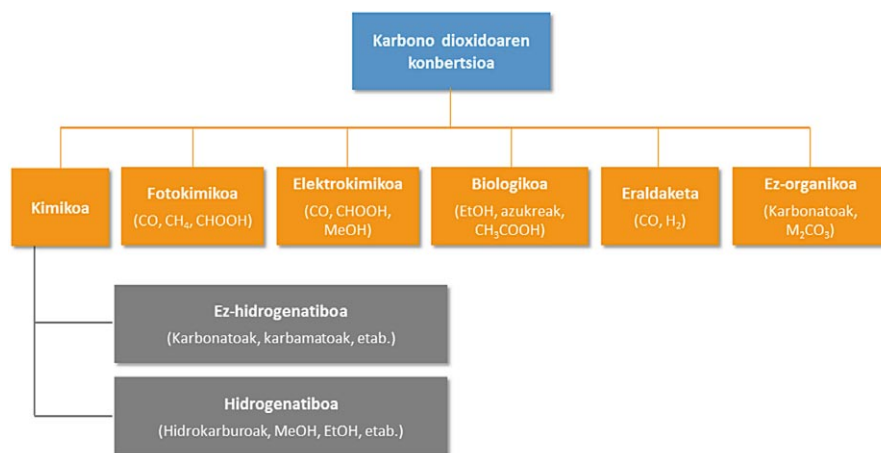
3. irudia. Epe luzeko karbonoaren zikloaren eskema. Ziklo orokorra bi azpiziklotan bana daiteke, bata zati biotikoarekin erlazionatutakoa (irudiaren ezkerreko aldean), eta bestea silikatoen (zati abiotikoa) higadurarekin eta karbonatoen deposizioarekin erlazionatutakoa (irudiaren eskuineko aldean) [4].

Erregai fosilen errekontzak, higadura-prozesu naturalarekin alderatuta, zati biotikoaren oxidazioa areagotu du, karbonoaren zikloaren oreka apurtu, eta CO_2 -emisiok jasangaitzak bilakatzen ditu [4]. Karbono dioxidoaren emisioekin daukagun arazoari aurre egiteko hiru bide nagusi planteatzen dira:

1. Erregai fosilen kontsumoa murriztea emisioak saihesteko.
2. Gaur egun erabiltzen diren erregaiak garbiagoak eta jasangarriagoak diren beste batzuek ordezkatzea.
3. Sortutako CO₂-a harrapatu, eta modu ezberdinetan erabiltzea. Horri *Carbon Capture and Storage (CCS)* teknologia deritzo.

Azken urteotan, CCS teknologiak garrantzia hartu du, karbono dioxidoa jaso eta berrerabiltzeko aukerei ateak zabaldu dizkielako. Ondoren azaltzen diren datuak CO₂ aprobetxatzeak eduki ditzakeen abantailen adierazle sendoak dira: gaur egun, urtero gutxienez 32.000 milioi tona CO₂ emititzen dira atmosferara, eta horietatik 200 milioi baino gutxiago aprobetxatzen dira. Horregatik, CCS teknologiaren garapenak gas horren aprobetxamendu optimoa ekarriko du, eta karbono dioxidoaren ziklo naturala berriro orekara eraman.

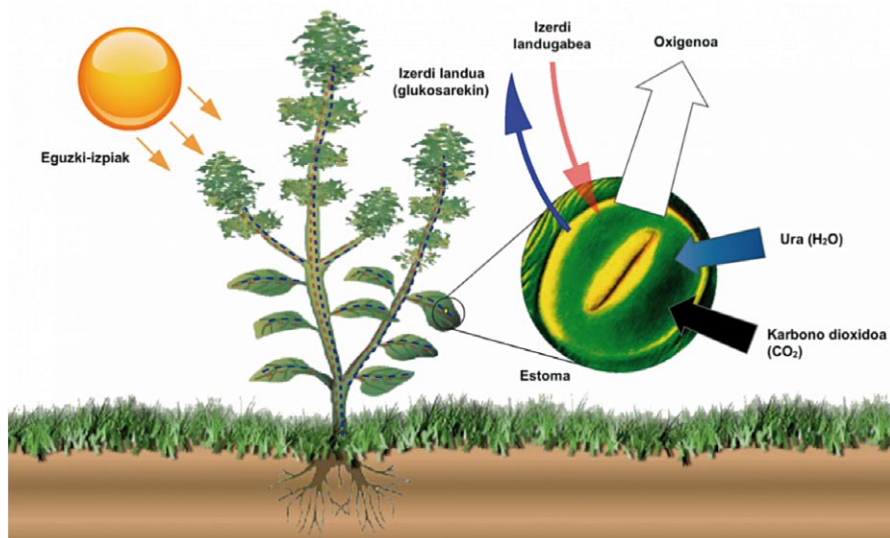
Behin CO₂-a biltegitratuz gero bi modutan erabil daiteke: 1) bere horretan, su-itxalgailuekin egiten den bezala, edo 2) baliozko produktu bihurtuta (alkoholak eta hidrokarburoak, besteak beste) [5]. 4. irudian ikus daitekeen moduan, karbono dioxidoa transformatzeko prozesu ugari daude, baina CO₂ molekula apurtzeko tenperatura eta boltaje altuak aplikatu behar dira, eta horrek prozesuen kostua handitu, eta jasangarritasuna murrizten du.



4. irudia. Ezagunak diren CO₂-aren eraldaketa-prozesuak bakoitzari dagozkion produktuekin [6].

Bitxia badirudi ere, guztiok ezagutzen dugu oso beharrezkoa den eta naturan gertatzen den karbono dioxidoaren transformazio prozesu bat: **landareen fotosintesia** (5. irudia). Landareek, entzimak katalizatzaile modura erabiliz eta Eguzkiaren argiarekin, atmosferako CO₂-a hartu eta elikagai bihurtzen

dute; hau da, **erreakzio fotokatalitiko** bat egiten dute [6]. Energia-iturri ugaria, garbia eta jasangarria izanik, eguzki-energia erregai fosilak ordezkatzeko energia-iturri egokiena dela jotzen da. Beraz, Eguzkiaren erradiazioarekiko sentikorak diren katalizatzaileak erabiliz, fotosintesiaren oinarri den CO_2 -aren eta uraren arteko erreakzioa modu artifizialean egin daiteke. Hau da, fotosintesi artifizialak berotegi-efektuko gasen arazoa erregula dezake, kontsumo energetiko gehigarririk eta ingurumenean kalterik eragin gabe [7].



5. irudia. Landareen fotosintesia: landareak lurretik ura eta gatzak hartzen ditu izerdi landugabea osatzeko. Izerdi hori hostoetaraino joaten da, eta, han, fotosintesiaren bidez, izerdi landu bihurtzen du atmosferatik hartutako karbono dioxidoarekin, eta oxigenoa bota [8].

3. FOTOKATALISIAREN OINARRIAK

Fotokatalisiaren bidez, landareek naturalki egiten duten fotosintesi-prozesua simula daiteke material erdieroaleak erabiliz. Fotokatalisiak erreakzio ugari barneratzen ditu, eta, katalisi heterogeneo klasikoa bezala, bost urratsetan bana daiteke:

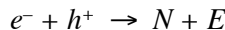
1. Erreaktiboaren transferentzia isurkariaren fasetik fotokatalizatzailearen gainazalera.
2. Gutxienez erreaktibo baten adsortzioa gainazalean.
3. Erreakzioa adsorbatutako fasean.
4. Produktuen desortzioa.
5. Produktuak bitarteko fasetik kentzea.

Fotokatalisiaren eta katalisi heterogeneoaren arteko ezberdintasun bakarra katalizatzailearen aktibazioa da; izan ere, aktibazio fotonikoak aktibazio termikoa ordezkatzen du. Horrek 3. urratsean du eragina, han gertatzen baitira 6. irudian adierazitako prozesu fotoelektroniko guztiak:

- 3.1. Erradiazio-iturritik datozen fotoien absortzioa fotokatalizatzailean.
- 3.2. Erredox baliokideak diren elektroien (e^-) eta hutsuneen (h^+) sortzea. Horiek karga-eramaileak izango dira.
- 3.3. Karga-eramaileen banaketa eta garraioa fotokatalizatzailearen gainazalera.
- 3.4. Elektro-transferentzian oinarritutako erreakzio kimikoak gainazaleko espezieen eta karga-eramaileen artean.

Fotokatalizatzaile erdieroaleen kasuan, fotokonbertsioa argiarekin kitzikatutako erredox erreakzio batekin hasten da, fotoien energia fotokatalizatzailearen banda debekatuaren berdina edo handiagoa denean. Elektroiak kitzikatu egiten dira, eta balentziatzeko bandatik (VB) eroapen bandara (CB) jauzi egiten dute (okupatuta dagoen energia altueneko bandatik hutsik dagoen energia baxueneko bandara), VBn hutsune positibo bat utziz eta CBn karga negatibo bat. Hala, karga-eramaileak diren e^- - h^+ pareak sortzen dira. Karga-eramaileak birkonbinazio prozesuan oinarritutako barne-trantsizioen bidez mugitzen dira, fotokatalizatzailearen gainazalera iritsi arte (6. irudia).

Erdieroalearen barruan jarduera fotokatalitikoa murrizten duten birkonbinazio prozesuak gerta daitezke, e^- eta h^+ konpentsa daitezkeelako materialaren gainazalera iritsi aurretik, eta energia fotoelektronikoa bero modura degradatu (2. eskema). Horregatik, garrantzitsua da karga-eramaileen banaketa efektibo bat gertatzea, e^- gainazalera iritsi eta adsorbatutako espezieekin erreakzionatu ahal izateko.



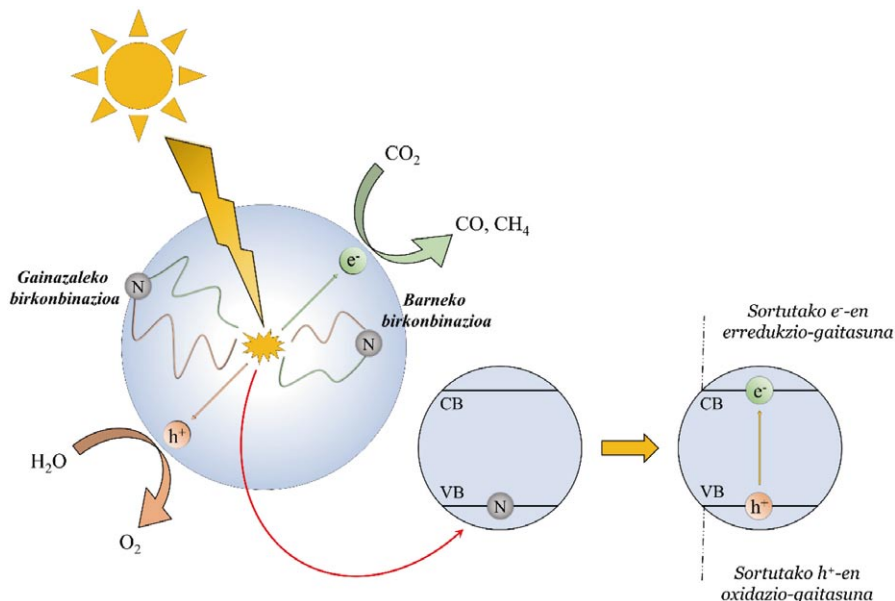
N: puntu neutroa

E: bero moduan askatutako energia

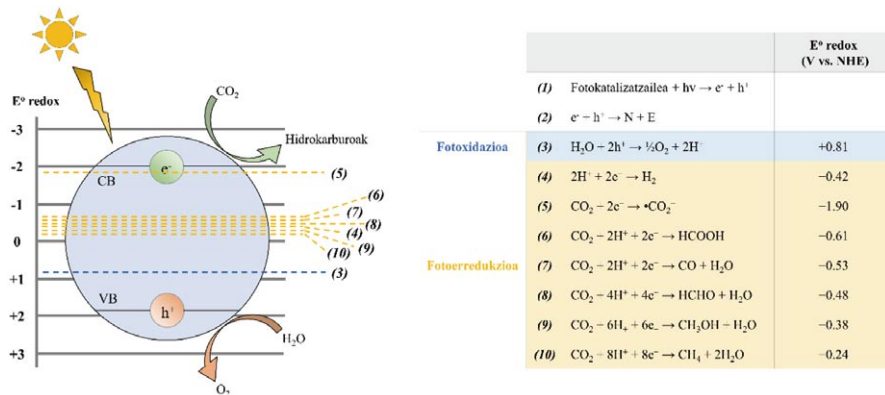
2. eskema. Birkonbinazio prozesuan gertatzen diren erreakzioak.

Beste erredukzio metodoen aldera, fotoerredukzioak ez du argi-energia gehigarri behar, materialaren erredukzio potentzialak definitzen duelako erreduzitzeko gaitasuna: CBren azpiko energia-mailak e^- -en erredukzio gaitasuna zehazten du, eta VBren gaineko energia-mailak, aldiz, h^+ -en oxidazio-gaitasuna. Horren esanahia oso garrantzitsua da; izan ere, CO₂-aren erredukzio fotokatalitikoa aurrera eramateko beharrezkoa da fotokatalizatzailearen CBren gutxieneko energia CO₂-aren erredukzio potentziala-

ren gainetik egotea, eta errebox potentzialen mailak fotokatalizatzailearen banda debekatuaren barnean kokatzea (6. irudia).



6. irudia. Argiaren bidezko kitzikapenaren eta elektro-transferentzia prozesuen eskema (egileen irudia).



7. irudia. CO₂-aren erredukzio fotokatalitikoa uretan, erreakzio bakoitzari dagozkion errebox potentzialekin batera. Datuak V vs. NHE unitatetan daude: molekula jakin baten elektrodo batez eta hidrogenozko beste elektrodo estandar batez osatutako gelaxka baten potentzial diferentzia, prozesuan parte hartzen duten ioien kontzentrazio efektiboa 1 M, gasen presioa 1 atm eta temperatura 298 K direnean (egileen irudia).

Azaldu berriak diren baldintzak errazago uler daitezke 7. irudiko adibidera jotzen bada. Karbono dioxidoa hidrokarbonoetara erreduzitu ahal izateko, erdieroalean sortutako e⁻-en potentzialak oso negatiboa izan behar du CB erreodox potentzialen gainetik kokatu ahal izateko; h⁺-en potentzialak, aldiz, askoz ere positiboagoa izan behar du uraren oxidazioa gerta dadin (7. irudiko (3) ekuazioa). Soilik horrela lortzen da erreodox potentzial guztiak erdieroalearen banda debekatuaren barnean sartuta egotea [9].

4. KANPO-FAKTOREEN GARRANTZIA CO₂-AREN FOTOERREDUKZIOAN

Esan bezala, material batek propietate fotokatalitikoak edukitzeko hainbat baldintza bete behar ditu; horien artean, energia egokiko e⁻-h⁺ pareak sortzea, sakabanatzea eta konposatuaren gainazalera garraiatzea. Baina badaude fotokatalisian eragiten duten beste bi faktore nagusi, karbono dioxidoaren aprobeixamenduan zuzenean eragiten dutenak.

4.1. Eguzki-argiaren absortzioa

Aipatutako baldintzak betetzen dituzten materialak deskribatuta daude dagoeneko, guztien artean ezagunena titanio oxidoa (TiO₂) izanik. Baina, propietate fotokatalitikoaren aldetik material egokia bada ere, beraren erreakzioen errendimenduak oso baxua izaten jarraitzen du eguzki-erradiazioaren eraginez, argi ultramorearekin funtzionatzen duen fotokatalizatzailea baita.

Erradiazio ultramoreak eguzki-espektroaren % 4 baino gutxiago osatzen du, eta argi ikusgaiak % 43 inguru hartzen du. Horregatik, argi ikusgai absorbatzen duen eta CB maila altua duen fotokatalizatzaile bat aurkitu nahi da, karbono dioxidoaren transformazio prozesua eraginkorrago bilakatzeko [3].

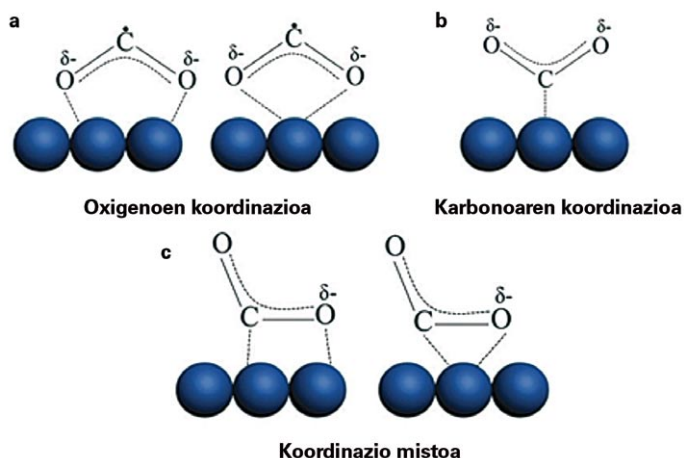
4.2. CO₂-AREN ADSORTZIOA ETA AKTIBAZIOA

Nahiz eta azken urteetan ikerketak eguzki-argiaren absortzioa hobetzera bideratu diren, konbertsioaren errendimenduak eta selektibotasunak oso baxuak izaten jarraitzen dute, hainbat faktorek baldintzatzen dituztelako:

- CO₂-a geometria linealeko molekula oso egonkorra eta kimikoki inerte da. C=O lotura apurtzeak eta geometriaren flexioak energia oso altuak eta katalizatzaile egokiak eskatzen ditu.
- Fotoerredukzioaren lehenengo urratsak potentzial oso negatiboa duen CO₂⁻ bitartekariaren sorrera eskatzen du. Beraz, karbono dioxidoaren aktibazioa termodinamikoki eragotzita dago.

- Mekanismo batzuetan CO_2^- bitartekariaren sorrera prozesu elektrokimiko batzuen ondorioz gertatzen da, faktore zinetikoari garrantzia emanaz eta produktuen selektibitatea murriztuz.
- Karbono dioxidoaren disolbagarritasuna uretan minimoa da.

CO_2 -aren aktibazioan adsortzio-prozesuek garrantzia handia dute, materialen gainazalarekin egon daitezkeen interakzioen bidez partzialki kargatutako $\text{CO}_2^{\delta-}$ espezieak sor daitezkeelako. Nahiz eta karbono dioxidoa dipolorik gabeko molekula lineala izan, oxigeno bakoitzak bi elektroipare aske ditu, adsortzioari esker Lewis azidoei eman diezazkiekeenak. Karbonoak, berriz, Lewis baseetatik elektroiak har ditzake eta karbonatoak osatu. Beraz, adsorbatutako CO_2 molekulek elektroimaile eta elektroihartzaile gisa joka dezakete (8. irudia).



8. irudia. Katalizatzailearen gainazalean adsorbatutako $\text{CO}_2^{\delta-}$ espeziearen egitura posibleak [10].

Azaldutako prozesu elektronikoez baliatzeko, fotokatalizatzailean karbono dioxidoaren adsortzioa sustatu behar da, materialaren azalera espezifiko handituz porositatearen bidez, erreaktibitatea areagotzen duten gainazaleko akatsak sortuz edo CO_2 molekulekin elkarrekintza izango duten talde funtzional basikoak gehituz [10].

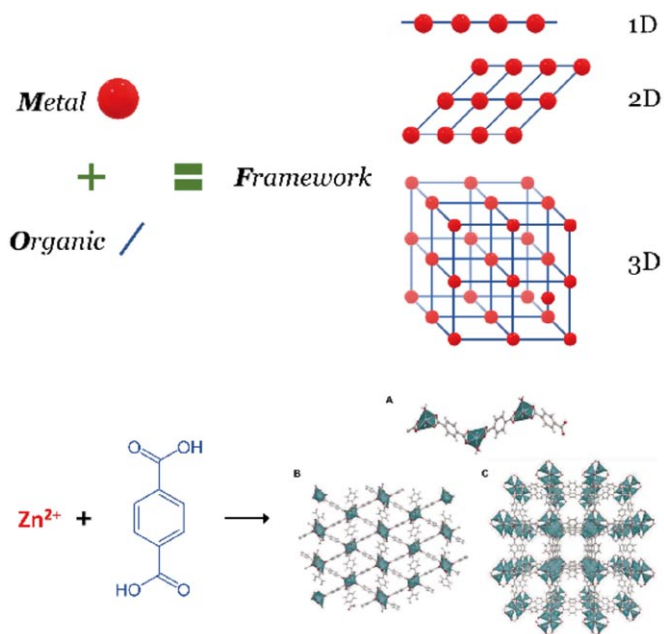
5. NOLA IZAN LANDARE? KIMIKARIOK DUGU ERANTZUNA

Fotokatalisian aplikagarriak diren material bat baino gehiago badaude ere, gaur egun oraindik ez da aurkitu baldintza guztiak betetzen dituen konposaturik. Horregatik, aurretik ezagunak diren materialak hobetu behar

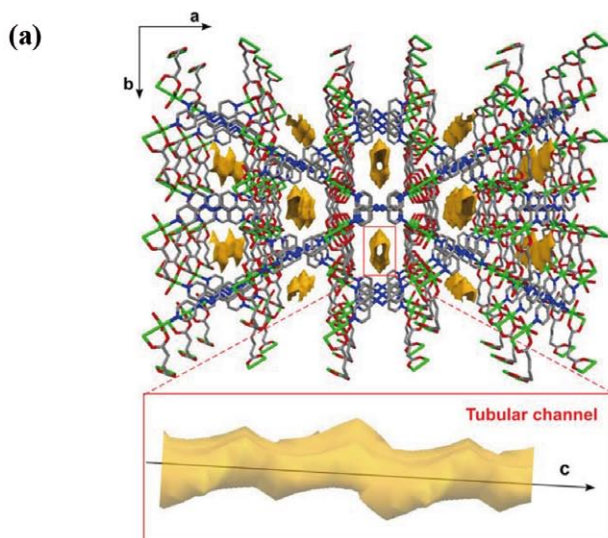
dira, edo aplikazio horretarako egokiak diren material berriak diseinatu, sintetizatu eta garatu. Eta hortxe hasten da kimikaren papera. Kimikariok, erreakzio kimikoak egiteaz gain, lortutako produktuen egitura, konposizioa eta propietateak ikertzeaz eta horien arteko erlazioak aurkitzeaz arduratzen gara. Horregatik, fotokatalisia burutu dezaketen materialak aukeratu, hobetu edo sortzeko gai gara.

Orain arte egindako ahalegin gehienek ezagunak diren fotokatalizatzaileen propietateak hobetzeari ekin diote, baina oraindik ez da emaitza gogobetegarririk lortu. Arrazoi nagusia konposatu bakar batek baldintza asko eta oso zehatzak bete behar dituela izan daiteke, horrek ikerketaren aurrerakuntza mantsotzen baitu.

Azken urteotan *metal-organic framework* (MOF) izeneko konposatu hibridoetan jarri da ikusmira. MOFak material kristalino mota berri bat dira funtzionaliza daitezkeenak, nodo metaliko eta molekula organikoak elkartuz sortuak, eta dimentsio bateko, biko edo hiruko koordinazio-sareak osa ditzaketenak (9. irudia). Haien izaera hibrido horretan dago gakoa: metalak eta ligandoak nahi bezala konbina daitezke, material berri eta ezberdinak sortzeko. Hori kimikarientzat abantaila handia da, MOF-a propietate jakin batzuk lortzeko diseina dezakegulako, metalak eta ligandoak modu egokian aukeratuz. Hori dela eta, material berri horien aplikagarritasuna oso ugaria da.



9. irudia. MOFen osagaien eta osa dezaketen egituren eskema, zink eta azido tereftalikoaren adibideekin lagunduta (egileen irudia).



(b)

Konduktibitatea eta kargen garraioa

Gasen adsortzioa

Ammonia sensing at 100 °C

Sentsoreak

Aplikazioak

Katalisi heterogeneoa

Banaketa prozesuak

Luminiszentzia eta propietate optikoak

10. irudia. (a) MOF porotsu baten adibidea. Poroak solido horiarekin adierazita daude; metalak eta ligando organikoak, berriz, koloreztatutako lerroekin. (b) MOFen aplikazio esparruak (egileen irudiak).

Testu honetan garatzen ari diren ideien ildoari jarraituz, MOF interesgarrienak hiru dimentsiokoak dira, material horien egitura porotsuak fotosintesi artifizialarekin lotutako erreakzioak jasateko aproposagoak izan ohi direlako. Porositateak materialaren gainazal eskuragarria handitzen du, materialari poroen gainazalarekin erlazionatutako propietateak emateaz gainera. Gainera, porositatea egiturarekin alda daiteke, MOFaren egitura finkatuko duten nodo metaliko eta ligandoen arabera poroen tamaina eta forma alda daitezkeelako. Arrazoi horiek guztiak direla medio, 3D MOFek luminiszentzia, gasen banaketa eta adsortzioa, energiaren biltegitratze eta konbertsioa, eta beste propietate batzuk izan ditzakete, guztien artean interes gehien piztu duena katalisi heterogeneoa bada ere (10. irudia) [11].

Egitura porotsuari esker, MOFek fotosentsibilizatzaile eta katalizatzaileak barneratu ditzakete, eta zentro aktibo horiek nodo metalikoetan, ligandoetan edota poroetan kapsulatutako molekula ostalari modura immobilizatu. Kontuan hartzekoa da MOFen konposizioaren aniztasunari esker, eguzki-argiaren espektro ikuskorrean lan egiteko materialak diseina daitezkeela. Erreaktiboak errazago banatzen eta garraiatzen dira zentro katalitikoetara MOFen egitura porotsuetan; horregatik, beste sistema batzuetan gertatzen ez den bezala, prozesu katalitikoaren energia-transferentzia mekanismoak ikertzeko aukera ematen dute. Beren egonkortasun kimiko eta termikoak katalisirako material aproposak bihurtzen ditu, baldintza katalitikoetan egonkor mantentzeko gai baitira. Eta, azkenik, katalisi homogeneoaren aurrean, MOFak erreakzioaren sistematik erraz bana daitezke, eta berrerabiltzeko aukera ematen dute. Horrela, katalizatzailearen bizi-denbora luzatzen da, eta hondakin eta kutsatzaile kopurua murrizten.

Material hauen egitura eta propietateak aprobeztatuz, sistema fotokatalitikoetan hiru modutan erabil daitezke. Edozein kasutan, aipatuko direnen artean interesgarriena lehenengoa da, materiala bere osotasunean eskura dezakegulako:

- *Fotokatalizatzaileak*: MOFak fotokatalizatzailearen papera jokatzeko du.
- *Eramaileak*: fotokatalizatzailea MOFaren gainazalari lotuta aurkitzen da.
- *Prekursoreak*: MOFa transformatzen da intereseko fotokatalizatzaile lortzeko [7].

5.1. MOF fotokatalizatzaileak

Duela gutxi MOFak eguzki-energia ekoizteko erabil daitezkeela frogatu zen, eta orain fotokatalizatzaile gisa indarra hartzen ari dira. MOF batean funtzionalizatutako osagai molekularrak, bereziki osagai fotoaktiboak, antolatze aukera edukitzeak fotosintesi artifiziala egiteko egokiak bihur-

tzen ditu. MOFen eta erdieroale ez-organikoen arteko antzekotasuna ere aztertu da; izan ere, MOFak ligando organiko hortzanzituen bidez lotutako nodo metalikoez osatuta daude. Horien dimentsio nanometrikoak direla eta, nodoak erdieroaleen entitate kuantikotzat (QD) jo daitezke, ligandoei esker elkarrekin kontaktuan daudenak, eta ligando horiek QDak aktibatzen dituzten kanpo-estimulu kimiko, fotokimiko edo elektrokimikoen aurrean antena gisa jokatzen dute.

Ikerketetan ikusi da fotoinduzitutako elektro-transferentzia fotokitzikatutako ligandotik nodo metalikorakoa dela ligando-metal karga transferentzien bidez (LMCT); hau da, ligandoak argia absorbatzen du eta hala QD sensibilizatu. Emaitza horiek baieztatzen dute MOFak erdieroale ez-organikoen analogoak direla, baita hobeak izan daitezkeela aurreratu ere. Material berri horiek eguzki-argia modu eraginkorrean erabiltzeko aukera ematen dute, ioi metalikoak edo ligando organikoak egoki aukeratuz MOFaren egitura eta propietateak hobetu daitezkeelako [12]. Gainera, MOFen 3D egitura sendoek sistema homogeenetan aurkitzen ez diren koordinazio-inguruneak errazten dituzte, eta, hala, poroetan zehar zentro aktibo gehiago eskuragarri utzi eta prozesu katalitikoak erraztu [13].

5.2. MOFak karbono dioxidoaren erredukzio fotokatalitikoan

Fotosintesi artifiziala burutzeko fotokatalizatzaile berriak lortu behar dira, eta material horiek MOFak izan daitezke. Badakigu zein diren landare gisa jokatuko duten materialek bete beharreko baldintzak:

1. Eguzki-argia absorbatzea.
2. Karga-transferentzia ona izatea.
3. Karga-banaketaren errendimendu altua izatea.
4. Maila kitzikatuak bizi-denbora luzeak izatea.
5. CO₂-a adsorbatzea.
6. Fotokatalisian zehar egitura egonkor mantentzea.

Kimikari garen aldetik, baldintza horiek betetzeko beharrezkoak diren propietateak aztertu eta, materialaren konposizio eta egituraren zein ezau-garrarekin lotuta dauden iker dezakegu. Horrela, MOFa osatuko duten metalak eta ligando organikoak propietate horiek lortzeko helburuarekin aukeratu ditzakegu. Jarraian laburki azaltzen dira bete beharreko baldintza hauek.

1. *Eguzki-argia absorbatzea*

MOFek fotokatalizatzaile papera jokatzen dutenean gertatzen diren prozesuak azaltzean, ligandoan antena-efektua gertatzen dela aipatu da,

hau da, fotokatalizatzailea aktibatzen duen erradiazioa absorbatzen dute. Horrek MOFaren absorzio-tartean zuzenean eragiten du, espektro ultramore-ikuskorrean aktiboak diren ligandoek MOFari propietate hori ematen diotelako.

2. Karga-transferentzia ona

Karga-transferentziako prozesuek oso eraginkorrak izan behar dute karga-eramaileak fotokatalizatzailearen gainazalera iritsi eta fotoinduzitutako erreakzioak errendimendu altuan eman ahal izateko. Horregatik, molekula aromatikoak osatutako ligandoak oso egokiak dira MOF fotokatalizatzaileak osatzeko, egituraren erresonantziari esker elektroien transferentzia errazten delako eta hala LMCT transferentziak areagotu.

3. Maila kitzikatuek bizi-denbora luzeak eta karga-banaketaren errendimendu altua izatea

Bi baldintza horiek elkarri lotuta doaz; izan ere, maila kitzikatuek bizi-denbora luzea badute, e^- eta h^+ karga-eramaileen birkonbinazioa saihesten da, eta hala karga-banaketaren errendimendua hobetzen. MOFak propietate hori lor dezan, bere banda debekatuaren energiak handia izan behar du; beraz, metal erdieroaleak edo erredox potentzial oso negatiboak dituztenak erabili behar dira MOFaren nodo metalikoak osatzeko.

4. CO₂-a adsorbatzea

Aurretik aipatu den moduan, CO₂ molekulak, apolar lineala bada ere, molekula elektro-emaile (oxigenoen bidez) eta elektroihartzaile (karbonoen bidez) gisa joka dezake. Hori dela eta, talde funtzional polarrak dituzten ligando aromatikoek ($-OH$, $-COOH$ edo $-NH_2$) karbono dioxidoaren adsortzioa hobetu dezakete MOFaren eta gas molekularen arteko elkarrekintza areagotzen delako. Aipatutako talde funtzionalen artean egokiena amino taldea dela jo daiteke, karbono dioxidoak izaera azidoa baitu eta, aminak basikoak izanik, haien arteko elkarrekintza sendoagoa izango baita.

5. Fotokatalisian zehar egitura egonkor mantentzea

Erreakzio katalitikoak, oro har, presioa edo tenperatura aplikatuz egiten dira, disolbatzaileak erabiliz, eta, fotokatalisiaren kasuan, erradiazio-iturri bat modu jarraituan aplikatuz. Baldintza horietan, zikloak burutzen diren heinean, fotokatalizatzailea degradatuz joaten da, edo ez du erreakzioa burutzeko beharrezko egonkortasuna mantentzen. Ligandoaren talde funtzionalek MOFaren egitura kristalinoaren egonkortasunean eragiten dute, aukera onena talde hidrofobikoak izanik. Horren arrazoia zera da: uraren

adsortzioa eta horren ondorio den deskonposaketa saihesten dituztela. Horregatik, amino talde alkilatuak dituzten molekula aromatikoak ligando aproposak dira MOFak eraikitzeko.

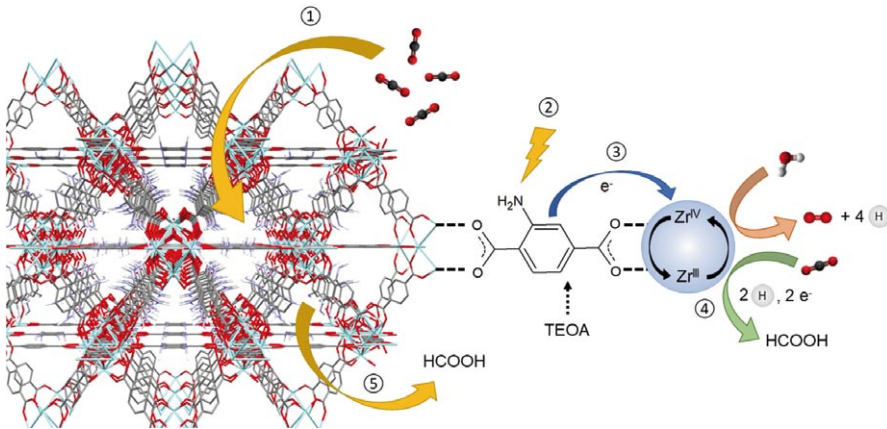
Testu honetan oso labur azaldu bada ere, MOFen egiturak eta konposizioak beren propietate fotokatalitikoekin duten erlazioa ulertzeko ikerketa sakonak egin dira, eta ezagutza hori MOFen bidez egindako karbono dioxidoaren fotoerredukzioaren mekanismoa ulertzeko beharrezkoa izan da [13]. Aplikazio honetan gehien ikertu den MOFetako bat $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ izan da, Osloko Unibertsitatean aurkitutako MOFa. Hortik dator kio UiO izena: *UiO = University of Oslo*. Material hori Zr_6O_32 unitate hexamerikoak 2-aminotereftalato (ATA) molekula organikoaren bidez lotuta dituen MOF kubikoa da (11. irudia) [14]. Egitura osatzen duten ligandoari eta metalari erreparatuz gero, argi ikusten da fotokatalizatzaile gisa erabil daitekeen MOF bat dela:

- ATA argi ikusgaiaren tartean aktiboa den ligandoa da. Beraz, nodo metalikoa eguzki-argiarekin aktibatuko du – LEHENENGO BALDINTZA BETETA.
- ATA molekula aromatiko batez osatutako ligandoa denez, karga-transferentziako prozesuak errazten ditu – BIGARREN BALDINTZA BETETA.
- $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Zr}^{\text{III}}$ erredox potentziala oso negatiboa denez, egoera kitzikatu karga-banaketa efektiboa ematen du – HIRUGARREN ETA LAUGARREN BALDINTZAK BETETA.
- ATAk amino talde bat du bere egituran, CO_2 molekulekin interakzionatu eta adsortzioa hobetzen duena – BOSGARREN BALDINTZA BETETA [13].
- Zr^{IV} ioien tamaina handia eta izaera oxofilikoa dela eta, 12 koordinazio zenbakiko nodoak osatzen ditu sarearen erpinetan. Nodo horiek $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ formula betetzen dute, non Zr_6 -oktaedroa txandaka kokatutako $\mu_3\text{-O}$ eta $\mu_3\text{-OH}$ taldeen bidez estalita dagoen. Horregatik, sortutako Zr_6 nodoak inerte eta sendo mantentzen dira baldintza ezberdinetan, egiturari egonkortasuna emanez – SEIGARREN BALDINTZA BETETA [13, 14].

Material honen aukerak ikusita eta propietate fotokatalitikoak aztertuta, karbono dioxidoaren erredukzio fotokatalitikoak egiteko gai dela frogatu da. Prozesuak 11. irudian adierazitako mekanismoari jarraitzen dio:

1. CO_2 -a poroetatik difusioaren bidez pasatzean $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ ren gainazalean adsorbatzen da.
2. Fotokatalizatzailea argiarekin irradiatuz aktibatzen da
3. LMCT karga-transferentzien bidez, Zr_6O_32 nodo metalikoa kitzikatzen da, eta hala Zr^{IV} Zr^{III} -ra erreduzitu.

4. Zr^{III} berriro oxidatzen da, Zr^{IV}-ra adsorbatutako CO₂ erreduzitzeko, eta, aldi berean, erreakzio-ingurunera gehitutako ura oxidatu egiten da, CO₂-aren erredukzioaren produktuari hidrogenoak emateko. Elektroien transferentzia orekatzeko trietanolamina (TEOA) gehitzen da elektroiei-emaile moduan.
5. Karbono dioxidoa erreduzitzean, azido formikoa askatuko litzateke bukaerako produktu modura [13].



11. irudia. Argi ikusgaiaren irradiazioaren bidezko CO₂-aren erredukzio fotokatalitikorako proposatutako mekanismoa NH₂-UiO-66(Zr) MOFa erabiliz (egileen irudia).

6. ONDORIOAK

Gaur egungo gizartearen erritmoak egoera jasanezin batera darama gure planeta. Baliabide naturalak agortzen ari direla eta konponbiderik gabe klima-aldaketa baterantz goazela ikusita, fotosintesi artifizialaren bidezko CO₂-aren birziklapena energia beharren eta emisioen konponbide gisa planteatzen da, gas hori hidrokarburo (edo baliozko beste produktu) bihurtuko litzatekeelako. Prozesu hori aurrera eramateko, material fotokatalizatzaile eraginkorrak bilatu behar dira, eta MOFak funtzio hori betetzeko aukera egokien gisa planteatzen dira, haien egitura propietate zehatzak lortzeko diseina daitekeelako.

Gure ikerketa taldean MOF berri horiek lortzeko lan egiten dugu, bereziki CO₂-aren adsortzioa hobetu eta propietate fotokatalitikoak edukiko dituzten materialak diseinatu eta sintetizatuz. Horretarako, bereziki trantsizio metalekin egiten dugu lan, karboxilatoak dituzten ligando mota ezberdinekin koordinatzeko. Ikerkuntza hau oinarritzko zientzia da, prozesuak nola gertatzen diren ondo ulertu behar baita industria-eskalan produzitzen hasi

aurretik: sintesia egokia den eskalatzeko, erreakzioen errendimendua on den, erabilitako erreaktibo eta disolbatzaileek ingurumena errespetatzen duten, etab. Argi dago gaur egun jasaten dugun arazo energetiko honen konponbidea zientzialarien eskuetan geratzen dela, nahiz eta aurrerakuntza garrantzitsuenak entitate politikoek babesarekin batera lortuko diren.

7. ESKER ONAK

Eskerrak eman nahi dizkiot Gipuzkoako Foru Aldundiari, Gipuzkoako Zientzia, Teknologia eta Berrikuntza Sarea Programaren barruan proiektu hau finantziatzen duen laguntza emateagatik (OF188/2017).

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Energiaren Nazioarteko Agentziaren webgunea. 2018. <https://www.iea.org/statistics/> (2019/05/12).
- [2] JORGE CASTRO. 2011. «Perspectivas de la demanda energética global». *Petrotecnica*, **1**, 54-70.
- [3] KIMFUNG LI, XIAOQIANG AN, KYEONG HYEON PARK, MAJEDA KHRAISHEH, JUNWANG TANG. 2014. «A critical review of CO₂ photo-conversion: Catalysts and reactors». *Catalysis Today*, **224**, 3-12.
- [4] ROBERT A. BERNER. 2003. «The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition». *Nature*, **426**, 323-326.
- [5] MIGUEL A. ESTERUELAS, CRISTINA GARCÍA-YEBRA, JAIME MARTÍN, ENRIQUE OÑATE. 2018. «Dehydrogenation of formic acid promoted by a trihydridehydroxo-osmium(IV) complex: kinetics and mechanism». *ACS Catalysis*, **8**, 11314-11323.
- [6] SREEJON DAS, W. M. A. WAN DAUD. 2014. «A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion». *RSC Advances*, **4**, 20856-20893.
- [7] SHU-NA ZHAO, GUANGBO WANG, DIRK POELMAN, PASCAL VAN DER VOORT. 2018. «Metal organic frameworks based materials for heterogeneous photocatalysis». *Molecules*, **23**, 2947-2969.
- [8] Kontaizu. 2018. <https://www.kontaizu.eus/node/1689>. (2019/05/13).
- [9] JEAN-MARIE HERRMANN. 2005. «Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications». *Topics in Catalysis*, **34**, 49-65.
- [10] XIAOXIA CHANG, TUO WANG, JINLONG GONG. 2016. «CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts». *Energy & Environmental Science*, **9**, 2177-2196.
- [11] QI-LONG ZHU, QIANG XU. 2014. «Metal-organic framework composites». *Chemical Society Reviews*, **43**, 5468-5512.
- [12] DENGRONG SUN, YANGHE FU, WENJUN LIU, LIN YE, DENGKE WANG, LIN YANG, XIANZHI FU, ZHAOHUI LI. 2013. «Studies on pho-

- tocatalytic CO₂ reduction over NH₂-Uio-66(Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal-organic frameworks». *Chemistry – A European Journal*, **19**, 14279-14285.
- [13] MATTHEW LOGAN. 2018. *Design, synthesis, stability, and photocatalytic studies of sustainable metal-organic frameworks*. Electronic Theses and Dissertations, University of Central Florida.
- [14] JASMINA HAFIZOVIC CAVKA, SØREN JAKOBSEN, UNNI OLSBYE, NATHALIE GUILLOU, CARLO LAMBERTI, SILVIA BORDIGA, KARL PETTER LILLERUD. 2008. «A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability». *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13850-13851.