

KEMIAN LAITOS  
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Vihreän vedyn tuottaminen metalliorganisilla  
verkkorakenteilla suoraan vedestä**

Kandidaatintutkielma ja tutkimusprojekti  
27.06.2022  
Terhi Kuikka



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO



## Tiivistelmä

LuK-tutkielma käsittelee metalliorganisten verkkorakenteiden (MOF) hyödyntämistä vihreän vedyn tuottamisessa valokatalyyttisesti suoraan vedestä. Tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään vetyä energiantuotannossa sekä sen roolia ilmastonmuutoksen ratkomisessa nojaten tulevaisuuden vetytalouden mahdollisuuteen. Tämän lisäksi perehdytään metalliorganisten verkkorakenteiden määritelmään ja niiden yleisiin valmistustapoihin sekä valokatalyysiin ja valokatalyyttisiin veden halkaisureaktioihin, jotka MOF-rakenteiden puolijohdeomaisuudet mahdollistavat. Kokeellisessa osassa syntetisoitiin kirjallisuudessa jo raportoituja rakenteita sekä karakterisoitiin tuotteet termogravimetrisesti sekä jauhediffraktiolla.

## Esipuhe

Tämä kandidaatintutkielma ja tutkimusprojekti tehtiin joulukuun 2021 ja toukokuun 2022 välisenä aikana Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Tiedonhaku ja materiaalin kerääminen tapahtui pääosin Web of Sciencen ja Google Scholarin avulla.

Haluan kiittää ohjaajaani Manu Lahtista joustavista aikatauluista sekä aktiivisesta ja innostavasta otteesta työn ohjaamiseen sekä projektiosuuden ohjaajaani Samu Forsblomia tuesta ja avusta laboratoriossa. Kiitokset myös Emma Karjalaiselle, jonka kanssa varsinkin laboratoriotyöskentely oli erityisen hauskaa sekä kaikille muille kannustusta ja vertaistukea tarjonneille ystäville ja läheisille.

# SISÄLTÖ

<b>TIIVISTELMÄ</b> .....	<b>III</b>
<b>ESIPUHE</b> .....	<b>III</b>
<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 VETY JA VETYTALOUS</b> .....	<b>2</b>
2.1 Vedyn luokittelu ja valmistusmenetelmät.....	2
2.1.1 Vedyn valmistusmenetelmät .....	2
<b>3 MOF-YHDISTEET</b> .....	<b>4</b>
3.1 Rakenne ja ominaisuudet .....	4
3.2 Esimerkkejä tunnetuista MOF-yhdisteistä .....	5
<b>4 MOF-YHDISTEIDEN VALMISTUS</b> .....	<b>6</b>
4.1 Tavanomaiset valmistusmenetelmät .....	7
4.2 Vaihtoehtoiset valmistusmenetelmät .....	8
4.3 Reaktion seuranta.....	10
4.3.1 Menetelmät .....	11
4.4 Postsynteettinen modifikaatio .....	11
4.5 Karakterisointimenetelmät.....	13
<b>5 VALOKATALYYSI</b> .....	<b>13</b>
5.1 Vedyn tuottaminen valokatalyyysin avulla .....	14
<b>6 MOF VEDYNTUOTANTOMATERIAALINA</b> .....	<b>16</b>
6.1 MOF-yhdisteet valokatalyyttisessä veden hajottamisessa .....	16
6.2 Esimerkkejä jalometalleista valokatalyyttisissä MOF-rakenteissa.....	17
<b>KOKEELLINEN OSIO</b>	
<b>7 MOF-SYNTESISIT JA REAGENSIT</b> .....	<b>21</b>
7.1 Lantaani-MOF-rakenteiden synteesi .....	22

7.1.1	Gadolinium.....	22
7.1.2	Samarium.....	23
7.2	UiO-66-NH <sub>2</sub> -synteesi.....	24
7.3	MIL-53(Al)-synteesi.....	24
7.4	Titaani/zirkonium-rakenteiden synteesi.....	25
7.4.1	[Ti <sub>8</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> (Me(COO) <sub>16</sub> ].....	25
7.4.2	PCN-415 ja PCN-415-NH <sub>2</sub> .....	25
<b>8</b>	<b>KARAKTERISOINTI.....</b>	<b>26</b>
8.1	Termogravimetria.....	26
8.2	Jauhediffraktio.....	31
<b>9</b>	<b>YHTEENVETO.....</b>	<b>35</b>
	<b>LÄHTEET.....</b>	<b>36</b>
	<b>LIITTEET.....</b>	<b>40</b>

# 1 Johdanto

Suuri osa maapallolle saapuvasta auringon säteilystä emittoituu takaisin avaruuteen lämpösäteilynä. Kuitenkin planeettamme ilmakehän kaasut, kuten hiilidioksidi, metaani sekä vesihöyry torjuvat ja absorboivat suuren osan takaisinheijastuvasta infrapunasäteilystä lähettäen sitä taas takaisin Maahan. Tätä prosessia kutsutaan kasvihuoneilmiöksi, jota ilman Maapallon pintalämpötila olisi noin  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja nykyisenkaltainen elämä planeetallamme ei olisi mahdollista.<sup>1</sup>

Viimeisen 170 vuoden aikana ilmakehän hiilidioksidipitoisuudet ovat kasvaneet pääasiassa fossiilisten polttoaineiden käytön, teollistumisen sekä väestön nopean kasvun vuoksi.<sup>1,2</sup> Vuonna 2018 ilmakehän hiilidioksidipitoisuudeksi mitattiin 410 ppm, joka on yli 50 % 1800-luvun puolivälissä arvioiduista pitoisuuksista. Hiilidioksidipitoisuuden nousu lisää takaisinheijastuvan lämpösäteilyn määrää lämmittäen Maapalloa kiihtyvällä tahdilla ja planeettamme lämpötila onkin noussut 1900-luvulta keskimäärin  $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Maapallon keskilämpötilannousu muuttaa esimerkiksi tuuli- ja sadekuvioita aiheuttaen ääri-ilmastolosuhteiden, kuten helleaaltojen, kuivuuden ja hurrikaanien lisääntymistä. Tämä vaikuttaa jo nyt satoihin lajeihin pienentäen populaatiokokoja sekä levinneisyyttä.<sup>1</sup> Hiilidioksiditasojen nousun pysäyttämiseksi vaihtoehtoisten vihreiden ja kestävien energiamuotojen ja polttoaineiden tutkiminen on kiireellistä ja elintärkeää.<sup>2</sup>

Vedenhalkaisureaktiolla tuotettua vetyä pidetään yhtenä lupaavimmista ehdokkaista perinteisten fossiilisten polttoaineiden tilalle, sillä vaikka näiden reaktioiden toteuttaminen on nykypäivänä vielä suhteellisen kallista, täysin uusiutuvan vedyn käyttö energialähteenä saattaa tulevaisuudessa nostaa kilpailukykyään fossiilisten energialähteiden käytön rajoittamisen<sup>3</sup> sekä vihreän vedyn tutkimuksen kasvun myötä. Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF) ovat potentiaalisia katalyyttejä ja substraatteja vedenhalkaisureaktioille, sillä niiden rakenne on helposti muunneltavissa, huokosrakenteen pinta-ala on tyypillisesti todella suuri ja yhdisteiden kemiallisille koostumuksille on valtavasti erilaisia vaihtoehtoja. Näin ollen MOF-yhdisteiden kemiallista ja rakenteellista koostumusta voidaan muokata sovellusalan erityistarpeet huomioiden. Puolijohdeominaisuuksia sisältäviä MOF-rakenteita voidaan myös hyödyntää vedyn valokatalyyttisessä valmistuksessa, jolloin vedenhalkaisureaktioita voidaan ylläpitää suoraan auringonvalolla.<sup>4</sup>

## 2 Vety ja vetytalous

Yhteiskunnan suuntautuminen fossiilisten energialähteiden käytöstä kohti puhtaan energian vetytaloutta on pitkän tähtäimen projekti, jonka tavoitteena on muuntaa globaalit energiajärjestelmät tukeutumaan ensisijaisesti vetypohjaisiin energiantuottoratkaisuihin fossiilisten sijasta. Vetyä ei esiinny puhtaina suurina esiintyminä sellaisenaan maapallolla samoissa määrin, kuin esimerkiksi maakaasua tai öljyä, joten sitä ei mielletä primääriseksi energiantuottajaksi. Vety voi kuitenkin toimia energiavarastona, sillä sen energiatiheys muihin polttoaineisiin verrattuna on merkittävän suuri ja sen palamisessa vapautuva energiamäärä on jopa 2,4, 2,8, ja 4 kertaa suurempi verrattuna metaanin, bensiinin tai hiilen palamisessa vapauttamaan energiaan.<sup>5</sup> Vedyn reagoidessa voimakkaasti hapen kanssa eli palaessa, sitä voidaan käyttää polttoaineena mekaanisen energian, sähkön ja lämmön tuotantoon tavanomaisten polttoaineiden, kuten dieselin, bensiinin tai maakaasun sijasta.<sup>6</sup> Vety on myös siinä mielessä ihanteellinen vaihtoehto näiden tavanomaisten energialähteiden korvaamiseksi, että sen käyttö on sekä energiatehokkaampaa, että ympäristöystävällisempää, kuin fossiilisten energialähteiden käyttö, sillä sen palamisessa syntyy ainoastaan ympäristöystävällistä vesihöyryä ja sen tuotto tulee lähitulevaisuudessa yhä edullisemmaksi, kun vihreän vedyn valmistustekniikat kehittyvät ja tuotantokapasiteetti lisääntyy.<sup>2</sup>

### 2.1 Vedyn luokittelu ja valmistusmenetelmät

Perinteisimpiä vedyn tuottotapoja ovat mm. maakaasun höyryreformointi (SMR, steam methane reforming), hiilen kaasutus ja metaanin osittaishapetus. Näillä tavoin tuotettu vety on joko ns. mustaa vetyä, jonka tuotantoprosessissa syntyy hiilipäästöjä tai sinistä vetyä, jolloin lähes kaikki (80 % - 90 %) prosessissa syntyneet hiilipäästöt saadaan sidottua. Myös elektrolyytisesti tuotettuun mustaan ja siniseen vetyyn on käytetty fossiilisia energialähteitä. Saavuttaaksemme hiilineutraalin vetytalouden, vety olisi tuotettava uusiutuvien luonnonvarojen avulla. Hiilineutraalia, eli ns. vihreää vetyä voidaan valmistaa muun muassa halkaisemalla vesimolekyylä vedyksi ja hapeksi joko elektrolyytisesti tai valokatalysoidun reaktion kautta.<sup>7</sup>

#### 2.1.1 Vedyn valmistusmenetelmät

Maakaasun höyryreformoinnissa metaani, jota maakaasu suurimmilta osilta on, hajotetaan höyrytämällä vedyksi ja hiilimonoksidiksi korkeassa lämpötilassa sekä alhaisessa paineessa.

Tässä endotermisessä reaktiossa kuitenkin konversiota suosii suhteellisen suuri, n. 2,5–3,0-kertainen höyry/hiilisuhte, joka on energiatehokkuuden, taloudellisuuden sekä ympäristönäkökulmien kannalta hyvin epädullinen. Maakaasun höyryreformointi suoritetaan yleensä lämmitettävällä kiintopetireaktorilla, jossa katalyyttinä käytettävä metallinen nikkeli on herkkä rikkivetymyrkytykselle, jonka vuoksi rikki tulee poistaa rikinpoistoyksikössä ennen reformointia. Mikäli maakaasu sisältää etanolia, voidaan se esireformerilla muuntaa metaaniksi ja siten taas hiilimonoksidiksi ja vedyksi. Joistakin reformointitekniikoista aiheutuu myös merkittäviä typpioksidipäästöjä.<sup>8</sup>

Myös alkuainehiiltä voidaan muuntaa vedyksi kaasuttamalla sitä korkeassa lämpötilassa. Hiilen vesikaasureaktiossa kiinteä polttoaine reagoi suoraan hapen ja vesihöyryn kanssa tuottaen vetyä, mutta reaktiossa syntyy vedyn lisäksi myös hiilimonoksidia. Tyypillisimmät vesikaasuprosessit vaativat korkean paineen (jopa 100 bar) sekä erittäin korkean reaktiolämpötilan (n. 1350–1600 °C), joka taas vaatii paljon energiaa. Sekä kaasutuksessa, että reformoinnissa syntyvä hiilimonoksidi reagoi yleensä vielä vesihöyryn kanssa muodostaen hiilidioksidia. Tässä osareaktiossa muodostuu myös vetyä ja vaihe on tärkeä erityisesti, kun halutaan, että prosessista syntyvät päästöt ovat hiilimonoksidin sijasta hiilidioksidia, jota voidaan sitoa hiilidioksidin talteenottotekniikoilla. Höyryreformoinnissa vedyntuotantotasoa voi nostaa myös käyttämällä biokaasua maakaasun sijaan ja näin voidaan myös laskea jonkun verran hiilipäästöjä.<sup>8</sup> Kuitenkin, jotta tuotettua vetyä voisi kutsua edes siniseksi vedyksi, tulisi prosesseissa ylittää monia teknisiä haasteita, jotta hiilidioksidin talteenotto olisi taloudellisesti kannattavaa ja riittävän tehokasta.<sup>7</sup>

Metaanin osittaishapetuksella voidaan tuottaa vetyä esimerkiksi metaanista, öljystä, dieselistä tai muista kompressoitavissa olevista raskaista hiilivedyistä. Tässä eksotermisessä prosessissa polttoainetta poltetaan osittain substoikiometrisellä määrällä happea korkeassa lämpötilassa ja paineessa (1150–1500 °C ja 25–80 bar). Reaktio-olosuhteita on myös mahdollista miedontaa erilaisten katalyyttien avulla ja jos reaktiossa käytettävä hapen osuus tuodaan prosessiin ilman mukana, joudutaan ilman sisältämä typpiosuus poistamaan prosessin loppuvaiheessa. Tämän välttämiseksi on suotuisaa tuoda happi prosessiin suoraan happilaitokselta. Kuten muissakin mustan vedyn tuotantoprosesseissa, myös metaanin osittaishapetuksessa syntyy hiilimonoksidia.<sup>8</sup>

Tällä hetkellä noin 95 % vedystä on tuotettu fossiilisesti, sillä uusiutuvalla energialla tuotettu vety on vielä suhteellisen kallista. Aurinkosähköinen vesielektrolyysi voi tulevaisuudessa nostaa kilpailukykyään kustannusten laskiessa teknologian kehityksen myötä sekä hiilineutraaliustavoitteiden ja geopoliittisen paineen<sup>9</sup> kasvaessa, mutta siihen sopivien



materiaalien käyttö voi aiheuttaa vakavia ympäristöongelmia.<sup>10</sup> Tämän seurauksena myös metalliorganisten verkkorakenteiden katalyyttisiä ominaisuuksia on tutkittu perinteisten sähkö- ja valokatalyyttisten materiaalien (kuten platinaelektrodit<sup>11</sup> ja titaanioksidi TiO<sub>2</sub>) ohella vedyn valmistuksessa.<sup>2</sup>

### 3 MOF-yhdisteet

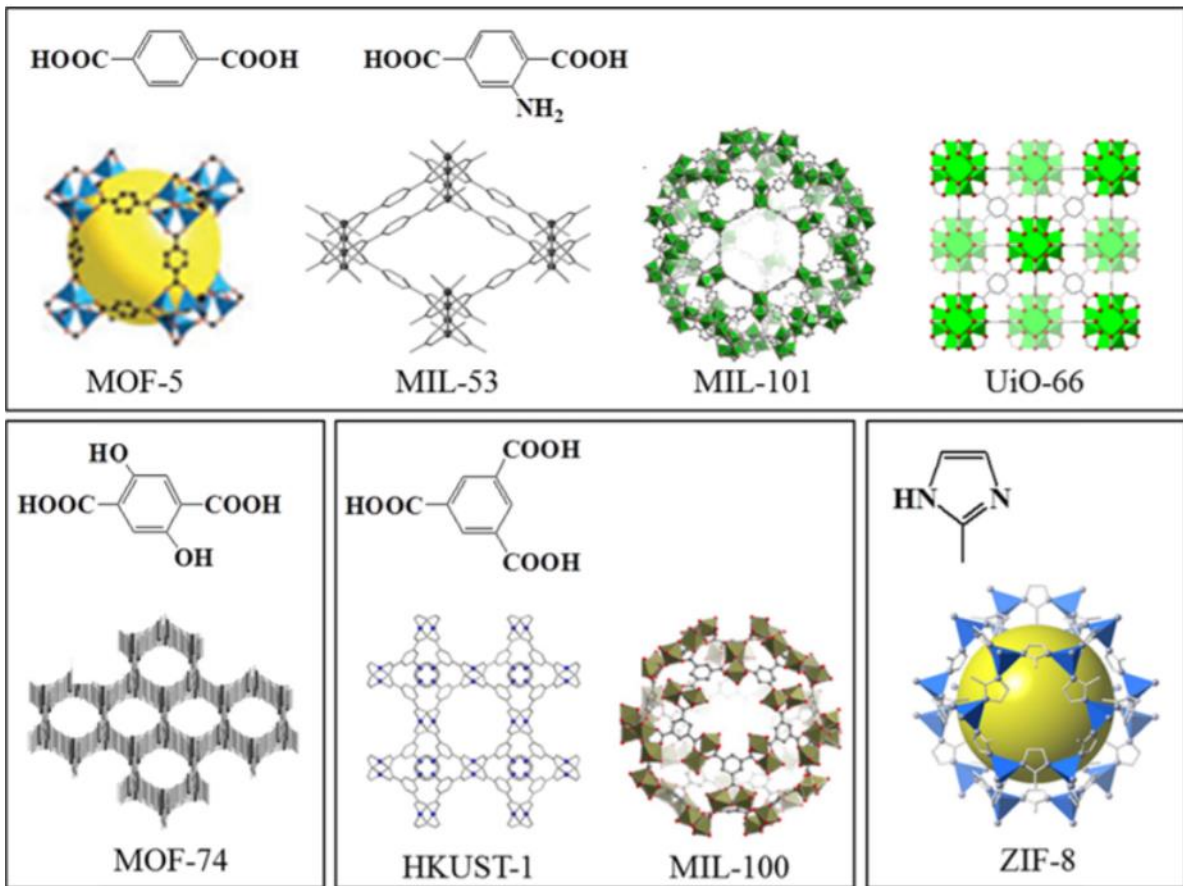
Muutaman kuluneen vuosikymmenen aikana metalliorganisten verkkorakenteiden tutkiminen ja valmistus on kasvanut räjähdysmäisesti.<sup>12</sup> MOF-yhdisteiden huokoisuus, suuri ominaispinta-ala (yltäen yli 6000 m<sup>2</sup>/g) ja yhdisteiden orgaanisten ja epäorgaanisten komponenttien poikkeuksellisen laajat yhdistelyvaihtoehdot sekä näiden kaikkien ominaisuuksien muokattavuus mahdollistavat yhdisteiden käytön useilla sovellusaloilla,<sup>13</sup> kuten varastoinnissa, erotusmenetelmissä ja katalyyssissä, jotka perustuvat rakenteen huokoskokoon ja -muotoon sekä vuorovaikutukseen vierasmolekyylien kanssa. Huokosmateriaalin partikkelikoolla voi olla vaikutuksia vierasmolekyylien diffuusion, jolla taas voi olla vaikutuksia katalyyttisten reaktioiden toimintaan, tai molekyylien adsorptioon ja erottumiseen. Toisaalta myös pientä kidekokoja voidaan hyödyntää esimerkiksi kalvomaisten hybridimateriaalien valmistuksessa.<sup>14</sup> MOF-yhdisteiden soveltuvuutta muun muassa lääketieteeseen ja puhtaan energian tuotantoprosesseissa tutkitaan yhä enemmän.<sup>13</sup>

#### 3.1 Rakenne ja ominaisuudet

Metalliorganiset verkkorakenteet ovat koordinaatioyhdisteryhmä, jonka kiteiset, erittäin järjestäytyneet rakenteet koostuvat kahdesta rakenneyksiköstä, jotka ovat metallinoodi tai -klusteri ja orgaaninen ligandi.<sup>15</sup> Verkkorakenteen osana olevat orgaaniset ligandit ovat rakenteeltaan di- tai polytooppisia ja ne ovat kiinnittyneet metallikationin muodostamiin solmukohtiin koordinaatiosidoksilla.<sup>16</sup> Yhdisteissä voidaan hyödyntää laajaa valikoimaa erilaisia fragmentteja ja stabiilin verkkorakenteen jäykkyys riippuu ligandien lisäksi metallikeskuksen reaktiivisuudesta. Riippuen MOF-yhdisteen topologisesta muodosta, voi olla myös mahdollista valmistaa sarja yhdisteitä, joilla on sama topologia, mutta jotka eroavat ainoastaan ligandien luonteen ja fyysisen koon suhteen muodostaen isoretikulaarisen sarjan. Toisin sanoen saman topologian yhdisteitä kutsutaan yleisesti nimellä IRMOF.<sup>15</sup>

### 3.2 Esimerkkejä tunnetuista MOF-yhdisteistä

Yleensä MOF-rakenteet nimetään kirjain-numeroyhdistelmällä esimerkiksi rakenteen löytäneen yliopiston tai tutkimusinstituution mukaan. On huomionarvoista, että sama yhdistelmä saattaa toimia nimenä useammalle erilaiselle yhdisteelle, mutta tunnetuimmat rakenteet ovat yleensä tunnistettavissa tietyistä nimestä. Eräs tunnetuimpia esimerkkejä MOF-yhdisteistä on MOF-5 (Kuva 1.), joka on kaasuväestöissä ja heterogeenisissä katalyyseissä aktiivisesti tutkittu rakenne. Se on herättänyt huomiota erityisesti yhdisteen huokoskoon helpon hallinnan sekä yksinkertaisen ja vankan rakenteen vuoksi. MOF-5 rakentuu oktaedrisistä  $Zn_4O$ -klustereista sekä ditoppisesta, lineaarisesta tereftaalihaposta (BDC). Myöhempien tutkimusten myötä MOF-5 on osoittautunut hydrolyysille alttiiksi rakenteeksi ja sen myötä valtaisa määrä uusia MOF-yhdisteitä on kehitetty viimeisen n. 25 vuoden aikana. Näistä esimerkkinä voidaan mainita erittäin paljon tutkittu HKUST-1-verkkorakenne, joka koostuu kuparikationinoodeista ja orgaanisesta trimesiinihappoligandista ( $Cu_3(btc)_2$ )<sup>15</sup>. Kyseinen rakenne on osoittautunut MOF-5-rakennetta merkittävästi paremmaksi niin termisiltä, kuin vedensieto-ominaisuuksiltaan. Lisäksi yhdisteen synteesi on yksinkertainen ja saannoltaan korkea. HKUST-1:n ohella MIL-101 ( $Cr_3O(F/OH)(H_2O)_2[C_6H_4(CO_2)_2]_3$ ) on tällä hetkellä yksi eniten tutkituista MOF-rakenteista. Tosin synteositeknisesti sen laskennallista suurta ominaispinta-alaa on kuitenkin hankala saavuttaa, sillä reagoimaton ligandiaine ( $H_2BDC$ ) jää usein rakenteeseen. Muita yleisiä, mainitsemisen arvoisia MOF-rakenteita ovat myös metalli(II)oksidinoodeista ja 2,5-dioksido-1,4-bentseenidikarboksylihapo-ligandeista (dobdc) rakentuva MOF-74, dynaaminen, oktahedrisistä  $MO_4(OH)_2$ -ketjuista ( $M = Cr^{3+}, Al^{3+}$ ) ja tereftaalihaposta koostuva MIL-53, useimmiten rautanoodista ja tereftaalihaposta rakentuva MIL-100 sekä zirkoniumklustereista ( $Zr_6$ ) ja tereftaalihaposta koostuva UiO-66. MOF-74 on kiinnostava rakenne erityisesti sen hyvän hiilidioksidinsidontakapasiteetin vuoksi, MIL-53 sen uniikkien huokosten kokomuutoksisten vuoksi vierasmolekyylin vuorovaikutuksessa ja MIL-100 sen korkean stabiilisuuden ja katalyyttisen aktiivisuuden vuoksi. UiO-66-rakenne on myös kemiallisesti ja termisesti erittäin stabiili, ja sitä voidaan hyödyntää jopa hiilidioksidin talteenotossa<sup>17</sup> tai pohjana fotokatalyyttisille reaktioille<sup>4,18</sup>. Kaikki edellä mainitut esimerkkirakenteet ovat esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Tyypillisiä MOF-rakenteita.<sup>18</sup> <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-013-0140-6>

## 4 MOF-yhdisteiden valmistus

Pohdittaessa rakenteiden synteessireittejä on tärkeää ymmärtää rakenteen mahdolliset topologiat, multitooppisten orgaanisten ligandien toiminnallisuudet sekä metallien koordinaatioympäristöt tai vastaavasti muiden epäorgaanisten rakennusosasten muodostumisolosuhteet. Myös kaikki reaktioparametrit, kuten reaktioenergia, ajallinen kesto sekä paine voivat vaikuttaa voimakkaasti muodostuneeseen tuotteeseen ja sen morfologiaan.<sup>14</sup>

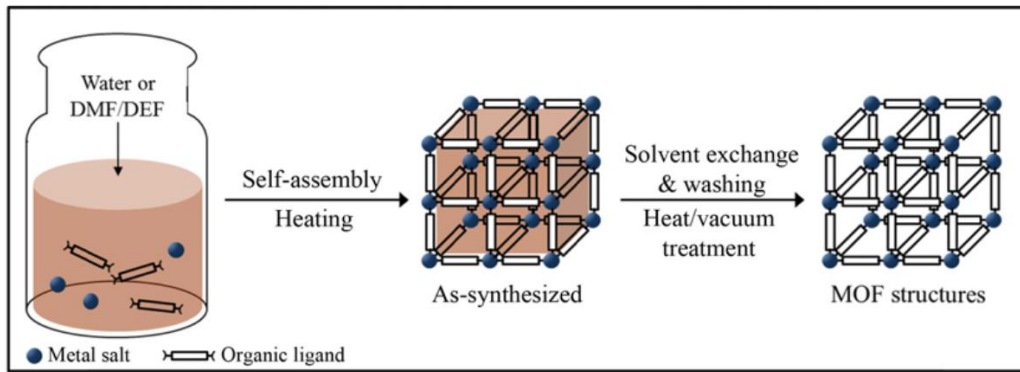
Synteesin alkuvaiheessa metalliklustereilla voi olla tiettyjä edullisia koordinaatiogeometrioita, jotka johtavat tietynlaiseen rakenteen jaksoittaiseen verkottumiseen muodostaen kiteisen kiinteän aineen amorfisen faasin sijaan.<sup>19</sup> Koordinaatioluvun lisäksi huomionarvoista on metallin ja ligandin välisen koordinaatiosidoksen pituus, joka saattaa vaihdella myös saman koordinaatioluvun omaavien metallien välillä<sup>20</sup> ja sidoksen pituus voi vaikuttaa esimerkiksi siihen, minkä kokoisia vieraspartikkeleita rakenteen sisään mahtuu.

Metalliorganisten verkkorakenteiden metalli- ja ligandikombinaatioiden laaja kirjo ja niiden poikkeavuudet toisistaan voivat tapauskohtaisesti aiheuttaa komponenttikohtaisia

erityisvaatimuksia ja merkittäviäkin haasteita optimaalisten synteesiolosuhteiden löytämiselle. Niiden tulisi johtaa haluttuihin polymeerisiin kiderakennemuotoihin ilman, että orgaaninen ligandi termisesti hajoaa tai muuntuu kemiallisesti. Tämän lisäksi oikeanlainen ydintyminen sekä halutun faasin muodostuminen vaativat juuri oikeanlaisen reaktio-/kiteytyskinetiikan. MOF-rakenteiden kaupallistamiseksi olisi tärkeää kehittää helppoja, edullisia ja nopeita synteeseireittejä. Nopeat reaktiot ovat eduksi ison mittakaavan tuotannossa ja alhainen reaktioaika ja -lämpötila johtavat vähemmän vaativiin synteasilaitteistoihin sekä alhaisempaan energiankulutukseen. MOF-yhdisteiden synteetit voidaan karkeasti jakaa solvotermiseen ja ei-solvotermiseen synteisiin reaktioiden vaatiman lämpötila-alueen mukaan. Solvotermiset reaktiot tapahtuvat suljetussa astiassa liuoksen kiehumispisteen yläpuolella, jossa monet reaktioparametrit, kuten lämpötila, stoikiometria, liuostilavuus ja sen suhde reaktorin tilavuuteen, reaktioaika ja jäähditysnopeus ovat suhteellisen helposti hallittavissa. Ei-solvotermiset reaktiot tapahtuvat kiehumispisteessä (refluksointi) tai sen alapuolella, ympäristön normaalissa ilmanpaineessa yksinkertaisten näin ollen synteessin olosuhdevaatimuksia.<sup>14</sup>

#### **4.1 Tavanomaiset valmistusmenetelmät**

Tavallisesti MOF-synteesi tapahtuu solvotermisesti tai hydrotermisesti liuotuksessa, johon lisätään orgaanista ligandia ja noodimetallia suolana tietyssä suhteessa riippuen halutusta lopputuotteesta. Solvotermisessä reitissä (Kuva 2.) käytetään orgaanista pääliuotinta ja hydrotermisessä vettä.<sup>18</sup> Reaktion tapahtumiseksi tarvitaan energiaa, joka tuodaan liuokseen yleensä lämpönä. Liuos lämmitetään tavallisesti sähköllä, kuten uunilla, josta lämpö siirtyy liuokseen konvektiolla. Reaktiolämpö vaihtelee 21–250 °C välillä synteesistä riippuen. MOF-synteesi voidaan suorittaa myös refluksioimalla, missä reaktiopainetta ei säädellä, kuten solvotermisessä prosessissa.<sup>14</sup>



Kuva 2. MOF-rakenteiden tavanomainen solvoterminen synteesi.<sup>18</sup>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-013-0140-6>

Yksi, hieman vähemmän käytetty, mutta tavanomainen tapa valmistaa MOF-yhdisteitä, on suora kiteytys liuksesta joko haihdutus- tai saturaatiokiteytystekniikalla. Saturaatiokiteytyksessä komponentit ovat liuksessa lähtötilanteessa lähellä ylikylläistä tilaa ja liuottimen haihtuessa ne reagoivat ja kiteytyvät liuottimesta ulos lopputuotteina. Haihdutuskiteytyksessä taas lähtötilanteessa komponenttien konsentraatiot ovat alhaiset, mutta liuottimen hiljalleen haihtuessa konsentraatiot kasvavat ja komponentit reagoivat keskenään kiteyttäen lopputuotteen ulos liuksesta.<sup>21</sup> Toisinaan pitkä reaktioaika saattaa johtaa suurempien kiteiden syntyyn ja tämän vuoksi haihdutuskiteytys on hyödyllinen tekniikka erityisesti silloin, kun halutaan tuottaa yksittäiskiteitä.

## 4.2 Vaihtoehtoiset valmistusmenetelmät

Tavanomaiset synteessireitit vaativat usein paljon aikaa, joten tarvitaan myös vaihtoehtoisia valmistusmenetelmiä.<sup>18</sup> Vaihtoehtoisilla menetelmillä voidaan myös saavuttaa eri partikkelikoon, kokojakauman tai morfologian yhdisteitä, joilla saattaa olla erilaisia materiaaliominaisuuksia verrattuna tavanomaisilla menetelmillä syntetisoituihin yhdisteisiin.<sup>14</sup>

Kemianteollisuuden yritys BASF:n tutkijat raportoivat vuonna 2005 elektrokemiallisesta synteessimetelmästä, jonka avulla MOF-yhdisteitä voidaan valmistaa. Tavanomaisiin synteessimetelmiin verrattuna menetelmällä havaittujen hyötyjen myötä se on ollut laajalti käytössä.<sup>14,21</sup> Synteessitapa mahdollistaa muun muassa metallin hapetus- tai kiteen kasvutekijöiden paremman hallinnan, esimerkiksi moduloimalla metallikationin konsentraatiota reaktioliuoksessa säätämällä elektrokemiallisen reaktion virran voimakkuutta.<sup>21</sup> Elektrokemiallisessa synteessissä ei käytetä liukseen liuotettavia metallisuoloja, vaan sen sijaan metalli-ionit liukenevat reaktioliuokseen suoraan

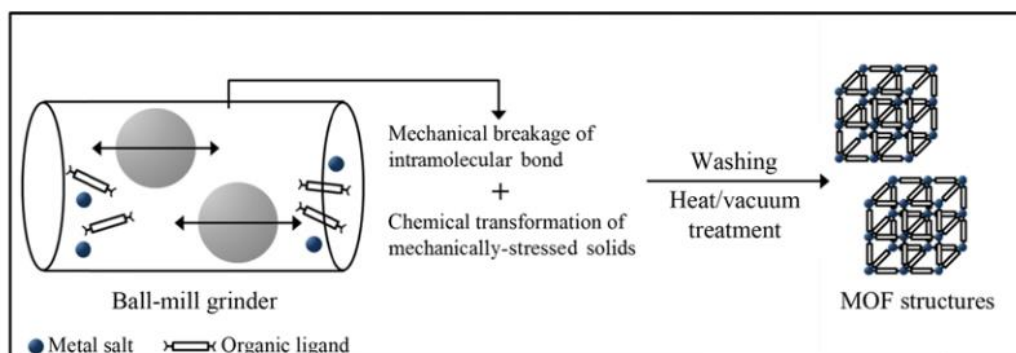
anodimateriaalista reaktioliuoksen sisältäessä orgaanisen ligandin sekä elektrolyytin. Prosessissa käytetään proottisia liuottimia, jotta metalli ei kerrostuisi katodille ja tämän vuoksi prosessissa syntyy vetyä. Monet tutkimusryhmät ovat keskittyneet nimenomaan HKUST-1-rakenteen elektrokemialliseen synteisiin, joka voidaan tehdä solvotermisissä olosuhteissa, vallitsevassa paineessa (1 atm) ja puhtaassa etanolissa tai etanoli-vesiseoksessa.<sup>14</sup>

Mikroaaltoavusteinen (MW-avusteinen) synteesi perustuu sähkömagneettisten aaltojen ja liikkuvien varausten vuorovaikutukseen. Nämä varaukset voivat syntyä poolisista liuotinmolekyyleista/ioneista liuoksessa tai elektroneista/ioneista kiinteässä aineessa. Liuoksessa pooliset molekyylit pyrkivät järjestäytymään sähkömagneettisen kentän mukaan ja värähtelemään kentässä niin, että molekyylit muuttavat orientaatiotaan pysyvästi. Kiinteässä aineessa muodostuva sähkövirta sekä lämpö johtuvat aineen sähkövastuksesta. Synteeseihin tarkoitettut mikroaltauunit mahdollistavat lämpötilan ja paineen monitoroinnin reaktion aikana ja näin ollen reaktio-olosuhteita voidaan kontrolloida tarkasti. Mikroaaltoavusteinen MOF-synteesi on keskittynyt pääasiassa kiteytymisen kiihdyttämiseen, nanomittakaavan tuotteiden muodostamiseen, tuotteiden puhtauden kehittämiseen sekä polymorfisten yhdisteiden selektiiviseen synteisiin. Yleensä MW-avusteisen synteessin lämpötila on yli 100 °C ja synteesiaika alle tunnin. Mikroaltoaaltoavusteinen synteesi mahdollistaa yleisesti sähkölämmitykseen verrattuna nopeammat reaktiot sekä pienemmän kidekoon. Muun muassa MIL-101-pohjaisten MOF-rakenteiden synteeseissä käytetään usein mikroaltoaaltoja. Myös esimerkiksi Fe-MIL-88A:n muodostumisessa vain mikroaaltoavusteinen hydroterminen synteesi on taannut pienten, erillisten nanopartikkelien nopean synteessin korkeilla saannoilla.<sup>14</sup>

Ultraääniavusteinen, eli sonokemiallinen synteesi tapahtuu kuvauksensa mukaisesti korkeaenergisestä ultraäänestä alaisuudessa. Ultraääni on syklistä mekaanista värähtelyä, jonka taajuus on ihmisen kuulon ylärajan 20 kHz sekä 10 MHz välillä. Koska ultraäänien aallonpituus on paljon suurempi, kuin molekyylien mitat, ultraääni ei suoraan aiheuta kemiallisia reaktioita vaan voi luoda nesteeseen syklisiä korkean ja matalan paineen alueita. Matalassa paineessa paine laskee liuoksen ja/tai reagenssin höyrynpaineen alapuolelle, jonka vuoksi seokseen muodostuu kuplia. Vaihtelevan paineen alla höyry diffundoituu kupliin kasvattamalla niiden kokoa sekä kerryttämällä ultraäänienergiaa. Kun kuplat saavuttavat maksimikokonsa, ne hajoavat ja vapauttavat energiaa aiheuttaen erittäin kuumia, korkeapaineisia pisteitä (jopa 5000 K ja 1000 bar) seokseen. Orgaaniset liuottimet eivät yleensä sovellu sonokemialliseen synteisiin niiden korkean haihtuvuuden vuoksi, joka heikentää kuplan hajoamisen voimakkuutta sekä siitä aiheutuvaa lämpötilaa ja painetta. Ultraääniavusteisilla synteeseireiteillä voidaan reaktorissa tuottaa mm. korkealaatuisia MOF-5-kiteitä jopa 30 minuutissa käyttäen

esimerkiksi metyylipyrollidoni- tai dimetyyliformamidiliuotinta. Käytetystä tehosta riippuen reaktiolämpötila voi vaihdella n. 129–164 °C välillä.<sup>14</sup>

Mekaaninen voima voi tuottaa monia fysikaalisia ilmiöitä sekä kemiallisia reaktioita. Mekanokemiallisessa synteesissä (kuva 3) tämä voima aiheuttaa kemiallisen muutoksen molekyylinsisäisten sidosten katkeamisen myötä. Mekaanisesti aktivoitava MOF-synteesi on monella tapaa kiinnostava jopa ympäristön kannalta. Reaktiot voidaan suorittaa huoneenlämmössä ja ilman liuotinta, joka mahdollistaa usein ympäristölle haitallisten orgaanisten liuottimien käytön välttämisen. Mekanokemiallinen synteesi tuottaa myös suhteellisen nopeasti pieniä partikkeleja, tyypillisesti jo 10–60 minuutissa. Mikäli metallisuola korvataan metallioksidoilla, synteesissä syntyy sivutuotteena ainoastaan vettä. Metallioksidoja käytettäessä synteesissä ei yleensä käytetä liuotinta niiden huonon liukenemisen vuoksi, joten mekanokemiallinen valmistustapa on metallioksidien osalta käyttökelpoisen. Myös HKUST-1-rakenteen mekanokemiallisia synteesimenetelmiä on tutkittu yksityiskohtaisesti. HKUST-1:n synteesissä käytetään kupari-ioneja ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ja trimesiinihappoa ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) (3:2) joita voidaan jauhaa sekä ilman liuosta tai liuosavusteisesti päätyen haluttuun lopputuotteeseen.<sup>14</sup>



Kuva 3. MOF-rakenteiden mekanokemiallinen synteesi.<sup>18</sup>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-013-0140-6>

### 4.3 Reaktion seuranta

Metalliorganisen verkkorakenteen muodostumisreaktioihin liittyy monia muuttuvia parametreja – kemiallisia sekä reaktion etenemiseen liittyviä – kuten lähtöaineiden moolisuhteet, pH, liuotin, reaktioaika, lämpötila ja paine. Reaktion seuranta voidaan suorittaa sarjamuodossa, joka hitaudestaan huolimatta on edelleen laajalti käytössä synteettisissä tutkimuksissa. Perinteisten seurantamenetelmien rinnalle on noussut uusi, tehokas ja systemaattinen high-throughput-menetelmä. Tämä solvotermisten reaktioiden seurantamenetelmä ei kuitenkaan osoita reaktiomekanismia tai välifaasien muodostumista.

Viime aikoina solvotermisissä reaktioissa *in situ*- ja *ex situ*-menetelmiä on hyödynnetty kiteytymismekanismin seurannassa.<sup>14</sup>

### 4.3.1 Menetelmät

High-throughput-menetelmät (HT) ovat tehokkaita uusien yhdisteiden löytämisen vauhdittamiseen sekä synteessimenetelmien optimoimiseen. Nämä menetelmät auttavat paremmin ymmärtämään yksittäisten reaktioparametrien vaikutuksia tuotteen syntyprosessissa, sillä ne keräävät suuren määrän multiparametrasta dataa, jonka avulla voidaan paremmin päätellä reaktio-olosuhteisiin vaikuttavien muuttujien keskinäisiä korrelaatioita ja tehdä tulkintaa reaktion kulkuun vaikuttavien muuttujien optimoiduista arvoista. HT:n avulla on mahdollista seurata rinnakkaisia reaktoreita samaan aikaan, joiden reaktioseoksien tilavuus voi vaihdella muutamasta mikrolitrasta millilitroiin.<sup>14</sup>

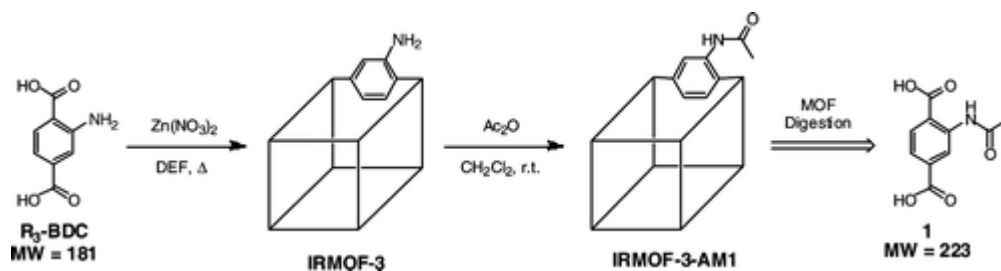
Kiteytymistä voidaan seurata *in situ*- tai *ex situ*-menetelmillä, joissa hyödynnetään reaktion ajallista etenemistä, joka mahdollistaa myös reaktioväli tuotteiden kartoittamisen. *Ex situ*-menetelmässä aikaa hyödynnetään pysäyttämällä reaktiota tietyissä intervalleissa, joka saattaa vaikuttaa näytteen luonteeseen ja tulosten luotettavuuteen, mutta on kuitenkin suhteellisen suoraviivainen ja helposti toteutettavissa normaaleissa laboratorio-olosuhteissa. Vastaavasti *in situ*-menetelmät vaativat usein erityisiä laitteistoja, mutta niissä reaktioita monitoroidaan jatkuvasti, joka johtaa usein parempaan aikaresoluutioon, kuin *ex situ*-menetelmissä.<sup>14</sup>

## 4.4 Postsynteettinen modifikaatio

Kehittyneisiin sovelluksiin sopivat MOF-rakenteet vaativat usein synteessin jälkeisiä toimenpiteitä, joiden avulla materiaaleihin voidaan integroida erilaisia kemiallisia ryhmiä (esim. amiineja), kuin pelkästään metalliorganisten verkkorakenteiden suhteellisen yksinkertaisilla synteessimenetelmillä saadaan liitettyä.<sup>22</sup> MOF-rakenteen modifiointia kutsutaan postsynteettiseksi modifikaatioksi (PSM) ja sitä hyödynnetään rakenteen stabiilisuuden tehostamiseen tai uusien ominaisuuksien aikaansaamiseksi ligandia, metallinoodia, huokosluonnetta tai kidepartikkelin pintakerrosta muokkaamalla.<sup>23</sup> Muokkaustapoja on useita, mutta ne voidaan jakaa neljään pääluokkaan: kovalenttiseen ja metallikoordinaatiosidosten muokkaukseen sekä metallaatioon ja orgaanisessa ligandissa olevan kemiallisen suojausryhmän poistoon. Kovalenttisessa PSM:ssä MOF-rakenteiden ligandit sisältävät usein kemiallisen toiminnallisuuden, joka ei vaikuta rakenteen muodostumiseen, mutta jota voidaan käyttää modifiointikohtana postsynteettisissä reaktioissa.



Eräs tunnettu esimerkki kovalenttisesta PSM:stä on Wangin ja Cohenin<sup>24</sup> raportoima IRMOF-3-rakenteen postsynteettinen reaktio etikkahappoanhydridin kanssa, jossa vapaat amiiniryhmät muuttuvat amideiksi korkealla saannolla, muodostaen IRMOF-3-AM1-rakenteen (kuva 4).<sup>25</sup>



Kuva 4. IRMOF-3 rakenteen postsynteettinen modifikaatio.<sup>24</sup>

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja074366o>

Kun haluttu rakenne sisältää metallin, joka ei ole stabiili synteessin aikana, vaan saattaa osallistua sivureaktioihin, voidaan haluttu metalli tuoda rakenteeseen postsynteettisen metallation avulla. Kun metalliorganisen verkkorakenteen sisältämä metalli vaihdetaan toiseen, puhutaan transmetallaatiosta. Tässä postsynteettisessä muokkaustavassa metallinvaihto tapahtuu kemiallisesti ja eräs esimerkki siitä on Dasin tutkimusryhmän (2008) raportoima kadmiumia (Cd) ja trikarboksylaattiligandia sisältävä 3D-MOF-rakenne, jonka Cd(II)-ionit vaihtuivat viikossa Lyijy(II)-ioneihin (Pb(II)) lyijynitraatin vesiliuoksessa muuttamatta yhdistettä rakenteellisesti tai menettämättä sen kiteisyyttä.<sup>25,26</sup>

Postsynteettinen suojauspoisto on synteettisen modifioinnin alalla kohtalaisen uusi metodi. Siinä suojattu toiminnallinen ryhmä lisätään orgaaniseen ligandiin, joka sisällytetään rakenteeseen solvotermisesti. Tämän jälkeen suojaryhmä poistetaan postsynteettisessä reaktiossa paljastaen halutun toiminnallisuuden. Suojauspoisto on kätevää silloin, kun halutaan estää rakenteen interpenetraatio. Esimerkiksi 2009 Yamada ja Kitawa<sup>27</sup> raportoivat *in situ*-suojauspoistosta, jossa suojausvaiheessa 2,5-diasetoksytereftaalihappo asetyloidaan ja jonka jälkeen kompleksinmuodostusvaiheessa H<sub>2</sub>dacobdc yhdistetään bipyridiiniin ja Zn(II):n kanssa kerroksellisen pilaritopologian saavuttamiseksi.<sup>25</sup>

Kaikkein yleisimpiä postsynteettisiä modifikaatiokeinoja on metallikoordinaatiosidosten modifikaatio, jossa metallinoodiin sitoutuva, metallikoordinaation terminoiva ligandi korvataan toisella. Ensimmäinen terminoivan ligandin vaihtoon perustuva postsynteettinen modifikaatio raportoitiin jo vuonna 1999, jossa HKUST-1-rakenteen vesimolekyylit vaihdettiin lämmittämällä ja korvaamalla ne kuivissa reaktio-olosuhteissa pyridiinillä. On mainitsemisen arvoista, ettei HKUST-1-pyridiinirakennetta voida syntetisoida suoraan solvotermisesti.<sup>25</sup>

## 4.5 Karakterisointimenetelmät

Karakterisointimenetelmiä käytetään tuotettujen rakenteiden kemiallisen koostumisen määrittämiseen.<sup>28</sup> Termogravimetrinen analyysi on yksi tärkeimmistä ja käytetyimmistä termoanalyttisistä menetelmistä ja se perustuu analysoitavan näytteen massan muutokseen näytettä ohjelmallisesti lämmitettäessä kontrolloiduissa olosuhteissa. Näytteen massan muutos tapahtuu yleensä termisen hajoamisen, desolvataation tai analyysissä vallitsevan kaasukehän kanssa reagoimisen kautta. Termogravimetrian avulla voidaan selvittää muun muassa materiaalin koostumusta, lämmönkestävyyttä, käyttöaika, solvaatti- ja kosteuspitoisuutta sekä hajoamistuotteiden koostumusta. Tavanomaisin tapa suorittaa termogravimetrinen analyysi on mitata näytteen massan muutosta suhteessa huoneenlämmöstä vakionopeudella kasvavaan analyysilaitteen lämpötilaan. Kemiallisten prosessien lämpötilariippuvuutta voidaan helposti kuvata Arrheniuksen yhtälöllä.<sup>29</sup>

Koska kiderakenteen atomienväliset etäisyydet ovat n. 100–300 pm eli 1–3 Å luokkaa, perinteisellä valomikroskoopilla ei voida selvittää atomien järjestäytymistä kiderakenteessa näkyvän valon liian suurten aallonpituuksien (300–700 nm) vuoksi. Röntgensäteilyn aallonpituus on n. 0,5–3 Å ja vuonna 1919 esiteltiin uusi, kemiallinen analyysimenetelmä, röntgendiffraktio.<sup>30,31</sup> Röntgensäteilyn sironta atomeista tuottaa diffraktiokuvion, joka antaa tietoa atomien järjestäytymisestä kiteessä.<sup>32</sup> Kolmiulotteiselta rakenteeltaan samanlaiset aineet antavat aina saman diffraktiokuvion jopa eri aineiden seoksessa riippumatta toisistaan.<sup>31</sup> Yleisimmät röntgensäteilyyn perustuvat karakterisointimenetelmät ovat jauhediffraktio sekä yksikidediffraktio. Jauhediffraktiomenetelmä on hyödyllinen erityisesti silloin, kun kiteitä halutaan tarkastella bulkkina tai kun kiteen ominaisuudet, kuten laatu ja pieni koko estävät sen yksittäisen tarkastelun yksikidemenetelmällä.<sup>32</sup> Näiden menetelmien lisäksi MOF-rakenteita voidaan analysoida myös muilla, perinteisemmällä menetelmillä kuten NMR- ja IR-spektroskopiolla.

## 5 Valokatalyyysi

Valokatalyyysi käsitteenä voi olla harhaanjohtava, koska siinä valoa (fotoneja) käytetään reagenssin tavoin eikä katalyyttinä. Valokatalyyysi kuvaa muutoksia, jotka vaativat edetäkseen valoa energialähteenä ja jotka käyttävät tyypillisesti katalyyttisiä määriä valoa absorboivia valokatalyyttejä, kuten metallikomplekseja. Näkyvän valon käyttö ”reagenssina” katalyytin kanssa on kiistatta mielenkiintoinen yhdistelmä tehokkaiden ja selektiivisten kemiallisten transformaatioiden kehittämisessä.<sup>33</sup> Virittyneiden elektronien kemiallinen reaktiivisuus eroaa

perustavanlaatuisesti perustilan energian elektroneista ja tätä voidaan hyödyntää synteettisessä valokemiassa sellaisten reaktioiden käynnistämiseen, jotka eivät olisi saavutettavissa tavanomaisilla perustilan reaktiopoluilla.<sup>34</sup>

Ensimmäisiä valokemiallisia prosesseja alettiin käyttämään n. 15 vuotta sitten, jolloin ensimmäisen kerran hyödynnettiin valopelkistävää katalyyttistä reaktiota. Reaktiossa hyödynnetään valopelkistävän katalyytin kykyä absorboida näkyvää valoa elektronin viritykseen ja joko poistamaan tai luovuttamaan elektroni yksinkertaiselle orgaaniselle substraatille usein tuottaen radikaaleja anioneja tai kationeja.<sup>33</sup>

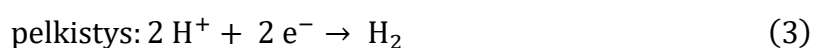
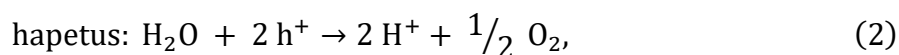
## 5.1 Vedyn tuottaminen valokatalyyysin avulla

Valokatalyyttisen vedyn tuottamisen juuret ulottuvat jo vuoteen 1972, jolloin Fujishima raportoi TiO<sub>2</sub>:n toimivan puolijohdeena mahdollistaen valokatalyyttisen vedenhalkaisureaktion.<sup>4</sup> Valokatalyyysillä voidaan muuntaa auringon valoenergiaa kemialliseksi energiaksi ja valokatalyyttinen vedenhalkaisu jäljittelee fotosynteesiä, jossa vesimolekyyli halkeaa vedyksi ja hapeksi epäorgaanisten valopuolijohdeiden katalysoidessa reaktiota:

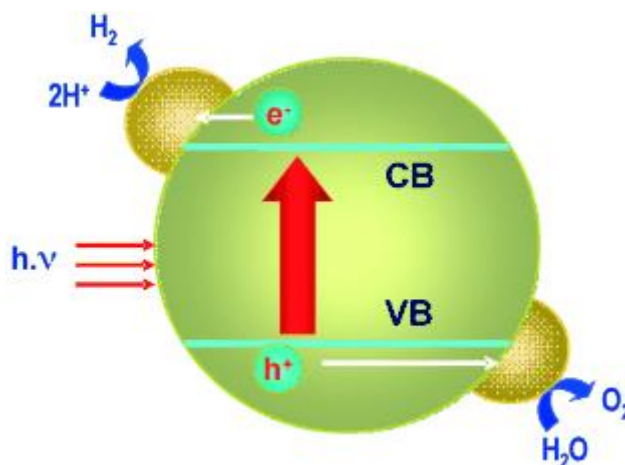


Kyseinen reaktio sitoo paljon energiaa sen Gibbsin vapaan energian  $\Delta G^0$  arvon ollessa +237,2 kJ/mol. Tämän energiamäärän fotonin energian täytyy ylittää, jotta halkeamisreaktio voisi alkaa. Valon ohjaama veden pilkkoutuminen käynnistyy, kun puolijohde absorboi fotoneja, joilla on puolijohde kielletyn energiavyön energiaa (band gap energy,  $E_g$ ) suurempi energia. Absortio luo virittyneitä fotoelektroneja johtavuusvyölle (CB) sekä reikiä valenssivyölle (VB).<sup>35</sup>

Valokatalyyysin toinen vaihe koostuu varauksen erotuksesta sekä valogeneroitujen elektroni-reikäparien kulkeutumisesta puolijohde pääasiallisesta osasta (bulkki) kohti katalyytin pinnalla sijaitsevia aktiivisia reaktiokohtia. Viimeisessä vaiheessa ne valon synnyttämät elektronit ( $e^-$ ) ja reiät ( $h^+$ ), jotka pääsevät valokatalyytin pinnalle ilman rekombinaatiota, pystyvät hapettamaan ja pelkistämään puolijohde pintaan absorboituneita substraattina toimivia vesimolekyyliä seuraavin osittaisreaktioin:



ja jotka yhdessä muodostavat kuvassa 5 havainnollistetun vesimolekyylin halkaisun kokonaisreaktion (1).<sup>35</sup>



Kuva 5 Veden halkaisureaktion perusperiaate kiinteässä puolijohdevalokatalyysissä.<sup>35</sup>

<https://doi.org/10.1002/cssc.200900018>

Kielletyn energiavyön energia-alue on valenssivyön korkeimman miehitetyn molekyyliorbitaalien (HOMO) ja johtavuusvyön alatasen alimman miehittämättömän molekyyliorbitaalien (LUMO) välissä ja sillä on erittäin tärkeä rooli valokatalyysissä. Absorboitakseen näkyvää valoa, joka on ympäristöystävällisempää ja taloudellisesti kannattavampaa, kuin UV-valo, valokatalyytin kielletyn energiavyön energian täytyy olla 2,75–1,65 eV, joka vastaa sinisen ja punaisen valon aluetta. Toisin sanoen, katalysoidakseen veden halkeamisreaktion puolijohteen johtavuusvyön alimman tason potentiaalinen täytyy olla vedyn pelkistymispotentiaalia negatiivisempi ( $E = 0 \text{ V}$ ,  $\text{pH} = 0$ ) ja valenssivyön yläpotentiaalinen positiivisempi, kuin veden hapetuspotentiaalinen ( $E = 1,23 \text{ V}$ ,  $\text{pH} = 0$ ).<sup>36</sup>

Kielletyn energiavyön teoreettisen energian tulisi siis olla minimissään 1,23 V, jotta vedenhalkaisun kokonaisreaktio voisi tapahtua. Kuitenkin prosessin energiahäviöiden (kuten termodynaamiset sekä elektroni-reikäparien kulkeutumisesta aiheutuvat häviöt) vuoksi, tätä arvoa ei olla vielä käytännössä pystytty saavuttamaan. Muun muassa tämän takia nykypäivän puolijohteet eivät vielä tyydytä veden kokonaishalkaisureaktion kaikkia vaatimuksia. Onnistuneimmat saavutukset veden fotokatalyyttisessä vedenhalkaisussa ovat tapahtuneet pääasiassa siirtymämetallioksidoilla, kuten titaanioksidilla sekä muutamilla metallisulfideilla, kuten kadmiumsulfidilla (CdS) ja -nitrideillä, kuten galliumnitridillä (GaN).<sup>35,36,37</sup>

## 6 MOF vedyntuotantomateriaalina

Perinteiseen aurinkovoimaan liittyy monia haittapuolia, joiden sivuuttamiseen ei ole varaa nykyisillä ilmastotavoitteilla. Sen lisäksi, että aurinkovoimalat vievät laajalti maa-alaa, niiden komponenttien valmistuksessa käytetään haitallisia kemikaaleja ja materiaaleja, jotka saattavat tuottaa kasvihuonekaasupäästöjä.<sup>38</sup> Uusiutuvan energian käytössä täytyy huomioida tuotannon koko elinkaari, jossa monet vaiheet voivat kumota energian päästöttömyyden. Myös aurinkoenergian rajallinen talteenotto tehokkuus on suuri teknistaloudellinen haaste. 2017 aurinkoenergian käytön määrä pyrittiin nostamaan noin 400 GW asti vuodessa, joka vastasi ainoastaan 0,006 % maailman vuosittaisesta energiatarpeesta.<sup>38</sup> Tämän vuoksi tutkimus aurinkoenergian talteenoton tehostamiseksi on erittäin tärkeää myös ympäristönäkökulma huomioiden.

Valokatalyyttinen vedyntuotanto vedestä on merkittävässä roolissa tulevaisuuden kestävän aurinkoenergian konversiossa.<sup>39</sup> Aurinkosähköinen vedenhalkaisu esimerkiksi puolijohteiden, kuten laajalti tunnetun  $\text{TiO}_2$  avulla tarjoaa ympäristöystävällisemmän, edullisen sekä vihreämmän vaihtoehdon perinteiselle aurinkovoimalle. Kuitenkin  $\text{TiO}_2$ -puolijohteen keräämän aurinkoenergian vedyksi muuntamisen hyötysuhde on taloudellisesta näkökulmasta liian alhainen ja sen kielletyn energiavyön energiasiirto voi hyödyntää ainoastaan UV-valoa, joka kattaa auringon säteilystä vain n. 4 %, kun näkyvän valon osuus on jopa 50 %.<sup>10</sup> Titaanioksidin sekä muiden epäorgaanisten fotokatalyyttien alhaisen suorituskyvyn seurauksena on ryhdytty etsimään myös vaihtoehtoisia fotokatalyyttisiä materiaaleja, joista viime aikoina paljon huomiota saaneet MOF-yhdisteet ovat osoittautumassa lupaavaksi vaihtoehdoksi, sillä niiden kemiallinen muunneltavuus voisi mahdollistaa näkyvän valon hyödyntämisen vedyntuotannossa.<sup>2</sup>

### 6.1 MOF-yhdisteet valokatalyyttisessä veden hajottamisessa

MOF-yhdisteitä hyödynnettiin veden fotokatalyyttiseen halkaisuun ensimmäistä kertaa vuonna 2009 ja viime aikoina kyseinen reaktio esimerkiksi metalliklustereita sisältävillä metalliorganisisilla verkkorakenteilla onkin tuottanut lupaavia tuloksia.<sup>4,36</sup> Raportoiduissa MOF-katalyyteissä valoaktiiviset orgaaniset ligandit ja/tai  $[\text{M}_x\text{O}_y]$ /  $[\text{M}_x\text{S}_y]$ -noodiklusterit absorboivat tehokkaasti UV- ja/tai näkyvää valoa virittäen elektroneita HOMO:lta LUMO:lle, eli toisin sanoen toimivat puolijohteena. MOF-rakenteilla on merkittäviä etuja perinteisiin epäorgaanisiin puolijohteisiin verrattuna.<sup>4</sup> Rakenteen huokoisuus lyhentää varauksen siirron välimatkaa ja lisää reaktiopinta-alaa, jossa valokatalyyysi voi tapahtua. Huokosiin voidaan myös

sijoittaa nanopartikkelikokoinen kokatalyytti, kuten esimerkiksi Pt, Rh, NiO tai RuO<sub>2</sub>, tai valolle herkistävää ainetta helpottamaan elektroni-reikäparin erottamista toisistaan laajentamalla rakenteen valoresponsiivisuutta laajemmalle, jopa näkyvälle aallonpituusalueelle.<sup>19,4</sup> Tunnettu esimerkki valoherkistimestä hyötyvästä MOF-rakenteesta on UiO-66. Kun sen ligandiin liitetään aminoryhmä, saadaan muodostettua NH<sub>2</sub>-UiO-66-rakenne, joka osoittaa UiO-66:ta parempaa katalyyttistä aktiivisuutta, sillä ligandi absorboi säteilyä pidemmiltä punaisen valon alueen aallonpituuksilta.<sup>4</sup> Korkean huokoisuuden lisäksi rakenteen muokattavuus on tärkeässä roolissa, sillä se mahdollistaa valon absorptioalueen säätelyn.<sup>40</sup>

Vaikka vedenhalkaisun kokonaisreaktio on nykyisten rakenteiden puitteissa vaikea toteuttaa ja hallita, katalyyttinen prosessi voidaan suorittaa puolireaktioiden kautta (yhtälöt 2 ja 3). Näitä reaktioita kutsutaan myös vety- (HER) ja happievoluutioreaktioiksi (OER).<sup>36</sup> Vetyevoluutioreaktion katalysoinnissa tärkeässä asemassa katalyytin ja valoherkistimen lisäksi ovat myös ns. uhrautuvat aineet (sacrificial agent). Valoherkistimen ottaessa vastaan elektroneita uhriaineelta, virittyneet valoherkisteet palaavat perustilaansa. Uhriaineen, esimerkiksi metanolin tarjoamat elektronit ehkäisevät myös elektronien ja reikien rekombinaatiota parantaen vedyntuotannon tehokkuutta.<sup>4</sup> Valokatalyyttisiä vedenhalkaisureaktioita monitoroidaan useimmiten kaasukromatografiolla lämmönjohtavuusdetektoria käyttäen<sup>41</sup>, Raman-spektroskopiolla tai massaspektroskopiolla.<sup>42</sup>

## 6.2 Esimerkkejä jalometalleista valokatalyyttisissä MOF-rakenteissa

MOF-rakenteissa voidaan käyttää noodeina esimerkiksi jalo- ja siirtymämetalleja, metallinitraatteja, -sulfideja, tai -oksiedeja. Tämän työn kirjallisuusosion esimerkkirakenteet ovat rajattu yleisimpiin jalo- sekä siirtymämetallipohjaisiin rakenteisiin niiden suhteellisen korkean tehokkuuden ja kattavan raportoinnin vuoksi. Vuonna 2009 Mori työryhmineen raportoi rutheniumpohjaisesta [Ru<sub>2</sub>(p-BDC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-rakenteesta, joka pystyi katalysoimaan vedyntuotantoa suoraan vedestä neljän tunnin näkyvän valon säteilytyksen jälkeen Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> valoherkistimenä, metyyliivologeeni elektroninsiirtäjänä sekä etyleenidiamiinitetraetikkahapon dinatriumsuola (EDTA-2Na) uhraavana aineena. Sen osoittaessa hyvää valokatalyyttistä aktiivisuutta – vedyntuotantoasteen yltäessä 16,1 μmol h<sup>-1</sup> (Taulukko 1.) – tutkimuksia muistakin tehokkaista vetyevoluutioreaktioon kykenevistä, rutheniumia sisältävistä MOF-rakenteista, kuten [Ru<sub>2</sub>(p-BDC)<sub>2</sub>X]<sub>n</sub>, (X = Cl, Br, ja BF<sub>4</sub>) alettiin julkaisemaan.<sup>4</sup>

Titaanin (Ti) ja zirkoniumin (Zr) korkeat valenssitilat vaikuttavat niiden korkeaan reaktioaktiivisuuteen ja ne soveltuvatkin erilaisten metalliorganisten verkkorakenteiden syntetisointiin. Titaanin käyttö MOF-rakenteissa on edistänyt MOF-rakenteiden katalyyttistä käyttöä valtavasti, sillä Ti-MOF-Ru(tpy)<sub>2</sub> oli ensimmäinen esimerkki fotokatalyyttisestä materiaalista, joka vastaanottaa säteilyä 620 nm aallonpituuteen asti samalla kyeten tehokkaaseen vedyntuotantoon 1,82 μmol h<sup>-1</sup>.<sup>4</sup> Zirkoniumia hyödyntävät UiO-66-pohjaiset MOF-rakenteet ovat eräitä vanhimpia valokatalyyttiseen vedenhalkaisuun hyödynnettyjä MOF-rakenteita, sillä jo vuonna 2010 García *et al.*<sup>43</sup> raportoivat kaksi näihin reaktioihin kykenevää zirkoniumpohjaista rakennetta, UiO-66 ja NH<sub>2</sub>-UiO-66, jonka jälkeen MOF-rakenteiden käyttö valokatalyyttisessä vedyntuotannossa on kasvanut merkittäväksi tutkimuskohteeksi. Vuonna 2015 Chenin tutkimusryhmä<sup>44</sup> raportoi ensimmäisenä UiO-67-rakenteesta (Ru-Pt@UiO-67), jossa kaksi erilaista kompleksia ovat yhdistetty samanaikaisesti ”mix-and-match”-tyylillä. 2018 Huang *et al.*<sup>45</sup> taas raportoivat samantyyppisestä Ru-Pt-UiO-67-rakenteesta, joka kykeni HER-reaktioon 1133,3 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> vedyntuotantoasteella. Lisäksi muita UiO-67-rakenteeseen perustuvia Ru- ja Rh-pohjaisia rakenteita on raportoitu. Titaanin ja zirkoniumin samankaltaisuuden vuoksi joissakin zirkoniumrakenteissa Zr-klustereita on korvattu titaanilla muodostuen hybridirakenteita.<sup>4</sup>

Jos metallikeskuksen koordinaatio on tyydyttymätön, se toimii usein monipuolisena katalyyttinä ja eräs tunnettu esimerkki tällaisesta metallista on kupari, jonka ionit ovat yleensä tetra- tai heksakoordinoituneet. Ensimmäinen valokatalyysiin käytetty kuparipohjainen MOF-rakenne oli Cu-RSH (Cu-RSH = Cu(RSH)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, RSH = (E)-3-(((30,60-bis(etyyliamino)-20,70-dimetyyli-3-oxospiro[isoidolini-1,90-ksanten]-2-yyli)imino)metyyli)-4-hydroksibentsoehappo (Zang *et al.* 2016)<sup>39</sup>, joka verrattuna samantyyppisiin rakenteisiin Co-RSH ja Al-RSH katalysoi tehokkaammin vedenhalkaisua ilman välittäjiä tai kokatalyyttejä, saavuttaen jopa 7,88 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> tuotantoasteen. Cu-RSH on yksi tehokkaimpia Pt-vapaita vedenhalkaisukatalyyttejä ja kuparin käytön tutkiminen rakenteissa olisi hyödyllistä myös alkuaineen edullisen hinnan ja runsaan esiintymisen vuoksi.<sup>4</sup>

Vaikka tähän mennessä yhdenkään MOF-rakenteen ei ole raportoitu pystyvän vedenhalkaisun kokonaisreaktioon (1), alumiinia sekä nikkeliä sisältäviä rakenteita on tutkittu tähän tarkoitukseen. Alumiinipohjainen MOF-rakenne Al-ATA rakentuu AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>-osista ja 2-aminotereftaalihapon karboksylaattiryhmälinkkereistä (ATA<sup>2-</sup>). Al-ATA-MOF toimii valokatalyyttinä happievoluutioreaktiolle vedestä ja on yleisesti tiedossa, että Ni<sup>2+</sup>-ionit ovat tehokkaita kokatalyyttejä vedyntuotannossa. Al-ATA-rakenteen huokosten aminoryhmät voisivat toimia ligandeina Ni<sup>2+</sup>-kationeille, joten hypoteettisesti, jos nikkelikationit saataisiin

Al-ATA-MOF-rakenteeseen aminoryhmien koordinaatiolla, tämä modifioitu rakenne voisi pystyä vedenhalkaisun kokonaisreaktioon. Myös muita rakenteita kokonaisreaktioon mahdollisesti kykeneviä rakenteita on tutkittu, kuten solvotermisesti syntetisoitu Cd-TBAPy (Zhang *et al.* 2018)<sup>46</sup>, jonka tutkijat arvelevat olevan ensimmäinen esimerkki vedenhalkaisun kokonaisreaktioon näkyvän valon vaikutuksessa ja sillä on korkein veden hapettumisen näennäinen kvanttitehokkuus (apparent quantum efficiency, AQE).<sup>37</sup>

Taulukko 1. Valokatalyyttiseen vetyevoluutioreaktioon soveltuvia MOF-rakenteita <sup>4</sup>

Valokatalyytti	Uhriaine	Valoherkistin	Kokatalyytti	H <sub>2</sub> tuotantoaste
Ru <sub>2</sub> ( <i>p</i> -BDC) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	EDTA-2Na	Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-	16,1 μmol h <sup>-1</sup>
Ti-MOF-Ru(tpy) <sub>2</sub>	TEOA	-	Pt	1,82 μmol h <sup>-1</sup>
Ru-Pt-UiO-67	DMA	[Ru(dcbpy)(bpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	-	1133 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
Cu-RSH	TEOA	Eosin Y	-	7,88 mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
Al-ATA-Ni	MeOH	-	-	36,0 μmol h <sup>-1</sup>
Cd-TBAPy	TEOA	-	Pt	4,3 μmol h <sup>-1</sup>



## **KOKEELLINEN OSA**

## 7 MOF-synteetit ja reagenssit

Työn tarkoituksena oli valmistaa erilaisia kirjallisuudessa raportoituja MOF-rakenteita solvotermisin sekä hydrotermisin menetelmin ja tutkia erilaisten lähtöaineiden sekä ligandin vaikutusta muodostuviin lopputuotteisiin ja niiden rakenteellisiin ja termisiin ominaisuuksiin. Tuotteet analysoitiin termogravimetrisesti sekä röntgendiffraktiomenetelmillä ja mittaustuloksia verrattiin kirjallisuuteen. Syntetisoidut rakenteet, niiden tunnisteet ja tarkemmat synteisiin liittyvät kuvaukset ovat esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Syntetisoidut rakenteet

Koodi	Tavoiteltu yhdiste	Tuotteen kuvaus
EBP-001	$[\text{Gd}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})\text{I}_8]$	Esteröidyllä ligandilla syntetisoitu. Erisävyisiä, sinisiä ja violetin värisiä kiteitä
EBP-002	UiO-66-NH <sub>2</sub>	Kellertävä tuote
EBP-003	MIL-53(Al)	Väri beige, mutta onnistunut tuote
EBP-004	MIL-53(Al)	Epäonnistui, ei saostumaa.
EBP-005	$[\text{Gd}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})\text{I}_8]$	De-esteröidyllä ligandilla syntetisoitu. Erisävyisiä, sinisiä kiteitä
EBP-006	$[\text{Sm}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})\text{I}_8]$	Erisävyisiä, sinisiä kiteitä
EBP-007	$[\text{Gd}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})\text{I}_8]$	2. metodilla syntetisoitu. Erisävyisiä, sinisiä kiteitä
EBP-008	$[\text{Ti}_8\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{Me}(\text{COO}))_{16}]$	Klusteri, vaaleanharmaa tuote
EBP-009	$[\text{Ti}_8\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{Me}(\text{COO}))_{16}]$	Klusteri, kellertävä tuote
EBP-010	PCN-415	Valkoinen tuote, synteessissä muodosti kaasua
EBP-011	PCN-415-NH <sub>2</sub>	Terrakotan värinen tuote, muodosti kaasua

Synteeseissä käytetyt reagenssit ja niiden tiedot ovat esitetty taulukossa 3. Kaikissa reaktioissa käytetyt pesu- ja reaktioliuottimet ovat TCI:n toimittamia ja vastasivat puhtaudeltaan pro-analysis-laatua.

Taulukko 3. Synteeseissä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Puhtaus	Molekyylipaino	Valmistaja	CAS
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 99,9 %	362,5 g/mol	Fluka AG, Buchs SG	12064-62-9
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 99,9 %	348,7 g/mol	Fluka AG, Buchs SG	12060-58-1
I <sub>2</sub>	99,5 %	126,9 g/mol	Merck	7553-56-2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	99,5 %	241,6 g/mol	Merck	10031-43-3
Dimetyylipyridiini- 2,5-dikarboksylaatti	97 %	195,17 g/mol	Fluorochem	881-86-7
CuI	> 98 %	190,54 g/mol	Fluka Chemika	7681-65-4
ZrCl <sub>4</sub>	95+ %	233,04 g/mol	Strem Chemicals, Inc.	10026-11-6
Aminotereftaalihappo	99 %	181,15 g/mol	Aldrich	10312-55-7
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	99,4 %	375,13 g/mol	J.T. Baker	7784-27-2
(Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> )	97 %	284,22 g/mol	Aldrich	546-68-9
CF <sub>3</sub> COOH	99,5 %	114,02 g/mol	Apollo Scientific	76-05-1
Tereftaalihappo	98 %	166,13 g/mol	Sigma Aldrich	100-21-0

## 7.1 Lantanoidi-MOF-rakenteiden synteesi

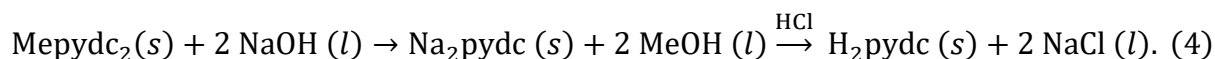
[Gd<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>(pydc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>]-rakenne syntetisoitiin kahdella tapaa. Ligandina toimivaa pyridiini-2,6-dikarboksylaattia H<sub>2</sub>pydc käytettiin reaktiossa sellaisenaan tai dihapponuodossa (Me<sub>2</sub>pydc). Gadolinium- ja samariummetallit lisättiin reaktioihin oksideina Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Synteetit suoritettiin mukailen J. Gunlazardin tutkimusryhmän (2021) synteiosiohjetta<sup>47</sup>.

### 7.1.1 Gadolinium

Aluksi MOF-yhdistettä [Gd<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>(pydc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>] (EBP 001) kokeiltiin valmistaa esteröidyn pyridiinin Me<sub>2</sub>pydc:n avulla. Me<sub>2</sub>pydc:ia ei de-esteröity ensimmäisessä kokeilussa etukäteen, koska haluttiin tutkia, de-esteröitykö se automaattisesti synteesiolosuhteissa,

jolloin voitaisiin välttyä ylimääräiseltä työvaiheelta, jossa ligandi on ensin de-esteröitävä. Synteesiä varten punnittiin 49,0 mg (0,25 mmol) Me<sub>2</sub>pydc:ä, 36,3 mg (0,1 mmol) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a, 25,4 mg (0,1 mmol) jodia (I<sub>2</sub>) sekä 48,2 mg (0,2 mmol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O:ta ja ne sekoitettiin Teflon-autoklaaviin 6 ml ionivaihdetun veden kanssa. Hydrotermistä reaktiota lämmitettiin uunissa 150 °C 72 h, jonka jälkeen liuosta jäädytettiin passiivisesti n. 5,5 h. Jäähdytyksen jälkeen autoklaaviin oli muodostunut kirkkaita, sinisiä, syvän tummansinisiä ja violetteja kiteitä. Liuos suodatettiin ja pestiin tislattulla vedellä imusuodatuslaitteistossa. Koska muodostuvien kiteiden olisi kirjallisuuden<sup>47</sup> mukaan pitänyt olla mustia, toistettiin sama synteesi de-esteröidyillä Me<sub>2</sub>pydc:lla, pyridiini-2,6-dikarboksyylihapolla.

Me<sub>2</sub>pydc de-esteröitiin 2 M natriumhydroksidin (NaOH) ja vetykloridihapon (HCl) avulla (Yhtälö 4). Ensin valmistettiin 2 M NaOH-liuos liuottamalla 8 g NaOH-pellettejä veteen 100 ml mittapullossa. Me<sub>2</sub>pydc:ia punnittiin 1,003 g (5 mmol) ja se lisättiin keittopulloon 10 ml 2 M NaOH:n ja 10 ml veden kanssa ja jätettiin sekoittumaan yön yli. Noin vuorokauden kuluttua liuos oli kirkas ja joukkoon lisättiin 2,5 ml 37 % HCl:a. De-esteröitymistä voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä:



Liuos suodatettiin ja pestiin vedellä. Analyysin jälkeen voitiin todeta NMR-spektrin perusteella, että molemmat metyyliryhmät olivat irronneet ja de-esteröinti oli onnistunut. NMR-spektri oli mitattu ja tulkittu toisen tutkijan toimesta, ja siten spektriä tai piikkien tulkintaa ei ole liitetty tutkielmaan.

[Gd<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>(pydc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]-synteesi (EBP-005) suoritettiin uudestaan 49,9 mg (0,25 mmol) H<sub>2</sub>pydc:lla, 36,9 mg (0,1 mmol) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:lla, 25,4 mg (0,1 mmol) I<sub>2</sub>:lla sekä 48,5 mg (0,2 mmol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O:ta, mutta hydrotermisessä reaktiossa muodostunut kiteytymä oli edelleen väriltään sininen. Näin ollen synteesi suoritettiin vielä toisella menetelmällä<sup>47</sup>. Tällä kertaa Teflon-autoklaaviin punnittiin 49,9 mg (0,25 mmol) H<sub>2</sub>pydc:ia, 36,4 mg (0,1 mmol) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ia ja 47,6 mg (0,25 mmol) kuparijodidia (CuI) teflon-autoklaaviin, johon lisättiin 5 tippaa typpihappoa (HNO<sub>3</sub>) ja 6 ml vettä. Seosta lämmitettiin 150 °C kolme päivää ja annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Tälläkin metodilla syntyneessä tuotteessa EBP-007 oli väriltään mustien kiteiden sijasta pääasiassa sinisiä ja hieman tummemman sinisiä sekä muutamia violetin sävyisiä kiteitä.

### 7.1.2 Samarium

[Sm<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>(pydc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>] (EBP-006) syntetisoitiin punnitsemalla aluksi 50,0 mg (0,25 mmol) H<sub>2</sub>pydc:a, 34,7 mg (0,1 mmol) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a, 25,7 mg (0,1 mmol) I<sub>2</sub>:a sekä 48,3 mg (0,2

mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ :a teflon-autoklaaviin ja lisäämällä 6 ml ionivaihdettua vettä. Seosta kuumennettiin kolme vuorokautta  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  uunissa, jonka jälkeen reaktioseoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Jäähdytyksen jälkeen tuote suodatettiin imusuodatuslaitteistossa ja pestiin ionivaihdetulla vedellä. Lopputuotteena muodostui aiempien reaktioiden kaltaisesti sinisävyisiä kiteitä mustien sijasta. Kaikki työssä syntetisoidut lantanoidirakenteet ovat esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Synteesien EBP-001 ja 005–007 jauhemaiset tuotteet.

## 7.2 UiO-66-NH<sub>2</sub>-synteesi

UiO-66-NH<sub>2</sub> (EBP-002) -yhdistettä syntetisoitiin mukaillen Garcían tutkimusryhmän (2010) synteesiohjetta<sup>43</sup>. Aluksi liuotettiin 53,2 mg (0,228 mmol)  $\text{ZrCl}_4$ :a ja 41,3 mg (0,228 mmol) 2-aminotereftaalihappoa 25 ml DMF:in, ja seosta kuumennettiin Teflon-autoklaavissa  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  uunissa 48 h. Autoklaavi jäähdytettiin passiivisesti 18 h ja imusuodatettu tuote pestiin DMF:lla sekä kuivattiin vakuuissa. Reaktiossa muodostunut kiinteä kiteinen lopputuote oli väriltään haalean keltainen.

## 7.3 MIL-53(Al)-synteesi

MIL-53(Al) (EBP-003) synteesi pohjautui Anin tutkimusryhmän (2017) tutkimusartikkeliin<sup>37</sup>. Synteesissä 0,1971 g (0,525 mmol)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ja 0,142 g (0,78 mmol) 2-aminotereftaalihappoa yhdistettiin 10 ml DMF:iin ja seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 30 min. Seoksen annettiin olla uunissa 50 ml Teflon-autoklaavissa  $120^\circ\text{C}$  48 tuntia, jonka jälkeen autoklaavia jäähdytettiin 18 h ja imusuodatettu kiinteä tuote pestiin DMF:lla sekä etanolilla.

Kirjallisuuden<sup>37</sup> mukaan reaktiossa olisi pitänyt muodostua kellertävä kiinteä aines, mutta jauhe oli väriltään vaalea beige. Pesujen jälkeen tuote kuivattiin 60 °C asteessa, mutta kuivatunkin tuotteen väritys säilyi muuttumattomana. Synteesi toistettiin uudelleen samoilla olosuhteilla ja ainemäärillä (EBP-004), mutta Teflon-autoklaavi vaihdettiin 50 ml:sta 100 ml tilavuuteen. Reaktion päätteeksi reaktioliuoksen yleisväri oli kellertävä, mutta mahdollinen tuote oli seoksessa niin hienojakoisena, että sitä ei voitu imusuodattaa. Saostumaa yritettiin tiivistää sentrifugoimalla, mutta liuksesta erottuvaa saostumaa ei sentrifugiputken pohjalle muodostunut. Seoksen annettiin vielä seisoa vuorokauden ajan, mutta tämänkään jälkeen lopputuotetta ei saatu eristettyä liuksesta.

## 7.4 Titaani/zirkonium-rakenteiden synteesi

[Ti<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(Me(COO)<sub>16</sub>]-klusterin synteesi tehtiin sekä öljyhauteessa, että Teflon-autoklaavissa uunissa, jonka lisäksi syntetisoitiin PCN-415- ja PCN-415-NH<sub>2</sub>-MOF-yhdisteet, joissa edellä mainittu klusteri esiintyy. PCN-415-rakenteessa on klusterin lisäksi 1,4-bentseenidikarboksylaattiligandia ja rakenteen aminoversiossa ligandina toimii 2-aminotereftalaatti. Synteesit suoritettiin Yanin tutkimusryhmän (2022) synteesiohjetta<sup>48</sup> mukailleen.

### 7.4.1 [Ti<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(Me(COO)<sub>16</sub>]

Pyrex-pulloon punnittiin 49,9 mg (0,2 mmol) ZrCl<sub>4</sub>:a ja lisättiin 0,1 ml titaani-isopropoksidia (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>), 0,5 ml etikkahappoa ja 3,0 ml asetonitriilia. Seoksen annettiin kuumentua 100 °C öljyhauteessa n. 24 h, jonka jälkeen seos jäähdytettiin passiivisesti ja vaaleanharmaa kiinteä tuote (EBP-008) imusuodatettiin sekä pestiin asetonitriilillä. Reaktio suoritettiin myös Teflon-autoklaavissa, johon ZrCl<sub>4</sub>:a punnittiin 50,4 mg (0,2 mmol) ja johon lisättiin saman verran titaani-isopropoksidia, etikkahappoa sekä asetonitriiliä, kuin edellisessä reaktiossa. Seosta lämmitettiin 24 h 100 °C uunissa, jonka jälkeen autoklaavi jäähdytettiin passiivisesti. Jäähdytynyt seos imusuodatettiin ja pestiin asetonitriilillä, jolloin syntyi kellertävä tuote (EBP-009). Kummankaan tuotteen väri ei vastannut kirjallisuuden mainitsemia<sup>48</sup> värittömiä kiteitä.

### 7.4.2 PCN-415 ja PCN-415-NH<sub>2</sub>

PCN-415-rakenteen (EBP-010) synteesiä varten valmistettiin ensin [Ti<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(Me(COO)<sub>16</sub>]-klusteri punnitsemalla Teflon-autoklaaviin 49,8 mg (0,2 mmol) ZrCl<sub>4</sub>:a ja lisäämällä joukkoon 0,1 ml Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>:a, 0,5 ml etikkahappoa sekä 5 ml DMF:a. Seosta pidettiin uunissa 100 °C 24 h, jonka jälkeen kirkkaan seoksen jäähdyttyä huoneenlämpöön, lisättiin joukkoon 802 mg (4,8 mmol) tereftaalihappoa, 1 ml trifluoretikkahappoa (CF<sub>3</sub>COOH) sekä 10 ml DMF:a, jonka

jälkeen seosta pidettiin 140 °C uunissa 24 h. Tuote oli lämmityksen aikana kuohunut autoklaavista jonkin verran yli, mutta imusuodatuksen jälkeen liuksesta erottui silti ohjeen mukainen kiinteä valkoinen tuote.

PCN-415-rakenteen aminoversion PCN-415-NH<sub>2</sub>:n (EBP-011) synteesi aloitettiin samalla tavalla, kuin PCN-415:n. Punnittiin Teflon-autoklaaviin 50,3 mg (0,2 mmol) ZrCl<sub>4</sub>:a ja lisättiin joukkoon 0,1 ml Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>:a, 0,5 ml etikkahappoa sekä 5 ml DMF:a. Tätäkin seosta pidettiin uunissa 100 °C 24 h ja jäädytyksen jälkeen joukkoon lisättiin 872 mg (4,8 mmol) 2-aminotereftaalihappoa, 1 ml trifluoretikkahappoa ja 10 ml DMF:a. Tämäkin seos kuohusi oltuaan 140 °C 24 h uunissa, mutta imusuodatuksen jälkeen liuksesta erottui kiinteä punertavan ruskea tuote.

## 8 Karakterisointi

Kiinteiden synteesituotteiden termisiä ja rakennekemiallisia ominaisuuksia analysoitiin jauheröntgendiffraktometrillä (PANalytical X'Pert Pro Alpha 1 MPD) sekä termogravimetrilla (Perkin Elmer STA 6000 TG/DSC). Mitattuja jauhediffraktiokuvioita verrattiin PDF-4+<sup>49</sup>- ja Cambridgen yksikiderakennetietokannasta<sup>50</sup> (CSD) löytyviin vastaavuuksiin, joiden avulla yhdisteitä pystyttiin tunnistamaan. Joidenkin rakenteiden tarkemmassa analyysissä hyödynnettiin myös yksikidediffraktioanalyysien mittaustuloksia, mutta tehdyt yksikideanalyysit eivät kuitenkaan ole sisällytettynä kokeellisen työn osuuteen.

### 8.1 Termogravimetria

Termogravimetrisissa mittauksissa käytettiin platinaupokasta, johon kiinteää näytettä punnittiin n. 3–9 mg. Mittauksissa käytettiin ilma-atmosfääriä, jonka virtausnopeus oli 40 ml/min. Ennen varsinaista mittausta, näytettä pidettiin upokkaassa 22 °C minuutin ajan, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 620 °C asti tasaisella nopeudella (15 °C/min). Termogravimetristen mittausten tulokset ovat esitetty taulukossa 4 ja mittausten TG-käyrät liitteissä 11–13.

Taulukko 4. TG-mittausten tulokset

Yhdiste	Massahäviöt p.-%, ( <i>T</i> -alue) (%), (°C)	Jäännösmassa p.-%, ( <i>T</i> ) (%), (°C)	<i>T<sub>d</sub></i> (°C)
EBP-001	3,44, (106–186)		128*
	3,30, (186–284)		
	38,5, (284–354)		304
	6,81, (354–449)		
	1,66, (449–613)	46,17 (613)	
EBP-002	13,08, (22–191)		
	5,92, (191–317)		261
	42,14, (317–505)		368
	1,81, (505–614)	36,93 (614)	
EBP-003	1,56, (23–101)		
	14,28, (101–288)		170*
	63,19, (288–584)	20,78 (584)	443
EBP-005	6,16, (23–188)		71*
	4,52, (189–276)		231
	52,14, (276–457)	37,18 (456)	308
EBP-006	8,4, (23–197)		64*
	3,48, (197–278)		
	50,66, (279–351)		300
	1,69, (352–613)	35,74 (613)	
EBP-007	2,67, (23–114)		62*
	2,30, (114–186)		
	5,91, (186–284)		
	55,82, (284–479)	33,30 (479)	304



Taulukko 4. jatkuu

Yhdiste	Massahäviöt p.-%, ( <i>T</i> -alue) (%), (°C)	Jäännösmassa p.-%, ( <i>T</i> ) (%), (°C)	<i>T<sub>d</sub></i> (°C)
EBP-008	7,37, (23–150)	57,69 (452)	51*
	34,77, (150–452)		200
EBP-009	6,12, (24–136)	60,83 (531)	45*
	32,73, (136–531)		221
EBP-010	2,69, (23–133)	42,85 (540)	29*
	5,47, (133–419)		198*
	48,98, (419–540)		460
EBP-011	3,27, (24–116)	35,05 (560)	42*
	12,46, (139–353)		170
	48,39, (353–560)		389
H <sub>2</sub> pydc	6,23, (26–121)	0,89 (471)	65*
	93,00, (122–471)		232
Me <sub>2</sub> pydc	99,14, (27–384)	1,02 (384)	159

\* = dehydrataatiolämpötila

EBP-001-rakenteen liuotinjäämä (3,44 p.-%) haihtui n. 128 °C kohdalla (Liite 1) ja tiukemmin sitoutunut kosteus (38,5 p.-%) juuri ennen yhdisteen lopullista hajoamista, joka tapahtui nopeasti 304 °C lämpötilan yläpuolella. Jyrkän, hajoamista edustavan massan laskun kohdalla näkyy voimakas eksotermi, joten termisen hajoamisen voidaan olettaa ensisijaisesti tapahtuvan palamisreaktion kautta. Palamisteoriaa tuki myös se, että käyrä teki hajoamisen aikana pienen ylilämpenemismutkan. Tyypillisesti havaittu käyrän muoto aiheutuu silloin, kun yhdisteen palaminen tuottaa niin paljon lämpöä, että laitteiston lämmönsyöttö päättyy hetken jäädyttämään näytettä, jotta sen lämpötilan nousunopeus pysyisi asetetussa arvossa (15 °C/min). Hajoamisen jälkeen yhdisteen massasta jäi jäljelle n. 46 %.

EBP-002- rakenteen TG-käyrä (Liite 2) lähtee jo mittauksen alussa suhteellisen jyrkkään laskuun, joka aiheutui  $\text{UiO-66-NH}_2$ :n verkkorakenteen kanavistosta poistuvasta liuottimesta (13,08 p.-%), mutta käyrä loiveni hetkellisesti 191 °C jälkeen, jolloin todennäköisesti liuotinjäämä oli poistunut näytteestä. Yhdisteen lopullinen hajoaminen (p.-% 42,14) tapahtui 370 °C lämpötilan yläpuolella ja hajoaminen oli edellä esitettyjen päätelmien perusteella eksotermisen palamisreaktio. Yhdisteen lopullinen massa hajoamisen jälkeen oli n. 37 % alkuperäisestä massasta.

EBP-003-näytteen TG-käyrästä (Liite 3) voidaan havaita, että näytteen massa putosi ennen 100 °C lämpötilaa vain n. 1,5 %, joten ensimmäinen vaihe saattoi olla etanolin, tai vain ilmasta imeytyneen kosteuden poistumista, sillä yhdisteen synteessissä käytettiin orgaanista liuotinta, eikä vettä. Todennäköisesti todellinen, suhteellisen suuri liuotinpöistuma (n. 14 p.-%) verkkorakenteen kanavistosta tapahtui n. 170 °C lämpötilassa. Yhdisteen lopullinen hajoaminen tapahtui 400 °C yläpuolella eksotermisessä palamisreaktiossa, jonka jälkeen massasta jäi jäljelle n. 21 %.

EBP-005:n käyrän (Liite 4) ensimmäinen vaihe, eli näytteen liuotinpöistuma (n. 6 p.-%) tapahtui 71 °C yläpuolella, vaikka yhdistettä vastaavan gadoliniumnäytteen EBP-001:n liuotinpöistuma tapahtui melkein 60 °C korkeammassa lämpötilassa. Tämän perusteella on esimerkiksi mahdollista, että EBP-005-näytteen kanavistoon oli jäänyt vettä, toisin kuin EBP-001-rakenteeseen. Liuotinpöistuman jälkeen tapahtui vielä pientä hajoamista (4,52 p.-%) n. 231 °C lämpötilassa, jonka jälkeen näyte hajosi lopullisesti 308 °C yläpuolella hyvin nopeassa ja voimakkaasti eksotermisessä palamisreaktiossa, kuten EBP-001-näytteessäkin. Lopulta EBP-005-rakenteen massasta oli jäänyt jäljelle n. 37 %, joka n. 9 % vähemmän, kuin EBP-001-rakenteella. Gadoliniumyhdisteiden rakenneanalogin, eli samariumversion EBP-006:n TG-käyrä (Liite 5) on lähes identtinen Gd-yhdisteiden käyrien kanssa. Ensimmäisen vaiheen massahäviö tapahtui vain n. 7 °C EBP-005-rakennetta alemmassa lämpötilassa, ja oli 2,25 % edellisen käyrän häviötä suurempi. Näytteen hajoaminen (50,66 p.-%) tapahtui 300 °C lämpötilassa hyvin samalla tavalla, kuin vastaavien gadoliniumyhdisteiden.

EBP-007:n tulisi olla sama yhdiste, kuin EBP-001 ja EBP-005 ja sen TG-käyrä (Liite 6) onkin hyvin samankaltainen, mutta ennen yhdisteen lopullista hajoamista 307 °C lämpötilassa (55,82 p.-%) – joka on lähes sama kuin vastaavien yhdisteiden – tapahtui kolme vaihetta kahden sijaan. Tämän perusteella näytteet saattoivat esimerkiksi sisältää saman yhdisteen eri faaseja eri suhteissa. Toisin kuin muut vastaavat yhdisteet, EBP-007-rakenteen TG-käyrän perusteella näyte jatkoi hajoamista vielä palamisen jälkeen saavuttaen kuitenkin saman suurusluokan jäännösmassan muiden kanssa.

EBP-008 ja EBP-009 TG-käyrät (Liite 7 ja 8) lähtevät heti melko jyrkästi laskuun, mutta molemmissa on havaittavissa liuotinpoistuma melko alhaisissa lämpötiloissa, jotka olivat EBP-008-rakenteelle n. 51 °C (7,37 p.-%) ja EBP-009-rakenteelle n. 45 °C (6,12 p.-%). Molemmat paloivat eksotermisesti, EBP-008 200 °C yläpuolella ja EBP-009 221 °C yläpuolella. Jäännösmassat jäivät melko suuriksi, molemmat lähemmäs 60 %.

EBP-010:n TG-käyrän (Liite 9) ensimmäisessä vaiheessa näkyy yhdisteen todennäköinen liuotin- tai kosteuspoistuma (2,69 p.-%) alle 29 °C lämpötilassa, jota seurasi tiukemmin sitoutuneen liuottimen poistuminen (5,47 p.-%) n. 198 °C kohdalla. Kolmannessa vaiheessa käyrä laski jyrkästi alas 460 °C yläpuolella. Tässä kohdassa yhdiste hajosi nopeasti voimakkaan eksotermisesti (n. 48 p.-%), eli yhdiste paloi. Verrattuna tähän rakenteeseen, EBP-011:n (Liite 10) terminen hajoaminen alkoi aiemmin alemmissa lämpötiloissa, joka on selitettävissä sillä, että yhdisteen aminoryhmä tekee siitä PCN-415-rakennetta alttiimman lämmölle. Yhdisteen TG-käyrä laski alkuvaiheiden aikana myös hieman jyrkemmin ja sen lopullinen hajoaminen tapahtui 398 °C lämpötilassa, joka oli jopa 70 °C alhaisempi, kuin EBP-010:n palamislämpötila. Yhdisteiden jäännösmassat olivat 010-rakenteelle n. 43 % ja 011:lle 35 %.

Ligandin de-esteröinnin vuoksi mitattiin TG-käyrät H<sub>2</sub>pydc:sta ja vertailun vuoksi kaupallisesta Me<sub>2</sub>pydc:sta sekä vain yhden metyyliiryhmän sisältävästä pyridiinidikarboksylaalista (Liitteet 11–13). H<sub>2</sub>pydc:n hajoamisprosessi alkoi dehydratoitumisella n. 65 °C lämpötilassa, jolloin näytteen massasta poistui 6,2 % ja käyrässä näkyy pieni endotermi. Suurin massahäviön alku (93 p.-%) havaittiin 232 °C lämpötilassa, jolloin tuote oletettavasti sublimoitui härmistyksen takaisin termogravimetrin uunin sulkukanteen. Sublimoitumisteoriaa tukee härmistyneen valkean jauheen lisäksi voimakas endotermi sekä TG-käyrän lähes 100-prosenttinen muutos hyvin pienellä lämpötila-alueella (n. 232–270 °C), eli näytteen lämpötila muuttui hyvin vähän termisen muutoksen aikana. Kirjallisuudessa on aiemmin raportoitu esim. tereftaalihapon sublimoituminen kyseisillä lämpötiloilla<sup>51</sup>. Monometyylihuoto dehydratoitui 74 °C, eli melko samassa lämpötilassa, kuin H<sub>2</sub>pydc. Kaupallisesti saatavalle dimetyyliesterille ei havaittu dehydratoitumista lainkaan, joka vastaa sitä, että tuote myydään kidevedettömänä. Sekä mono- että dimetyyliyhdisteiden DSC-käyrässä näkyy voimakas endotermi alle 200 °C lämpötilassa, joiden perusteella näytteiden sublimoituminen tapahtui kahdessa vaiheessa. Liitteessä 12 on havaittavissa uudelleen kiinteytyneen näytteen tipahtaminen termogravimetrin kannesta takaisin upokkaaseen, joka näkyy TG-käyrässä terävänä massanmuutoksen edes-takaisinheilahduksessa n. 250 °C lämpötilan kohdalla.

## 8.2 Jauhediffraktio

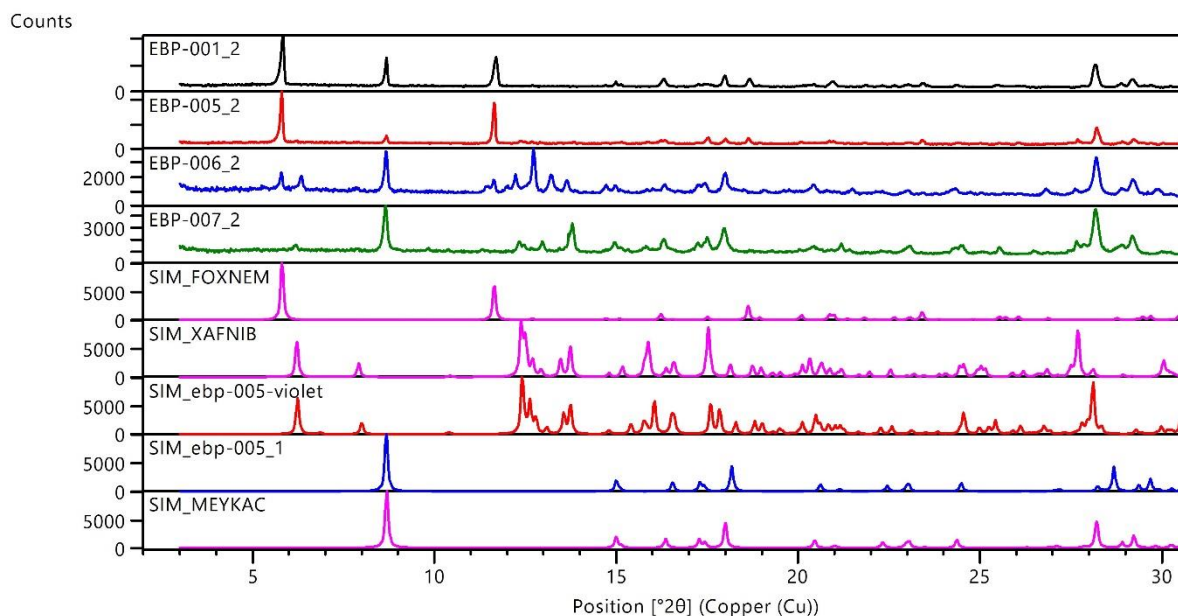
Mitattavia näytteitä preparoitiin hienontamalla näytettä muutama milligramma kvartsimorttelissa ja tasoittamalla hieno jauhe halkaisijaltaan n. 10 mm kokoiselle alueelle valkovaseliinilla päällystetylle piilevyllä (nollataustalevy), joka asetettiin mittausslaitteeseen. Jauhediffraktiomittausten parametrit ovat esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Jauhediffraktiomittausten parametrit

Parametri	Arvo
Aloituskulma ( $^{\circ}2\theta$ )	3,0064
Loppukulma ( $^{\circ}2\theta$ )	59,9904
Data askelväli ( $^{\circ}$ )	0,017
Mittausaika askelta kohden (s)	50
Röntgenputken jännite (kV)	45
Röntgenputken sähkövirta (mA)	40
Cu K- $\alpha$ ( $\text{Å}$ )	1,5418

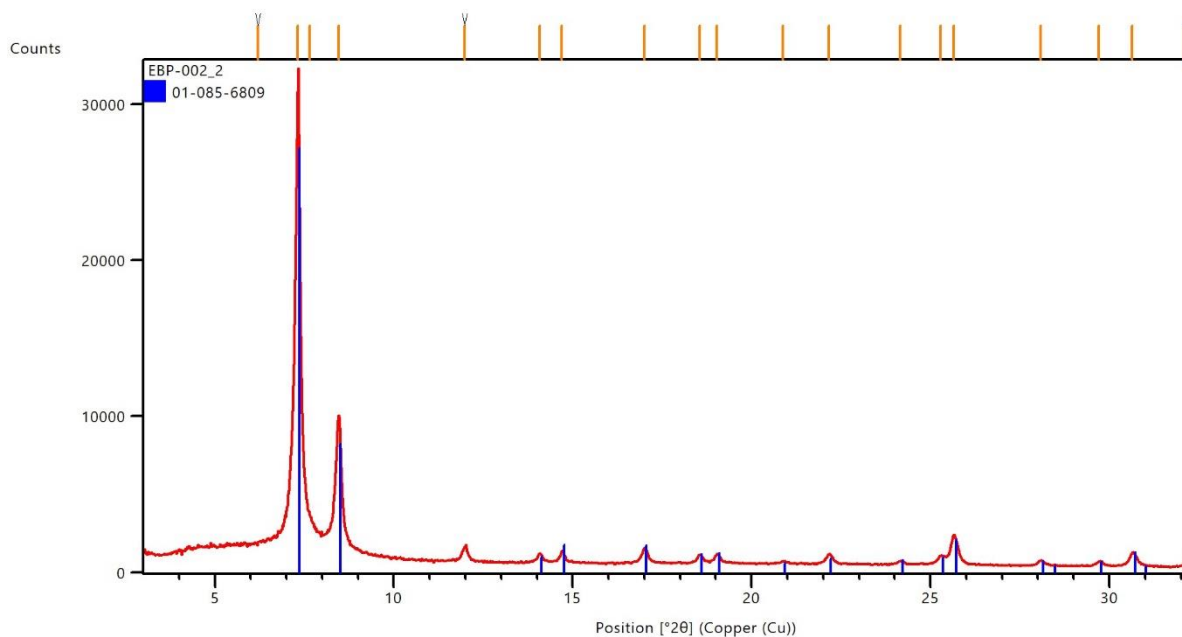
Kuvassa 7 on esitetty syntetisoitujen gadoliniumia sisältävien lantaani-MOF-yhdisteiden EBP-001, EBP-005 ja EBP-007 sekä samariumia sisältävän yhdisteen EBP-006 diffraktiokuvio. Näiden lisäksi liitteessä on Cambridgen tietokannasta löytyneet vastaavanlaiset kuviot tuotteille. Kuvasta nähdään, että syntetisoitujen Gd-MOF-yhdisteiden diffraktiokuvio olivat yhdistelmiä tietokannasta löytyneiden rakenteiden kuvioista, jonka perusteella voitiin päätellä, että tuotteet sisälsivät useampaa faasia. Yhdisteet EBP-001, EBP-005 ja EBP-007 sisälsivät viitetunnuksilla FOXNEM (Wang *et al.* 2009)<sup>52</sup>, XAFNIB (Liang *et al.* 2000)<sup>53</sup> ja MEYKAC (Min *et al.* 2001)<sup>54</sup> esitettyjen diffraktiokuvioiden rakenteita. Näistä diffraktiokuvioista XAFNIB vastasi näytteen EBP-005 syvemmän sinisiä/violetin värisiä kiteitä, joiden diffraktiokuvio on esitetty kuvassa nimellä EBP-005-violet. Yksikedediffraktiomittaustulosten avulla voitiin selvittää, että tämän faasin MOF-rakenteessa oli aminotereftalaatin lisäksi sekä kuparia, että gadoliniumia. MEYKAC löytyi vastaavuudeksi EBP-005-näytteen vaaleamman sinisille kiteille, joissa ligandin lisäksi esiintyi pelkkä kupari. Koska kaikissa näytteissä oli samanlaisia tummia sekä vaaleita kiteitä, voitiin olettaa, että kaikki syntetisoidut kiteytymät

sisälsivät näitä EBP-005-kiteiden rakenteita. Myös synteessin EBP-006:n, jossa käytettiin samariumia gadoliniumin sijasta, voitiin olettaa sisältävän edellä esitettyjä kiderakenteita, sillä kirjallisuuden ja rakennetietokannan<sup>50</sup> perusteella se on gadoliniumyhdisteen rakenneanalogi. Vaikka syntetisoidut lantanoidipitoiset-MOF-rakenteet olivat siis selvästi tunnettuja rakenteita, ne eivät kuitenkaan vastanneet alkuperäisessä synteessiohjeartikkelissa raportoituja jodia sisältäviä rakenteita, sillä tuotteissa ei rakenneanalyysin perusteella ollut jodipitoisia yhdisteitä.

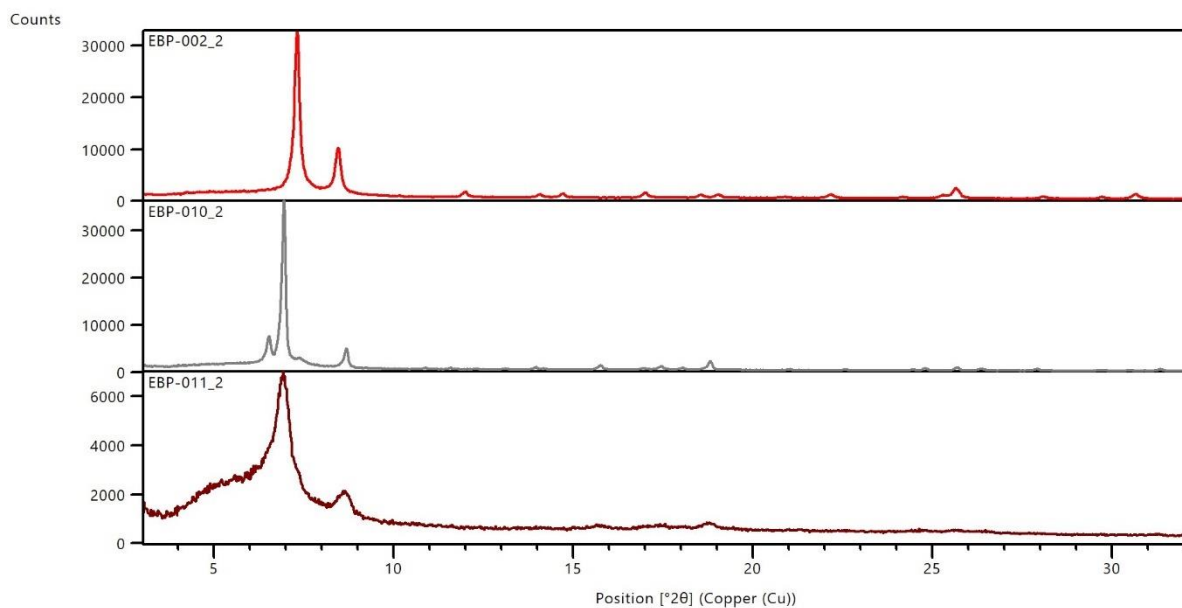


Kuva 7. Lantanoidi-MOF-rakenteiden jauhediffraktiokuviot ja tietokannoista löytyvät vastaavuudet.

EBP-002-rakenteen diffraktiokuva vastaa selkeästi PDF-4+-tietokannassa viitetunnuksella 01-085-6809 (Banerjee *et al.* 2016)<sup>55</sup> esitettyä UiO-66-NH<sub>2</sub>-rakenteen diffraktiokuvioita (Kuva 8) ja tämän lisäksi myös tuotteiden EPB-010 ja EPB-011 diffraktiokuvioita (Kuva 9) muistuttavat paljon 01-085-6809-kuvioita, sillä zirkonium ja titaani koordinoituvat hyvin samankaltaisesti.<sup>4</sup> Jotkin erot kuvioissa ovat selitettävissä muun muassa titaanin ja zirkoniumin eriävällä sidospituudella. Koska tietokannoista ei löytynyt PCN-415-rakenteen diffraktiokuvioita, oli tuotteiden onnistuminen arvioitava vain vertaamalla UiO-66-kuvioon, jonka perusteella tuotteissa EBP-010 ja EBP-011 näyttäisi esiintyneen PCN-415-rakenteiden faaseja. Tuotteet kuitenkin selkeästi erosivat jonkin verran toisistaan, sillä esimerkiksi rakenteen EBP-011 diffraktiokuvion piikkien puoliarvoveveys on suurempi kuin EBP-010-rakenteella, joka viittaisi sen pienempään kidekokoon.



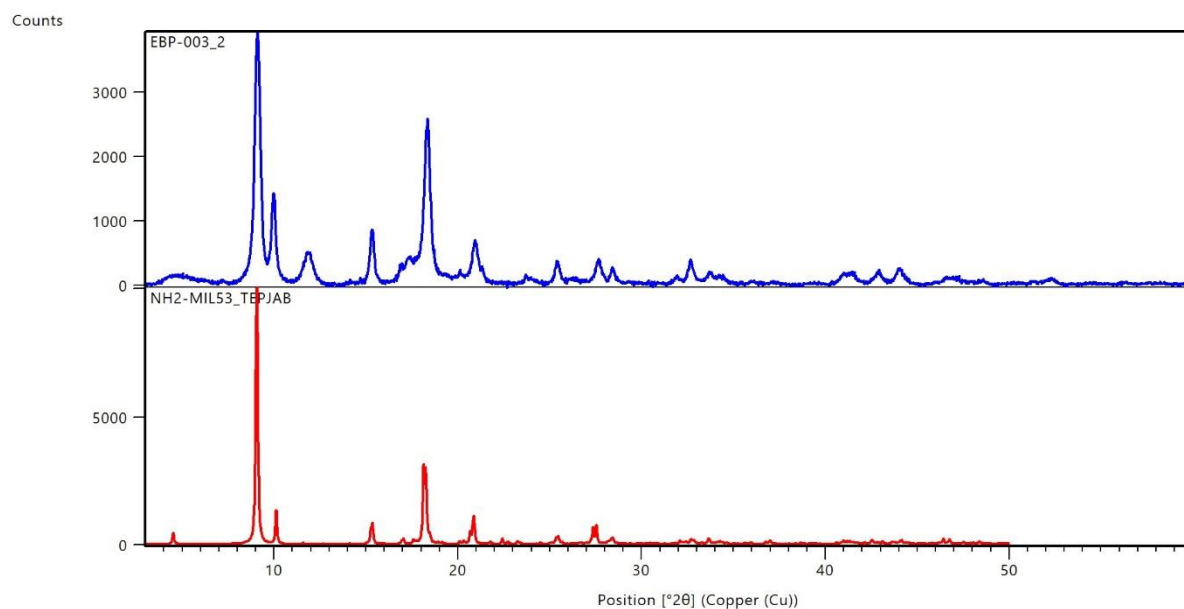
Kuva 8. EBP-002-rakenteen jauhediffraktiokuvio ja tietokannan vastaavuus.



Kuva 9. EBP-002 ja PCN-415-tuotteiden (EBP-010 ja EBP-011) jauhediffraktiokuviot.

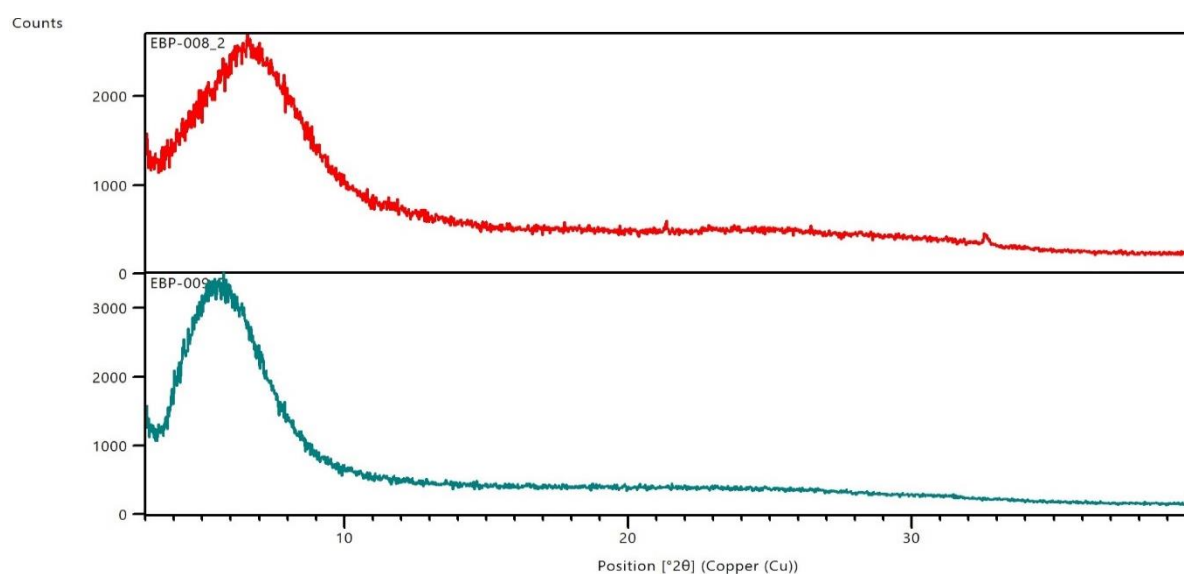
Kuvassa 10 on esitetty EBP-003-rakenteen jauhediffraktiokuvio sekä Cambridgen tietokannasta löytyneen vastaavan yhdisteen, MIL-53-NH<sub>2</sub> diffraktiokuvio viitetunnuksella TEPJAB (J. Chin *et al.* 2012)<sup>56</sup>, joissa molemmissa esiintyy selkeästi suurin piikki 9° kohdalla, sekä samanmuotoinen kolmen piikin sarja 15° – 21° välissä. Diffraktiokuvioiden

samankaltaisuudesta voitiin päätellä, että synteesissä käytetyn 2-aminotereftaalihapon aminoryhmä oli EBP-003 rakenteessa mukana.



Kuva 10. EBP-003- sekä tietokannasta löytyvän vastaavan rakenteen (MIL-53-NH<sub>2</sub>) diffraktiokuviot.

Kuvassa 11 esitetyt klusterit EBP-008 ja EBP-009 todettiin olevan täysin amorfisia ja niiden ainoa diffraktiokumpu sijaitsi hyvin matalan kulman (5° – 7°) alueella.



Kuva 11. [Ti<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(Me(COO)<sub>16</sub>]-klusterien (EBP-008 ja EBP-009) jauhediffraktiokuviot.

## 9 Yhteenveto

Työssä syntesoiitiin 7 metalliorganista verkkorakennetta solvotermisin ja 4 hydrotermisin menetelmin. Vertaamalla tuotteista mitattuja TG-käyriä sekä jauhediffraktiokuvioita rakennetietokantaan ja aiempaan kirjallisuuteen, voitiin todeta molempien synteessimenetelmien tuottaneen onnistuneita rakenteita. Syntesoidut tuotteet olivat pääasiassa lantanoidi-, kupari-, zirkonium-, titaani- ja alumiinipohjaisia ja näistä selvästi kiteisimpiä tuotteita saatiin aikaan gadolinium- ja samariummetalleilla sekä kuparilla, kun taas alumiinipohjaisilla yhdisteillä oli eniten vaikeuksia kiteytyä. Eri lantanoidien samanlainen koordinaatiogeometria on hyvä esimerkki siitä, kuinka samankaltaisilla rakenneosasilla voidaan saavuttaa saman isorakenteisen verkkorakenteen, joiden fysikaaliskemialliset ominaisuudet ovat kuitenkin erilaisia, johtuen erilaisesta noodimetallista.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että vaikka MOF-yhdisteillä on monia vaihtoehtoisia synteesisireittejä, jo yksinkertaisilla menetelmillä voidaan tuottaa todella laaja kirjo onnistuneita rakenteita, vaikka jotkin tässä työssä syntetisoiduista tuotteista olivatkin useamman jo kirjallisuudessa raportoidun faasin seoksia. Yksinkertaisten synteesisireittien, postsynteettisen modifikaation mahdollisuus ja erilaisten ligandi- ja noodivaihtoehtojen valtava määrä mahdollistaa lukuisten erilaisten, erilaisiin käyttötarkoituksiin soveltuvien rakenteiden valmistuksen. Näin ollen veden fotokatalyyttisen halkaisun onnistuminen näkyvän valon aallonpituuksilla MOF-rakenteissa on todennäköisesti vain ajan kysymys.



## LÄHTEET

1. Campbell, N. A.; Urry, L. A.; Cain, M. L. (Michael L.; Wasserman, S. Alexander.; Minorsky, P. v. and Orr, R. B., *Biology : a global approach*, Pearson, Harlow, 2021.
2. Do, H. H.; Nguyen, T. H. C.; Nguyen, T. van; Xia, C.; Nguyen, D. L. T.; Raizada, P.; Singh, P.; Nguyen, V.-H.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y. and Le, Q. van, Metal-organic-framework based catalyst for hydrogen production: Progress and perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2022**.
3. Shukla, P. R.; Skea, J.; Slade, R.; al Khourdajie, A.; Vyas, P.; Luz, S.; Fradera, R.; Belkacemi, M.; Hasija, A.; Malley, J. and Lisboa, G., Climate Change 2022 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Summary for Policymakers Edited by, **2022**.
4. Shi, Y.; Yang, A. F.; Cao, C. S. and Zhao, B., Applications of MOFs: Recent advances in photocatalytic hydrogen production from water, *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, 390, 50–75.
5. Marbán, G. and Valdés-Solís, T., Towards the hydrogen economy?, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 1625–1637.
6. Hashem Nehrir, M. and Wang, C., Fuel cells, *Electric Renewable Energy Systems*, **2016**, 92–113.
7. Hegnsholt, E.; Klose, F.; Burchardt, J. and Schönberger, S., THE REAL PROMISE OF HYDROGEN.
8. Voldsund, M.; Jordal, K. and Anantharaman, R., Hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 4969–4992.
9. van de Graaf, T.; Overland, I.; Scholten, D. and Westphal, K., The new oil? The geopolitics and international governance of hydrogen, *Energy Research & Social Science*, **2020**, 70, 101667.
10. Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C. and Sumathy, K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2007**, 11, 401–425.
11. Kibler, L. A., Hydrogen Electrocatalysis, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 985–991.
12. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M. and Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science (1979)*, **2013**, 341.
13. Zhou, H. C.; Long, J. R. and Yaghi, O. M., Introduction to Metal–Organic Frameworks, *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 673–674.
14. Stock, N. and Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, **2011**, 112, 933–969.
15. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G. and Drozdov, A., Application of metal – organic frameworks, *Polymer International*, **2017**, 66, 731–744.

16. O’Keeffe, M. and Yaghi, O. M., Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets, *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 675–702.
17. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H. and Long, J. R., Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 724–781.
18. Lee, Y. R.; Kim, J. and Ahn, W. S., Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean Journal of Chemical Engineering* *2013* *30:9*, **2013**, *30*, 1667–1680.
19. Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Dhakshinamoorthy, A. and Garcia, H., Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design, *Angewandte Chemie*, **2019**, *131*, 15330–15347.
20. Kuppuraj, G.; Dudev, M. and Lim, C., Factors Governing Metal-Ligand Distances and Coordination Geometries of Metal Complexes.
21. Seoane, B.; Castellanos, S.; Dikhtiarenko, A.; Kapteijn, F. and Gascon, J., Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, *307*, 147–187.
22. Long, J.; Yaghi, O.; Wang, Z. and Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1315–1329.
23. Yin, Z.; Wan, S.; Yang, J.; Kurmoo, M. and Zeng, M. H., Recent advances in post-synthetic modification of metal–organic frameworks: New types and tandem reactions, *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, *378*, 500–512.
24. Wang, Z. and Cohen, S. M., Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework, *J Am Chem Soc*, **2007**, *129*, 12368–12369.
25. Kirchon, A.; Feng, L.; Drake, H. F.; Joseph, E. A. and Zhou, H. C., From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials, *Chemical Society Reviews*, **2018**, *47*, 8611–8638.
26. Das, S.; Kim, H. and Kim, O., Metathesis in single crystal: Complete and reversible exchange of metal ions constituting the frameworks of metal-organic frameworks, *J Am Chem Soc*, **2009**, *131*, 3814–3815.
27. Yamada, T. and Kitagawa, H., Protection and deprotection approach for the introduction of functional groups into metal-organic frameworks, *J Am Chem Soc*, **2009**, *131*, 6312–6313.
28. Motakef-Kazemi, N.; Shojaosadati, S. A. and Morsali, A., In situ synthesis of a drug-loaded MOF at room temperature, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *186*, 73–79.
29. Vicky, K. and Duncan, P., Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, **2016**, 18–46.
30. Massa, W., Crystal Structure Determination, *Crystal Structure Determination*, **2004**.
31. Howe, E.; Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W. and Frevel, L. K., INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMISTRY ANALYTICAL EDITION Harrison Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Classification and Use of X-Ray Diffraction Patterns, .

32. Chauhan, A., Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology, *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, **2014**, 5.
33. Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O. and König, B., Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis?, *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57, 10034–10072.
34. Buzzetti, L.; Crisenza, G. E. M. and Melchiorre, P., Mechanistic Studies in Photocatalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58, 3730–3747.
35. Navarro Yerga, R. M.; Consuelo Álvarez Galván, M.; del Valle, F.; Villoria de la Mano, J. A. and Fierro, J. L. G., Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 471–485.
36. Nguyen, H. L., Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Water Splitting, *Solar RRL*, **2021**, 5.
37. An, Y.; Liu, Y.; An, P.; Dong, J.; Xu, B.; Dai, Y.; Qin, X.; Zhang, X.; Whangbo, M.-H. and Huang, B., Ni II Coordination to an Al-Based Metal-Organic Framework Made from 2-Aminoterephthalate for Photocatalytic Overall Water Splitting , *Angewandte Chemie*, **2017**, 129, 3082–3086.
38. Tawalbeh, M.; Al-Othman, A.; Kafiah, F.; Abdelsalam, E.; Almomani, F. and Alkasrawi, M., Environmental impacts of solar photovoltaic systems: A critical review of recent progress and future outlook, *Science of The Total Environment*, **2021**, 759, 143528.
39. Zhao, L.; Wei, J.; Zhang, F.; He, C.; Zheng, S. and Duan, C., Redox-active copper triangles as an enzymatic molecular flask for light-driven hydrogen production, *RSC Advances*, **2017**, 7, 48989–48993.
40. Liu, S.; Zhang, C.; Sun, Y.; Chen, Q.; He, L.; Zhang, K.; Zhang, J.; Liu, B. and Chen, L. F., Design of metal-organic framework-based photocatalysts for hydrogen generation, *Coordination Chemistry Reviews*, **2020**, 413.
41. Saha, D. and Deng, S., Structural Stability of Metal Organic Framework MOF-177, *J. Phys. Chem. Lett*, **2010**, 1, 73–78.
42. Li, Y.; Wei, X.; Chen, L. and Shi, J., Electrocatalytic Hydrogen Production Trilogy, *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60, 19550–19571.
43. Silva, C. G.; Luz, I.; Llabrés I Xamena, F. X.; Corma, A. and García, H., Water Stable Zr–Benzenedicarboxylate Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation, *Chemistry – A European Journal*, **2010**, 16, 11133–11138.
44. Hou, C.-C.; Li, T.-T.; Cao, S.; Chen, Y. and Fu, W.-F., Incorporation of a [Ru(dcbpy)(bpy) 2 ] 2+ photosensitizer and a Pt(dcbpy)Cl 2 catalyst into metal-organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solution †, **2015**.
45. Yang, S.; Fan, D.; Hu, W.; Pattengale, B.; Liu, C.; Zhang, X. and Huang, J., Elucidating Charge Separation Dynamics in a Hybrid Metal–Organic Framework Photocatalyst for Light-Driven H 2 Evolution, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 3305–3311.
46. Xiao, Y.; Qi, Y.; Wang, X.; Wang, X.; Zhang, F. and Li, C., Visible-Light-Responsive 2D Cadmium–Organic Framework Single Crystals with Dual Functions of Water Reduction and Oxidation, *Advanced Materials*, **2018**, 30, 1803401.

47. Ashim, F.; Zulys, A. Z. and Gunlazuardi, J., Lanthanides MOFs (Samarium, Europium, and Terbium) Characteristics and Its Possible Potentials, European Alliance for Innovation n.o., 2021.
48. Yuan, S.; Qin, J.-S.; Xu, H.-Q.; Su, J.; Rossi, D.; Chen, Y.; Zhang, L.; Lollar, C.; Wang, Q.; Jiang, H.-L.; Hee Son, D.; Xu, H.; Huang, Z.; Zou, X. and Zhou, H.-C., [Ti<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(COO)<sub>16</sub>] Cluster: An Ideal Inorganic Building Unit for Photoactive Metal–Organic Frameworks, **2022**, *29*, 40.
49. Gates-Rector, S. and Blanton, T., The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database, **2019**.
50. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P. and Ward, S. C., The Cambridge Structural Database, *urn:issn:2052-5206*, **2016**, *72*, 171–179.
51. Elmas Kimyonok, A. B. and Ulutürk, M., Determination of the Thermal Decomposition Products of Terephthalic Acid by Using Curie-Point Pyrolyzer, *Journal of Energetic Materials*, **2016**, *34*, 113–122.
52. Wang, N.; Yue, S.; Liu, Y.; Yang, H. and Wu, H., Hydrothermal syntheses, crystal structure, and magnetic characterization of two 3d-4f heterometallic coordination polymers, *Crystal Growth and Design*, **2009**, *9*, 368–371.
53. Liang, Y.; Cao, R.; Su, W.; Hong, M.; Zhang, W.; Dehaan, W.; Janchen, J.; Lei, G. D.; Schunemann, V.; M van Devan, L. J.; H Sachtler, W. M.; van Santen, R. A.; Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B.; Schlegal, H. B.; W Gill, P. M.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. v; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Cao, R.; Hong, M.; Liang, Y.; Su, W. and Zhang, W., Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Two Gadolinium(iii) ± Copper(ii) Coordination Polymers by a Hydrothermal Reaction\*\*, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2000**, *39*, 560–571.
54. Min, D.; Yoon, S. S.; Jung, D. Y.; Lee, C. Y.; Kim, Y.; Han, W. S. and Lee, S. W., One-dimensional copper–pyridinedicarboxylate polymer containing square-planar Cu(II) centers exhibiting antiferromagnetic coupling, *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, *324*, 293–299.
55. Banerjee, D.; Xu, W.; Nie, Z.; Johnson, L. E. V.; Coghlan, C.; Sushko, M. L.; Kim, D.; Schweiger, M. J.; Kruger, A. A.; Doonan, C. J. and Thallapally, P. K., Zirconium-Based Metal-Organic Framework for Removal of Perrhenate from Water, *Inorganic Chemistry*, **2016**, *55*, 8241–8243.
56. Chin, J. M.; Chen, E. Y.; Menon, A. G.; Tan, H. Y.; Hor, A. T. S.; Schreyer, M. K. and Xu, J., Tuning the aspect ratio of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) microneedles and nanorods via coordination modulation, *CrystEngComm*, **2012**, *15*, 654–657.

## **Liitteet**

Liite 1. EBP-001-rakenteen TG-käyrä

Liite 2. EBP-002-rakenteen TG-käyrä

Liite 3. EBP-003-rakenteen TG-käyrä

Liite 4. EBP-005-rakenteen TG-käyrä

Liite 5. EBP-006-rakenteen TG-käyrä

Liite 6. EBP-007-rakenteen TG-käyrä

Liite 7. EBP-008-rakenteen TG-käyrä

Liite 8. EBP-009-rakenteen TG-käyrä

Liite 9. EBP-010-rakenteen TG-käyrä

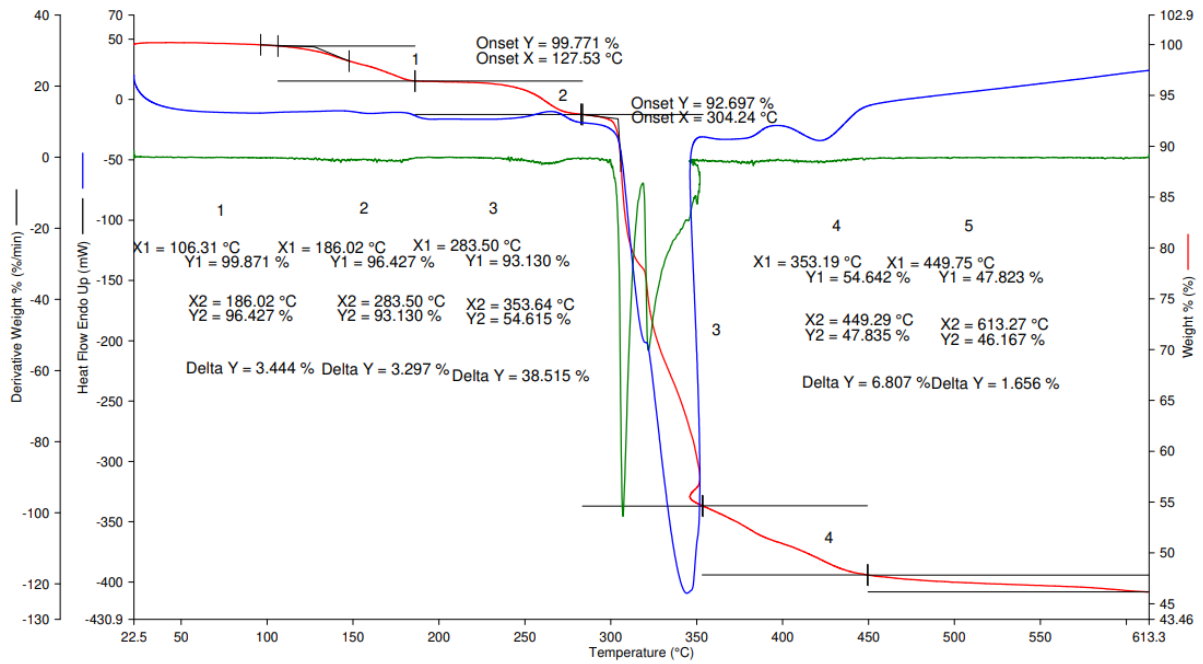
Liite 10. EBP-011-rakenteen TG-käyrä

Liite 11. H<sub>2</sub>pydc-ligandin TG-käyrä

Liite 12. Me<sub>2</sub>pydc-ligandin TG-käyrä

Liite 13. Yhden metyyliiryhmän sisältävän pydc-ligandin TG-käyrä

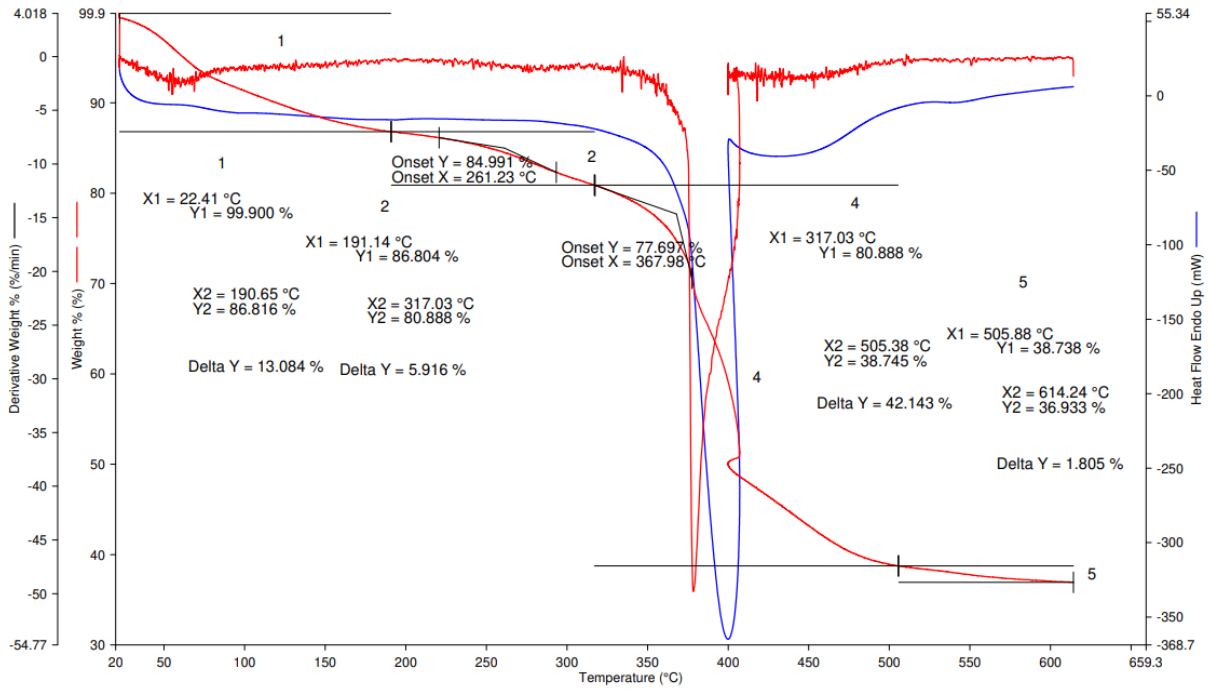
Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...ebp-001\_2\_res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-001\_1  
 Sample Weight: 7.641 mg  
 Comment: #536, Air, 40 ml/min, Pt



12/04/2022 15:32:07

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

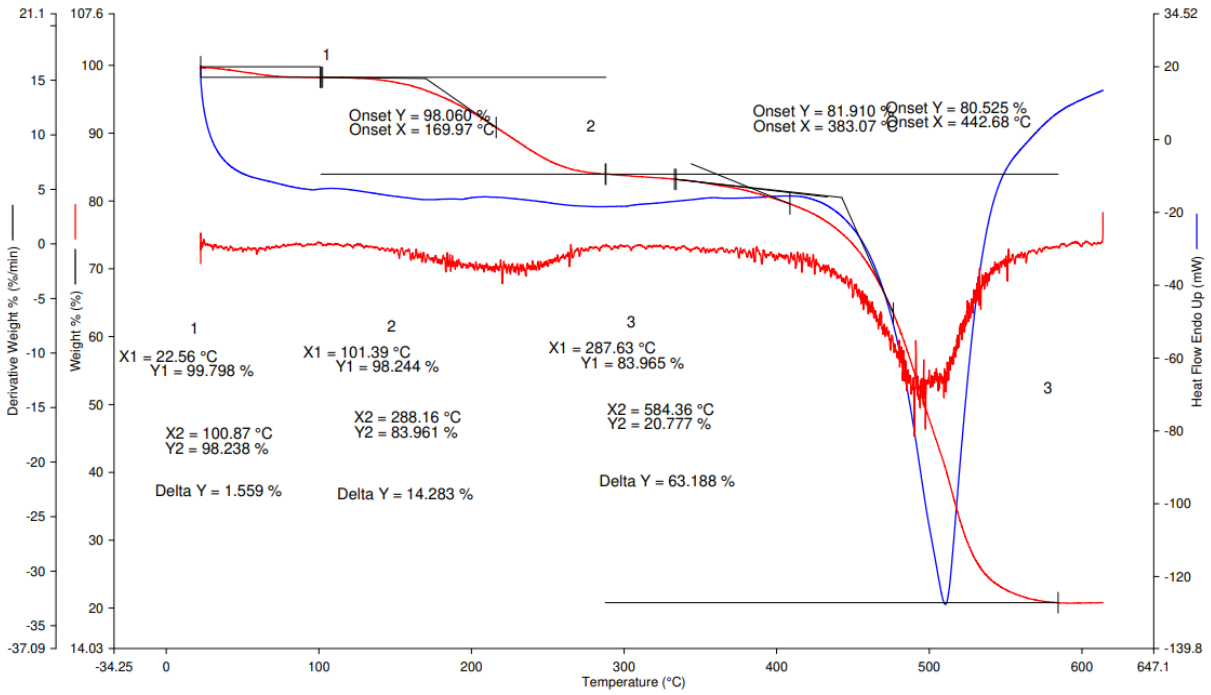
Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...ebp-002\_2-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-002\_1  
 Sample Weight: 6.207 mg  
 Comment: #537, Air, 40 ml/min, Pt



12/04/2022 16:05:05

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...ebp-003\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-003\_1  
 Sample Weight: 3.966 mg  
 Comment: #538, Air, 40 ml/min, Pt



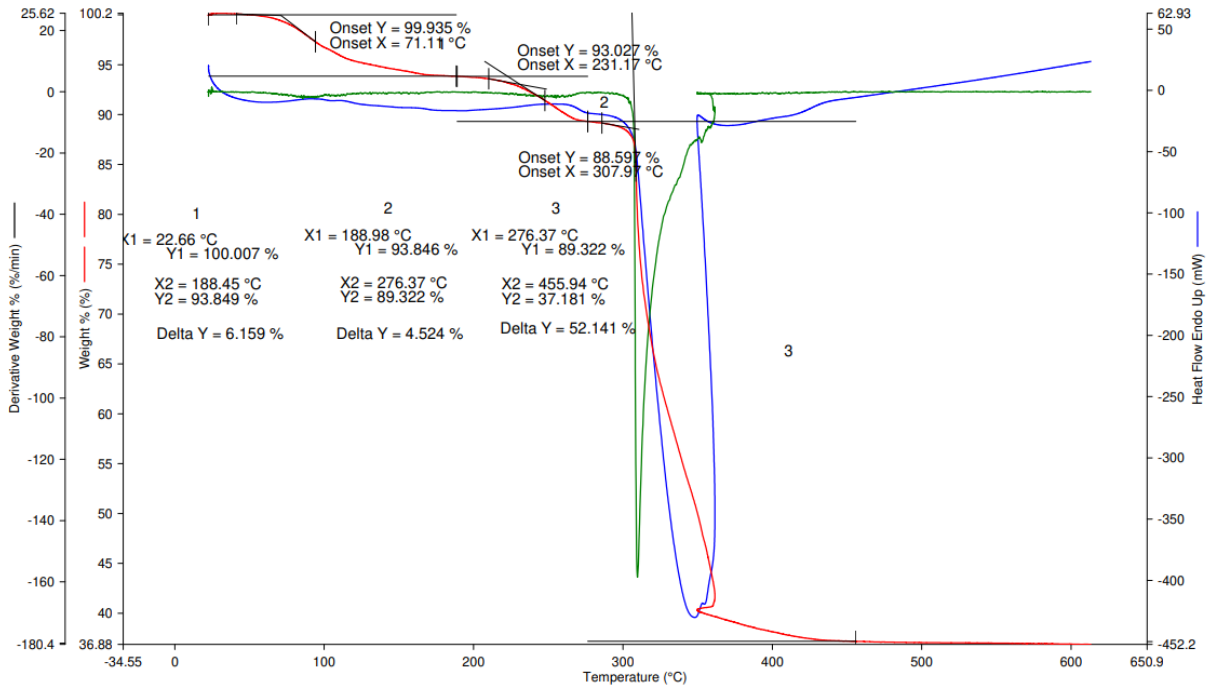
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C

2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

12/04/2022 16:29:24

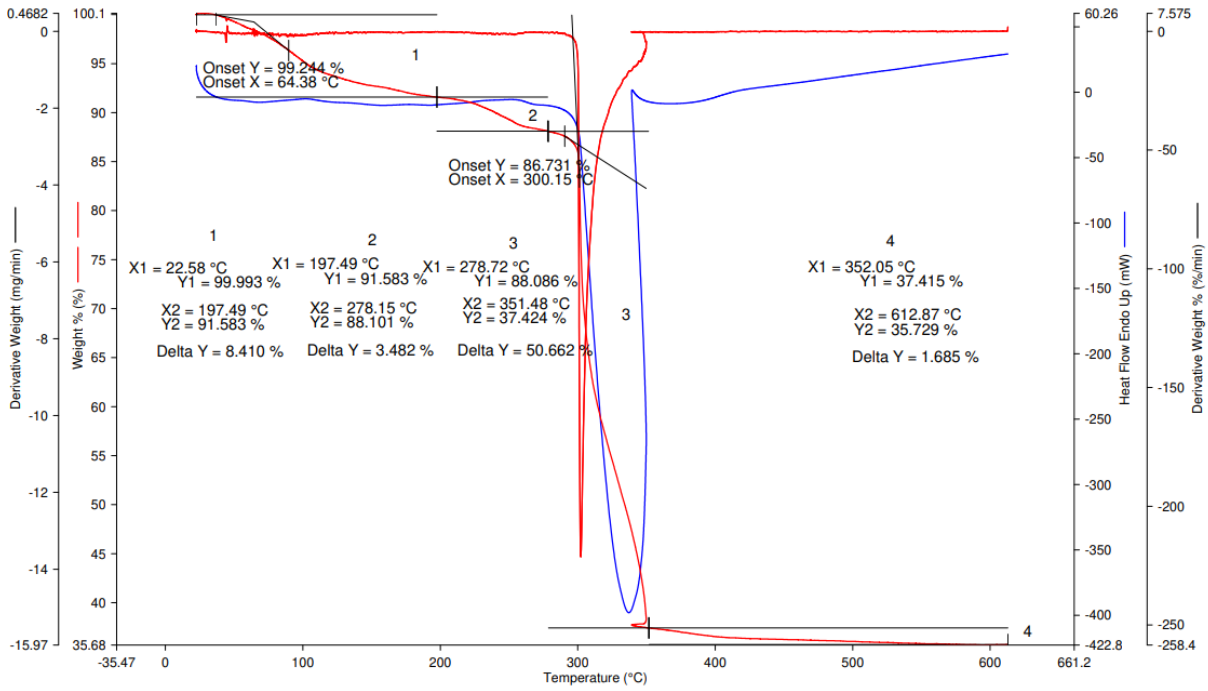


Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...ebp-005\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-005\_1  
 Sample Weight: 6.862 mg  
 Comment: #539\_Air\_40 ml/min, Pt



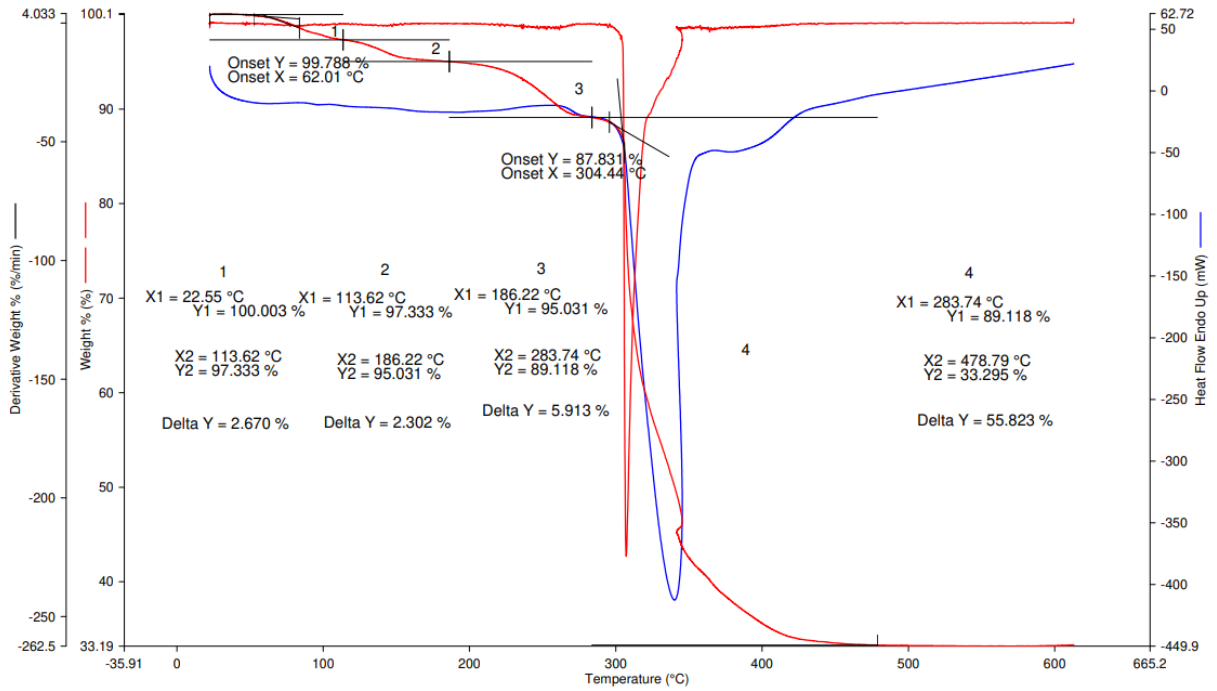
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min      12/04/2022 16:48:32

Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...lebp-006\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-006\_1  
 Sample Weight: 6.181 mg  
 Comment: #540, Air, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min      12/04/2022 17:10:42

Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...lebp-007\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-007\_1  
 Sample Weight: 6.264 mg  
 Comment: #541, Air, 40 ml/min, Pt

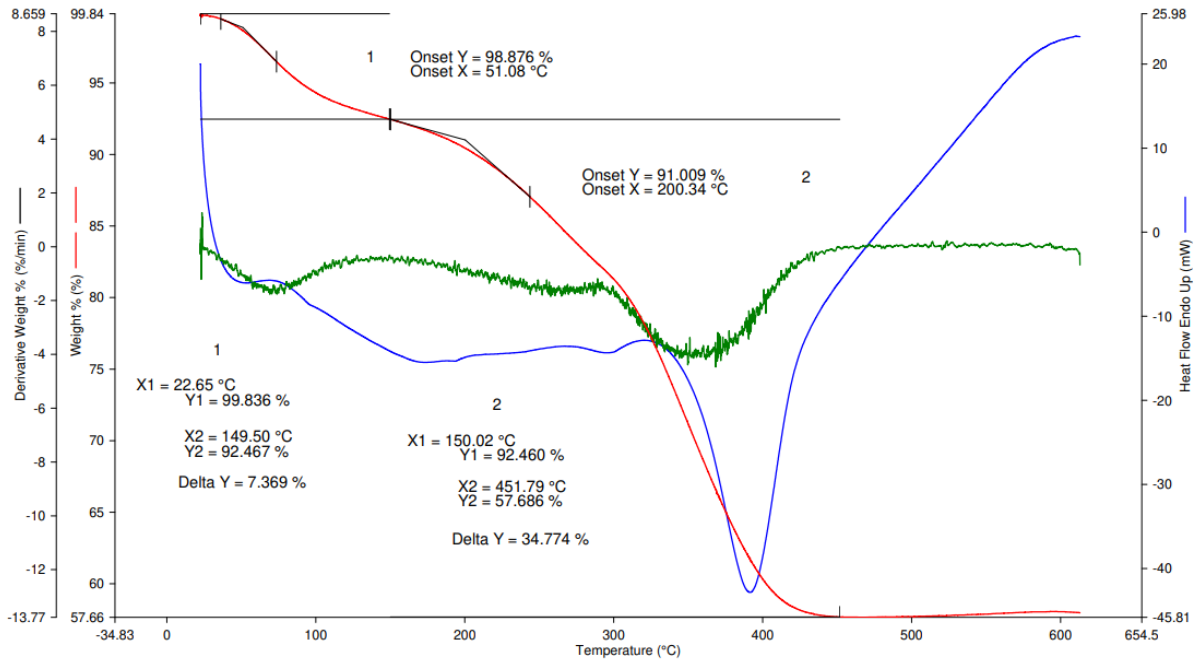


1) Hold for 1.0 min at 22.00°C

2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

12/04/2022 17:22:22

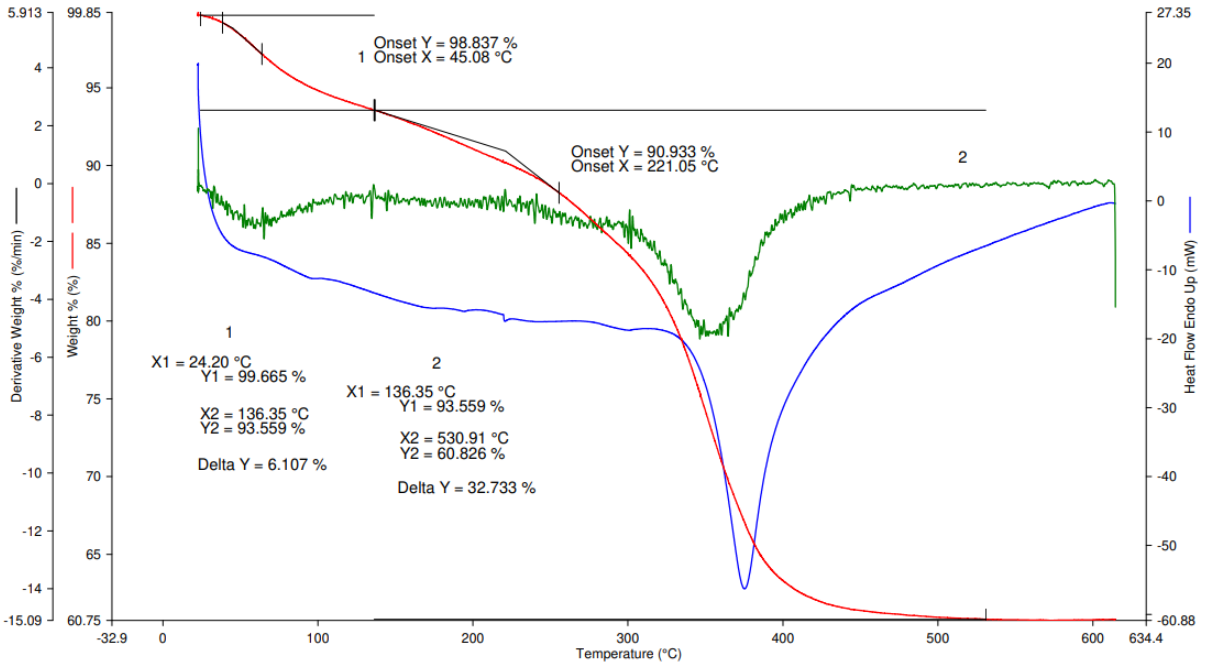
Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...\ebp-008\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-008\_1  
 Sample Weight: 9.079 mg  
 Comment: #553, Air, 40 ml/min, Pt



29/04/2022 13:43:53

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

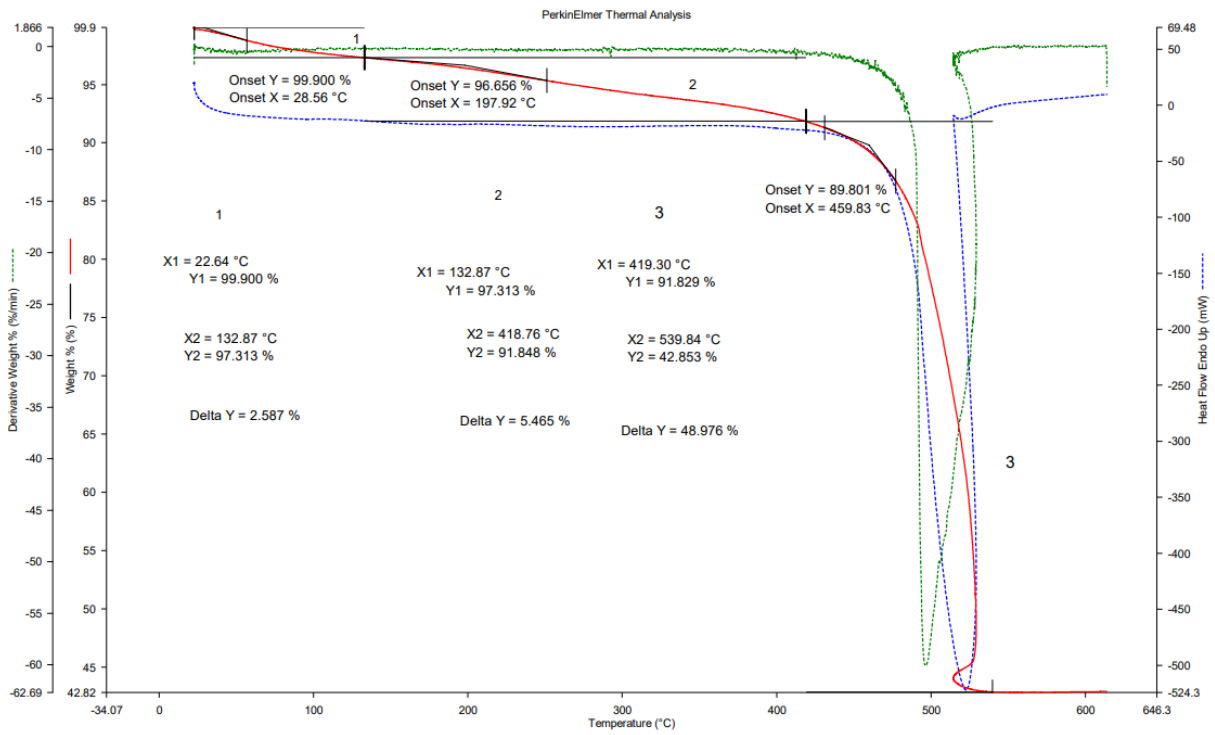
Filename: c:\data\manu\kandi\_k2...ebp-009\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-009\_1  
 Sample Weight: 7.057 mg  
 Comment: #554, Air, 40 ml/min, Pt



29/04/2022 15:00:16

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

Filename: c:\mytemplopinnayt...\lebp-010\_1-res\_ml.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-010\_1  
 Sample Weight: 7.830 mg  
 Comment: #555, Air, 40 ml/min, Pt

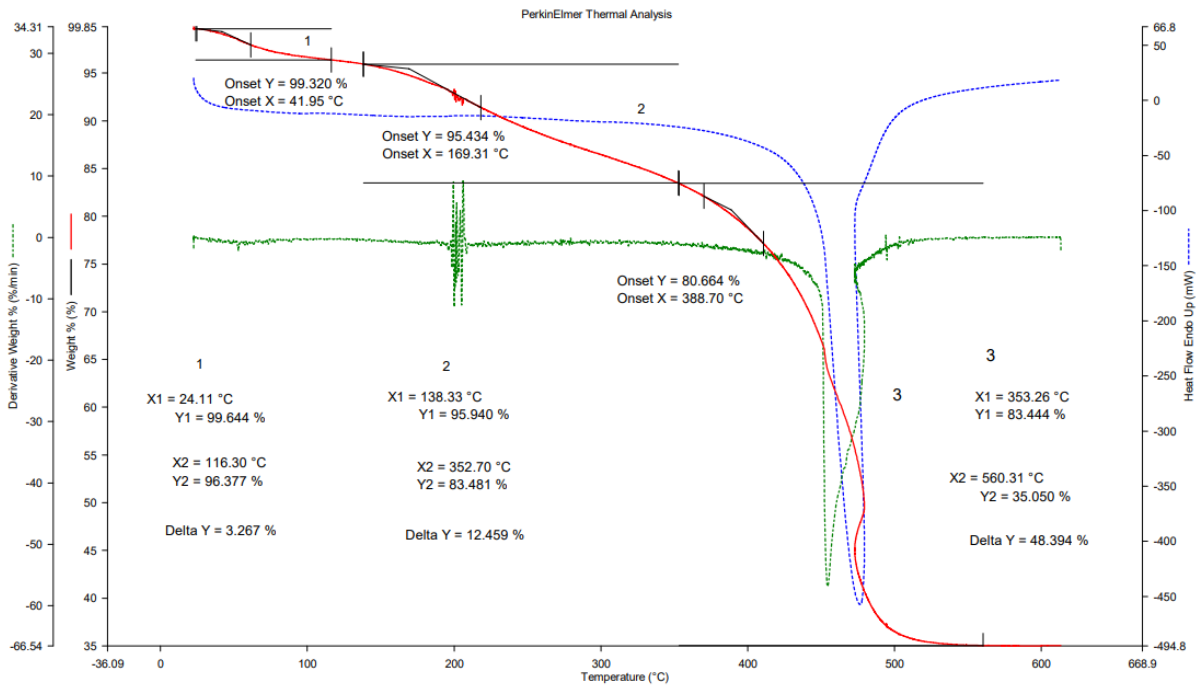


1) Hold for 1.0 min at 22.00°C

2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

18.5.2022 11:33:02

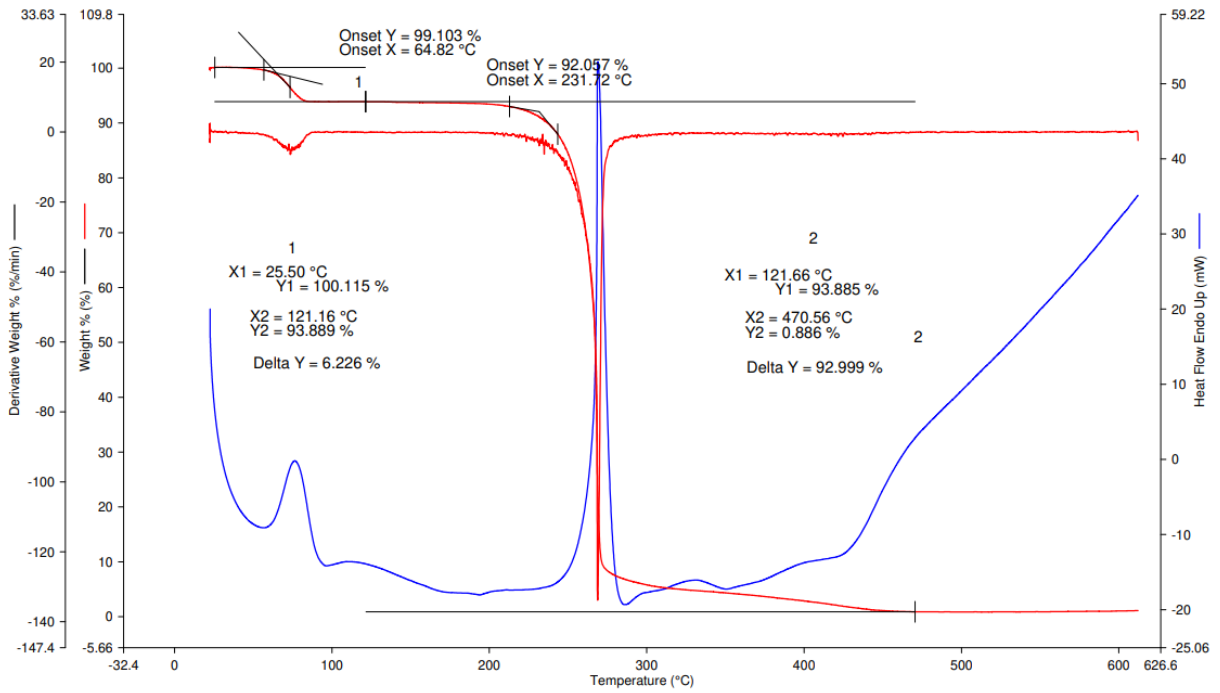
Filename: c:\mytemplopinnäyt...\lebp-011\_1-res\_ml.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-011\_1  
 Sample Weight: 7.046 mg  
 Comment: #556\_Air\_40 ml/min\_Pt



18.5.2022 11:34:00

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

Filename: c:\data\manu\kandi...\ebp-h2pydc\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-H2pydc\_1  
 Sample Weight: 5.626 mg  
 Comment: #542, Air, 40 ml/min, Pt



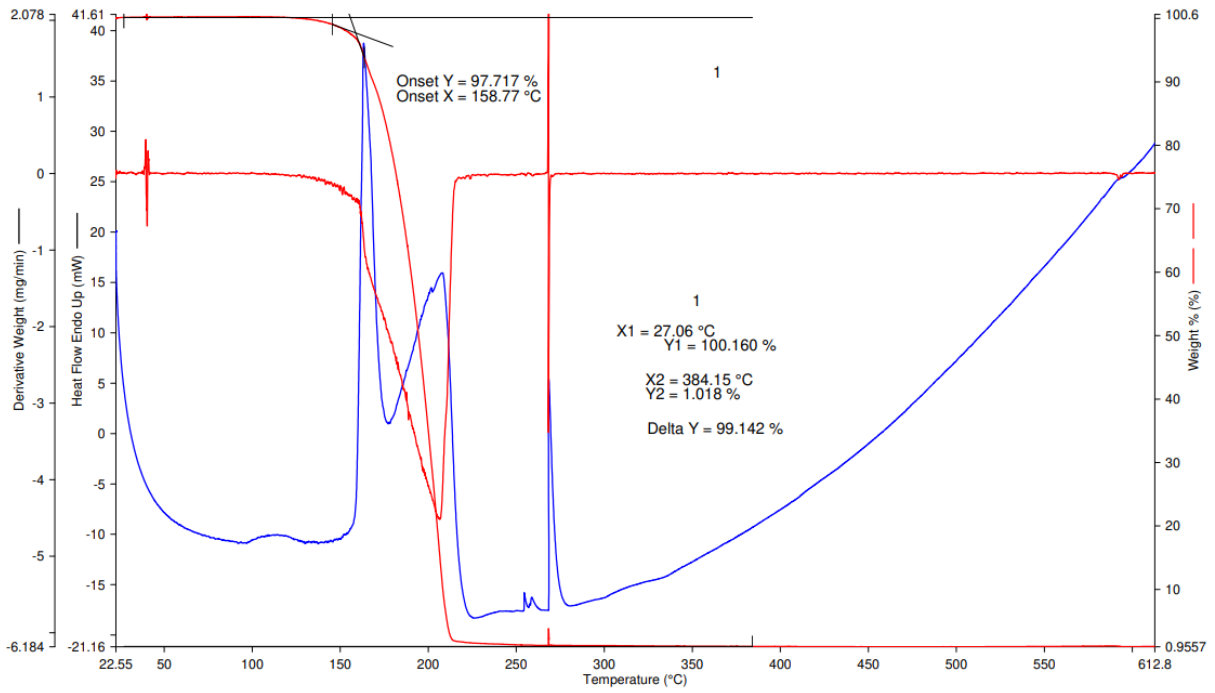
13/04/2022 12:34:58

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C

2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min



Filename: c:\data\manu\...ebp-methyl-pydc\_1-res.stad  
Operator ID: ML  
Sample ID: EBP-Methyl-pydc\_1  
Sample Weight: 9.727 mg  
Comment: #543, Air, 40 ml/min, Pt

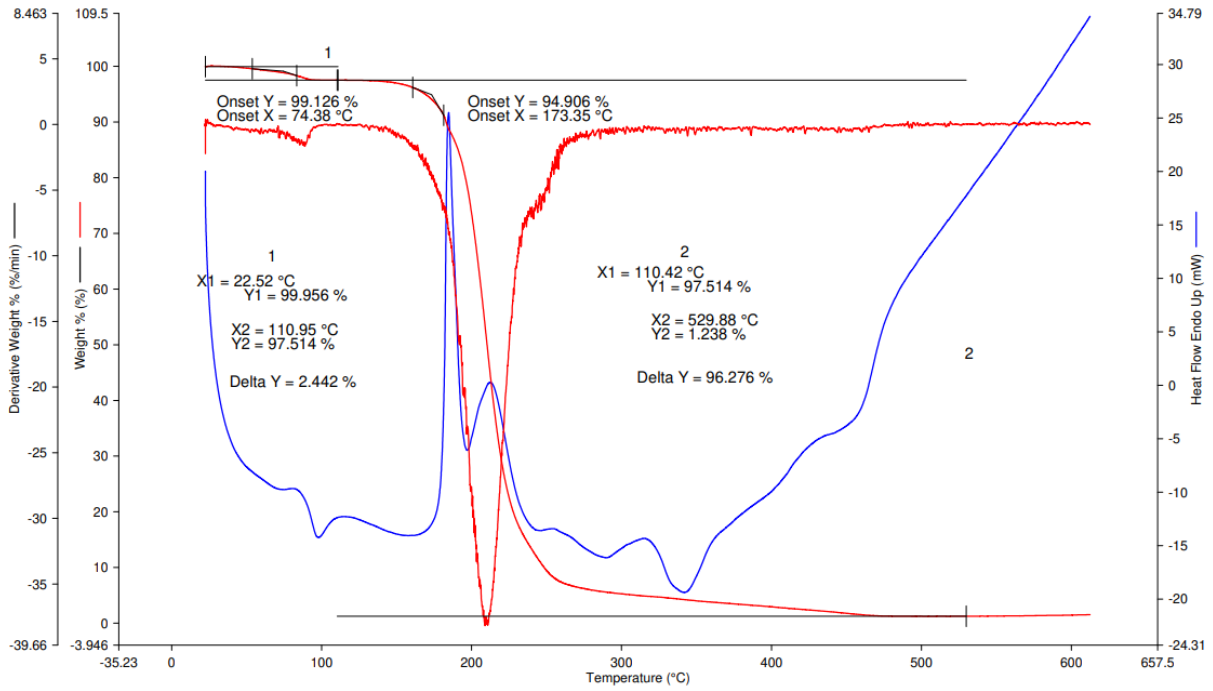


13/04/2022 13:31:02

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C

2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

Filename: c:\data\...\ebp-mono-methyl-pydc\_1-res.stad  
 Operator ID: ML  
 Sample ID: EBP-mono-Methyl-pydc\_1  
 Sample Weight: 7.461 mg  
 Comment: #544, Air, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C

2) Heat from 22.00°C to 620.00°C at 15.00°C/min

13/04/2022 12:27:21