

# **Hiilidioksidin talteenotto ja konversioreaktiot metalliorgaanisilla verkkorakenteilla**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

28.7.2022

Iida Ulaska



## Tiivistelmä

Tämän Pro Gradu-tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään aluksi maapallon ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden nopeaa muutosta sekä syitä ja seurauksia, jos CO<sub>2</sub>-pitoisuuden kasvu jatkaa samaa kehityskäyrää kuin nykyhetkeen mennessä. Seuraavaksi tarkastellaan erilaisia keinoja hillitä päästöjen määrää. Niitä ovat erilaiset hiilidioksidin talteenottoon kehitetyt teknologiat ja sorbenteiksi soveltuvat materiaalit, joita voidaan käyttää sekä pistemäisille päästölähteille että suoraan ilmasta tehtävälle talteenotolle. Tarkempaan tarkasteluun valikoituivat metalliorganiset verkkorakenteet (eng. *Metal Organic Framework* eli MOF), joiden käyttöä sorbentteina erilaisissa kaasujen talteenotto- ja erotussovelluksissa tutkitaan paljon niiden kyseiseen käyttötarkoitukseen sopivien ominaisuuksien takia. Talteenoton jälkeiset hiilidioksidin jatkokäsittelytavat ovat tarkastelun kohteena kirjallisen osan loppupuolella. Tämän jälkeen luodaan vielä katsaus MOF-yhdisteiden karakterisoinnin käytetyimpiin analyysimenetelmiin.

Kokeellisessa osassa valmistettiin useampi erä hyvin tunnettuja kupari-, zirkonium- ja sinkkipohjaisia MOF-yhdisteitä solvotermisellä synteessimenetelmällä. Tarkoituksena oli tarkastella erilaisten synteesiolosuhteiden vaikutusta synteieserien lopputuotteeseen. Toisena vaiheena työssä valmistettiin sarja haihdutuskiteytyksiä, minkä tavoitteena oli valmistaa mahdollisia uusia MOF-rakenteita. Haihdutuskiteytyksissä käytettiin metallisuola- ja ligandiliuoksia, jotka olivat vesi- tai metanolipohjaisia. Metallisuolat olivat kupari- tai sinkkipohjaisia. Käytetyistä ligandeista kahta eri 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]-oktaani-pohjaista ligandia on jo aiemmin käytetty MOF-synteeseissä, mutta kirjallisuuden perusteella 4-(bromometyyli)bentsoehappo-pohjaisen ligandin käytöstä on raportoitu vain muutamia kertoja. Osassa kiteytyksistä käytettiin lisäksi apuligandina joko aminoryhmän sisältävää ligandia tai tertiääristä N-donoriligandia. Useasta 4-(bromometyyli)bentsoehappo-pohjaista ligandia ja kuparia sisältävästä kiteytystuotteesta muodostui samanlainen 1D-MOF-rakenne (yhdiste **1**). Kolmannessa kokeellisen osan vaiheessa tehtiin postsynteettistä muokkausta HKUST-1 MOF:ille, johon sitoutettiin 3-pikolyyliamiinia sekä toiseen erään 4-pikolyyliamiinia. Näiden yhdisteiden osalta tutkittiin niiden CO<sub>2</sub>-sorptio-ominaisuuksia, ja miten amiinien lisäys vaikuttaa yhdisteen talteenottokapasiteettiin.

## Esipuhe

Tämä Pro Gradu-tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen kemian osastolla. Työn ohjaajana toimi yliopistonlehtori Manu Lahtinen, jonka tutkimusryhmän osana työ tehtiin. Tutkielman suoritus aloitettiin elokuussa 2021 työstämällä kirjallista osaa. Kokeellisen osan laboratoriotyöskentelyt toteutuivat lokakuun 2021 ja helmikuun 2022 välisenä aikana, minkä jälkeen työn kirjoittaminen jatkui aina heinäkuuhun 2022 saakka.

Kirjallisuusosan aineistohakuun käytettiin tieteellisiä tietokantoja, kuten Google Scholar:ia ja Reaxys:ia. Hakusanoina on käytetty esimerkiksi ”metal-organic frameworks”, ”MOF synthesis methods”, ”direct air capture” ja ”carbon dioxide conversion in MOFs”.

Kiitokset laboratoriotyöskentelyäni ohjanneelle väitöskirjatutkija Samu Forsblomille, sekä eritoten tutkielmani ohjaajalle Manu Lahtiselle kiinnostavasta tutkimusaiheesta sekä saamastani ohjauksesta ja tuesta. Kiitos myös opiskelukavereilleni yhteisistä opiskelutunneista ja päänhakkaamishetkestä, ilman niitä en varmaankaan olisi valmistunut. Kiitos myös perheelleni tuesta ja kannustuksesta koko opiskelu-urani aikana.

Jyväskylässä 28.7.2022

Iida Ulaska

## Sisällysluettelo

<b>Hiilidioksidin talteenotto ja konversioreaktiot metalliorganisilla verkkorakenteilla.....</b>	<b>i</b>
<b>Tiivistelmä.....</b>	<b>iii</b>
<b>Esipuhe.....</b>	<b>iv</b>
<b>Sisällysluettelo.....</b>	<b>v</b>
<b>Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat .....</b>	<b>viii</b>
<b>Kirjallinen osa .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Johdanto.....</b>	<b>1</b>
1.1 Kasvihuoneilmiö ja -kaasut.....	2
<b>2 Hiilidioksidin talteenotto .....</b>	<b>5</b>
2.1 Talteenotossa käytetyt mekanismit .....	6
2.2 Sorbenttimateriaalit .....	7
2.3 Pistelähteiden talteenotto.....	11
2.4 Talteenotto suoraan ilmasta.....	13
<b>3 Metalliorganiset verkkorakenteet.....</b>	<b>15</b>
3.1 Rakenne .....	16
3.1.1 Multiligandiset rakenteet .....	19
3.1.2 Seosmetalliset rakenteet.....	21
3.1.3 Dynaamiset verkkorakenteet.....	25
3.1.4 MOF-membraanit ja -kappalet.....	26
3.2 Syntetiikka.....	28
3.2.1 Vaihtoehtoiset synteesimenetelmät.....	28
3.3 Synteesin jälkeinen muokkaus .....	31
3.4 Hiilidioksidin talteenotto MOF-yhdisteillä .....	34
<b>4 Talteenoton jälkeiset prosessit .....</b>	<b>35</b>
4.1 Hiilidioksidin säilytys pitkäaikaissäilössä.....	35
4.2 Hiilidioksidin konversioreaktiot MOF-yhdisteillä .....	36
4.2.1 Konversio orgaaniseksi tuotteiksi.....	37

4.2.2 Pelkistämisreaktiot.....	39
<b>5 Yhdisteiden karakterisointi ja analytiikka .....</b>	<b>41</b>
5.1 Rakenteiden karakterisointi.....	42
5.2 Kemiallisten ominaisuuksien analyysit.....	43
5.3 Kestävyyden analyysit.....	44
<b>6 Yhteenveto.....</b>	<b>45</b>
<b>Kokeellinen osa.....</b>	<b>47</b>
<b>7 Tutkimuksen tavoitteet .....</b>	<b>47</b>
<b>8 Synteetit ja koejärjestelyt.....</b>	<b>48</b>
8.1 Tunnettujen MOF-yhdisteiden synteetit .....	49
8.1.1 MIL-101(Fe).....	50
8.1.2 UiO-66 .....	52
8.1.3 IISERP-MOF26 ja IISERP-MOF27 .....	53
8.2 Ligandien synteetit.....	55
8.2.1 3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktan-1-ium-1-yyli)propionaatti .....	55
8.2.2 3,3'-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani-1,4-di-ium-1,4-diyyli)propionaatti.....	56
8.2.3 4-karboksi-1-(4-karboksibentsyyli)pyridiini .....	57
8.3 Haihdutuskiteytykset.....	61
8.3.1 Heksafluorosilikaattien valmistus.....	64
8.4 HKUST-1:n postsynteettinen modifiointi .....	67
<b>9 Rakenneanalyysit .....</b>	<b>71</b>
9.1 Jauheröntgendiffraktioanalyysit (PXRD).....	71
9.1.1 MIL-101(Fe).....	71
9.1.2 UiO-66 .....	75
9.1.3 IISERP-MOF26 ja IISERP-MOF27 .....	77
9.2 Yksikidediffraktioanalyysit (SCXRD).....	81
<b>10 Termogravimetria ja sorptioanalyysit .....</b>	<b>91</b>
10.1 Termogravimetristen analyysien tulokset .....	91

10.2 CO <sub>2</sub> -talteenottoanalyysit .....	96
<b>11 Yhteenveto.....</b>	<b>97</b>
<b>Kirjallisuusluettelo .....</b>	<b>99</b>
<b>Liitteet .....</b>	<b>108</b>

## Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

<b>2,6-NDC</b>	2,6-naftaleeni-dikarboksylihappo
<b>BDC</b>	1,4-bentseenidikarboksylihappo ( <i>1,4-benzenedicarboxylic acid</i> )
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller-teoria
<b>cBu-BDC</b>	1,2-dihydroxyklobutabentseeni-3.6-dikarboksyylaatti
<b>CCS</b>	Hiilidioksidin talteenotto ja pitkäaikaissäilytys ( <i>Carbon capture and storage</i> )
<b>CCU</b>	Hiilidioksidin talteenotto ja hyödyntäminen ( <i>Carbon Capture and Utilization</i> )
<b>CSD</b>	Cambridgen rakennetietokanta ( <i>Cambridge Structural Database</i> )
<b>CFC</b>	Kloori-fluori-hiili-yhdisteet ( <i>Chloride-Fluoride-Carbon</i> )
<b>DABCO</b>	1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani
<b>DAC</b>	Talteenotto suoraan ilmasta ( <i>Direct Air Capture</i> )
<b>DEA</b>	Dietanoliamiini
<b>DFT</b>	Tiheysfunktionaaliteoria ( <i>Density Functional Theory</i> )
<b>DMA</b>	dimetyyliasetamidi
<b>DSC</b>	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
<b>DMF</b>	Dimetyyliformamidi
<b>DMSO</b>	Dimetyylisulfoksidi
<b>EXAFS</b>	( <i>Extended X-ray absorption fine structure</i> )
<b>FTIR</b>	Infrapunaspektroskopia ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
<b>ICDD-PDF</b>	Kansainvälisen diffraktiodatakeskuksen jauhediffraktiotietokanta ( <i>International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction File</i> )
<b>IEA</b>	Kansainvälinen energiajärjestö ( <i>International Energy Agency</i> )
<b>IPCC</b>	Hallitustenvälinen ilmastonmuutospaneeli ( <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
<b>MEA</b>	Monoetanoliamiini
<b>MOF</b>	Metalliorgaaninen verkkorakenne ( <i>Metal-organic Framework</i> )
<b>PCP</b>	Huokoinen koordinaatiopolymeeri ( <i>Porous Coordination Polymer</i> )
<b>PEI</b>	Polyetyleneimiini
<b>PXRD</b>	Jauheröntgendiffraktio ( <i>Powder X-Ray Diffraction</i> )
<b>SBU</b>	Sekundäärinen rakenneyksikkö ( <i>Secondary Building Unit</i> )
<b>SCXRD</b>	Yksikideröntgendiffraktio ( <i>Single Crystal X-Ray Diffraction</i> )



<b>TEPA</b>	Tetraetyleenipentamiini
<b>TGA</b>	Termogravimetrinen analyysi
<b>XANES</b>	<i>(X-ray absorption near edge structure)</i>
<b>XPS</b>	Röntgenfotoelektroninen spektroskopia <i>(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)</i>
<b>XRF</b>	Röntgenfluoresenssi <i>(X-Ray Fluorescence)</i>
<b>ZIF</b>	Zeoliittiset imidatsolaattiverkkorakenteet <i>(Zeolitic Imidazolate Framework)</i>

## Kirjallinen osa

### 1 Johdanto

Hallitustenvälinen ilmastonmuutospaneeli IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) on raportoinut ensimmäisen kerran jo vuonna 1990 tarpeesta vähentää merkittävästi fossiilisten polttoaineiden käyttöä, mutta siitä huolimatta antropogeenisten (ihmisperäisten) hiilidioksidipäästöjen kasvu on jatkunut ja jatkuu maailmanlaajuisesti yhä kiihtyvässä tahdissa.<sup>1</sup> Vaikka uusiutuvia hiilidioksidivapaita energiantuotantoteknologioita on kehitetty paljon, ja niiden käyttöä on lisätty merkittävästi, eri menetelmillä tuotetut energiamäärät eivät kuitenkaan millään riitä vastaamaan globaalin yhteiskunnan alati kasvavaa energiantarvetta.<sup>2</sup> Toistaiseksi hiilidioksidivapaiden energiantuotantomenetelmien merkittävimpiä ongelmia ovat olleet esimerkiksi niiden pienempi tuotantokapasiteetti, tuotannon epäsäännöllisyys ja tehovaihtelut, joita aiheuttavat mm. vesivoimaloiden osalta veden virtausvoimakkuuden heikentyminen kuivuuden seurauksena, tai aurinkovoimaloiden eri vuorokauden- ja vuodenaikojen aiheuttamat vaihtelut. IPCC on raporteissaan todennut globaalin tavoitteen hiilineutraaliudesta kuluvan vuosisadan loppuun mennessä, jotta ilmaston lämpeneminen voitaisiin vielä rajoittaa alle 2 °C muutokseen. Tavoitteen saavuttamiseksi IPCC:n mukaan on välttämätöntä ottaa laaja-alaisesti käyttöön hiilen talteenotto-, hyödyntämis- ja varastointimenetelmiä. Lisäksi IPCC on korostanut uusimmassa vuoden 2021 raportissaan hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenoton (eng. *Direct Air Capture* eli DAC) olevan yksi lähitulevaisuuden tärkeimmistä menetelmistä ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvun rajoittamisessa.<sup>3,4</sup>

Hiilineutraalius ja hiilinegatiivisuus ovat tulevaisuuden kannalta välttämättömiä tavoitteita, jotta saataisiin aikaan tarvittava pysyvä muutos ilmakehän hiilidioksidimäärässä. Uusia menetelmiä hiilidioksidin talteen ottamiseen ilmakehästä kehitetään kiivaasti, ja niiden kysyntä tulevaisuudessa tulee lisääntymään, vaikka CO<sub>2</sub>-päästöjen määrä saataisiinkin vakiintumaan jossain vaiheessa, koska ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta (n. 418 ppm) on saatava myös alenemaan kasvihuoneilmiön hillitsemiseksi.<sup>5</sup> Koska globaalien CO<sub>2</sub>-päästöjen määrä (sisältää fossiilisten polttoaineiden käytöstä sekä maankäytön muutoksista, kuten metsien hakkaamisesta, aiheutuvat päästöt) on jo vuositasolla valtava, noin 38 Gt, on päästömääriä saatava vähenemään kaikilla osa-alueilla ja eritoten suurimpien päästölähteiden, kuten lämmön- ja energiantuotannon sekä sementti- ja terästeollisuuden osalta.<sup>5</sup> Teollisuudessa on jo alettu laatia toimia päästöjen leikkaamiseksi, ja esimerkiksi Suomessa terästuotteita valmistava

SSAB yritys on kertonut tuovansa markkinoille fossiilivapaan teräksen vuonna 2026. Myös Neste Oy on yhdessä VTT:n kanssa kehittämässä fossiilisille polttoaineille korvaavaa sähköpolttoainetta, joka soveltuisi mm. lentokoneille, laivoille ja raskaille maantieajoneuvoille.<sup>6,7</sup>

Hiilidioksidin talteenottomenetelmillä tarkoitetaan suoraan ilmasta talteenoton lisäksi edellä lueteltujen suurien pistelähteiden päästöjen talteenottoa. Kehittyneimmät teknologiat ovat pääasiassa suunnattu käytettäväksi pistemäisten lähteiden talteenottoon niiden lähtökohtaisesti korkeiden CO<sub>2</sub>-pitoisuuksien (3–15 %, päästölähteestä riippuen) ja -määrien takia.<sup>8</sup> Samoin talteenottokäyttöön kehitetyt sorbenttimateriaalit on tähän asti kehitetty pääasiassa pistelähteisiin soveltuviksi. DAC-menetelmien käytön välttämättömyys pistelähteiden talteenoton ohella on kasvattanut kiinnostusta niiden kehitystyötä kohtaan viime vuosien aikana. Merkittävin DAC-teknologiaa hyödyntävien talteenottomenetelmien etu on niiden käyttömahdollisuudet sijainnista riippumatta, koska tarvittava laitteisto on asennettavissa käytännössä, minne tahansa. Myös laitteiston talteenottokapasiteettia on helppo skaalata tarpeen mukaan. Nämä ominaisuudet tekevät DAC-teknologiasta käytännöllistä, koska iso osa ilmakehän hiilidioksidista päätyy sinne muualta kuin suurimmista päästölähteistä, kuten esimerkiksi liikenteestä tai ruoantuotannosta.<sup>2,9</sup>

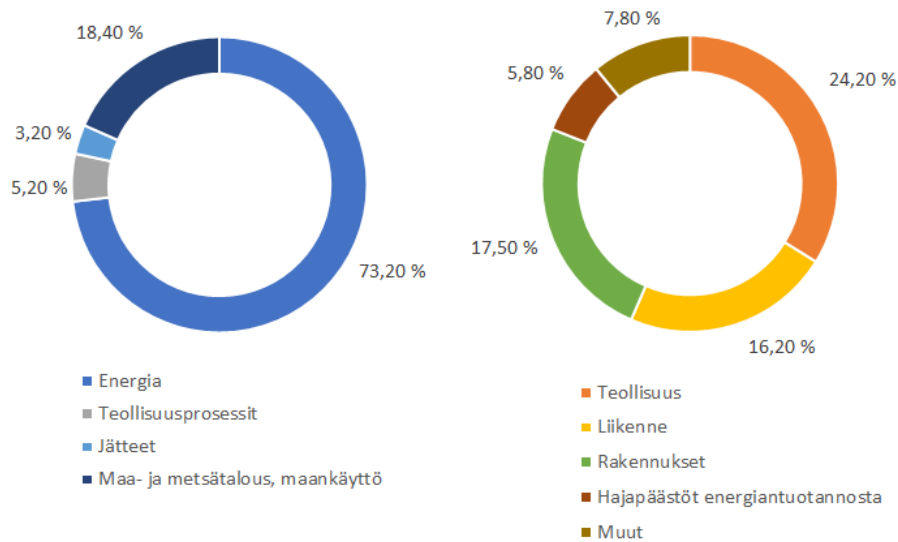
MOF-yhdisteiden eli metalliorganisten huokosmateriaalien käyttöä sorbenttimateriaaleina hiilidioksidin talteenottoon niin pistelähteistä kuin suoraan ilmastakin on tutkittu viime vuosina yhä enenevässä määrin niiden lupaavien ominaisuuksien, kuten huokosrakenteen koon muokattavuuden sekä rakenteen kestävyuden takia. DAC-teknologioiden haasteena on ilmakehän matala hiilidioksidipitoisuus, veden (ja myös muiden pienten molekyylien) läsnäolo sekä matala paine. Näiden haasteiden ratkaisemiseksi yhtenä MOF-yhdisteiden tutkimuksen tavoitteena on löytää DAC-olosuhteissa tehokkaasti hiilidioksidia sitovia sorbentteja, joiden valmistus- ja käyttökulut tonniskaalassa olisivat kustannustehokkaita.

## **1.1 Kasvihuoneilmiö ja -kaasut**

Kasvihuoneilmiö itsessään on luonnollinen fysikaaliskemiallinen ilmiö maapallolla. Sen ansiosta ilmakehän alimmat osat ovat alun perin lämmenneet elinkelpoiseksi, kun auringon tulosäteily pääsee maan pinnalle helpommin kuin se pääsee säteilemään takaisin avaruuteen. Kuitenkin ilmakehän kasvihuonekaasujen ja varsinkin hiilidioksidin pitoisuuden kasvaessa maapallon kaasukehä lämpenee yhä enemmän ja kasvihuoneilmiö kiihtyy. Ilmaston

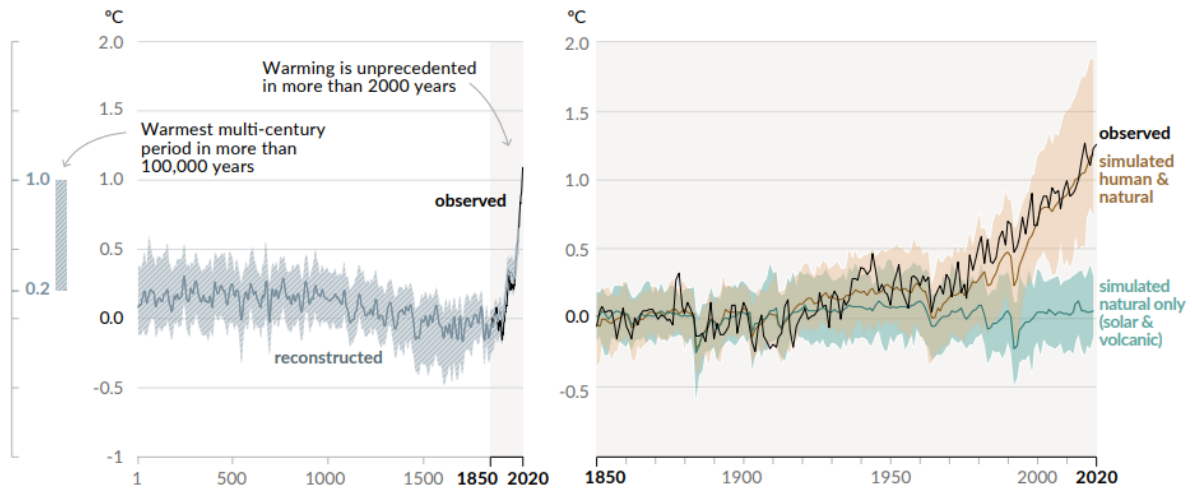
lämpeneminen on todellinen uhka maapallollemme, ja tulevaisuutemme kannalta on kriittistä löytää ratkaisuja lämpenemisen hillitsemiseksi välittömästi, eikä vasta tulevien vuosikymmenten aikana. Väestömäärän yhä kasvaessa myös tarve luonnonvarojen kulutukselle lisääntyy kiihtyvällä tahdilla, eikä maapallon kantokyky enää kestä pitkään nykyistä kulutuksen, tuotannon, jätteiden ja muiden ihmisten tekojen aiheuttamaa räsitusta, mistä seurauksena on ympäristökatastrofeja ja -tuhoja.<sup>10</sup> Seuraukset ovat suoraan tai välillisesti koko ihmiskunnan hyvinvointiin ja elinkeinoihin vaikuttavia muutoksia, kuten esimerkiksi pula ruuasta ja puhtaasta juomavedestä, ilmastopakolaisuus ääriolosuhteiden ja luonnon pilaantumisen takia sekä taloudelliset vaikutukset. Lisäksi meret happamoituvat, kun niihin liukenee tavanomaista enemmän hiilidioksidia ilmakehästä sen kasvaneen pitoisuuden takia. Hiilidioksidin reagoi vedessä veden kanssa muodostuu hiilihappoa, joka muodostaa edelleen bikarbonaatti- ja karbonaatti-ioneja. Tällöin reaktiossa vapautuu vetyioneja, jotka laskevat meriveden luonnostaan hieman emäksistä pH-arvoa happamampaan suuntaan. Happamoituminen vaikuttaa esimerkiksi moniin merissä eläviin lajeihin siten, että niiden elinympäristöt pienenevät tai katoavat kokonaan tai niille tulee fysiologisia haittavaikutuksia, jolloin monien lajien määrät vähenevät tai ne kuolevat sukupuuttoon. Esimerkiksi koralliriuttojen vähenemisen on jo huomattu heikentävän muidenkin riuttojen ekosysteemeistä riippuvaisten lajien kantoja.<sup>11,12</sup>

Kasvihuonekaasupäästöistä suurin osa on ihmisperäisiä. Hiilidioksidia vapautuu ilmakehään myös ympäristön luontaisista lähteistä, kuten tulivuorien purkauksista, metsäpaloista, turpeen noston yhteydessä tai ikeroudan sulaessa. Luontaisten lähteiden aiheuttamat päästöt eivät kuitenkaan ole kovinkaan merkittäviä verrattuna ihmisten aikaansaamiin päästöihin, jotka olivat esimerkiksi vuonna 2016 yhteensä noin 49,4 Gt<sub>CO<sub>2</sub>e</sub> (CO<sub>2</sub>e = hiilidioksidiekvivalentti, muiden kasvihuonekaasujen määrät on muunnettu niille määritetyillä kertoimilla vastaamaan hiilidioksidin määrää). Tästä määrästä hiilidioksidin osuus oli 74,4 %, metaanin 17,3 %, typen oksidien 6,2 % ja fluorattujen kaasujen osuus oli 2,1 %. Kuvassa 1 on esitetty vasemmassa kaaviossa vuoden 2016 kasvihuonekaasupäästöjen osuudet sektoreittain ja oikeassa kaaviossa tarkempi jaottelu energiaan liittyvien päästöjen, kuten sähkön- ja lämmöntuotannon sekä liikenteen osuuksista.<sup>5</sup>



**Kuva 1.** Vasemmassa kaaviossa on esitetty kasvihuonekaasupäästöjen osuudet sektoreittain ja oikeassa kaaviossa on esitetty tarkemmin energian osuuteen liittyvät päästölähteet. Mukailtu lähteestä.<sup>5</sup>

Kansainvälisen energiajärjestön IEA:n (International Energy Agency) Global Energy Review 2021-energiakatsauksen mukaan Covid-19 pandemia aiheutti historian suurimman laskun globaaleissa CO<sub>2</sub>-päästöissä. Katsauksen mukaan hiilidioksidipäästöt laskivat vuonna 2020 5,8 %, joka vastaa lähes 2 gigatonnia hiilidioksidia. Edellisen kerran päästöt vähentyivät vuoden 2009 finanssikriisin aikaan, jolloin laskua tapahtui vajaa viidennes vuoden 2020 määrästä. Päästöjen vähentymisestä huolimatta ilmakehän vuotuinen keskimääräinen CO<sub>2</sub>-pitoisuus nousi vuonna 2020 ennätyskorkeaksi sen ollessa 412,5 ppm. Luku on noin 50 % suurempi kuin teollisen vallankumouksen alkaessa (1750-luvulla), ja pidempää aikaväliä tarkasteltaessa hiilidioksidin määrä ilmakehässä on käytännössä kaksikertaistunut viimeisen 800 000 vuoden aikana. Vaikka kokonaispäästöt vuoden 2020 osalta laskivat, energiantuotantoon liittyvät päästöt pysyivät pandemian aikana kuitenkin ennallaan noin 31,5 gigatonnissa hiilidioksidia, mikä edesauttoi ilmakehän pitoisuuden kasvamista.<sup>13</sup> IPCC:n vuonna 2021 julkaisemassa raportissa on kerrottu tarkasti maapallon lämpenemisestä viimeisten kahden vuosisadan aikana, kun lämpötilaseuranta on tehty. Kuvasta 2 nähdään sekä rekonstruoitu kuvaaja maapallon lämpötilan muuttumisesta viimeisten noin 2000 vuoden ajalta, sekä seurantaan perustuva lämpötilakäyrä vuosilta 1850–2020.<sup>3</sup>



**Kuva 2.** IPCC:n vuoden 2021 raportin kuva, jossa vasemmalla on viimeisen n. 2000 vuoden ajalta rekonstruoitu maapallon lämpenemistä kuvaava lämpötilakäyrä, sekä vuodesta 1850–2020 välisten havaittu lämpötilan vaihtelu (harmaa tausta). Oikealla on tarkemmin vuosien 1850–2020 välisen ajan lämpenemiskäyrä. Siihen on lisäksi piirretty simuloitua käyriä ihmisten aiheuttamien sekä luonnollisten päästöjen aiheuttamasta lämpötilan muutoksesta (ruskea käyrä) sekä pelkkien luonnollisten päästöjen aiheuttamasta lämpötilan vaihtelusta (sininen käyrä).<sup>3</sup>

## 2 Hiilidioksidin talteenotto

Jo useampi vuosikymmen sitten hiilidioksidia on haluttu saada talteen ilmasta sen käyttämiseksi uudelleen hyödykkeissä, jolloin sitä ei tarvitsisi erikseen tuottaa fossiilisten polttoaineiden avulla. Nykyään tiedostetaan ilmakehän hiilidioksidin aiheuttamat haitat, joiden takia sitä haluttaisiin poistaa ilmasta. Hiilidioksidin luonnollinen poistuminen ilmakehästä kestää kauan ja NASA:n mukaan hiilidioksidin päädyttyä ilmakehään se pysyy siellä 300–1000 vuotta.<sup>14</sup> Joten vaikka hiilidioksidipäästöt loppuisivat tänään kokonaan, kestää vielä useita satoja vuosia, ennen kuin ilmakehän CO<sub>2</sub>-pitoisuus lähtee laskuun.

Hiilidioksidin ohella ilmakehässä on myös metaania noin 1910 ppb. Sen määrä ilmakehässä on hiilidioksidin tavoin noussut reippaasti määrän tuplaannuttua edellisen vuosisadan (1900–2000) aikana noin 900 ppb pitoisuudesta.<sup>5</sup> Metaani on hiilidioksidia huomattavasti voimakkaampi kasvihuonekaasu. Metaanin GWP-arvo (lämmityspotentiaali, eng. *Global Warming Potential*) 20 vuoden ajalle laskettuna on 84, eli se sitoo 84 kertaa enemmän lämpöä massayksikköä kohden kuin hiilidioksidi. Eri yhdisteiden GWP-arvot lasketaan suhteessa

hiilidioksiidiin, jonka GWP-arvoksi on asetettu 1. Metaani kuitenkin poistuu ilmakehästä selvästi CO<sub>2</sub>:a nopeammin, sen poistuessa troposfääristä hydroksyyli-radikaali-reaktioiden kautta keskimäärin 12 vuodessa. Päätyessään suoraan stratosfääriin metaani poistuu sieltä vasta noin 120 vuodessa. Lisäksi metaanin hajoamisreaktiot tuottavat ilmakehään lisää hiilidioksidia, mikä osaltaan lisää ilmaston lämpenemistä. Reaktioissa muodostuu myös vettä, jota on tyypillisesti hyvin vähän tropopausin yläpuolella (eli stratosfäärissä). Kun vesi- ja jääpilviä muodostuu stratosfäärin alaosissa ne osaltaan kiihdyttävät kasvihuoneilmiötä ja maan pinnan lämpenemistä. Näistä syistä metaanipitoisuuden kasvu ilmakehässä on vähintään yhtä haitallista kuin hiilidioksidin, ja myös metaanipäästöjä pitää saada rajoitettua.<sup>15,16</sup> Metaanin ja hiilidioksidin ohella muita haitallisia antropogeenisiä kasvihuonekaasuja, joiden pitoisuuksien kasvuun on kiinnitetty huomiota, ja joiden pitoisuuksia IPCC seuraa raporteissaan ovat typpioksiduuli ja fluoratut kaasut (F-kaasut). F-kaasuja ovat fluorihilivedyt, perfluoratut yhdisteet, rikkiheksafluoridi ja tyypitrifluoridi.

## 2.1 Talteenotossa käytetyt mekanismit

Hiilidioksidin talteenottomenetelmät perustuvat erilaisiin sorptiomekanismeihin riippuen käytettävästä sorbenttimateriaalista. Näitä mekanismeja ovat kemisorptio ja fysisorptio, sekä kiinteiden sorbenttien kohdalla lähes aina edellä mainittujen yhdistelmä. Lisäksi mekanismeihin voidaan lukea myös adsorptio ja absorptio, jotka eivät ole tosin yhtä spesifejä sorptiomekanismeja, mutta ne ovat hyviä käsitteitä kuvaamaan sorptiotapahtumaa. Adsorptiossa hiilidioksidi kertyy sorbentin huokosten pintarakenteisiin, ja absorptiossa puolestaan se imeytyy tiiviin sorbentin (tyypillisesti neste) sisälle.<sup>8</sup>

Fysisorptio perustuu heikkoihin vuorovaikutuksiin sorbenttimateriaalin ja CO<sub>2</sub>-molekyylin välillä. Hiilidioksidin suuren kvadrupolimomentin johdosta se voi muodostaa dipoli-dipoli- tai ioni-dipoli-sidoksia jos sorbenttimateriaalissa on sopivia poolisia tai ionisia ryhmiä. Eri yhdisteiden erisuuruiset kvadrupolimomentit erottavat ne keskenään toisistaan, ja tätä ominaisuutta on mahdollista hyödyntää sorbentin selektiivisyytenä hiilidioksidia kohtaan esimerkiksi verrattuna tyypeen, jolla on selvästi pienempi kvadrupolimomentti. Myös van der Waals vuorovaikutukset voivat osaltaan edistää hiilidioksidin fysisorptiota sorbentin pinnalle ja samoin vetysidoksilla on osaltaan jonkinlainen affiniteettia CO<sub>2</sub>:a kohtaan lisäävä rooli. Fysisorption heikkoutena voidaan nähdä sen huono selektiivisyys sitoutuvien molekyylin välillä. Vesi on tyypillisesti hiilidioksidin talteenoton suurin häirttekijä sorption selektiivisyyden ollessa alhainen, koska vesi kilpailee CO<sub>2</sub>:n kanssa aktiivisista

sorptiopaikoista, ja vesipitoisuuden ollessa tyypillisesti CO<sub>2</sub>:a merkittävästi korkeampi, jää sorbentin CO<sub>2</sub>-talteenoton kapasiteetti pienemmäksi. Lisäksi useissa tapauksissa sorbentin kemiallinen kestävyys kärsii veden jatkuvasta läsnäolosta. Tapoja vähentää veden sitoutumista fysisorbenttiin ovat huokoskoon pienentäminen suosimaan lineaarisen muotoisten hiilidioksidimolekyylien sorptiota käyttämällä mikrohuokoisia sorbenttimateriaaleja tai hyödyntämällä hydrofobisia ligandeja. Vaihtoehdot voidaan ottaa huomioon jo sorbenttimateriaalin synteesivaiheessa tai muokkaamalla sorbentin kemiallista koostumusta postsynteettisesti. Fysisorptioon perustuvia sorbentteja on mahdollista käyttää lähinnä pistemäisille päästölähteille, koska niiden tapauksessa kaasuvirrassa on tarpeeksi korkea CO<sub>2</sub>-pitoisuus.<sup>8,17</sup>

Kemisorptio perustuu hiilidioksidimolekyylin hiiliatomin elektrofiilisyyteen ja siihen kohdistuviin vuorovaikutuksiin. Kemisorptiossa muodostuu kovalenttisia tai ionisidoksia sorbentin huokosrakenteessa oleviin funktionaalisten ryhmien, eli aktiivisten alueiden, ja CO<sub>2</sub>-molekyylien välille. Sorbentin sisältämien funktionaalisten ryhmien tulee olla nukleofiilisia, jotta hiilidioksidin sitoutumista voi tapahtua.<sup>8</sup> Kemisorption avulla sorbentin CO<sub>2</sub>-selektiivisyys on fysisorptiota merkittävästi parempi, sillä kemiallinen sidoks tai ionipari muodostuu ainoastaan sopivan funktionaalisen ryhmän ja CO<sub>2</sub>:n välille (karbamaatti- tai bikarbonaatti-ioni). Näin ollen muiden sorbenttiin mahdollisesti adsorboituvien ilmassa olevien kaasumaisten komponenttien, kuten vesi-, typpi- tai happimolekyylien osuus jää vähäiseksi. Selektiivisyyden ollessa parempi yhdisteen huokosten kokoa ei tarvitse rajoittaa muiden molekyylien kanavistoon pääsyn estämiseksi, jolloin suurempihuokoisten materiaalien käyttö on mahdollista.<sup>8,17</sup>

## 2.2 Sorbenttimateriaalit

Kuten edellä on todettu, eri päästölähteiden talteenottomenetelmissä on käytettävä toisistaan poikkeavia sorbenttimateriaaleja talteenotto-olosuhteiden vaihdelta toisistaan merkittävästi, jolloin yhtä universaalia kaikissa olosuhteissa toimivaa sorbenttia on hyvin vaikea, ellei mahdotonta kehittää. Esimerkiksi polttokaasuissa ja ympäröivässä ilmassa on toisistaan poikkeavat kaasuvirtaukset, erilainen CO<sub>2</sub>-pitoisuus ja erilainen muiden kaasukomponenttien koostumus sekä niiden keskinäinen pitoisuus. Tyypillisesti polttokaasut sisältävät CO<sub>2</sub>:n ohella esimerkiksi, typpeä, typen oksideja (NO<sub>x</sub>-yhdisteet), metaania, CFC-yhdisteitä (eli freoneja, eng. *chlorine-fluoride-carbon*) tai pieniä määriä muita yhdisteitä, sekä pienhiukkasia. Samoin



kaasujen lämpötila ja kosteus vaihtelevat suuresti. Taulukossa 1 on listattuna perinteisen hiilivoimalan savukaasussa tyypillisesti esiintyviä yhdisteitä.

Taulukko 1. Tyypillisen hiilivoimalaitoksen savukaasussa esiintyvät yhdisteet<sup>9</sup>

<b>Molekyyli</b>	<b>Konsentraatio (tilavuus)</b>
N <sub>2</sub>	73-77 %
CO <sub>2</sub>	15-16 %
H <sub>2</sub> O	5-7 %
O <sub>2</sub>	3-4 %
SO <sub>2</sub>	800 ppm
SO <sub>3</sub>	10 ppm
NO <sub>x</sub>	500 ppm
HCl	100 ppm
CO	20 ppm
Hiilivedyt	10 ppm
Hg	1 ppb

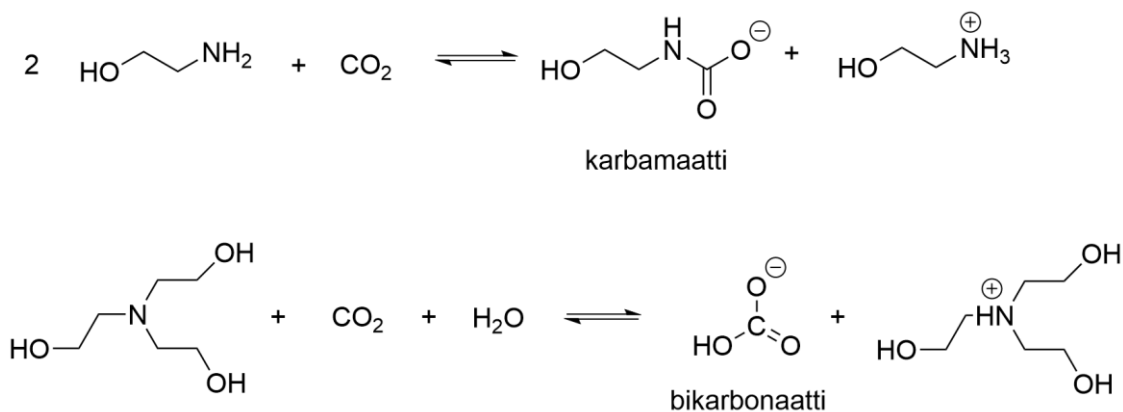
Hyvälle sorbentille on määritetty tiettyjä tavoitearvoja, joihin päästessä sorbentin hyötysuhde sekä kustannustehokkuus ovat tarpeeksi hyviä ja materiaalin käyttö hiilidioksidin talteenotossa on kannattavaa. Näitä ominaisuuksia ovat korkea selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan sekä korkea sorptiokapasiteetti, jolla kuvataan sorbenttiin sitoutuneen hiilidioksidin määrää tilavuusyksikköä kohti. Lisäksi CO<sub>2</sub>:n sitoutumisenergia (eksoterminen adsorptio) ei saa olla liian suuri, jotta hiilidioksidi ei sitoudu sorbenttiin liian tiukasti (liian korkea affiniteetti), jolloin tarvitaan paljon energiaa regeneraatiovaiheessa (endoterminen desorptio). Lisäksi käytettävän sorbenttimateriaalin tulee olla stabiili, eli sen tulee olla termisesti ja kemiallisesti kestävä niissä talteenotto-olosuhteissa, joissa kyseistä sorbenttia käytetään.<sup>8,9,18</sup> Patel *et al.* ovat esittäneet artikkelissaan tavoitearvoja hyvän sorbentin eri ominaisuuksille.<sup>8</sup> Kyseiset tavoitearvot on listattu taulukossa 2.

Taulukko 2. Ehdotetut tavoitearvot hyvälle sorbenttimateriaalille<sup>8</sup>

Kriteeri	Tavoitearvo
Kapasiteetti	>2 mmol CO <sub>2</sub> per sorbenttigramma
Uudelleenkäyttö	>1000 sykliä
Selektiivisyys	>100 (CO <sub>2</sub> /muut kaasut)
Stabiilisuus	>150 °C, kiehuva vesi, H <sub>2</sub> S, SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , HCl, NaOH, mekaaninen kestävyys matalalla hankausindeksillä (attrition index AI)
Hinta	< 50 \$ kg <sup>-1</sup> (sorbentin hinta < 10 \$ kg <sup>-1</sup> )
Kinetiikka	> 1 mmol (g · min) <sup>-1</sup>

Kaasujen käsittelyä etanoliamiinien vesiliuoksilla hiilidioksidin erottamiseksi maakaasusta on tehty ensimmäisen kerran jo 1930-luvulla. Menetelmä tunnetaan nimellä *amine scrubbing* tai *amine gas treating*.<sup>19</sup> Yhdisteiden pitkän historian takia alkanoliamiinien vesiliuoksia on tutkittu kaikkein eniten potentiaalisina CO<sub>2</sub>-talteenottoabsorbentteina. Amiiniliuoksilla on hyvä selektiivisyys hiilidioksidille, joka absorboituu liuokseen kemiallisesti. Kemisorption mekanismi vaihtelee karbamaatti- ja bikarbonaattivälivaiheisten reaktioiden välillä reaktioon osallistuvan amiinin substituoinnin sekä veden läsnäolon mukaan.

Amiineja voidaan käyttää talteenottoon täysin vedettömissä olosuhteissa, jolloin primääriset ja sekundääriset amiinit voivat sitoa hiilidioksidia. Reaktiossa ensin toinen amiiniryhmä muodostaa C-N-sidoksen nukleofiilisellä reaktiolla hiilidioksidin hiiliatomin kanssa muodostaen kahtaisionin, jonka toinen reaktioon tarvittava amiinimolekyyli deprotonoi. Tällöin reaktiossa muodostuu karbamaattianioni sekä protonoitunut amiini. Tertiääriset amiinit eivät pysty deprotonoimaan muodostuvaa kahtaisionia, joten kyseinen mekanismi ei ole niiden tapauksessa mahdollinen. Vaihtoehtoinen kemisorptiomekanismi amiineilla tapahtuu veden läsnä ollessa. Tällöin reaktiossa muodostuu vastaavalla tavalla karbamaattia, jonka vesi muuttaa bikarbonaattianioniksi. Reaktiossa amiiniryhmä protonoituu itse, jolloin reaktioon tarvitaan vain yksi aminoryhmä. Tällöin teoriassa hiilidioksidin talteenotto on hyötysuhteeltaan parempi (1:1 amiini/CO<sub>2</sub>), kun reaktioon osallistuu vettä.<sup>8,9</sup> Kuvassa 3 on esitetty esimerkkireaktiot amiinien kemisorptiomekanismeista kuivissa ja kosteissa olosuhteissa.



**Kuva 3.** Ylempi reaktioyhtälö kuvaa monoetanoliamiinin (MEA) reaktiota hiilidioksidin kanssa kuivissa olosuhteissa, jolloin reaktiossa muodostuu karbamaattianioni. Alemmassa reaktioyhtälössä trietanoliamiini (TEA) reagoi veden läsnä ollessa ja reaktiossa muodostuu bikarbonaattianioni. Kuva mukailtu lähteestä.<sup>9</sup>

Amiiniliuoksilla on kuitenkin useita merkittäviä haittapuolia, jonka seurauksena niitä on pyritty korvaamaan kiinteillä sorbenteilla. CO<sub>2</sub>-talteenotossa käytettävien vesiliuosten amiinipitoisuus on vain noin 20–40 m-%, koska tätä vahvemmat liuokset alkavat syövyttää liuossäiliöitä. Desorptiovaiheeseen ja regenerointiin kuluu erittäin suuria määriä energiaa, jopa 30 % voimalaitoksen tuottamasta energiasta, koska laimean amiinipitoisuuden takia joudutaan lämmittämään suurta määrää hyvin korkean ominaislämpökapasiteetin omaavaa vettä. Amiiniliuokset ovat myös epästabiileja lämmitettäessä, mikä rajoittaa regeneroinnissa käytettävää lämpötilaa ja lisäksi amiiniliuokset alkavat vähitellen hajoamaan kemiallisesti lukuisten regenerointisyklien seurauksena, jolloin niiden absorptiokapasiteetti alenee ja käyttöikä lyhenee.<sup>9</sup>

Yksi paljon tutkituista hiilidioksidin talteenottoon soveltuvista kiinteistä adsorbenteista ovat zeoliitit. Ne ovat kiteisiä ja huokoisia alumiinisilikaatteja, joiden kiderakenteessa on molekyylien adsorptioon sopivia huokosia. Zeoliittien heikkoutena on niiden melko huono rakenteellinen muokattavuus ja ne ovat kosteusherkkiä. Jos huokosissa on vettä, zeoliittien regeneraatioaika pitenee ja adsorptiokapasiteetti heikkenee, jolloin käyttökustannukset nousevat. Lisäksi zeoliitteja syntetisoitaessa tarvitaan orgaanisia tai epäorgaanisia apuaineita yhdisteiden kasvualustana. Apuaineiden, kuten amiinien, poiston aikana monet kationiset zeoliitit kuitenkin romahtavat niiden ja apuaineen välisten vahvojen isäntä-vierasvuorovaikutusten takia.<sup>20</sup>

Toinen tärkeä CO<sub>2</sub>:n talteenottoon kehitetty kiinteiden adsorbenttien ryhmä ovat erilaiset hiilipohjaiset materiaalit, kuten aktiivihiilet, hiilinanoputket sekä grafeeni. Näistä aktiivihiiltä tuotetaan suunnilleen saman verran kuin zeoliitteja, joiden globaali tuotanto on useita miljoonia tonneja vuodessa. Aktiivihiilet ovat amorfisia yhdisteitä, joita on edullista valmistaa, mutta niitä tuotetaan polttoprosesseissa, mikä on talteenottokäytössä ristiriitaista niiden käyttötarkoitukseen nähden. Suomessa esimerkiksi turpeesta tuotetaan aktiivihiiltä. Lisäksi aktiivihiiltä voidaan valmistaa kivihielestä, maaöljystä, puusta tai muusta biomassasta. Matalan adsorptioentalpian takia aktiivihiilet sitovat normaalipaineessa hiilidioksidia heikommin kuin edellä mainitut zeoliitit, mutta desorptio- ja regeneraatiovaiheet tarvitsevat samasta syystä vähemmän energiaa. Lisäksi aktiivihiilen käytön etuna on materiaalin edullinen hinta.<sup>2,21</sup> Toisaalta mitkään tässä luvussa esitellyistä sorbenteista eivät ole vielä onnistuneet täyttämään kaikkia aiemmin esiteltyjä hyvän sorbentin kriteereitä. Jatkumona kiinteiden epäorgaanisten sorbenttien tutkimukselle, myös metalliorgaanisia huokosmateriaaleja on alettu viime vuosina tutkia potentiaalisina talteenottomateriaaleina. MOF-yhdisteitä esitellään tarkemmin luvussa 3.

### 2.3 Pistelähteiden talteenotto

Fossiilisia polttoaineita käyttävät sähkön- ja lämmöntuotantolaitokset ovat suurimpia pistemäisiä päästölähteitä koko maailmassa, sillä energiantuotanto vastaa noin 75 % osuutta kaikista ihmisperäisistä CO<sub>2</sub>-päästöistä (kts. kuva 1). On arvioitu, että fossiililla polttoaineilla tuotetun energiamäärän kasvu tulee jatkumaan edelleen, ja vuonna 2035 tuotetun sähkön määrä olisi 21 900 terawattituntia, kun vuonna 2020 määrä oli 17 500 TWh.<sup>5,9</sup> Lisäksi sementti- ja terästeollisuus tuottavat merkittävän osan ilmakehään päätyvistä haitallisista päästöistä. On selvää, että vähentämällä suurimpien CO<sub>2</sub>-pistelähteiden päästöjä saataisiin aikaan merkittävä vähennys myös kokonaispäästöissä maailmanlaajuisesti. Ennen kuin uusiutuvien energiantuotantolaitosten, kuten aurinko- ja tuulivoimaloiden, määrä ja tuotantokapasiteetti saadaan rakennettua kattamaan tarpeeksi suurta osaa kokonaistuotantokapasiteetista, on vanhoja fossiilisiin polttoaineeseen perustuvia laitoksia käytettävä siirtymävaiheessa edelleen riittävää kapasiteettia ylläpitävinä ja tehoreservilaitoksina. Tärkeä tutkimuskohde onkin ollut viime vuosina löytää menetelmiä, joita voidaan soveltaa jo käytössä oleviin voimalaitoksiin. Tällä hetkellä parhaana vaihtoehtona pidetään hiilidioksidin erotusta poltosta syntyvästä savukaasusta, sillä menetelmä ei vaadi tekemään voimalaitokseen suuria ja kalliita teknisiä muutoksia.<sup>9,18</sup> Teollisten pistelähteiden CO<sub>2</sub>-talteenotto voidaan tehdä joko ennen polttoaineen, kuten kivihien tai maakaasun, polttamista, polton aikana tai sen jälkeen. Polton eri vaiheissa tapahtuvissa talteenottoprosesseissa sorbenttien tulee toimia hyvin erilaisissa olosuhteissa,

mikä tulee ottaa huomioon käytettävän sorbentin valinnassa. On huomioitava, että esimerkiksi paine voi vaihdella 1 atm:n ja yli 50 atm:n välillä, ja hiilidioksidin pitoisuus voi vaihdella noin 4 tilavuus-%:n ja yli 90 tilavuus-%:n välillä. Taulukossa 3 on esitetty eri polttovaiheiden talteenotto-olosuhteita.

Taulukko 3. Eri polttovaiheiden talteenotto-prosessien olosuhteet<sup>2</sup>

	<b>Esipoltto</b>	<b>Happipoltto</b>	<b>Jälkipoltto</b>
Paine (atm)	>5	>50	1
Lämpötila (°C)	>100	<50	<100
CO <sub>2</sub> -pitoisuus (til.%)	~35	>90	4–14

Ennen varsinaista polttoa tapahtuvaa talteenottoa kutsutaan esipolttoerotukseksi (eng. *precombustion capture*). Menetelmässä kivihiili kaasutetaan ennen kuin se päätyy poltettavaksi, jolloin itse polttovaiheessa ei enää synny hiilidioksidia. Kaasutuksessa muodostuva kaasu sisältää hiilidioksidin (25–35 %) lisäksi pääasiassa vetyä (30–50 %) ja vettä (15–40 %). Lisäksi kaasuseoksessa on pieniä määriä hiilimonoksidia, typpeä, argonia ja rikkivetyjä. Kaasuseos kuljetetaan vesihöyryn läpi 5–40 baarin paineessa ja 40 °C lämpötilassa, jolloin kaasun hiilimonoksidi reagoi veden kanssa vesikaasureaktiossa, jossa muodostuu lisää hiilidioksidia sekä vetyä. Kun jäljellä olevasta hiilidioksidista ja vedystä koostuvasta kaasuseoksesta erotetaan hiilidioksidi, jää jäljelle pelkkää puhdasta vetykaasua, jota voidaan polttaa.<sup>9</sup> Tällaisen menetelmän käyttö on mahdollista lähinnä uusien tuotantolaitosten yhteydessä. Polton aikana tapahtuvaa talteenottoa kutsutaan happipolttoerotukseksi (eng. *oxyfuel combustion capture*). Kyseisessä menetelmässä poltetaan jauhettua hiilipohjaista polttoainetta happiatmosfäärissä, joka tuotetaan erottamalla happea kuivasta ilmasta tislamalla sitä kryogeenisesti, eli erottamalla ilmasta happi ja typpi. Tämän jälkeen ilmasta eristetty happi syötetään prosessiin kierrättämällä siinä muodostuvaa savukaasua, joka on lähes puhdasta (noin 90 %) hiilidioksidia. Menetelmän ongelmana on hapen erottaminen ilmasta, joka on hyvin kallis vaihe. Siksi menetelmä ei ole vielä käytössä suuressa mittakaavassa.<sup>2,9</sup> Polton jälkeen tapahtuvassa jälkipolttoerotuksessa (eng. *postcombustion capture*) hiilidioksidi otetaan talteen polttoaineen poltossa muodostuvasta savukaasuista. Talteenottoon voidaan käyttää useita erilaisia teknologioita, jolloin menetelmä on paremmin sovellettavissa teknisesti eri-ikäisiin voimalaitoksiin. Talteenotto on mahdollista toteuttaa joko absorption, adsorption tai kalvoerotuksen avulla, tai hiilidioksidi voidaan sitouttaa kemiallisesti johonkin liuottimeen.<sup>22</sup> Tällä hetkellä teollisessa mittakaavassa on käytetty pääasiassa vesipohjaisiin amiiniliuoksiin perustuvia absorptioteknologioita. Eri talteenottomenetelmien ohella hiilidioksidin erottaminen

metaanista on itsessään tärkeä teollisuuden prosessi, jota tarvitaan huonolaatuisen maakaasun käsittelyyn, kuten esimerkiksi biokaasun tai kaatopaikkojen kaasujen erotteluun. Hiilidioksidin läsnäolo metaanikaasussa alentaa maakaasusta saatavaa energiasisältöä ja aiheuttaa putkiston korroosiota. Siksi putkistoon johdettavan metaanin CO<sub>2</sub>-pitoisuuden tuleekin olla korkeintaan 2–3 %.<sup>23</sup>

## 2.4 Talteenotto suoraan ilmasta

Direct Air Capture on menetelmä, jolla sidotaan hiilidioksidia suoraan ympäröivästä ilmasta. Periaatteessa menetelmää voidaan käyttää missä tahansa, jonne tarvittava laitteisto on mahdollista kuljettaa ja asentaa. Siten DAC-menetelmällä on mahdollista sitoa myös sellaisten lähteiden hiilidioksidipäästöjä, joita olisi muutoin mahdotonta hallita niiden hajautuneisuuden takia, kuten esimerkiksi liikenteen yksittäisten ajoneuvojen päästöt. Ilmakehän valtavasta CO<sub>2</sub>:n kokonaismäärästä huolimatta hiilidioksidin matala pitoisuus ilmassa aiheuttaa talteenotolle merkittävän ongelman, minkä seurauksena sen erottaminen ilmasta on selvästi haastavampaa kuin pistelähteiden savukaasuista.<sup>24</sup> Hiilidioksidin talteenotto suoraan ilmasta onnistuu tehokkaasti ainoastaan kemisorptiota hyödyntävillä sorbenteilla, koska ilmakehän CO<sub>2</sub>-pitoisuus on noin 350 kertaa pienempi kuin tyypillisen hiilivoimalaitoksen polttokaasun pitoisuus, ja kuten aiemmin todettiin, fysisorptioon perustuvien sorbenttien selektiivisyys on pääsääntöisesti riittämätön ilmakehän CO<sub>2</sub>-pitoisuuksilla.<sup>2</sup>

DAC-olosuhteet tarkoittavat normaalia ilmanpainetta (1 bar), lämpötilaa (25 °C), ilman kosteutta (20–70 %, riippuu alueesta) sekä CO<sub>2</sub>-pitoisuutta (noin 400 ppm). Kirjallisuuden mukaan kiinteät amiineilla funktionalisoidut materiaalit ovat eniten tutkittuja kiinteitä sorbenteja DAC-tutkimuksissa viime vuosikymmeninä. Esimerkiksi Elfving *et al.* tutkimuksessa testattiin polymeerisen amiinipitoisen kiinteän sorbentin (Lewatit ®VP OC 1065) toimintaa laimeissa 5 mbar CO<sub>2</sub>-olosuhteissa sekä kylmässä (0–10 °C) ilmassa.<sup>24</sup> Amiinit sitoutetaan substraattiin imeyttämällä niitä pintarakenteen huokosiin, sitouttamalla niitä kovalenttisesti rakenteen pintoihin tai käyttämällä amiinipohjaisia lähtöaineita tukirakenteen valmistamiseen. Amiinien imeyttämisen tukimateriaaleihin ei tapahdu lainkaan kemiallista reaktiota, joten kyseinen menetelmä on hyvin yksinkertainen tapa valmistaa talteenottomateriaaleja. Esimerkiksi amiinifunktionalisoidut alumiini- ja piioksidit sekä orgaaniset polymeerirakenteet ovat tällä menetelmällä valmistettuja sorbenttimateriaaleja. Polyetyleeni-imiini (PEI) ja tetraetyleenipentamiini (TEPA) ovat puolestaan käyttökelpoisia amiineja niiden lämmönkestävyyden ja niiden molekyyliarakenteissa olevien useiden

aminoryhmien takia. Kiinteiden amiinipohjaisten substraattien lisäksi muita suoraan ilmasta talteenottoon sopivia kiinteitä sorbentteja ovat aiemmin mainitut zeoliitit ja MOF:it sekä alkalimetallioksidit. Suoraan ilmasta talteenottoa voidaan myös tehdä absorptioon pohjautuvilla vesipohjaisilla hydroksidiliuoksilla kuten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :lla,  $\text{NaOH}$ :lla ja  $\text{KOH}$ :lla. Hydroksiliuosten käytön etuna on niiden hyvä saatavuus, mutta ongelmana on niiden regenerointiin tarvittavan energian suuri määrä ja liuosten korkea haihtuvuus, mikä osaltaan kasvattaa menetelmän käyttökuluja.<sup>2,17</sup>

Kiinteää sorbenttia hyödyntävässä DAC-prosessissa ilmaa puhalletaan laitteiston ja talteenottomateriaalin läpi, jolloin hiilidioksidi adsorboituu sorbenttiin. Kun sorbentti ei enää sido hiilidioksidia talteenottokammio suljetaan ja sen sisällä oleva ylimääräinen ilma poistetaan vakuumin avulla. Desorptioteknikasta, eli sorbentin regeneraatiotavasta riippuen, kammio voidaan esim. pitää vakuuimissa ja sorbenttia lämmitetään sellaisenaan, jolloin hiilidioksidi saadaan vakuumoinnin avulla talteen. Vaihtoehtoisesti sorbenttia voidaan lämmittää kuumalla vesihöyryllä, jolloin hiilidioksidi desorptoituu sorbentista vesihöyryyn. Hiilidioksidi ja vesihöyry erotetaan toisistaan lauhduttimella, ja talteen saatu hiilidioksidi kompressoidaan säilöttäväksi tai jatkokäytettäväksi.<sup>25</sup> Tämänhetkinen DAC-menetelmällä ilmakehästä talteen otetun hiilidioksidin määrä on hieman yli 0,01 megatonnin vuositasolla.<sup>26</sup> Jotta DAC-talteenotolla päästäisiin esimerkiksi Pariisin ilmastopimuksen 20 Gt:n vuosittaisen hiilidioksidin talteenoton tasolle, on tutkimuksen määrää ja prosessien mittakaavaa saatava kasvatettua merkittävästi. Talteenottoprosessien skaalautuvuuteen liittyy edelleen monia kehityskohtia, kuten sorbenttien sekä itse prosessin vaatiman laitteiston kehittäminen.<sup>27,28</sup> Lisäksi prosessin kustannukset per talteen otettu  $\text{CO}_2$  tonni ovat ratkaisevassa asemassa, kun kehitettäviä menetelmiä skaalataan teolliseen mittakaavaan. Talteenottomateriaalien tuotantokustannuksien lisäksi prosessin regenerointiin sekä itse laitteistoon liittyvät kulut vaikuttavat kokonaishintaan, unohtamatta prosessissa kuluvan energian hintaa.

### 3 Metalliorgaaniset verkkorakenteet

Metalliorgaaniset verkkorakenteet ovat huokoisia koordinaatioyhdisteitä, joilla on periodisesti järjestäytynyt kiderakenne. MOF:it voidaan myös luokitella huokoisiin koordinaatiopolymeereihin (PCP, eng. *Porous Coordination Polymers*), sillä termiä ”metal-organic framework” käyttivät ensimmäisinä vuonna 1995 Yaghi ja Li, mutta PCP-termiä on käytetty kuvaamaan vastaavatyypisiä yhdisteitä jo 1960-luvulta asti.<sup>29,30</sup> Vasta kun MOF-termiä alettiin käyttää, kyseisten yhdisteiden tutkimus ja kiinnostus niitä kohtaan alkoi kasvaa. MOF-yhdisteillä on muutamia merkittäviä tunnuspiirteitä, joiden takia niiden tutkimus on lisääntynyt huomattavasti viime vuosina<sup>31</sup> Tärkeimpiä MOF:ien ominaisuuksia ovat lähtöaineiden valinnan ja rakennesuunnittelun tuoma hyvin tarkka kontrolli yhdisteen topologiasta ja ominaisuuksista, kuten huokosrakenteen muodosta ja koosta, sekä postsynteettisen muokkauksen tuomat keinot muokata yhdisteen kemiallisia ominaisuuksia esimerkiksi kanavistoon vietyjen funktionaalisten ryhmien ja vierasmolekyylien välisten vuorovaikutuksien parantamiseksi. MOFien karakterisointi on myös suhteellisen suoraviivaista, koska niiden ollessa kiteisiä ja kiinteitä yhdisteitä niiden kiderakenne voidaan määrittää yksikideröntgendiffraktiolla. Lisäksi yhdisteiden potentiaali erilaisilla sovellusaloilla on luonut viime vuosina vielä lisää kiinnostusta MOF:ejä kohtaan. Näitä potentiaalisia käyttökohteita ovat esimerkiksi kaasujen talteenotto ja varastointi, sensorimateriaalit, lääkeaineiden kuljetus sekä katalyyysi.<sup>29</sup>

MOF:ien kiderakenne on hyvin vastaavanlainen kuin luvussa 2.2 esitellyillä alumiinisilikaattipohjaisilla zeoliiteilla. Epäorgaanisilla zeoliiteilla on myös säännöllinen ja huokoinen rakenne, minkä vuoksi niiden käyttöä hiilidioksidin talteenotossa on tutkittu paljon. Zeoliittien rakenne perustuu tosin yleensä aina tetraedristen alumiinisilikaattien koordinoitumiseen, mikä rajoittaa mahdollisuuksia rakennesuunnittelussa. MOF:ien etuna zeoliitteihin verrattuna onkin niiden monipuolisuus niin fysikaaliskemiallisten ominaisuuksien ja kemiallisen koostumuksen kuin metallien koordinaatiogeometrioidenkin suhteen. Zeoliitit puolestaan ovat edelleen hieman termisesti ja kemiallisesti kestävämpiä kuin MOF:it, vaikkakin kyseisiä ominaisuuksia on onnistuttu kehittämään huomattavasti myös MOF:ien osalta tutkimuksen lisääntyessä. Zeoliittien synteessissä tarvittavien apuaineiden poiston yhteydessä monet kationiset zeoliitit kuitenkin romahtavat, kuten luvussa 2.2 kerrottiin. Nykyisin toisen ja kolmannen sukupolven (ensimmäisen sukupolven rakenteet romahtivat liuottimen poistuttua) MOF:eilla kyseistä ongelmaa ei ilmene, vaan liuottimet voidaan poistaa huokosista ilman, että yhdisteen rakenne merkittävästi menettää alkuperäistä rakennetopologiaansa.<sup>20</sup> MOF:ien



huokoisuus tekee niistä erittäin soveltuvia yhdisteitä erilaisiin talteenottosovelluksiin. Useilla MOF:eilla on suuri huokostiheys, eli niiden kanaviston tilavuus on tyypillisesti noin 10–50 % luokkaa koko rakenteen kokonaistilavuudesta, mutta äärimmillään jopa 90 % rakenteesta voi olla liuottimen täyttämää kanavistoa. Esimerkiksi Hönicke *et al.* raportoivat vuonna 2018 DUT-60-nimisestä rakenteesta, jonka he olivat onnistuneet valmistamaan pitkällisen synteasioptimoinnin jälkeen. DUT-60:lle määritettiin sen huokostilavuudeksi  $5,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , joka on yksi suurimmista tähän mennessä raportoiduista tilavuuksista.<sup>32</sup> MOF:ien kanaviston ominaispinta-ala on myös selvästi suurempi kuin zeoliiteilla, minkä johdosta MOF:ien talteenottokapasiteetit ovat omaa luokkaansa zeoliitteihin tai muihin epäorgaanisiin sorbentteihin verrattuna. Parhaimmillaan MOF-yhdisteelle on määritetty sen kanaviston pinta-alaaksi  $10\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ , mikä vastaa suunnilleen puolentoista jalkapallokentän kokoa.<sup>29</sup>

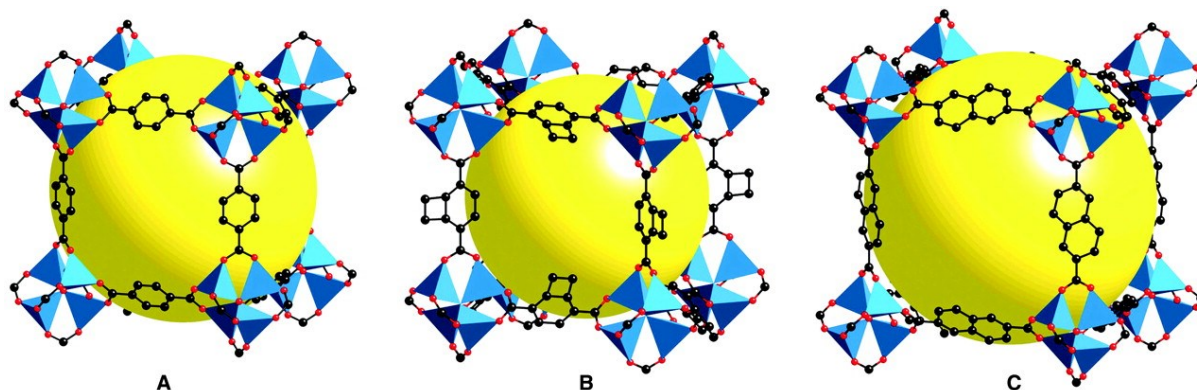
### 3.1 Rakenne

MOF-yhdisteiden rakenne muodostuu metalli-ioneista tai -klustereista, jotka muodostavat rakenteen noodit eli solmukohdat. Noodimetallikationien välille on koordinoituneena orgaanisia ligandeja. Metalleina käytetään tyypillisesti siirtymämetalleja, mutta myös maa-alkalimetalteihin ja lantanoidiryhmän metalleihin pohjautuvia MOF-yhdisteitä on raportoitu.<sup>9,33</sup> Siirtymämetalliryhmän osalta lähes kaikkia alkuaineita voidaan käyttää verkkorakenteiden noodimetallina. Niiden vajaa *d*-kuori tekee niistä aktiivisia sidoksen muodostajia, ja niiltä löytyy laaja skaala eri hapetusasteita ja koordinaatiolukuja, ollen Lewisin happoja.<sup>34</sup> MOF:ien määritelmään kuuluu sen komponenttien sitoutuminen toisiinsa kovalenttisilla Lewisin happo-emäs-parien välisillä koordinaatiosidoksilla. Noodimetallien koordinaatioympäristöä voidaan kuvata termillä sekundäärinen rakenneyksikkö eli SBU (eng. *secondary building unit*). SBU-yksikkö käsittää noodimetallin ja ligandin sidosryhmien välisen geometrian, mitä voidaan hyödyntää uusien rakenteiden suunnittelussa. SBU-yksiköiden geometriaan vaikuttavat noodimetallin hapetusaste ja koordinaatioluku, sekä ligandien funktionaaliset ryhmät.<sup>29</sup>

Yaghi *et al.* loivat MOF-termin lisäksi samalla synteisien suunnittelulle täysin uudenlaisen lähestymistavan, jota kutsutaan retikulaarikemiaksi. Menetelmä on eräänlainen kidesuunnittelun työkalu, joka perustuu siihen, että ensimmäisenä suunnitellaan tarkasti, minkälainen verkkorakenne on tavoitteena saada aikaan. Sen jälkeen valitaan rakenteeseen sopivat lähtöaineet, jotka eivät hajoa reaktiossa ja muodostavat jäykän ja kestävä periodisen rakenteen, joka ei myöskään hajoa, kun liuotin poistetaan kanavistosta ennen yhdisteen aktivointia.<sup>35</sup> Uutta MOF-yhdistettä suunniteltaessa tulee ottaa huomioon esimerkiksi metallin

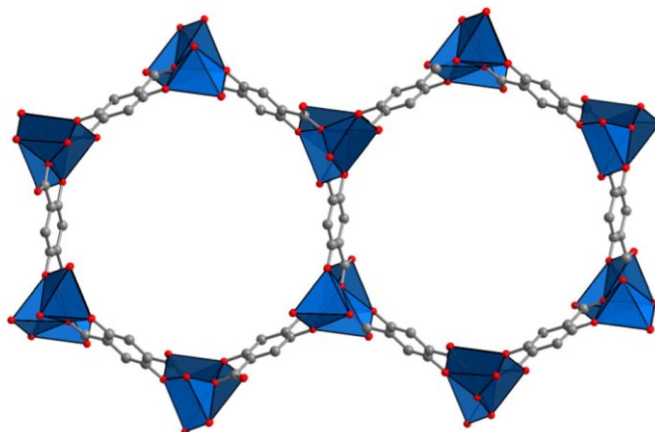
koordinoituminen, eli millainen sidosgeometria sillä on. Myös ligandin hampaisuus on edellytys verkkorakenteen muodostumiselle: ligandilla tulee olla vähintään kaksi sidoksen muodostavaa atomia tai ryhmää, jotta ne voivat muodostaa polymeerisen rakenteen sitoutumalla metallinoodien kanssa. Ligandin valinnassa huomioitavaa on myös se, että sen koko vaikuttaa muodostuvan verkkorakenteen huokosten mittasuhteisiin. Lisäksi ligandin funktionaalisten ryhmien valinnalla voidaan vaikuttaa huokosrakenteen sisäisen pinta-alan kemiallisiin ominaisuuksiin ja sitä kautta esimerkiksi huokospinnan selektiivisyyteen vierasmolekyylejä kohtaan.<sup>36</sup>

MOF-5 (tai IRMOF-1), joka koostuu tetraedrisesti koordinoituneista sinkkiatomeista ja BDC-ligandeista (BDC = 1,4-bentseenidikarboksylihappo = tereftaalihappo), on yksi ensimmäisistä retikulaarisella menetelmällä suunnitelluista MOF-rakenteista. Rakenteen noodit koostuvat pelkän sinkkiatomin sijasta Zn<sub>4</sub>O-yksiköistä, jossa happiatomiin on sitoutunut neljä sinkkiatomia. MOF-5:n rakenteen SBU-yksikkö koostuu edellä kuvatusta klusterista sekä ligandien karboksylihappo-osista, joita on SBU:ssa koordinoituneena sinkkiatomeihin yhteensä kuusi kappaletta.<sup>37</sup> Koska yhdisteellä on hyvin kestävä (robusti) rakenne, sen pohjalta on suunniteltu muita MOF-yhdisteitä, joilla on sama rakenteellinen topologia. Tällaisessa suunnittelussa ideana on MOF:in noodin ja ligandin välisen rakenteen, eli SBU-yksikön, geometrian pysyminen muuttumattomana, mutta ligandia vaihdetaan esim. huokoskoon kasvattamiseksi tai rakenteen ominaisuuksien muuttamiseksi lisäämällä eri funktionaalisia ryhmiä rakenteen rakennusvaiheessa. Myös ligandia koordinoivien ryhmien keskinäisen orientaation tulee säilyä samana. Tällöin eri yhdisteillä on siis sama rakenteellinen topologia, mutta huokosrakenteen mittasuhteet muuttuvat, kun ligandin mittasuhteita muutetaan. Tällaisia topologisesti yhteneviä yhdisteitä kutsutaan isoretikulaariseksi sarjaksi.<sup>35,36</sup> Esimerkiksi IRMOF-yhdisteiden isoretikulaarisessa sarjassa, jossa kaikilla yhdisteillä on sama SBU-yksikkö kuin edellä kuvatulla MOF-5 rakenteella, mutta BDC:n sijasta ligandina voidaan käyttää esimerkiksi 1,2-dihydrosyklobutabentseeni-3,6-dikarboksylaattia (cBu-BDC, IRMOF-6) tai 2,6-naftaleeni-dikarboksylihappoa (2,6-NDC, IRMOF-8). Näiden IRMOF:ien rakenteet on esitetty kuvassa 4. Kyseiseen sarjaan on johdettu MOF-5:n rakenteesta yhteensä 16 erilaista IRMOF-yhdistettä.<sup>38</sup>



**Kuva 4.** Rakenteet MOF-5-yhdisteeseen (= IRMOF-1) pohjautuville isoretikulaarisille MOF:eille: IRMOF-1 (A), IRMOF-6 (B) ja IRMOF-8 (C). Keltaiset pallot kuvaavat kanavistoon mahtuvaa suurinta mahdollista tilavuutta, joka mahtuu rakenteen van der Waals-säteiden sisäpuolella olevaan tilaan. Siniset tetraedrit kuvaavat  $ZnO_4$ -yksiköitä, jossa sinkki on tetraedrin keskellä ja hapet (punaiset pallot) sen kulmissa. Mustat pallot kuvaavat hiiliatomeita.<sup>39</sup>

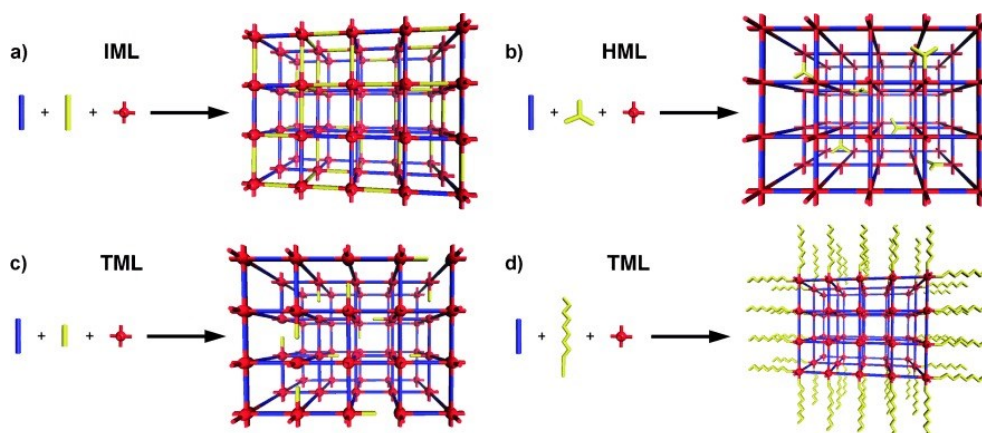
IRMOF-sarjan lisäksi toinen paljon tutkittu MOF-perhe on MOF-74 ja sen analogit. MOF-74:n rakenne koostuu bivalentista (hapetusaste +2) metallikationista kuten koboltista, raudasta, magnesiumista, mangaanista, kuparista nikkelistä, sinkistä tai magnesiumista ja 2,5-dihydroksitereftalaatti-ligandista (kuva 5). Kyseistä ryhmää on tutkittu kaikkein eniten MOF-yhdisteiden hiilidioksidin talteenotossa ja korkein MOF-74-yhdisteelle normaaliolosuhteissa (298 K, 1 bar) saavutettu hiilidioksidin talteenottokapasiteetti on Bao *et al.* raportoima 8,61 mmol $_{CO_2}$ /g $_{sorbentti}$  eli 37,8 m-% (Mg-MOF-74, pistelähde talteenotto-olosuhteet).<sup>40</sup> Myös amiinifunktionalisoiduille Mg-MOF-74:lle on raportoitu korkeita hiilidioksidin talteenottokapasiteettiarvoja ( $2,0 \pm 0,2$  mmol/g) poistettaessa hiilidioksidia savukaasuista.<sup>41</sup>



**Kuva 5.** Mg-MOF-74:n rakenne. Metallit sijaitsevat sinisten neliöpyramidien muotoisten koordinaatioympäristöjen keskellä, ja niihin on sitoutunut viisi happiatomia, jotka on esitetty kuvassa punaisella. Hiiliatomit on esitetty harmaalla ja vetyjä ei ole esitetty.<sup>40</sup>

### 3.1.1 Multiligandiset rakenteet

Iso osa tunnetuista korkean symmetrian omaavista MOF:eista rakentuu yhdenlaisesta metallinoodista ja yhdestä ligandista, joka on valittu rakenteeseen sen kemiallisten sitoutumisominaisuuksien ja koordinaatiogeometrian perusteella. MOF-yhdisteitä on mahdollista syntetisoida myös käyttämällä yhden ligandin sijaan kahta tai useampaa eri ligandia (eng. *mixed-ligand MOF*). Tällöin samaan rakenteeseen on mahdollista tuoda ligandien avulla joko valmistusvaiheessa tai postsynteettisesti useampi kemiallisesti erilainen funktionaalinen ryhmä, jotka voivat toimia rakenteessa joko erikseen tai yhdessä, parantaen yhdisteen ominaisuuksia tai toiminnallisuutta. Samassa kanavistossa olevat erilaiset funktionaaliset ryhmät voivat toimia yhteisvaikutteisesti esimerkiksi siten, että kanavisto pystyy sitomaan hiilidioksidia tai jotain toista vierasmolekyyliä vahvemmin, tai siten, että kanaviston rakenne jäykistyy uusien intramolekulaaristen vuorovaikutuksien johdosta.<sup>34</sup> Bunck ja Dichtel ovat esitelleet artikkelissaan kolme strategiaa huokosrakenteiden synteisiin käyttämällä eri monomeerien sekoituksia ligandeina.<sup>42</sup> Ensimmäisessä synteestrategiassa käytetään samankokoisia identtisesti sitoutuvia eli isorakenteisia ligandeja (lyhenne IML, eng. *isostructural mixed linker*) ja toisessa eri tavoilla sitoutuvia eli heterorakenteisia ligandeja (HML, eng. *heterostructural mixed linker*). Kolmannessa strategiassa sekundäärisellä ligandilla on rajoitettu määrä funktionaalisia ryhmiä ja se on ikään kuin katkaistu suhteessa primääriseen ligandiin (TML, eng. *truncated mixed linker*).<sup>42</sup> Kuvassa 6 on esitetty kaaviokuvina esimerkit edellä kuvatuista tavoista muodostaa verkkorakenne kahden eri ligandin avulla.



**Kuva 6.** Esimerkkeinä kuutiollisessa rakenteessa a) isorakenteisten ligandien muodostama verkkorakenne, b) heterorakenteisten ligandien muodostama rakenne, sekä c) ja d) kaksi erilaista versiota katkaistun ligandin avulla muodostetuista verkkorakenteista, joista näkyy rakenteiden erilainen toiminnallisuus (keltaiset ligandit/alueet kaikissa rakenteissa).<sup>42</sup>

Isorakenteisia ligandeja käytettäessä on yleensä tarkoituksena lisätä rakenteen funktionaalisuutta kanaviston pintarakenteessa, mutta säilyttää alkuperäinen verkkorakenne. Kyseinen lähestymistapa useamman ligandin tuomiseksi rakenteeseen on näistä kolmesta tavasta yksinkertaisin ja monipuolisin, vaikka rajoitteena onkin lähes identtisten ligandien käyttäminen, jotta ne osallistuisivat rakenteen muodostumiseen mahdollisimman tasapuolisesti tai siinä suhteessa, jossa niitä on tuotu reaktioon. Parhaimmillaan menetelmällä tuotetuilla yhdisteillä on havaittu täysin uudenlaisia ominaisuuksia verrattuna kumpaankin alkuperäiseen monoligandiseen MOF-rakenteeseen. Chun *et al.* raportoivat ensimmäisinä tällä strategialla syntetisoidun MOF-rakenteen.<sup>43</sup> He käyttivät tereftaalihapon ja tetrametyylitereftaalihapon 1:1 seosta, joka muodosti verkkorakenteen sinkin(II) ja dabcon (1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani) kanssa. Yksikidediffraktioon perustuva rakennemääritys paljasti rakenteessa olevan yhtäläiset osuudet kumpaakin ligandia läpi koko verkkorakenteen. Kun tetrametyylisen ligandin osuutta kasvatettiin suhteessa pelkkään tereftaalihappoon yhdisteen huokospinta-ala pieneni lineaarisesti. Tämä havainto antaa osviittaa siitä, että monet IML-lähestymistavalla valmistettujen MOF-yhdisteiden ominaisuuksista skaalautuvat lineaarisesti alkuperäisten monoligandisten MOF:ien ominaisuuksien välillä.<sup>42,43</sup>

Heterorakenteisten ligandien käyttö ei ole välttämättä yhtä intuitiivinen lähestymistapa MOF:ien valmistukseen kuin IML, mutta se mahdollistaa jo olemassa olevien verkkorakenteiden toiminnallisuuksien muokkaamisen sekä tarjoaa keinon matalamman symmetrian sekä samalla suurempien huokosten omaavien rakennetopologioiden valmistamiseen. HML-rakenteiden suunnittelusta tekee kuitenkin haasteellista rajallinen ennustettavuus

muodostuvan verkkorakenteen topologiasta. Koh *et al.* tekivät ensimmäisenä kattavan tutkimuksen HML-lähestymistavalla tuotetuista MOF-rakenteesta.<sup>44</sup> Tutkimuksessa he käyttivät lähtöaineina tereftaalihappoa sekä samankaltaista kolmen COOH-ryhmän omaavaa karboksyylihappoa, jotka kiteytettiin sinkkinitraatin kanssa. Käytettäessä kyseisiä ligandeja erikseen muodostuu tereftaalihapolla MOF-5:n rakenne sekä toisella ligandilla MOF-177:n rakenne. Muodostuneella UMCM-1-nimisellä MOF:illa on sen kanavistossa molemmille käytetyille ligandeille tyypillisesti muodostuvia mikrokokoisia (< 20 Å) huokosia, sekä niiden lisäksi harvinaisempia mesokoon (20–500 Å) huokosia. Mesokokoiset huokokset ovat yksi tavoiteltavista ominaisuuksista hyvän talteenottokapasiteetin omaavilla MOF-yhdisteillä, mutta tyyppiongelmanä on mesohuokosten alttius kanaviston romahtamiselle ja/tai toisiinsa tukeutumiselle, mikä heikentää yhdisteen sorptiokykyä. Näiden ilmiöiden välttäminen on siis oleellista, jotta kanavisto kestää talteenottotekniikassa riittävän suuren määrän sorptio-desorptiosyklejä.<sup>42,44</sup>

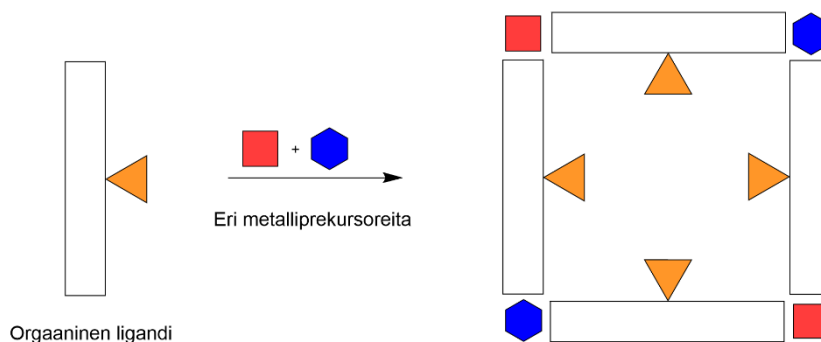
Kolmas lähestymistavoista eli niin kutsuttu typistettyjä ligandeja hyödyntävä tapa (TML) perustuu reaktiossa ligandien ja nooidien välisten sidosten muodostumis-, katkeamis- ja vaihtumisnopeuksien välisiin eroihin. Sidosten muodostuessa verkkorakenne kasvaa nopeammin kuin siihen sitoutuneet typistetyt sekundääriset ligandit ehtivät vaihtua primäärisiin ligandeihin. Tämän seurauksena typistettyjä ligandeja esiintyy sattumanvaraisilla paikoilla kaikkialla verkkorakenteen sisällä. Jos taas vaihtuvuusnopeus on suurempi kuin sidosten muodostumisnopeus, typistetyt sekundääriset ligandit päätyvät kasvavan verkkorakenteen pinnoille, josta ne korvautuvat primäärisillä ligandeilla niin kauan kuin verkosto kasvaa, kunnes kide ei enää kasva kokoa. Menetelmällä ja nimenomaan sen nopean ligandien keskinäisen vaihtuvuuden avulla rakentuvien yhdisteiden kidekokoon ja -muotoon sekä pinnan toiminnallisuuteen on mahdollista vaikuttaa, mikä tarjoaa uusia mahdollisuuksia MOF-suunnittelussa. Kyseisen lähestymistavan käyttöä on tutkittu vasta melko vähän, joten optimaalisten sidosten muodostumis- ja vaihtuvuusnopeuksien löytäminen MOF:ien valmistuksessa hyödynnettäväksi on vielä alkuvaiheessa.<sup>42</sup>

### 3.1.2 Seosmetalliset rakenteet

Koska yhden ligandin ja yhden metallin omaavia MOF-rakenteita on jo tutkittu paljon, fokus on alkanut siirtyä monimutkaisempien MOF-rakenteiden valmistukseen ja niiden ominaisuuksien vertaamiseen alkuperäiseen rakenteeseen verrattuna. Das *et al.* tekemän määritelmän mukaan seosmetallisissa MOF-yhdisteissä (eng. *mixed-metal MOFs*) missä

tahansa niiden rakenteessa löytyy kahta eri metallia.<sup>45</sup> Yhtä metallilajia käytettäessä on etuna se, että jos kyseisellä metallilla on jokin sen suosima koordinaatiogeometria, synteesissä muodostuu todennäköisemmin kiteinen kuin amorfainen tuote.<sup>46</sup> Seosmetalliset MOF-yhdisteet tarjoavat uusia mahdollisuuksia MOF-yhdisteiden monitoimisuuden sekä vallitsevien ominaisuuksien hienosäädön saralla. Kahden tai useamman metallin käytön seurauksena rakenteet voivat toimia entistä paremmin erilaisissa käyttösovelluksissa, kuten kaasujen erottelussa ja säilytyksessä, heterogeenisessä katalyysissä, sensorimateriaaleina sekä valoaktiivisten materiaalien valmistuksessa, verrattuna yhden metallin MOF-yhdisteisiin. Katalyydin osalta monimetallisten MOF:ien sopivuus tandem- tai peräkkäisten reaktioiden katalysointiin samassa prosessissa ovat olleet viime vuosina erityisen kiinnostuksen kohteina. Tandem-reaktioiden käytöllä voitaisiin esimerkiksi tehostaa prosesseja vähentämällä niissä olevien vaiheiden määrää, kuten seoksen erotteluja tai muita työstövaiheita.<sup>47</sup>

Masoomi *et al.* ovat julkaisseet kattavan kokooma-artikkelin monimetallisten MOF-yhdisteiden synteesimenetelmistä.<sup>47</sup> Läpikäytyjä menetelmiä on useita erilaisia, ja niistä jokainen voidaan peruseriaatteiltaan luokitella joko yhden astian synteesiksi (eng. *one-pot synthesis*) tai yhdisteen postsynteettiseksi muokkaamiseksi. Yhden astian synteesissä käytetään reaktion lähtöaineina kahta tai useampaa eri metallin prekursoria. Menetelmän etuna on sen yksinkertaisuus ja työvaiheiden määrän vähyyys, mutta sen suurin heikkous on metallilajien kontrolloimaton jakautuminen lopullisessa rakenteessa. Yleensä metallikationit sitoutuvat rakenteen noodikohtiin sattumanvaraisesti, mutta kuitenkin samassa suhteessa kuin niitä on lisätty reaktioon lähtöaineina. On myös mahdollista, että vain yksi metalleista osallistuu itse verkkorakenteen muodostamiseen ja sekundääriset metallit ovat sitoutuneina pienissä oksidiklustereissa kokonaan erillisessä kidefaasissa. Siksi kyseisellä menetelmällä valmistettujen useiden metallien MOF-yhdisteiden rakennemäärittämiseen tarvitaan hyvin kehittyneitä karakterisointimenetelmiä, kuten XANES:ia (X-ray absorption near edge structure) tai EXAFS:ia (Extended X-ray absorption fine structure). Käytettäessä metalleja, joilla on sama varaus, ionisäde ja samankaltainen kemiallinen käyttäytyminen saadaan yleensä muodostumaan kiderakenne, johon metallilajit ovat määrällisesti tasaisesti jakautuneena.<sup>47</sup> Kuvassa 7 on esitetty kaaviokuva yhden astian synteesimenetelmälle, kun käytetään kahta erilaista metallilajia lähtöaineina.

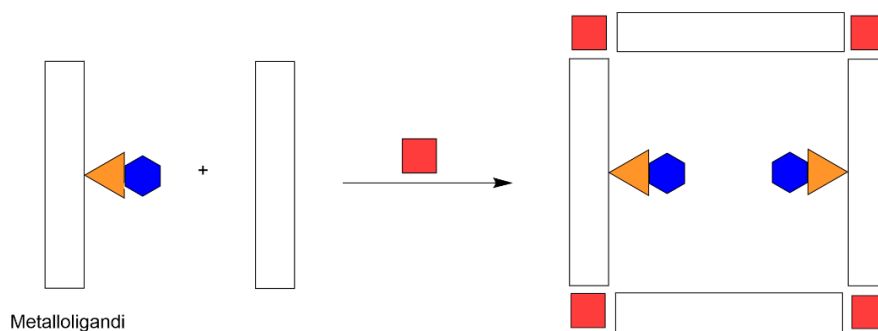


**Kuva 7.** Kaaviokuva kahden metallin muodostamasta MOF-yhdisteen verkkorakenteesta.

Muokattu lähteestä.<sup>47</sup>

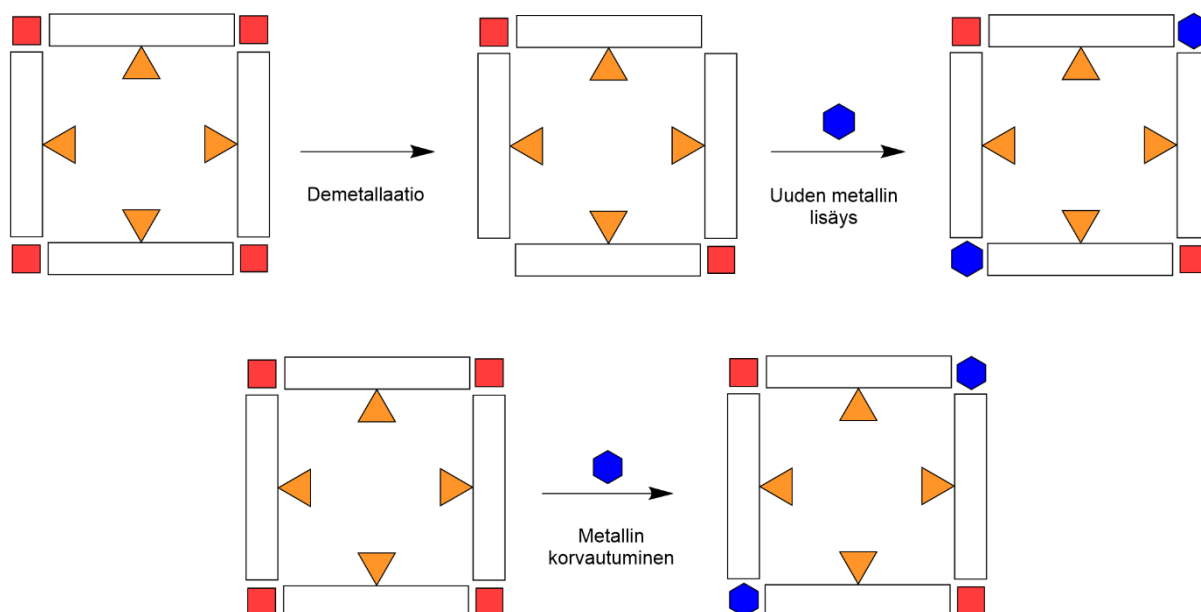
Toinen yhden astian synteesimenetelmävaihtoehto on käyttää rakenteessa sekundäärisenä ligandina metalloligandia, johon on jo valmiiksi sitoutuneena metallikationi ja joka soveltuu käytettäväksi MOF-yhdisteen valmistamista varten tarvittavissa synteesiolosuhteissa. Tämän menetelmän rajoitteena on se, että verkkorakenteen noodimetallien sekä metalloligandien metallien tulee olla kemialliselta ympäristöltään tarpeeksi erilaisia, jotta ligandit koordinoituvat spesifisesti verkkorakenteen muodostumiseen käytettävien metalli-ionien kanssa. Menetelmän etuna puolestaan on se, että metalloligandien avulla voidaan tuoda rakenteen kanavistoon paikkasidonnaisia metallikomplekseja, jotka ovat selvästi stabiilimpia kuin mitä liukoiset metallikompleksit yleensä ovat. Monesti metallikompleksi-liuosten käytössä ongelmaksi muodostuu niiden kasaantuminen (eng. *agglomeration*), joka voidaan välttää metalloligandeja käyttämällä. Kaaviokuva metalloliganidin käytöstä yhden astian synteesimenetelmällä on esitetty kuvassa 8. Vaihtoehtoisesti metalloligandeja voidaan käyttää yhden astian synteesin sijasta myös kaksivaiheisessa synteesissä. Tällöin ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan yhden metallin ja ligandin avulla bifunktionaalinen metalloligandi, joka puolestaan toisessa vaiheessa muodostaa toisen metallin kanssa verkkorakenteen. Kaksivaiheista menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi silloin, kun käytettävä metalloligandi ei kestäisi verkkorakenteen synteesin reaktio-olosuhteita.<sup>47</sup> Yuan *et al.* ovat tähän menetelmään liittyen raportoineet kaksivaiheisen mekaaniskemiallisen synteesimenetelmän, jossa muodostuvan usean metallin MOF-yhdisteen stoikiometrasta koostumusta voidaan kontrolloida.<sup>48</sup>





**Kuva 8.** Kaaviokuva metalloligandin avulla muodostuvasta verkkorakenteesta. Muokattu lähteestä.<sup>47</sup>

Erilaiset postsynteettiset lähestymistavat ovat myös käyttökelpoisia strategioita monimetallisten MOF-yhdisteiden synteeseissä. Näihin menetelmiin lukeutuvat noodimetallien korvaaminen osittain toisilla metalleilla, uusien metallien liittäminen rakenteeseen sekä verkkorakenteen epitaksiaalinen kasvattaminen. Postsynteettiset menetelmät mahdollistavat uusien metallien tuomisen tiettyinä määrinä usean metallin rakenteeseen. Tämä puolestaan mahdollistaa MOF-yhdisteen ominaisuuksien hienosäätämisen sovellusspesifisesti. Verkkorakenteen noodimetallien korvaaminen voidaan toteuttaa joko luomalla rakenteeseen metallinoodien paikoille eliminaatioreaktioiden avulla aukkoja, jotka voidaan täyttää uudelleen toisilla metalli-ioneilla, tai suoraan korvaamalla osan noodimetalleista toisilla. Eliminaatioreaktioilla voidaan samalla tavalla vaihtaa myös osa metalloligandien metalleista. Noodimetallien suora korvaaminen toisilla metalleilla perustuu verkkorakenteen metalliligandi-sidoksen reversiibelilyteen. Konkreettisesti menetelmä tapahtuu siten, että ensin valmistetaan homometallinen MOF-verkkorakenne, joka sekoitetaan liuokseen, joka sisältää toista metalli-onia. Korvautuvien metallien määrään voidaan vaikuttaa säätämällä synteesisparametreja, kuten konsentraatiota, reaktioaikaa tai lämpötilaa.<sup>47</sup> Kuvassa 9 on esitetty kaaviokuvat metallin eliminaatiolle ja lisäämiselle sekä metallin suoraan korvaamiselle. Metalleja voidaan lisäksi liittää rakenteeseen ilman, että korvataan siinä jo olevia metalleja. Tällöin esimerkiksi homometalliseen anioniseen MOF-verkkorakenteeseen liitetään kationinvaihdolla sopivia metalleja. Myös sopivien funktionaalisten ryhmien, kuten kelatoivien alueiden tai tioetteriryhmien avulla voidaan liittää uusia metalli-ioneja tai -komplekseja rakenteeseen.<sup>47</sup>



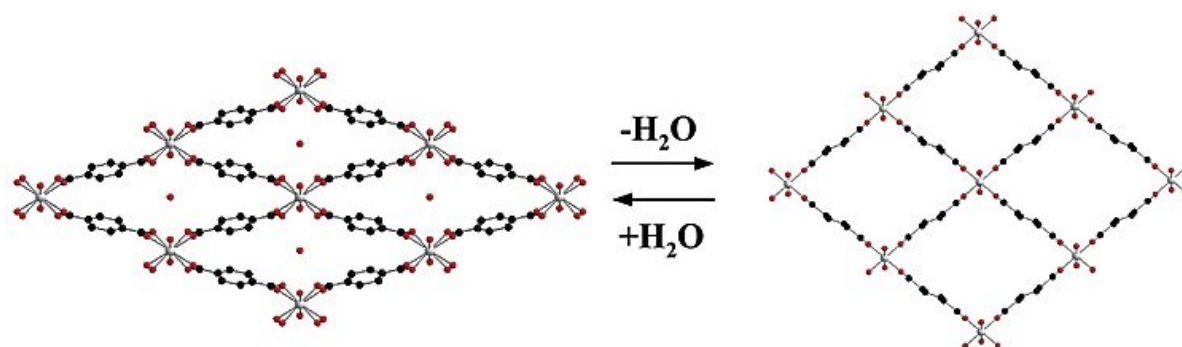
**Kuva 9.** Kaaviokuva metallin eliminaatiolle ja uuden metallin lisäämiselle (ylempi) ja metallin suoralle korvautumiselle (alempi).

### 3.1.3 Dynaamiset verkkorakenteet

MOF-yhdisteiden kehityksessä voidaan sanoa olevan kolme tasoa tai sukupolvea. Ensimmäiset MOF:it olivat jäykkärakenteisia, ja niiden parhaina puolina pidettiin rakenteen robustisuutta ja taipumattomuutta. Kuitenkin ensimmäisten MOF-rakenteiden heikkous oli niiden rakenteen romahtaminen lopullisesti liuotinmolekyylien poistuessa kanavistosta. Toisen sukupolven rakenteilla ei ollut samaa ongelmaa, jolloin kanaviston tyhjentäessä liuotinmolekyyleistä se ei enää vaurioitunut vaan pysyi muuttumattomana. Kolmannen sukupolven MOF:it ovat rakenteeltaan dynaamisia, eli ne voivat muuttua kokoaan ja/tai muotoaan jonkin ulkoisen ärsyksen, kuten esimerkiksi valon, lämmön, paineen tai vierasmolekyylin johdosta. Rakenteen muutos on yleensä reversiibeli ominaisuus, ja tätä ilmiötä kutsutaan verkkorakenteen joustamiseksi tai hengittämiseksi, koska rakenteen liike muistuttaa keuhkojen laajenemista ja supistumista ilmaa hengitettäessä.<sup>29,49</sup>

Rakenteen mukautumismekanismeissa se joko laajenee tai supistuu vierasmolekyylin adsorboituessa kanavistoon. Tähän vaikuttaa rakenteen kanaviston koko sekä mikä vierasmolekyyli on kanavistossa. Rakenteen topologia säilyy kuitenkin samana läpi dynaamisen liikkeen, mutta kanaviston muuttuessa rakenteen alkeiskoppi ja avaruusryhmä muuttuvat rakenteen symmetrian muuttuessa. Kuvassa 10 on esitetty tyypiesimerkki dynaamisesta MOF-yhdisteestä eli MIL-53:sta. Sen rakenne koostuu 1,4-bentseeni-dikarboksyylilihappojohdannaisista ja oktaedrisesti sitoutuvista metallinoodeista.

Kuvan rakenteen korkeus kanaviston ollessa tyhjä on 13,04 Å, ja kun kanavistossa on sitoutuneena vesimolekyylejä vetysidoksilla, rakenteen korkeus on 7,85 Å. Muutos on 5,19 Å eli kanavisto pienenee 39,8 %, mikä on huomattavan paljon. Huokosten pieneneminen johtuu rakenteen metallien ja ligandien välisten sidosatomien tasokulman muutoksesta, joka muuttuu 180 asteesta 139 asteeseen.<sup>50</sup>



**Kuva 10.** MIL-53-verkkorakenteen muodot, kun kanavistossa on vettä (vasen) ja kun kanavisto on tyhjä (oikea). Muokattu lähteestä.<sup>50</sup>

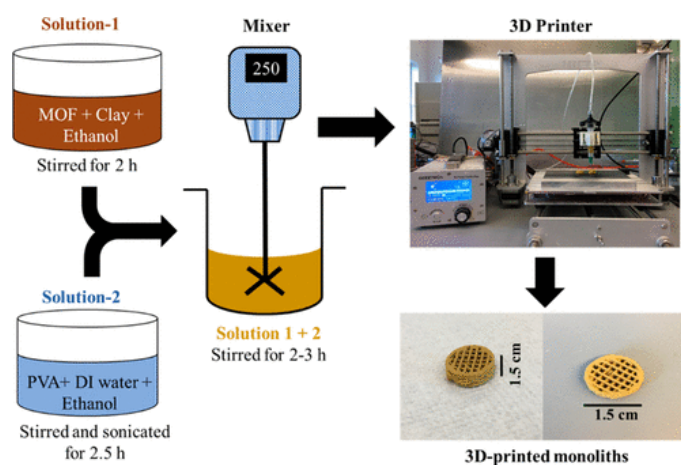
Rakenteen hengittämisen lisäksi on olemassa muitakin (MOF-)verkkorakenteiden dynaamisia mekanismeja. Ligandien rotaatioissa vierasmolekyylin vuorovaikutuksen seurauksena osa rakenteen ligandeista voi pyörähtää niiden kiertoakselin suuntaisesti joko osittain tai kokonaan ympäri, jolloin huokosten koko voi muuttua. Tämän tyyppinen mekanismi mahdollistaa vain tietyn kokoisten ja/tai tyyppisten, kuten poolisten, molekyylien pääsyn kanavistoon, eli mekanismi toimii eräänlaisena selektiivisenä porttina. Myös verkostojen siirtymämekanismi voi toimia selektiivisesti vain tiettyjen vierasmolekyylien kohdalla. Mekanismissa toisiinsa sitoutumattomat rakenneosat, kuten sisäkkäiset 3D-rakenteet tai toisiinsa nähden lomittain sijoittuneet 2D-tasot, voivat liikkua suhteessa toisiinsa siten, että kanavisto avautuu lisää sopivien vierasmolekyylien ja rakenteen välisten vuorovaikutusten takia. Rakenteen erilliset osat ovat keskenään sitoutuneita vain heikkojen vuorovaikutusten välityksellä, mikä mahdollistaa niiden liikkeen vierasmolekyylin tai jonkin toisen ulkoisen ärsyksen seurauksena.<sup>34,51</sup>

### 3.1.4 MOF-membraanit ja -kappaleet

MOF:eja pitää mitä luultavimmin kiinnittää jonkinlaiseen väliaineeseen tai pintaan, jotta niiden kaikki ominaisuudet saadaan hyödynnettyä varsinkin isomman mittakaavan talteenottoprosesseissa. MOF:eja ei voida käyttää suoraan sellaisenaan jauhemaisessa muodossa, koska ne ovat usein hyvin hienojakoisia jauheita. Kun talteenotto-prosessissa yhdisteeseen johdetaan jatkuvalla syötöllä virtaavaa ilmaa, jauhe lähtee virtauksen mukaan ja

kulkeutuu laitteiston sisällä, jolloin todennäköisesti muodostuu tukoksia tai muita ongelmia ja prosessin tehokkuus kärsii.<sup>52</sup> Vaihtoehtoja MOF-yhdisteiden käyttöön kaasujen adsorptiossa ovatkin erilaiset puoliläpäisevät kalvomateriaalit, huokoiset pinnat, joihin MOF-yhdistettä on sitoutettuna sekä 3D-tulostetut kappaleet.<sup>17</sup> Kaasujen erotus membraaneilla perustuu kaasujen eri diffuusionopeuksiin materiaalin läpi, mikä tekee menetelmästä helposti hallittavan ja sen ylöspäin skaalautuvuus on hyvä. Erilaiset polymeerimembraanit ovat jo laajassa käytössä teollisuudessa, ja membraaniin integroitujen MOF-partikkelien avulla voidaan hiilidioksidin lisäksi muidenkin kaasujen kohdalla parantaa membraanien selektiivisyyttä ja sitä kautta erotuskykyä.<sup>9</sup>

3D-kappaleet valmistetaan joko suoraan MOF-yhdisteestä jonkin sidosaineen kanssa sekoitettuna, tai siten, että erikseen valmistetun suodattimen kanaviston pintaan sitoutetaan MOF-yhdistettä. Kuvassa 11 on esitetty kaaviona esimerkki 3D-tulostettavien MOF-kappaleiden valmistuksesta. 3D-tulostusprosessissa on neljä vaihetta, joita ovat suunnittelu, viipalointi, tulostimen ohjelmointi ja tulostus sekä tulostuskappaleen jälkikäsittely. Eri 3D-tulostusmenetelmiä ovat esimerkiksi FDM (Fused Deposit Modeling), eli materiaalin pursotukseen perustuva menetelmä, sekä SLA (Stereolitografia), eli polymerisaatioreaktio laserin avulla, ja SLS (Selective Laser Sintering), eli selektiiviseen lasersintraukseen perustuva menetelmä. Thakkar *et al.* raportoivat artikkelissaan metallipursotuksella valmistetuista 3D-MOF-monoliiteista. MOF-74(Ni)- ja UTSA-16(Co)-kappaleiden MOF-pitoisuudet olivat 80 ja 85 m-%. Kyseisille kappaleille määritettiin CO<sub>2</sub>-adsorptiokapasiteeteiksi 1,35 mmol/g ja 1,31 mmol/g (25 °C, 0,5 % CO<sub>2</sub>-pitoisuus).<sup>53</sup>



**Kuva 11.** Kaaviokuva 3D-MOF-kappaleen valmistuksen vaiheista.<sup>53</sup>

## 3.2 Syntetiikka

MOF:ien synteesi perustuu reaktiossa käytettävien rakenneosien huolelliseen valintaan, kuten luvussa 3.1 kerrottiin. Kiinteiden aineiden synteeseissä niiden tyyppiongelmaksi on lähtöaineiden rakenteiden hajoaminen tai muuttuminen reaktion aikana, jolloin tuotteesta ei muodostu toivotunlaista rakennetta. MOF:eja suunniteltaessa tuleekin ymmärtää lähtöaineiden välisiä reaktiomekanismia, sillä rakenneosien kiinnittyminen toisiinsa vaikuttaa suoraan MOF:ien ominaisuuksiin.<sup>35</sup> Perinteisillä liuosfaasissa vallitsevilla reaktio-olosuhteilla ei yleensä pystytä mitenkään täysin hallitsemaan reaktioista syntyvien lopputuotteiden rakenteita tai ominaisuuksia. Yaghi *et al.* mukaan uusien yhdisteiden löytymistä perinteisillä synteeseillä voidaan pitää osittain ”onnekkaina sattumina”, koska ei ole ollut mitään tiettyä reaktiokaavaa, jota synteetit takuuvarmasti noudattaisivat.<sup>30,35</sup> Synteesimenetelmien kirjo on MOF:ien osalta kasvanut huomattavasti parin viime vuosikymmenen aikana, ja nykyisin niin liuosfaasireaktioiden kuin vaihtoehtoistenkin synteesimenetelmien kehitys on mennyt eteenpäin. Perinteiset liuosfaasissa tapahtuvat menetelmät voidaan jakaa solvotermisiin ja ei-solvotermisiin menetelmiin, joiden reaktio-olosuhteet voivat vaihdella laajalla skaalalla huoneenlämmössä sekoitettavasta vesifaasista ja autoklaavissa korkeassa (jopa noin 250 °C) lämpötilassa ja paineessa orgaanisilla liuottimilla tehtävän reaktion välillä. Solvotermiset synteetit tehdään tyypillisesti suljetussa astiassa (autoklaavi/reaktori) korkeassa lämpötilassa (liuottimen kiehumispisteen yläpuolella) orgaanisen liuottimen ollessa liuoksen pääkomponentti. Hydrotermisen synteetin poikkeaa edellisestä siltä osin, että orgaanisen liuottimen sijasta käytetään vettä liuoksen pääkomponenttina. Tyypillisessä solvotermisessä MOF-synteesissä tiukasti suljettavassa astiassa liuosfaasiin lisätty metallisuola sekä orgaaninen ligandi reagoivat korkean kiehumispisteen omaavassa liuotimessa, kuten DMF:ssä (dimetyyliformamidi) tai DMSO:ssa (dimetyylisulfoksidi). Reaktion korkea lämpötila ja astiaan muodostuva paine lisäävät reaktiokomponenttien liukoisuutta ja samalla niiden välistä reaktiivisuutta. Ei-solvotermisiin synteeseihin luetaan normaalipaineessa liuottimen kiehumispisteessä tai sen alapuolella tapahtuvat reaktiot, kuten refluksointi sekä huoneenlämmössä tapahtuvat reaktiot. Solvo- ja hydrotermiset synteetit ovat eniten käytettyjä menetelmiä MOF-yhdisteiden valmistuksessa, osaltaan niiden yksinkertaisen toteutuksen, mutta myös muunneltavuuden myötä.<sup>34,36</sup>

### 3.2.1 Vaihtoehtoiset synteesimenetelmät

Niin kutsuttuja vaihtoehtoisia synteesimenetelmiä ovat puolestaan mikroaaltoavusteinen, sonokemiallinen (ultraääniavusteinen), sähkökemiallinen sekä mekaaniskemiallinen synteesi.

Suurin ero eri solvotermisten ja vaihtoehtoisten synteessimenetelmien välillä on siinä, miten reaktioon johdetaan energiaa. Solvotermisissä menetelmissä energia on suoraan lämmön muodossa, kun taas vaihtoehtoisissa synteessimenetelmissä lämpö saadaan aikaan muilla keinoilla, kuten sähköpotentiaalilla tai mekaanisen energian avulla. Käytettävä energianlähde vaikuttaa suoraan synteessin keston, tarvittavaan paineeseen sekä systeemiin vietävään energian määrään jokaista molekyyliä kohden. Näiden parametrien vaihtelu vaikuttaa puolestaan suoraan muodostuvaan synteesisuotteeseen ja sen morfologiaan.<sup>27,54</sup> Mikroaaltoavusteinen synteesi perustuu mikroaaltosäteilyyn, ja kiinteiden yhdisteiden tapauksessa sen ionien tai elektronien välisiin vuorovaikutuksiin. Nestefaasissa olevien yhdisteiden tapauksessa myös joko lähtöaineiden tai liuottimen sisältämien poolisten molekyylien sähkövaraukset voivat olla vuorovaikutuksessa säteilyn kanssa. Mikroaaltosäteilytys saa aikaan sähkövirran, joka lämmittää yhdistettä. Kiinteissä yhdisteissä lämpeneminen perustuu sähkövirran resistanssiin, ja nestemäisissä yhdisteissä puolestaan siihen, että yhdisteen sisältämien poolisten ryhmien pyrkiessä järjestäytymään pysyvästi sähkövirran aikaansaaman sähkömagneettisen kentän mukaisesti ne osuvat toisiinsa, jolloin muodostuu kineettistä energiaa ja neste lämpenee.<sup>27,34</sup> Mikroaaltoavusteisen synteessin kiistaton etu on sen mahdollistamat lyhyemmät reaktioajat, jotka ovat lähes aina korkeintaan tunnin mittaisia. Synteeseissä käytettävät mikroalτουunit tarjoavat mahdollisuuden seurata reaktiolämpötilaa ja -painetta, minkä ansiosta olosuhteita voidaan hallita tarkemmin synteessin aikana. Käytettäessä eri valmistajien uuneja täsmälleen vastaavien synteesiolosuhteiden tuottaminen voi olla kuitenkin haasteellista. Myös lähtöaineiden ja liuotinten valinnassa tulee huomioida, kuinka voimakkaasti ne reagoivat mikroaaltosäteilyn vaikutuksesta.<sup>27</sup>

Sonokemiallisessa synteessissä yhdisteen lämpeneminen saadaan aikaan korkeaenergisellä ultraäänellä, joka on taajuusalueella 20 kHz–10 MHz olevaa syklistä mekaanista värähtelyä. Taajuusalueen aallonpituuksien ollessa huomattavasti molekyylien kokoluokkaa suurempia, ultraäänisäteily ei voi olla suoraan vuorovaikutuksessa yhdisteen molekyylien kanssa. Ultraääntä käytetäänkin yleensä vesihauteessa, jolloin veteen (ja/tai käytettyyn liuottimeen) muodostuu paine-eroja eri kohtien välille, ja paineen ollessa alle veden/liuottimen höyrynpaineen kyseisellä alueella muodostuu kuplia. Kuplien koko kasvaa vaihtelevan paineen johdosta, kunnes ne lopulta hajoavat, jolloin veteen syntyy hetkellisesti jopa 5000 K lämpötilassa ja 1000 bar paineessa olevia nk. hotspotteja. Kuplien muodostumisesta, kasvamisesta ja hajoamisesta koostuvaa prosessia kutsutaan kavitaatioksi, ja tällöin voidaan havaita jopa yli  $10^{10}$  K s<sup>-1</sup> lämpenemis- ja jäähtymisnopeuksia.<sup>27,34</sup> Sähkökemiallisessa synteessissä kemiallinen reaktio tapahtuu elektroninsiirron aiheuttaman sähkövirran avulla.

MOF-synteeseille tyypillisten metallisuolojen käytön sijasta anodilta liuotetaan metalli-ioneja protogeeniseen liuottimeen, johon on liuotettuna myös ligandi sekä elektrolyytti. Menetelmässä katodi elektrodi tulee suojata käyttämällä joko protogeenista liuotinta tai lähtöainetta, kuten (pelkistettyä) akrylinitriiliä, akryyliä tai maleiinihappoestereitä, koska muuten metalli-ionit kertyisivät katodin pinnalle eivätkä ensisijaisesti muodostaisi haluttua tuotetta.<sup>27,34</sup> Sähkökemiallisen synteessin on etuna se, että voidaan välttyä käyttämästä metallisuolojen haitallisia anioneja. Lisäksi menetelmän avulla on mahdollista tuottaa MOF-yhdisteitä suoraan jonkin materiaalin pinnalle, ja synteesiä on mahdollista ylläpitää jatkuvasti. Menetelmän ongelmia puolestaan ovat synteisiin tarvittavien elektrolyyttisuolojen jääminen rakenteen sisälle, ja samoin MOF:in heikko saanto. Myös synteesituotteen ominaisuuksista rakenteen huokoisuus ja kanaviston pinta-ala jäivät esimerkkitapauksissa muihin menetelmiin verrattuna alhaisemmiksi.<sup>55</sup>

Mekaaniskemialliseen synteisiin tuotetaan energiaa mekaanisesti jauhamalla lähtöaineita. Jauhamisella saadaan aikaan monia fysikaalisia ilmiöitä sekä kemiallisia reaktioita. Synteesimenetelmässä intramolekulaaristen sidosten hajotessa jauhamisen takia lähtöaineet muuttuvat kemiallisilta ominaisuuksiltaan, jolloin uusien sidosten ja sitä kautta tuotteen muodostuminen on mahdollista. Menetelmä on usein täysin liuotinvapaa, jolloin on mahdollista kokonaan välttää orgaanisten liuotinten käyttö. Lisättäessä seokseen pienen määrän inerttiä liuotinta on mahdollista nopeuttaa reaktion etenemistä liuottimen edistässä jauhautumista.<sup>27,34,48</sup> Mekaaniskemiallisen synteesimenetelmän liuotinvapaus tekee siitä kiinnostavan menetelmän muun muassa ympäristöystävällisyyden kannalta.<sup>56</sup> Synteesejä voidaan tehdä myös huoneenlämmössä samasta syystä. Myös mekaaniskemiallisten synteisien reaktioajat ovat lyhyitä niiden ollessa korkeintaan muutamia tunteja.

Nykyisin kiinnitetään yhä enemmän huomiota MOF-synteisien ekologisuuteen sekä vihreän kemian periaatteiden noudattamiseen synteesiprosessissa. Periaatteisiin kuuluvat matalan paineen ja lämpötilan reaktio-olosuhteet, kustannustehokkaat energianlähteet, myrkyttömät ja syövyttämättömät liuottimet (ideaalilanteessa vain vesi liuottimena) sekä myrkyttömät, edulliset, uusiutuvat, kierrätettävät ja syövyttämättömät lähtöaineet.<sup>31</sup> Metallisuolojen valinta on yksi oleellinen keino vaikuttaa synteessin ympäristövaikutuksiin. Metallioksideja ei tyypillisesti käytetä liuos pohjaisissa synteeseissä niiden huonon liukoisuuden takia. Niillä voidaan kuitenkin mekaaniskemiallisessa menetelmässä korvata metallisuoloja, koska liuotusta ei tarvita. Metallioksideja käytettäessä reaktion sivutuotteena syntyy ainoastaan vettä, mikä tekee niiden käytöstä ympäristöystävällistä. Sen sijaan liukoisuudeltaan hyvät nitraatti- ja

kloridisuolat eivät ole kovin ekologisista. Nitraatit ovat monesti myrkyllisiä sekä hapettavia yhdisteitä, ja kloridit puolestaan ovat syövyttäviä.<sup>28</sup>

### 3.3 Synteesin jälkeinen muokkaus

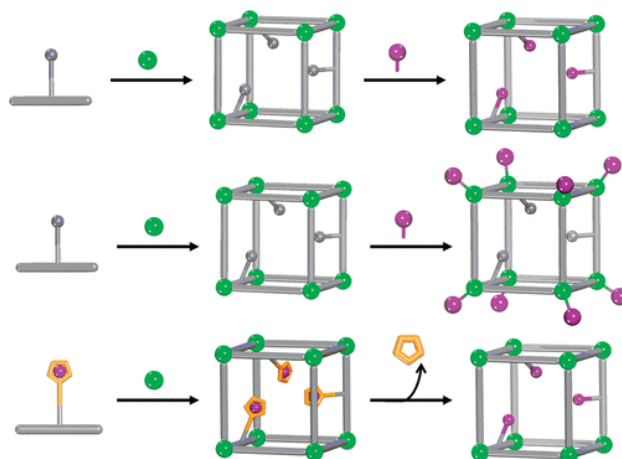
Vaikka edelleen iso osa MOF:eihin liittyvästä tutkimuksesta keskittyy niiden käyttöön erilaisissa kaasujen talteenotto-sovelluksissa, useat muut potentiaaliset sovellukset kuten katalyyysi tai bioteknologian alan käyttökohteet ovat kasvavassa roolissa, kun tavoitellaan kemiallisilta ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan yhä monimuotoisempia MOF-yhdisteitä. Funktionaalisten ryhmien liittäminen MOF-yhdisteisiin on teoriassa melko suoraviivaista, koska niiden rakenteen sisältämät orgaaniset ligandit voivat mahdollistaa uusien kemiallisten osien liittämisen kanavistoon, mikä ei useinkaan ole mahdollista epäorgaanisilla sorbenteilla. Kuten luvuissa 3.1.1 ja 3.1.2 esiteltiin, useampaa erilaista ligandia ja/tai seosmetallisia MOF-yhdisteitä valmistetaan tyypillisesti solvotermisellä reaktiolla. Kyseinen menetelmä aiheuttaa kuitenkin kemiallisia rajoitteita reaktioon soveltuvien lähtöaineiden osalta. Esimerkiksi orgaaniset ligandit eivät voi sisältää termisesti labiileja tai muutoin liian reaktiivisia funktionaalisia ryhmiä, jotka voivat joko reagoida odottamattomasti tai tuhoutua kokonaan synteesin aikana. Osa funktionaalista ryhmistä, joita ei ole tarkoitettu verkkorakenteen muodostamiseen, voivat siihen kuitenkin kilpailla sitoutumisesta verkkorakenteen muodostumiseen ajateltujen funktionaalisten ryhmien kanssa (esim. amino-ryhmät karboksyylihappoja sisältävissä ligandeissa). Useat kiinnostavat funktionaaliset ryhmät kuuluvat johonkin näistä kategorioista, mikä estää niiden sisällyttämisen MOF-yhdisteeseen suoraan synteesivaiheessa.<sup>38</sup>

MOF-synteesin jälkeinen eli postsynteettinen orgaanisten tai epäorgaanisten materiaalien muokkaaminen (PSM) mahdollistaa muodostuneen synteesituotteen kemiallisen jatkomuokkauksen lähtöaineiden modifioinnin sijasta. Tällöin riittää, että rakenteeseen lisättävä funktionaalinen ryhmä sekä lisäämiseen vaadittavat reaktio-olosuhteet ovat sopivia ainoastaan jo valmistetun yhdisteen ja lisättävän komponentin osalta. Aiemmin mainitun orgaanisten ligandien jatkomuokkausmahdollisuuksien lisäksi MOF:ien huokoisuus ja sen lisämuokkaaminen on merkittävä lähtökohta postsynteettisten menetelmien käytölle. Koska kanavistoon on mahdollista sitouttaa vierasmolekyylejä, voidaan olettaa myös uusien funktionaalisten ryhmien olevan vietävissä verkkorakenteen sisälle, eikä pelkästään sen pinnalle. Postsynteettiseksi menetelmiksi luokiteltavia tekniikoita on useita ja niillä kaikilla on mahdollista muuttaa verkkorakenteen sekä fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, kuten



esimerkiksi huokosrakenteen sorptio-ominaisuuksia, spektroskoooppisia ja katalyyttisiä ominaisuuksia tai vedenkestävyyttä.<sup>38,57</sup> Yksinkertaisimmillaan postsynteettinen muokkaus on esim. liuotinmolekyylien poisto tai vaihtaminen huokosrakenteen kanavistosta. Prosessia kutsutaan myös MOF:in aktivoinniksi. Synteesivaiheessa liuotinmolekyylit täyttävät muodostuvan verkkorakenteen huokokset. Niiden lisäksi rakenteen huokosiin voi jäädä myös reaktiossa käytettyjä ligandimolekyyliä, muita reaktiossa muodostuvia molekulaarisia sivutuotteita, tai mahdollisesti myös ioneja verkkorakenteen varauksesta riippuen. Aktivointi on tarpeellista, jotta saavutetaan yhdisteen paras mahdollinen huokosrakenne, kemiallinen ympäristö ja kanaviston vapaa tila esimerkiksi yhdisteen sorptio-ominaisuuksia ajatellen. Liuotinmolekyylien poistaminen tehdään yleensä joko vakuumilla, lämmittämällä tai näiden yhdistelmällä ja jonka lopuksi kanavisto täytyy vallitsevalla kaasuatmosfäärillä, esim. typellä tai ilmalla. Joidenkin MOF:ien kohdalla kanavistossa olevat liuotinmolekyylit voivat olla verkkorakennetta tukevassa roolissa, jolloin niiden poistaminen voi romahduttaa rakenteen. Tällöin tarvitaan hienovaraisempia lähestymistapoja huokosrakenteen aktivoimiseksi. Liuottimen poistamisen sijasta se voidaan myös vaihtaa toiseen helpommin haihtuvaan liuottimeen, kuten metanoliin tai asetoniin, jonka poistamiseen ei tarvita niin paljoa lämmitystä tai käyttöönottoaktivointi voidaan tehdä suoraan huoneen lämpötilassa. Aktivointiin voidaan käyttää myös ylikriittistä hiilidioksidia. Tällöin kanaviston liuotinmolekyylit korvataan nestemäisellä hiilidioksidilla, jonka jälkeen yhdistettä lämmitetään ja paineistetaan yli hiilidioksidin kriittisen pisteen (31 °C ja 73 bar), jonka jälkeen jäädytettäessä huoneen lämpötilaan kanavistoon jää ainoastaan kaasumaisessa olomuodossa olevaa hiilidioksidia. Ylikriittinen CO<sub>2</sub>-kuivaus on joillekin MOF:eista ainoa tapa saada ne täysin aktivoitua, ja sen myötä ominaispinta-alan suurin mahdollinen arvo on määritetävissä.<sup>38,54</sup>

Postsynteettiset menetelmät voidaan jakaa kolmeen eri pääryhmään, joita ovat kovalenttisia sidoksia ja datiivisidoksia (kovalenttinen koordinaatiosidos) muodostavat sekä suojaavia ryhmiä poistavat reaktiot. Lisäksi voidaan käyttää erilaisia menetelmien kombinaatioita riippuen mitä muokkauksella halutaan saavuttaa. Kuvassa 12 on esitetty kaaviokuvat edellä mainituista menetelmätyypeistä. Postsynteettisellä muokkauksella on mahdollista funktionalisoida sekä rakenteen metalli-ioneja että orgaanisia ligandeja ilman, että verkkorakenteen stabiilisuus heikentyy.<sup>38,57</sup>



**Kuva 12.** Kaaviokuvat eri PSM-menetelmille. Ylimpänä kovalenttisiä sidoksia muodostava, keskellä datiivisidoksia muodostava ja alimpana suojaavia ryhmiä poistava reaktiotyyppi.<sup>38</sup>

Wang ja Cohen raportoivat vuonna 2007 ensimmäisinä postsynteettisen muokkauksen periaatteesta käyttäen kyseistä termiä.<sup>58</sup> Artikkelissa he muokkasivat IRMOF-3:n rakennetta etikkahappoanhydridillä lisätäkseen asetyyliryhmät kovalenttisesti MOF-rakenteessa oleviin aminoryhmiin. Rakenteen vapaat aromaattisen amiinit ovat sopivia paikkoja rakenteen postsynteettiselle muokkaukselle. IRMOF-3:n rakenne koostuu 2-aminotereftaalihappoligandeista ja  $Zn_4O$ -SBU-yksiköistä. Ensin IRMOF-3 aktivoitiin kloroformilla vierasvaihoreaktiossa, jonka jälkeen yhdiste kuivattiin huolellisesti. Itse muokkaussynteesi tehtiin huoneenlämmössä asetyloimalla aktivoitua IRMOF-3:a noin vuorokauden ajan. Reaktion loppumiseksi kiinteää ainesta pestiin runsaalla määrällä dikloorimetaania, minkä jälkeen kiinteää ainesta liotettiin siinä vielä noin kahden vuorokauden ajan. Ensimmäisestä MOF-yhdisteen datiivisesta postsynteettisestä muokkauksesta on raportoitu jo vuonna 1999, kun Chui *et al.* raportoivat alkuperäisestä HKUST-1 MOF:in synteesistä.<sup>59</sup> He olivat tutkimuksessaan huomanneet, että SBU-yksiköihin koordinoituneet ylimääräiset vesimolekyylit oli mahdollista poistaa rakenteesta lämmittämällä sitä 100 asteessa, ja sen jälkeen sitouttaa vapaisiin koordinaatiopaikkoihin pyridiiniä, jotta vesi ei enää pääse sitoutumaan takaisin rakenteeseen. Chui *et al.* myös totesivat artikkelissaan, että kyseisen pyridiiniä sisältävän rakenteen valmistus suoraan solvotermisellä synteesillä ei ole mahdollista. Yamada ja Kitagawa raportoivat vuonna 2009 ensimmäisten joukossa suojaavien ryhmien poistoon perustuvasta PSM-menetelmästä.<sup>60</sup> Heidän valmistamassaan synteesissä lisättiin ensin 2,5-dihydroksitereftaalihappoligandeille suojaaviksi ryhmiksi etikkahappoanhydridillä asetyyliryhmät, minkä jälkeen ligandia käytettiin MOF-synteesissä bipyridiinin ja sinkin kanssa. Reaktiossa käytettiin liuottimena DMF:ää ja lämpötilana 55 °C. Tarkoituksena oli kompleksointireaktion jälkeen poistaa ligandien suojaavat ryhmät, mutta tutkijat huomasivat,

että muodostuneessa verkkorakenteessa ei enää kompleksoinnin jälkeen ollut mukana ligandien suojaavia ryhmiä, vaan ne olivat sattumalta poistuneet rakenteesta synteessin aikana. Tässä tapauksessa rakenteen kompleksointi sekä suojaavien ryhmien poisto tapahtuivat siis samanaikaisesti.

### 3.4 Hiilidioksidin talteenotto MOF-yhdisteillä

MOF-yhdisteiden potentiaali hiilidioksidin talteenottomateriaaleina on tiedetty jo jonkin aikaa, ja niiden kehitys kyseiseen käyttötarkoitukseen onkin kasvanut merkittävästi viime vuosien aikana. MOF-sorbentteja on tutkittu ja sovellettu ensisijaisesti CO<sub>2</sub>:n pistelähteissä tapahtuvassa talteenotossa, mutta niiden soveltuvuutta DAC-talteenottoon on myös tutkittu kiivaasti viime vuosina. Käytännössä pistelähteiden CO<sub>2</sub>-talteenotossa käytetään edelleen eniten lähinnä luvussa 2.2 esiteltyjä alkanoliamiineja. Jotta ne voitaisiin tulevaisuudessa korvata tehokkaammilla sorbenteilla, tulee korvaavien materiaalien olla työkapasiteetiltaan niitä parempia (kapasiteetti > 2 mmol CO<sub>2</sub>:a grammaa kohti MOF:ia) ja tuotanto- sekä käyttökustannuksiltaan edeltäjiään edullisempia. Esimerkiksi adsorptio-desorptioprosessiin kuluvan kokonaisenergian määrä tulisi optimaalisesti olla noin 30–60 kJ/mol luokkaa. Erityisesti DAC-talteenotossa materiaalin CO<sub>2</sub>-selektiivisyys korostuu matalan CO<sub>2</sub>-pitoisuuden johdosta. Lisäksi DAC-prosessissa suurten hiilidioksidimäärien talteen ottamiseksi täytyy käsitellä todella suuri määrä ilmaa, mikä entisestään korostaa korkean selektiivisyyden merkitystä. Käytännössä selektiivisyyden tulee olla 100–1000-kertainen verrattuna muihin ilmassa oleviin molekyyleihin, kuten typpeen, happeen ja veteen.<sup>8,9</sup> MOF-yhdisteiden etuna verrattuna esimerkiksi zeoliitteihin tai piioksidisubstraatteihin on niiden rakenne, jota pystytään muokkaamaan helpommin ja myös monipuolisemmin. Amiini-funktionalisointi on yksi yleisimmistä tavoista DAC-talteenottoon sopivien sorbenttimateriaalien valmistuksessa, ja myös MOF-yhdisteitä pystytään amiini-funktionalisoimaan. Samoin MOF-rakenteen sisältämien metallien vapaita koordinaatiopaikkoja on mahdollista hyödyntää hiilidioksidin sitomiseen, tai rakenteeseen voidaan tuoda erilaisia ligandeja, tai niitä sekä rakenteen metalleja on mahdollista vaihtaa toisiin. Tällainen monipuolisuus tekee MOF-yhdisteiden systemaattisesta muokkaamisesta helpompaa esimerkiksi aiemmin käytettyihin epäorgaanisiin sorbentteihin verrattuna uusia DAC-prosesseja kehitettäessä. MOF:it eivät kuitenkaan ole hyvistä puolistaan huolimatta mitenkään ylivoimaisia sorbentteja, vaan niilläkin on heikkouksia, jotka jokin toinen materiaali päihittää. Esimerkiksi MOF:ien terminen ja kemiallinen kestävyys on pääsääntöisesti huonompi kuin esim. zeoliiteilla, ja MOF:it ovat usein hydrofiilisiä, mikä sinänsä hankaloittaa niiden soveltuvuutta CO<sub>2</sub>-talteenotossa vesihöyryn ollessa lähes

poikkeuksetta läsnä niin DAC- kuin pistelähteidenkin talteenotto-olosuhteissa. MOF:ien osalta vedenkestävyyttä on kuitenkin mahdollista lisätä esimerkiksi postsynteettisellä muokkauksella. Toistaiseksi MOF:it ovat talteenottomateriaalien kalliimmasta päästä valmistaa, mutta korkeaa hintaa kompensoi niiden muita sorbentteja selvästi parempi talteenottokapasiteetti.<sup>2,17</sup>

Kuten aiemmin todettua, MOF-yhdisteillä tehtävä hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenotto on melko uusi tutkimusala, mutta monet viime vuosina tehdyt tutkimukset ovat antaneet yhä lupaavampia tuloksia niiden tulevaisuuden potentiaalista.<sup>2,9</sup> Jotta DAC-talteenottomenetelmiä saadaan käyttöön, tulee aiheeseen liittyvää tutkimusta lisätä vielä huomattavasti sorbenttien osalta. MOF-sorbenttien synteeseiden skaalautuvuutta on tutkittu vasta vähän, ja siihen liittyviä ongelmia on vielä melko paljon ratkaistavana. Sorbenttien kehitystyön haasteiden lisäksi jo potentiaalisten MOF-sorbenttien osalta täytyy ratkaista niiden tuotantoon liittyviä ongelmakohtia, kuten tuotantokapasiteetin nostaminen ja kustannuksien laskeminen. MOF:ija tuottaa muutama kaupallinen valmistaja, joiden vuosittaiset tuotantomäärät vaihtelevat 5–1000 tonnin välillä. Näin ollen zeoliittien miljoonien tonnin vuosituotantoon verrattuna MOF:ija tuotetaan kaupallisesti toistaiseksi hyvin vähän. Ottaen huomioon yhdisteiden lyhyen historian, 1000 tonnin tuotantomäärään pääsy on jo osoitus joidenkin MOF-yhdisteiden kohdalla onnistuneesta synteesi-ongelmien ratkaisusta.<sup>27,28</sup>

## 4 Talteenoton jälkeiset prosessit

Talteenottomenetelmien kehittämisen lisäksi on erittäin oleellista löytää myös kestäviä ja ympäristöystävällisiä tapoja säilöä ja käyttää hyödyksi talteen otettua hiilidioksidia. Koska mahdollisuudet säilöä hiilidioksidia ovat rajalliset, eivätkä kaikki säilömistävät ole kovinkaan kestävä kehityksen mukaisia pitkällä aikavälillä, on MOF-yhdisteiden CO<sub>2</sub>-talteenoton osalta alettu tutkia tapoja muuttaa hiilidioksidia suoraan MOF:in kanavistossa joksikin hyödylliseksi lisäarvoa tuottavaksi tuotteeksi, kuten esimerkiksi metaaniksi tai metanoliksi. Tässä luvussa esitellään aluksi tähän mennessä ehdotettuja pitkäaikaissäilytystapoja hiilidioksidille sekä sen jälkeen vaihtoehtoja hiilidioksidin erilaisista reaktiotyypeistä, joilla se voidaan konvertoida uusiksi yhdisteiksi MOF-sorbentin huokosrakenteessa.

### 4.1 Hiilidioksidin säilytys pitkäaikaissäilytyksessä

CCS (eng. *Carbon capture and storage/sequestration*) on menetelmä, jossa talteen otettu hiilidioksidi siirretään pitkäaikaissäilytykseen. Menetelmässä hiilidioksidi on mahdollista ottaa

talteen suoraan jostain teollisuuden päästölähteestä eli esimerkiksi voimalaitoksen, öljynjalostamon, sementtitehtaan tai kaasun käsittelylaitoksen savukaasusta, jolloin hiilidioksidi voidaan johtaa suoraan putkiston avulla sen säilytyspaikkaan esimerkiksi maan alaisiin geologisiin kerrostumiin. CSS-menetelmää voidaan käyttää myös ilmakehästä talteen otetun hiilidioksidin säilömiseen, jolloin se sekvestroidaan esimerkiksi kasveihin, maaperään tai meren sedimentteihin.<sup>61,62</sup> CCS-menetelmässä talteen otettu hiilidioksidi pyritään kompressoimaan n. 100 barin paineeseen, jolloin CO<sub>2</sub> saavuttaa nestemäisen olomuodon. Tämän jälkeen hiilidioksidi kuljetetaan putkistoa pitkin sen säilöntäpaikkaan ja pumpataan siihen väliaineeseen, jossa se aiotaan säilöä.<sup>61</sup> Säilytykseen sopivia geologisia muodostumia ovat esimerkiksi loppuun tyhjennetyt öljy- ja kaasukentät, sedimentin syvät kivihiihesiintymät, joita ei ole mahdollista louhia, sekä maanalaiset suolavesikertymät.<sup>62</sup> Sopivissa geologisissa säilytyspaikoissa hiilidioksidin uskotaan säilyvän miljoonia vuosia. Paikkoja on kuitenkin rajallinen määrä ja ei ole varmuutta, kuinka suurelle määrälle säilytyskapasiteettia on löydettävissä.<sup>61</sup>

Toinen vaihtoehto on säilöä hiilidioksidia merissä. 1000–3000 metrin syvyydessä hiilidioksidi säilyisi arvioiden mukaan satoja tai jopa tuhansia vuosia, kunnes se päätyisi takaisin ilmakehään valtameren kierron mukana. Yli 3 kilometrin syvyydessä hiilidioksidi on tiheämpää kuin merivesi, joten siellä voitaisiin säilöä nestemäistä hiilidioksidia paikallisissa hiilidioksidi-”järvissä”. Nestemäisen hiilidioksidin suoralla injektoinnilla mereen se voisi säilyä poissa ilmakehästä edelleen korkeintaan satoja vuosia, mutta vuosituhannen aikana ilmakehän hiilidioksidipitoisuus ei kuitenkaan laskisi. Merien käyttö on kuitenkin toistaiseksi hyvin harvinainen tapa hiilidioksidin säilytykseen, koska menetelmää tulee vielä tutkia ja tarkastella kriittisesti, jotta sitä voitaisiin käyttää turvallisesti suurten CO<sub>2</sub>-määrien säilytykseen. Menetelmän vaikutukset merten ekosysteemeihin eivät myöskään ole tutkimusten perusteella kovin hyviä merten happamoituessa entistä enemmän, jos sinne säilötty hiilidioksidi alkaa liueta ja levitä merivirtojen mukana kaikkialle.<sup>11,12</sup> Säilytysmenetelmien haittapuolena on myös hiilidioksidin erottamiseen, puhdistukseen, tiivistämiseen ja kuljettamiseen liittyvä energiankulutus, jonka seurauksena syntyy lisää päästöjä heikentäen prosessin kannattavuutta.<sup>63</sup>

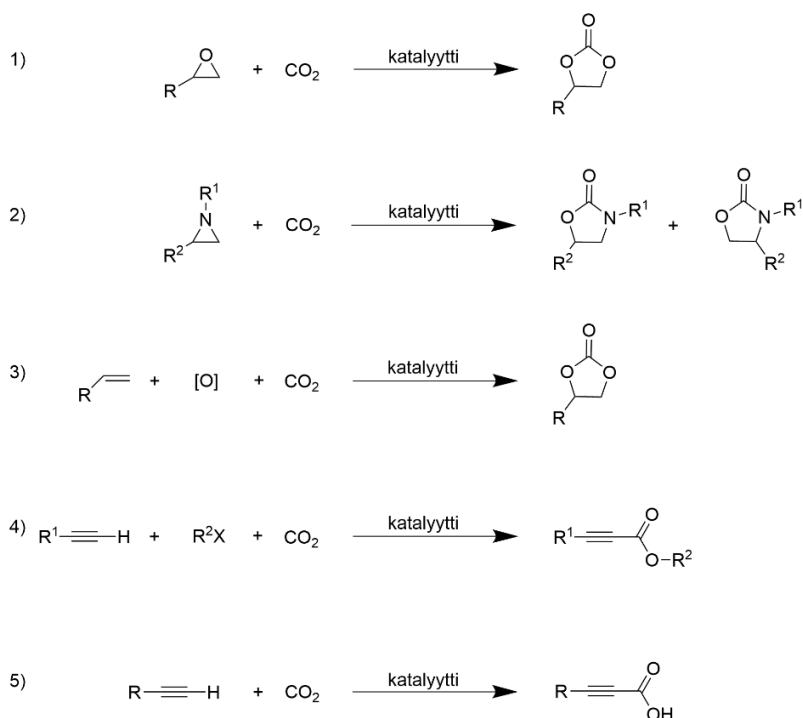
## 4.2 Hiilidioksidin konversioreaktiot MOF-yhdisteillä

Kemiallisten polttoaineiden valmistus keinotekoisesti luodun fotosynteesin avulla on ainakin teoriassa lupaava menetelmä fossiilisten polttoaineiden korvaamiseen. Menetelmä pohjautuu

auriongon valon käyttämiseen energianlähteenä. Aihepiirin tutkimuksen ollessa vasta alussa tarvitaan vielä paljon tutkimusta esimerkiksi sopivien katalyyttien löytämiseksi, jotta suoraan auringonvalon energialla tai sen avulla tuotetulla sähköllä pystyttäisiin tuottamaan hiilidioksidista kemiallisia hiilipohjaisia yhdisteitä. Valon absorptio- ja varauksen erotusmekanismit on jo onnistuneesti tuotettu puolijohdemateriaalien avulla. Haastavaa fotosynteesin tuottamisessa keinotekoisesti on esimerkiksi siinä yhtäaikaisesti tapahtuvat valo- ja pimeäreaktiot sekä eri prosessien, kuten veden hapettumisen ja hiilidioksidin liittymisen, tapahtuminen eri nopeuksilla. Yhtenä merkittävänä hidasteena tutkimuksen kehitykselle on hiilidioksidin pelkistämiseen tarvittavien katalyyttien kehityksen hitaus. Katalyyttien ongelmia ovat esimerkiksi hiilidioksidin pelkistymisreaktioiden hitaus, selektiivisyyden puute hiilidioksidia kohtaan sekä useat mahdolliset reaktioreitit. MOF-yhdisteitä on alettu viime vuosina tutkia käytettäväksi niin foto- kuin sähkökemiallisesti toimivina katalyytteinä hiilidioksidin konversiossa. Lisäksi on kehitteillä ns. kaksitoimisia MOF-yhdisteitä (eng. *dual-function MOFs*), joilla voitaisiin sekä adsorboida että muuntaa hiilidioksidi samanaikaisesti MOF-yhdisteen kanavistossa.<sup>64,65</sup> Toistaiseksi MOF-yhdisteiden tutkimus hiilidioksidin konversiosovelluksissa on käynyt läpi kolme kehitysvaihetta. Aluksi MOF:ien CO<sub>2</sub> adsorptiokapasiteettia ja selektiivisyyttä on pyritty lisäämään. Seuraavassa vaiheessa on kehitetty MOF-materiaaleja, jotka konvertoivat hiilidioksidin orgaanisiksi molekyyleiksi, esimerkiksi hiilidioksidin ja epoksidien välisellä sykloadditioreaktiolla. Kolmannessa eli viimeisimmässä kehitysvaiheessa on pyritty löytämään lisää vaihtoehtoisia reaktiomekanismeja hiilidioksidin muuttamiseksi MOF-materiaalien avulla. Lisäksi kyseisten materiaalien katalyyttisen käyttäytymisen optimointi on ollut yksi kehitystyön päätavoitteista. MOF:ien niin kutsuttu ”Graalin malja” hiilen sidonnan sovelluksissa ja konversiossa on löytää materiaali, jolla voi ottaa hiilidioksidin talteen suoraan savukaasusta ja muuttaa sen katalyyttisesti joksikin jatkokäyttöön sopivaksi molekulaariseksi yhdisteeksi, kuten metanoliksi, metaaniksi, tai metaanihakoksi.<sup>66,67</sup>

#### 4.2.1 Konversio orgaanisiksi tuotteiksi

MOF-yhdisteiden aktiivisia alueita voidaan hyödyntää hiilidioksidin talteenoton lisäksi myös sen konversioon orgaanisilla transformaatioilla. Esimerkiksi edellä mainittua hiilidioksidin sykloadditioreaktioita epoksidien kanssa on tutkittu paljon.<sup>68–70</sup> Muita tutkittuja reaktiomekanismeja ovat esimerkiksi alkeenien oksidatiiviset karboksylaatioreaktiot ja terminaalisten alkyynien karboksylaatioreaktiot. Reaktiomekanismit näille reaktiotyypeille on esitetty kuvassa 13.



**Kuva 13.** Reaktiot 1 ja 2 kuvaavat epoksidisykloadditioreaktioiden mekanismeja, reaktio 3 alkeeniä oksidatiivisia karboksylaatioreaktiomekanismeja ja reaktiot 4 ja 5 terminaalisten alkyynien karboksylaatioreaktioiden mekanismeja. Mukailtu lähteestä.<sup>66</sup>

Esimerkkireaktioiden 1–3 muodostamat sykliset karbonaatit ovat laajasti käytettyjä välituotteita esimerkiksi teknisten muovien, elektrolyyttiliuotinten, polaaristen aprottisten liuotinten, rasvanpoistoaineiden sekä polttoaineissa käytettävien lisäaineiden valmistuksessa.<sup>71</sup> Tätä sovellusta varten tutkittujen MOF:iä aktiivisten kohtien rajoitettujen tyyppien ja suhteellisen alhaisen aktiivisuuden sekä hiilidioksidin luontaisen inerttiyden vuoksi epoksidisykloadditioreaktioissa on käytettävä korkeita lämpötiloja ja/tai paineita. Jotta reaktioiden lämpötilaa ja painetta saataisiin laskettua, on pyritty kehittämään eri strategioita MOF:iä katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi hiilidioksidin sykloadditioreaktioita kohtaan. Tärkeimpiä huomioita tähän mennessä tehdystä tutkimuksesta on, että MOF:iä aktiivisten paikkojen tyyppillä, määrällä ja sijainnilla on isoja vaikutuksia materiaalien katalyyttiseen tehokkuuteen.<sup>66</sup>

Hiilidioksidin hydroauksella tuotetaan erilaisia raaka-ainekemikaaleja, kuten esimerkiksi metaania, metanolia, alkyyliformiaatteja sekä metaanihappoa. Kyseisiä hiilidioksidin reaktioita on tutkittu viime vuosina paljon sekä homo- että heterogeenisten katalyyttien avulla tehtynä. Homogeenisistä katalyyteistä on saatu melko hyvin toimivia, mutta niiden käyttöön tarvitaan hyvin korkeaa painetta (20–200 bar). Lisäksi katalyytin erottaminen sitä hyödyntävästä systeemistä on haasteellista. Vaihtoehtoisesti heterogeenisillä katalyyteillä on puolestaan

saavutettu halutunlainen stabiilius ja erotettavuus katalyyssysteemistä, mutta niiden käyttö vaatii aina korkeaa lämpötilaa (200–300 °C) sekä painetta (50–100 bar). Tämä johtuu siitä, että heterogeenisillä katalyyteillä on korkeammat aktivaatioenergiat. MOF:ien etuina muihin, esimerkiksi teollisuudessa käytettäviin heterogeenisiin katalyytteihin ovat seuraavat ominaisuudet: 1) niiden rakenteen muokattavuus, minkä avulla samaan yhdisteeseen on mahdollista tuoda hyvin reaktiivisia Lewisin happo-emäs-pareja; 2) MOF:ien huokoinen rakenne ja siinä olevien orgaanisten ryhmien tarjoamat koordinaatiopaikat, joiden avulla kanavistoon voidaan tuoda ns. perinteisiä katalyyttejä kuten metallioksideja, -komplekseja tai -klustereita toiminaan MOF-yhdisteen kanssa, joko parantaen sen vahvuuksia entisestään, ja/tai kompensoimaan sen heikkouksia; 3) jotkut MOF:it voidaan muuntaa termisesti (eng. *thermally converted MOFs*), jolloin ne tuottavat metalli- tai metallioksidinanopartikkeleita, jotka jakautuvat tasaisesti huokoisen hiilipohjaisen matriisin aktiivisille alueille, minkä johdosta yhdisteen terminen ja kemiallinen kestävyys paranevat ja hiilidioksidin konversio tapahtuu tehokkaasti useanlaisissa reaktio-olosuhteissa.<sup>66</sup>

#### 4.2.2 Pelkistämismuutokset

Hiilidioksidin pelkistäminen suoraan CO<sub>2</sub>-muotoon on termodynaamisesti liki mahdotonta reaktion hyvin negatiivisen pelkistyspotentiaalinsa takia. Useiden protonien ja elektronien avustamat hiilidioksidin pelkistyspuolireaktiot puolestaan ovat paljon toteuttamiskelpoisempia niiden suhteellisen alhaisten pelkistyspotentiaalien johdosta. Pelkistyspotentiaalien arvot eri puolireaktioille on esitetty taulukossa 4.<sup>72</sup> Näitä reaktioita ovat esimerkiksi hiilidioksidin pelkistys metaanihapoksi, hiilimonoksidiksi, formaldehydiksi, metanoliksi tai metaaniksi.

Taulukko 4. Hiilidioksidin pelkistys- ja pelkistyspuolireaktioiden pelkistyspotentiaalien arvoja<sup>72</sup>

Yhtälö	<i>E</i> (V)
CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup>	-1,9
CO <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup> → HCOOH	-0,61
CO <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0,53
CO <sub>2</sub> + 4 e <sup>-</sup> + 4 H <sup>+</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0,48
CO <sub>2</sub> + 6 e <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0,38
CO <sub>2</sub> + 8 e <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> → CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	-0,24



Kokonaan hiilineutraali energiankierto, jossa kaikki tuotettu hiilidioksidi voidaan muuntaa hyödylliseksi raaka- ja polttoaineiksi, olisi ihannetilanne. Tämän saavuttamiseksi aurinkoenergian hyödyntäminen hiilidioksidin muuntamisessa on ensiarvoisen tärkeää ja oikeastaan ainoa tapa, jolla kyseinen energiakierto on mitenkään mahdollista saavuttaa edes teoriassa. Viime vuosina erilaisia epäorgaanisia puolijohdemateriaaleja, kuten metallioksiedeja, -sulfideja ja -seoksia sekä hiilipohjaisia komposiitteja on käytetty laajalti fotokatalyyttisen hiilidioksidin pelkistykseen. Vaikka puolijohdemateriaalit edustavat fotokatalyyysin uusinta tekniikkaa, niiden hyvin nopeat valenssivyön vapaiden aukkojen ja yhdisteen omien elektronien rekombinaatiot sekä heikko hiilidioksidin adsorptiokapasiteetti ovat niiden isoja heikkouksia. MOF-yhdisteiden potentiaalia fotokatalyytteinä on alettu tutkia juuri niiden hyvän adsorptiokapasiteetin takia.<sup>72</sup>

Fotokatalyyttisen hiilidioksidin pelkistysreaktion vaiheet ovat seuraavat:

- 1) CO<sub>2</sub>-molekyylit adsorboituvat ja vuorovaikuttavat MOF-katalyytin kanssa fysi- tai kemisorptiolla.
- 2) Yhdisteeseen kohdistetaan UV- ja näkyvän aallonpituuden valoa, joka tarjoaa energian useiden elektronien ja protonien avustamalle pelkistymisreaktiolle.
- 3) Useat elektronit voivat helposti siirtyä katalyytin aktiivisiin kohtiin, jolloin CO<sub>2</sub>-molekyylit vastaanottavat elektroneja ja voivat muodostaa reaktiotuotteita.
- 4) Valenssikuoren aukot täyttyvät uhrattavan yhdisteen elektroneilla, jotta siirtyneet elektronit eivät palaa takaisin lähtemiinsä aukkoihin ja reaktio ei palaudu.<sup>72</sup>

Fotokatalyytteinä käytettävillä MOF-yhdisteillä tulee olla kyky absorboida valoa. MOF-fotokatalyyttien HOMO:n (eng. *highest occupied molecular orbital*) ja LUMO:n (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*) välinen energiaero pitäisi olla optimaalinen siten, että elektronin siirtoon tarvittava energia ei kasva liian suureksi (liian iso ero) tai että fotokatalyyttiset reaktiot eivät esty (liian pieni ero, todennäköisyys yhdisteen omien elektronien ja valenssikuoren aukkojen rekombinaatioon kasvaa). Lisäksi katalyytin LUMO:lla tulisi olla negatiivisempi potentiaali kuin taulukon mukainen hiilidioksidin pelkistyspotentiaalinen arvo, ja HOMO:lla tulisi olla positiivisempi potentiaali kuin käytettävän uhrattavan yhdisteen hapetuspotentiaali (eng. *sacrificial agent*). Uhrattava yhdiste nimensä mukaisesti luovuttaa elektronejaan täyttämään katalyytin valenssivyöhön muodostuneita aukkoja, jotta katalyytin omat elektronit eivät palautuisi aukkoihin ja pelkistysreaktio pysyy käynnissä. Fotokatalyyttiset pelkistysreaktiot voivat tapahtua ainoastaan silloin, kun valon tuottama energia on suuruudeltaan suurempi tai yhtä suuri kuin fotokatalyytin HOMO:n ja LUMO:n välinen

energiaero. Tätä voidaan tutkia myös laskennallisesti, ja energiaero voidaan määrittää yhtälöllä 1:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}, \quad (1)$$

missä  $\alpha$  = absorptiokerroin (absorption coefficient),  $h$  = Planckin vakio,  $\nu$  = valon taajuus,  $A$  = vakio ja  $E_g$  = HOMO:n ja LUMO:n välinen energiaero (eng. *bandgap*).

Fotokatalyyttisen pelkistämisen lisäksi hiilidioksidia voidaan pelkistää myös sähkökemiallisesti. Tämän menetelmän vaatimukset hyvälle katalyytille ovat hyvä selektiivisyys hiilidioksidia kohtaan vedessä ja mahdollisimman vähäinen vedyn muodostuminen, katalyytin stabiilisuus pitkällä aikavälillä, katalyytin tehokkuus matalassa sähkökemiallisessa ylipotentialissa sekä katalyytin koostuminen runsaasti saatavilla olevista materiaaleista.<sup>73</sup>

Yang *et al.* raportoivat sonokemiallisesti valmistetusta katalyyttisestä Mg-MOF-74:stä.<sup>74</sup> Synteesissä käytettiin TEA:a deprotonoivana apuaineena. Yhdisteen BET-pinta-ala oli samaa kokoluokkaa kuin solvotermisellä synteesillä valmistetulla Mg-MOF-74:llä, mutta kidekoko oli puolestaan paljon pienempi sen ollessa 0,6  $\mu\text{m}$  sonokemiallisesti valmistetulla ja 14  $\mu\text{m}$  solvotermisesti valmistetulla yhdisteellä. Yang *et al.* valmistamalla Mg-MOF-74:llä raportoitiin olevan erinomainen katalyyttinen toimintakyky hiilidioksidin sykloadditioreaktiossa styreenioksidiksi ja sen selektiivisyys karbonaattia kohtaan oli liki 100 % suhteellisen lievissä olosuhteissa (20 bar, 100 °C).

## 5 Yhdisteiden karakterisointi ja analytiikka

Vaikka jonkin tunnetun MOF-synteesin valmistaisi tismalleen ohjeiden mukaisesti, ei ole takeita, että muodostuva tuote on täysin vastaavanlaista kaikilta rakenne- ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan. Siksi aina uusia yhdisteitä valmistettaessa tulee selvittää syntetisoidun tuotteen rakenne sekä varmistua sen kemiallisesta koostumuksesta. Määrittämällä kiinteiden yhdisteiden kiderakenne voidaan alustavasti saada tietoa myös niiden karakteristisista ominaisuuksista, kuten MOF:ien tapauksessa yhdisteen mahdollisesta CO<sub>2</sub>-adsorptiokapasiteetista sen kanaviston koon perusteella tai termisestä kestävyydestä rakenteessa esiintyvien sidosten perusteella.

## 5.1 Rakenteiden karakterisointi

Yksikideröntgenkristallografia on yksi käytetyimmistä ja tärkeimmistä menetelmistä MOF:ien rakenneanalytiikassa. Jotta menetelmää voidaan käyttää rakenteen määrittämiseen, tarvitaan tarpeeksi iso ja laadukas yksittäiskide. Yksittäiskiteen kiteyttäminen voi olla joidenkin MOF:ien osalta haastavaa, tai muodostuneen kiteen rakenne voi olla niin epäjärjestäytynyt, ettei atomaarisen resoluution kolmiulotteista kiderakennetta pystytä ratkaisemaan. Kiderakenne koostuu periodisesti järjestäytyneistä alkeiskopeista, joten koko kiderakenteen selvittämiseksi riittää selvittää vain yhden alkeiskopin sisältämät atomit. Rakennemallin avulla on mahdollista saada hyvin yksityiskohtaista tietoa yhdisteen atomien välisistä sidospituuksista ja -kulmista sekä eri osien välisistä vuorovaikutuksista. MOF-yhdisteistä saadaan selville niille tärkeitä ominaisuuksia, kuten kanaviston muodon ja koon sekä rakenteen topologian.<sup>54</sup>

Menetelmä perustuu röntgensäteiden diffraktioon atomien kuorten elektroneista. Röntgensäteet saadaan aikaan röntgenputkella, joka toimii siten, että putken sisällä tyhjiössä olevasta hehkulangasta irtoavat elektronit kiihdytetään sähkökentän avulla, jolloin elektroneja osuu putken anodilevyyn suurella nopeudella. Elektronien liike-energiasta osa muuttuu säteilyenergiaksi ja osa jarrutussäteilyksi. Lisäksi anodin metalliatomit voivat virittyä elektronien osuessa niihin ja virityksen purkautuessa lähettää kyseiselle alkuaineelle ominaista eli karakteristista sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus riippuu käytetystä anodimateriaalista. Kun monokromatisoitu säteily osuu näytteeseen, tapahtuu säteilyn adsorptio, sironta (diffraktio) tai fluoresenssi. Kaikkia näistä voidaan hyödyntää erilaisissa menetelmissä: adsorptiota röntgenkuvauksessa, sirontaa röntgendiffraktiossa ja fluoresenssia röntgenfluoresenssimenetelmässä (XRF-spektrometria, eng. *X-Ray Fluoresence*). Adsorptiota käytetään lisäksi myös XPS-menetelmässä (eng. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).<sup>75,76</sup>

Braggin lain (yhtälö 2),

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (2)$$

jossa  $\lambda$ =mittausaallonpituus,  $2d_{hkl}$  = kidetasojen välinen etäisyys,  $\sin\theta$  = kohtauskulma, mukaisesti mitattavan näytteen atomeista diffraktoituneiden ja konstruktiivisesti interferoitujen röntgensäteiden intensiteetit voidaan havaita detektorin avulla, ja intensiteettien mukaan voidaan muodostaa diffraktiokuvio. Mitattu kuvio ei suoraan vastaa yhdisteen kidehilaa vaan sen käänteishilaa. Tekemällä käänteishilalle Fourier-muunnos saadaan selvitettyä todellinen

kidehilan elektronitiheyskaavio. Kaavion perusteella saadaan selville kiderakenteen asymmetrinen yksikkö eli sen pienin toistettava yksikkö, jonka avulla saadaan tietää myös rakenteen alkeiskoppi ja sen myötä yhdisteen koko kiderakenne, kun alkeiskopin atomaarinen sisältö toistuu läpi rakenteen noudattaen sen symmetriaa.<sup>75,76</sup>

Sopivan yksittäiskiteen puuttuessa tai yhdisteen ollessa liian pienikiteistä voidaan rakenneanalyysiin käyttää jauheröntgenkristallografiaa. Jauhe- tai pulveriröntgendiffraktio on yleinen menetelmä mikrokiteisten materiaalien karakterisoinnissa. Menetelmä antaa tietoa muun muassa näytteen kiteisyydestä ja kiteiden koosta käyttämällä esimerkiksi Scherrerin menetelmää. Myös näytteen puhtaus sekä lisäksi yhdisteen faasipuhtaus on mahdollista selvittää esimerkiksi vertaamalla mitattua jauhendiffraktiokuvioita saman yhdisteen yksikiderakennedatasta simuloituun jauhendiffraktiokuvioon.<sup>54,77</sup> Mitattuja jauhendiffraktiokuvioita voidaan verrata myös erilaisista tietokannoista, kuten ICDD-PDF4+:-sta,<sup>78</sup> löytyviin referenssijauhendiffraktiokuvioihin. Jauheröntgendiffraktiomenetelmä on mittaustekniikaltaan vastaavanlainen kuin yksikidediffraktio, paitsi sillä mitataan nimensä mukaisesti erityyppisiä jauhemaisia näytteitä ja tästä syystä laitteisto on teknisesti toteutettu hieman eri tavalla. Lisäksi röntgensäteilynä käytetään lähes ainoastaan kuparin  $K_{\alpha}$  (1,5418 Å) säteilyn aallonpituutta. Kuparin säteilyllä saadaan korkeamman resoluution dataa kuin esimerkiksi toiseksi käytetyimmän molybdeenin  $K_{\alpha}$  (0,71 Å) aallonpituudella. Yksikidemittauksissa voidaan käyttää myös molybdeenin lisäksi hopeaa, rautaa tai kromia anodina, mutta kupari on myös yksikidelaitteissa kaikkein yleisimmin käytetty anodimetalli sen tarjotessa parhaan kompromissin tarvittavan mittaussajan ja datan resoluution suhteen.<sup>54,79</sup> Jauhendiffraktiokuva voidaan myös laskea yksikidemittauksen datan perusteella ja vastaavasti yksikiderakenne määrittää jauhendiffraktiodatan perusteella, mutta rakennemäärittäminen on näistä huomattavasti monimutkaisempi prosessi.

## 5.2 Kemiallisten ominaisuuksien analyysit

MOF:ien yksi tärkeimmistä sovelluksista on kaasujen sorptio, ja kyseistä ominaisuutta voidaan mitata adsorptiomittauksilla. Yhdiste täytyy ensin aktivoida, kuten luvussa 3.3 kerrottiin. Adsorptiomittauksessa MOF:ille määritetään sen adsorptioisotermi halutulle kaasulle, joka on yleisimmin typpi ( $N_2$ ), mutta myös argon (Ar) ja hiilidioksidi ( $CO_2$ ) ovat paljon käytettyjä kaasuja sorptioanalyysissä. Adsorptioisotermien mittauksella yhdisteen huokoisuus ja huokosten kokojakauma sekä ominaispinta-ala on mahdollista määrittää. Yhdessä jauheröntgendiffraktiodatan kanssa kyseisiä ominaisuuksia voidaan analysoida vielä

paremmin. Lisäksi adsorptioisotermin mittausdatan avulla voidaan arvioida yhdisteen selektiivisyyttä hiilidioksidin adsorptioon verrattuna muihin kaasuihin.<sup>9</sup> Mitatuista adsorptioisomeereistä voidaan laskea Brunauer-Emmet-Teller (BET)-laskentamallin avulla yhdisteen ominaispinta-ala.<sup>80</sup> BET-teoria ottaa huomioon adsorption monikerroksisuuden huokosissa rakenteen sisällä, minkä vuoksi teoria sopii hyvin juuri MOF:ien pinta-alan määrittämiseen, vaikka teoria on alun perin kehitetty vain tasaisten pintojen mallinnukseen. Huokoskanavien tilavuus ja kokojakauma voidaan määrittää laskennallisesti, ja tyypillisesti laskuissa käytetään tiheysfunktionaaliteoriaa (DFT), jonka avulla voidaan laskea yksikideröntgendiffraktiodatasta oletetut huokoskokojakaumat.<sup>54</sup>

Infrapunaspektroskopia (FTIR, eng. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) on menetelmä, jossa mitataan näytteen infrapuna-alueen spektri sen absorptiolle tai emissiolle eri infrapunasäteilyn aallonpituuksilla. Näytteen sisältämät funktionaaliset ryhmät absorboivat tai emittoivat säteilyä eri aallonpituuksilla, jolloin ne erottuvat mitatussa spektrissä toisistaan. Eri funktionaalisilla ryhmillä on niille ominainen infrapunasäteilyn aallonpituusalue, minkä avulla ne voidaan tunnistaa spektristä. Menetelmää käytetään MOF:ien analytiikassa esimerkiksi varmentamaan tiettyjen ryhmien läsnäolon yhdisteessä ja antamaan tietoa yhdisteen sidostyypeistä sekä esimerkiksi kanavistoon adsorboituneen hiilidioksidin ja yhdisteen välisistä sidoksista.<sup>9,54</sup>

### 5.3 Kestävyyden analyysit

Sorbenttimateriaalien terminen ja kemiallinen kestävyys ovat tärkeitä ominaisuuksia uusia yhdisteitä kehitettäessä, joten niiden määrittäminen antaa tärkeää tietoa yhdisteen soveltuvuudesta eri olosuhteisiin. MOF:ien tulee säilyttää niiden rakenne ja ominaisuudet läpi talteenotto-prosessin, jonka olosuhteet vaihtelevat sorptio- ja regenerointivaiheiden mukaan. Myös vedenkestävyys on tärkeimpiä talteenottoon käytettävän MOF:in ominaisuuksista, koska vesi on lähes poikkeuksetta aina läsnä niin ilmassa kuin savukaasussa vesihöyryn muodossa. Vesi aiheuttaa verkkorakenteen metallien hydrolysoitumista, mikä edistää rakenteen hajoamista. Vesimolekyylit voivat muodostaa metallikationien kanssa hydrokseja tai syrjäyttää siihen sitoutuneen ligandin. MOF:ien tulee kestää myös jonkin verran mekaanista rasitusta, jos niistä esimerkiksi halutaan valmistaa puristettuja rakeita tai kappaleita, tai käyttää pinnoitteina erilaisissa substraateissa. Huokoinen rakenne aiheuttaa joidenkin MOF:ien kohdalla huonoa mekaanista kestävyttä, kun yhdisteen faasi saattaa muuttua tai niiden huokokset saattavat jopa romahtaa ulkoisen paineen tai mekaanisen rasituksen takia.<sup>9,81</sup>

Termisen kestävyuden määrittäminen tehdään varsinkin uusille yhdisteille heti rakennemäärittämisen jälkeen, koska termisen kestävyuden perusteella voidaan arvioida muitakin yhdisteen ominaisuuksia suuntaa antavasti. Terminen kestävyys voidaan määrittää termogravimetrisellä analyysillä (TGA). Mittauksessa pieni määrä (5–10 mg) MOF-yhdistettä laitetaan inertissä upokkaassa termogravimetrisen laitteen mikrovaakaan, joka sijaitsee laitteen sisällä ja sitä ympäröi tehokkaasti lämpenevä uuni. Termovaa’an uunin sisälle johdetaan kaasuvirtaus, joka voi olla esimerkiksi ilmaa, typpeä tai hiilidioksidia. Kaasuvirran tehtävänä on huuhdella näytteestä lämmityksen johdosta irtoavat kaasumaiset hajoamistuotteet. Näytettä lämmitetään termovaa’alla huoneenlämmöstä useaan sataan asteeseen niin, että näyte hajoaa kokonaan. Laitteen vaaka mittaa näytteen massan muutosta lämmitysohjelman aikana, jolloin saadaan tietoa näytteen massahäviöstä lämpötilan funktiona. Mittausdatasta muodostuu TG-kuvaaja, jonka perusteella voidaan tehdä johtopäätöksiä yhdisteen hajoamisesta. Yleensä matalamman lämpötila-alueen (25–200 °C) massahäviöt johtuvat yhdisteen kanavistossa olevan liuottimen tai vapaiden ligandimolekyylien haihtumisesta, ja yli 250 °C:n tapahtuvat massahäviöt johtuvat yleensä yhdisteen termisen hajoamisprosessin vaiheista.<sup>82</sup> Massahäviöiden perusteella on yleensä mahdotonta sanoa minkä komponentin hajoamisesta on kyse, mutta termogravimetrin kanssa voidaan käyttää samanaikaisesti myös muita analyysilaitteita, kuten differentiaalista pyyhkäisykalorimetriä (DSC), differentiaalista termoanalysointia (DTA) tai massaspektrometriä, jolloin kaasumaisia näytteestä irtoavia hajoamistuotteita pystytään analysoimaan kvalitatiivisesti tai semikvantitatiivisesti. Lisäksi termogravimetrisellä laitteella voidaan myös analysoida yhdisteen sorptio-ominaisuuksia käyttämällä virtauskaasuna hiilidioksidia. Vaa’an avulla voidaan seurata talteenotosta aiheutunutta massan muutosta. Sorptiomittauksessa näytettä voidaan pitää mittauksen aikana tietyssä lämpötilassa, tai lämmittää jollain vakionopeudella, kuten 10 °C/min tai muulla vastaavalla nopeudella.<sup>81,82</sup>

## 6 Yhteenveto

Hiilinegatiivisuus on välttämätöntä maapallon lämpötilan nousun estämiseksi, mikä puoltaa erilaisten DAC-menetelmien kehitystyötä. Kaikkia hiilidioksidipäästöjä ei tulla koskaan saamaan kokonaan loppumaan, vaikka voimalaitosten ja muiden suurimpien CO<sub>2</sub>-lähteiden päästöt saataisiin merkittävästi laskemaan. Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden luonnollinen laskeminen kestää useita satoja vuosia, vaikka päästöt loppuisivat välittömästi. Myös siksi nimenomaan hiilinegatiivisten menetelmien kehitys on ratkaisevassa asemassa ilmastokriisin

ratkaisemiseksi. Tällä hetkellä DAC-menetelmät ovat maapallon luonnollisten hiilinielujen lisäksi ainoa keino saada hiilidioksidia poistettua ilmakehästä pysyvästi. Hidasteena kehitystyöllä ja suuren mittakaavan DAC-laitosten toteuttamisessa ovat korkeat käyttökustannukset, mutta hintojen uskotaan laskevan tulevaisuudessa, kuten esimerkiksi aurinkopaneelien tapauksessa tapahtui.<sup>25</sup> Siksi viime vuosina onkin keskitytty paljon talteenotto-prosessien optimointiin kehittämällä niin laitteistoja kuin sorbenttejäkin.

MOF-yhdisteet ovat yksi lupaavimmista DAC-talteenotossa hyödynnettävistä sorbenteista. Niiden rakenteen koostuminen metallinoodeista ja orgaanisista ligandeista tekee MOF-yhdisteistä erityisen monipuolisia rakennesuunnittelun näkökulmasta, ja sitä kautta niihin voidaan liittää halutunlaisia ominaisuuksia hyvinkin spesifisesti. Verkkomaisen rakenteen kanaviston muoto ja poikkeuksellisen suuri huokospinta-ala mahdollistavat MOF:ien korkean adsorptiokapasiteetin ja tekevät niistä erittäin sopivia yhdisteitä kaasujen talteenotossa. Postsynteettiset muokkauskeinot lisäävät entisestään mahdollisuuksia hienosäätää MOF:ien eri ominaisuuksia sopiviksi tiettyä käyttötarkoitusta varten. Heikkoutena MOF:eilla on ainakin toistaiseksi niiden hitaat ja energiaa kuluttavat solvotermiset synteesit, mutta niille pyritään jatkuvasti etsimään korvaavia menetelmiä, jotta MOF:ien tuotantokustannuksia saataisiin alenemaan ja tuotantoa sen myötä lisättyä. MOF:ien tuotannon skaalautuvuudessa on vielä merkittäviä haasteita, mutta joidenkin MOF-yhdisteiden osalta synteesimenetelmä ja sitä kautta tuotantokapasiteetti on saatu nostettua laboratoriossa tehtävästä (milli)grammaskaalasta jopa useaan sataan tonnin vuosituotannon tasolle. MOF:ien käyttöä hiilidioksidin talteenotossa tulisi tutkia yhä enemmän isommassa mittakaavassa, joten siksi tuotantomäärien vähyys on merkittävä hidaste kehitystyölle.

Katalyyttisten MOF-talteenottomateriaalien kehitys on vielä hyvin alkuvaiheessa, mutta tutkimusala kasvaa kovaa vauhtia. Monia hiilidioksidin konversioreaktioita on jo tutkittu MOF-katalyyteillä. CO<sub>2</sub>-konversioreaktiot tapahtuvat toistaiseksi melko kovissa olosuhteissa, kun reaktioihin tarvitaan korkeaa lämpötilaa ja joidenkin orgaanisten transformaatioreaktioiden tapauksessa vahvasti emäksisiä olosuhteita. Tutkimusalalla on kuitenkin jo alkuvaiheessakin tartuttu reaktio-olosuhteiden optimointiin, jotta löydettäisiin myös joskus teollisuudessa toteutettavissa olevia menetelmiä valmistaa MOF-katalyyttejä. Muitakin isoja haasteita riittää vielä, kuten esimerkiksi MOF-katalyyttien toimintaan tarvittavien kokatalyyttien tai elektroneja uhraavien aineiden käyttö, mikä osaltaan voi heikentää MOF-katalyytin tehokkuutta.

## Kokeellinen osa

### 7 Tutkimuksen tavoitteet

Tutkielman kokeellisen osan alussa tavoitteena oli valmistaa useampia tunnettuja MOF-yhdisteitä solvotermisellä synteesisimenetelmällä, ja tarkastella erilaisten synteesiolosuhteiden vaikutuksia valmistuserien lopputuloksiin. Työssä pyrittiin myös valmistamaan uusia MOF-yhdisteitä haihdutuskiteytysmenetelmällä hyödyntämällä kattavasti eri metallisuolojen ja ligandien yhdistelmiä sekä lisäämällä reaktioihin erilaisia apuligandeja. Synteeseissä käytetyt metallisuolat olivat pääasiassa kuparin eri suoloja, joiden lisäksi käytettiin yhtä sinkin suola. Kupari- ja sinkkisuolojen etuja ovat niiden hyvä kaupallinen saatavuus ja melko edullinen hinta. Lisäksi molemmat metallit ovat MOF-synteeseissä yleisesti käytettyjä noodimetalleja niiden monipuolisen koordinaatiokemian johdosta. Pääligandeina käytettiin kolmea eri kahtaisionista yhdistettä, jotka syntetisoitiin itse. Käytetyistä pääligandeista kahta 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]-oktaani (eli dabco)-pohjaista ligandia on jo aiemmin käytetty MOF-synteeseissä, mutta kirjallisuuden perusteella 4-(bromometyyli)bentsoehappo-pohjaisen ligandin käytöstä on raportoitu vain muutamia kertoja.<sup>83-86</sup> Osassa kiteytyksistä käytettiin lisäksi apuligandina joko aminoryhmän sisältävää ligandia tai tertiääristä N-donoriligandia. Kiteytykset valmistettiin 25 mM vesi- tai metanoliliuoksista, joiden annettiin haihtua hitaasti huoneenlämmössä. Kaikissa kiteytyksissä stoikiometriana käytettiin joko 1:1 tai 2:1 ligandin ja metallin välisenä suhdelukuna. Apuligandin sisältävissä kiteytyksissä käytettiin sekoitussuhteena aina 1:1:2 ( $L_1:L_2:M$ ; L = ligandi, M = Metalli), jotta ligandien yhteisainemäärä olisi metallimäärää vastaava.

Lisäksi hyvin tunnettua HKUST-1 MOF:ia muokattiin postsynteettisesti 3- ja 4-pikolyyliamiineilla. Postsynteettisesti muokattujen amiinipitoisten HKUST-1 lopputuotteiden CO<sub>2</sub>-adsorptio-ominaisuuksia tutkittiin sorptioanalyysien avulla, ja saatuja tuloksia verrattiin alkuperäisen HKUST-1-yhdisteen vastaaviin arvoihin. Valmistetut yhdisteet karakterisoitiin rakennekemiallisilla yksikide- ja jauheröntgendiffraktiomenetelmillä, ja niiden termisiä ominaisuuksia pyrittiin analysoimaan termogravimetrisellä analyysillä.



## 8 Synteetit ja koejärjestelyt

Solvotermisten synteetien lähtöaineet olivat kaupallisesti saatavilla olevia yhdisteitä. Haihdutuskiteytyksellä valmistettujen MOF:ien metallisuolat olivat kupari- ja sinkkiheksafluorosilikaatteja lukuunottamatta kaupallisesti saatavilla. Haihdutuskiteytyksissä käytetyt ligandit valmistettiin mukaillen kirjallisuuden synteesejä, jotka esitellään tarkemmin luvussa 8.3.<sup>83,85,86</sup> Kaikki työssä käytetyt reagenssit on lueteltu taulukossa 5, pois lukien synteeseissä ja tuotteiden pesuvaiheissa käytetyt tavanomaiset orgaaniset perusliuottimet (mm. metanoli, etanoli, DMF).

Taulukko 5. Kokeellisessa työssä käytettyjen reagenssien tiedot

Yhdiste (CAS)	Kemiallinen kaava	Valmistaja	Puhtaus
Rauta(III)kloridi heksahydraatti (7705-08-0)	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	VWR	100,4 %
1,4-bentseenidikarboksylihappo (100-21-0)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	98 %
2-aminotereftaalihappo (10312-55-7)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	99 %
Zirkonium(IV)kloridi (10026-11-6)	ZrCl <sub>4</sub>	Strem Chemicals	> 99,5 %
1,4-diatsabisyklo[2.2.2]-oktaani (280-57-9)	N <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	≥ 99 %
Propeenihappo (79-10-7)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH	Fluka	≥ 99 %
Sinkkisulfaatti heptahydraatti (7446-20-0)	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	VWR	99,9 %
Natriumkarbonaatti (497-19-8)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel de Haën	99,8 %
Fluoripiihappo (33,5–35 %) (16961-83-4)	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Sigma Aldrich	-
Kuparikarbonaatti (1184-64-1)	CuCO <sub>3</sub>	J. T. Baker	95 %
Kupariasetaatti monohydraatti (6046-93-1)	Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Fluka	99 %
Kuparinitraatti trihydraatti (10031-43-3)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Merck	≥ 99,5 %
Kupariperkloraaatti heksahydraatti(10294-46-9)	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	GFS	98 %
Sinkkinitraatti heksahydraatti (7779-88-6)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Merck	-
Adeniini (73-24-5)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	Sigma Aldrich	99 %
Iso-nikotiinihappo (55-22-1)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	98 %
L-proliini (147-85-3)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Apollo Scientific	-
Dietyylitriamiini (> 98,0 %) (111-40-0)	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	TCI	-
Melamiini (108-78-1)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	Fluka	≥ 99 %
4-(bromometyyli)bentsoehappo (6232-88-8)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>2</sub>	TCI	> 97 %
Etyyli-isonikotinaatti (98 %) (1570-45-2)	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	-
Vetybromidi (10035-10-6)	HBr	Riedel de Haën	-
Natriumhydroksidi (1310-73-2)	NaOH	J. T. Baker	98 %
1,4-dioksaani (123-91-1)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	VWR	100 %
3-pikolyyliamiini (3731-52-0)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	TCI	> 98 %
4-pikolyyliamiini (3731-53-1)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	TCI	> 98 %

Synteesituotteiden karakterisoinnissa käytettiin seuraavia analyysimenetelmiä. Ligandien ja syntetisoitujen MOF-yhdisteiden spektrometriseen karakterisointiin käytettiin Bruker Alpha FT-IR spektrometriä. Haihdutuskiteytystuotteiden kiderakennemäärytyksiin käytettiin Rigaku Oxford Diffraction Supernova kaksoislähde sekä Rigaku Oxford Diffraction Supernova yksittäislähde yksikideröntgendiffraktometriä, joissa säteilylähteinä käytettiin kuparin  $K_{\alpha}$ -säteilyä ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) ja molybdeenin  $K_{\alpha}$ -säteilyä ( $\lambda = 0,77073 \text{ \AA}$ ), vastaavasti. Säteilystä tuotettiin mikrofokus-röntgensäteilylähteillä ja diffraktiointensiteetit kerättiin Atlas (Cu-säteily) CCD ja EOS CCD (Mo-säteily) paikkaherkillä detektoreilla. Jauhemaisten tuotteiden karakterisointiin käytettiin PANalytical X'Pert Pro jauheröntgendiffraktometriä (PXRD) Bragg-Brentano-mittausgeometrialla, paikkaherkällä X'Celerator-detektorilla ja kuparin  $K_{\alpha}$ -säteilyllä ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ), joka tuotettiin suljetulla keraamisella röntgenputkella (45 kV, 40 mA). Yksityiskohtaiset PXRD-mittausparametrit on esitetty liitteessä 1. Ligandien, heksafluorosilikaattien ja amiinifunktionalisoitujen HKUST-1 MOF:ien termisen kestävyuden sekä HKUST-1 MOF:ien  $\text{CO}_2$ -sorption analysointiin käytettiin Perkin Elmer STA 6000 termogravimetri-pyyhkäisykalorimetri (TG-DSC) simultaanilaitteella. Kiteiden visualiseen karakterisointiin (mm. yksikidemittauksien kidepreparointi) käytettiin Olympus SZX16 mikroskooppia ja mikroskooppiin liitettyä Olympus SC30 kameraa.

## 8.1 Tunnettujen MOF-yhdisteiden synteesit

Tässä työssä valmistettiin neljää eri MOF-yhdistettä, joiden synteesit ovat hyvin tutkittuja ja raportoituja. MIL-101(Fe)-MOF:ia valmistettiin tereftaalihappo-ligandin lisäksi 2-aminotereftaalihappo-ligandilla. Samoin IISERP-MOF26 ja IISERP-MOF27 nimisiä MOF:eja valmistettiin vastaavasti kahdella eri ligandilla (tereftaalihappo ja 2-aminotereftaalihappo). Lisäksi UiO-66 MOF-yhdistettä valmistettiin useampi erä, joista osassa käytettiin eri ainemääriä tai reaktion stoikiometriaa. Yhdisteiden syntetisointiin käytettiin ainoastaan solvotermistä synteesimenetelmää. Solvotermisessä synteesissä lähtöaineet ja reaktioliuotin lisätään suljettuun reaktioastiaan, eli autoklaaviin, johon syntyy reaktoria lämmitettäessä autogeeninen paine, kun reaktioliuotin pyrkii kiehumään suljetussa tilassa. Autoklaavi koostuu teräksisestä kuoresta ja teflonisesta sisäosasta. Reaktorissa on kierteillä varustettu kansi, jolla astia saadaan suljettua tiiviisti (kuva 14). Muodostuvaa painetta on mahdollista säädellä mm. valitsemalla reaktiolämpötila halutun liuottimen kiehumispisteen ylä- tai alapuolelta. Lisäksi painetta voidaan säädellä reaktorin täyttöasteella. Reaktoreita lämmitetään uunissa tyypillisesti 1-3 vuorokautta ja  $> 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötiloissa. Myös jäähtymisvaiheen nopeutta pyritään yleensä kontrolloimaan esimerkiksi ohjelmoitavilla uuneilla. Tavoitteena on riittävän hidast

jäähdytysnopeus (esim. 5–10 °C/h nopeus), jolloin reaktorin olosuhteet ovat suotuisimmat muodostamaan kiteytymisvaiheessa mahdollisimman suurikokoisia yksittäiskiteitä, joita käytetään reaktiotuotteen rakenteen määrittämisessä yksikideröntgendiffraktometrillä. Tässä työssä solvotermisten synteisien liuottimina käytettiin DMF:a, veden ja DMF:n seosta sekä veden ja dimetyyliasetamidin eli DMA:n seosta. Käytetyt lämpötilat olivat 110 tai 120 °C ja reaktioaikana käytettiin joko 24, 48 tai 72 tuntia. Reaktioiden kontrolloidut jäähdytysnopeudet vaihtelivat 5–10 °C/min välillä. Lisäksi käytettiin passiivista jäähdytystä, jolloin uunin lämmityksen sammuaessa se jäähdyi huoneenlämpöön epälineaarisesti noin 6 tunnin kuluessa.



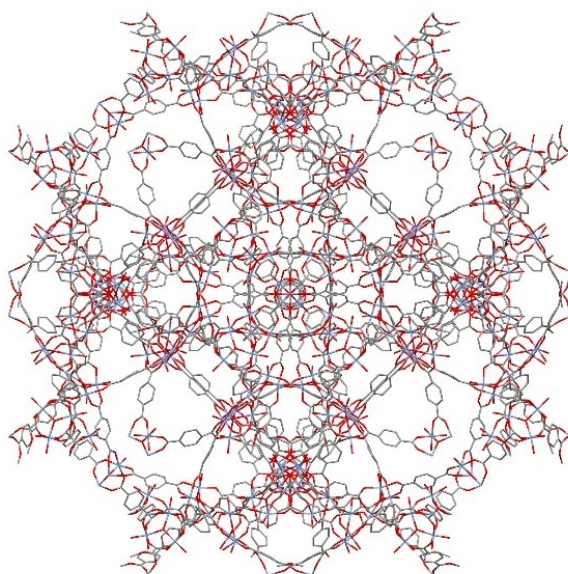
**Kuva 14.** Solvotermisen synteisin valmistuksessa käytetty autoklaavireaktori ja sen teflonista valmistettu sisäastia.

Reaktioissa muodostuneet MOF lopputuotteet karakterisoitiin jauheröntgendiffraktiolla ja mitattuja diffraktiokuvioita (PXRD) verrattiin toisiinsa sekä tietokannan antamiin vastaavanlaisten yhdisteiden karakteristisiin PXRD-kuvioihin. Diffraktiokuvioiden prosessoinnissa ja analysoinnissa käytettiin HighScore<sup>87</sup> ohjelmaa sekä jauhediffraktio ICDD-PDF4+<sup>78</sup> ja yksikidediffraktio CSD<sup>88</sup> tietokantoja. CSD-tietokannan osalta vertailussa käytetyt, yksikidedatasta simuloidut PXRD-kuviot, luotiin Mercury<sup>89</sup> ohjelmalla. Rakenneanalyysit esitellään tarkemmin luvussa 9.

### 8.1.1 MIL-101(Fe)

MIL-101(Fe) valmistettiin kirjallisuuden ohjeen mukaan liuottamalla 5 mmol rautakloridia ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ja 2,5 mmol tereftaalihappoa (1,4-bentseenidikarboksyylihappo) ultraääniavusteisesti 35 ml:an DMF:a.<sup>90</sup> Seokseen lisättiin myös 0,5 ml etikkahappoa. Ensimmäiseen erään punnittiin 1,3515 g (5,00 mmol) rautakloridia ja 0,4111 g (2,47 mmol)

tereftaalihappoa. Toiseen erään punnittiin 1,3529 g (5,00 mmol) rautakloridia ja 0,4153 g (2,50 mmol) tereftaalihappoa. Liuos jaettiin tasan kolmeen 22–25 ml:n reaktioastiaan. Astiat suljettiin mahdollisimman tiiviisti ja siirrettiin 110 °C esilämmitettyyn uuniin 24 tunnin ajaksi. Jäähdytysohjelmalla ensimmäiselle synteesierälle käytettiin epälineaarista passiivista jäähdytystä (kokonaisaika n. 5 h). Toisen erän valmistuksessa käytettiin aktiivista 10 tunnin jäähdytysaika, jolloin jäähdytysnopeus oli noin 8,5 °C/h. Koska molempien valmistuserien kokonaismäärät olivat jaettuina kolmeen autoklaaviin, suodatettavia tuote-eriä valmistui yhteensä kuusi kappaletta. Kaikkien erien PXRD-kuvat mitattiin erikseen, jotta havaittaisiin, onko saman erän eri reaktioastioiden tuotteissa eroavaisuuksia. Kuvassa 15 on esitetty osittainen näkymä MIL-101(Cr):n kiderakenteesta (CSD tunniste: OCUNAC<sup>91</sup>), joka on MIL-101(Fe):n rakenneanalogi, sillä erotuksella, että metallinoodit ovat rautakationien sijasta kromikationeja.



**Kuva 15.** MIL-101(Cr)-yhdisteen verkkorakennetta nähtynä *c*-kideakselin suunnasta.<sup>91</sup>

Punaisella on kuvattu happiatomeita, sinisellä kromiatomeita ja harmaalla hiiliatomeita.

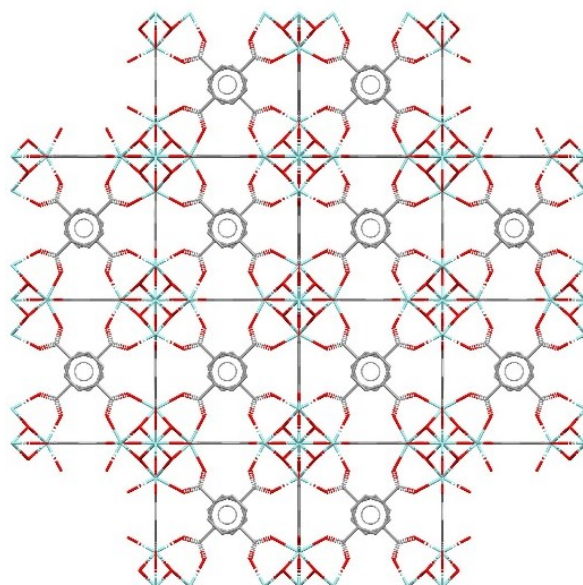
Vedyt on jätetty esittämättä selkeyden vuoksi. Myöhemmissä kuvissa on käytetty vastaavia värejä samoille atomeille.

Amiinipitoinen versio MIL-101(Fe) MOF:ista valmistettiin vastaavasti kirjallisuuden ohjeen mukaan. Synteisiin käytettiin 5 mmol FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ja 2,5 mmol aminotereftaalihappoa, jotka liuotettiin seokseen, jossa oli 0,5 ml etikkahappoa ja 35 ml DMF:a.<sup>90</sup> Synteesierään 1 punnittiin 1,3533 g (5,00 mmol) rautakloridia ja 0,4535 g (2,50 mmol) 2-aminotereftaalihappoa. Erään 2 punnittiin 1,3508 g (5,00 mmol) rautakloridia ja 0,4536 g (2,50 mmol) 2-aminotereftaalihappoa. NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) MOF valmistettiin samanaikaisesti MIL-101(Fe)-

yhdisteen kanssa. Näin ollen synteessin reaktio-olosuhteet olivat vastaavat kuin on edellä esitetty. Yhdisteelle ei löytynyt rakennetta CSD-tietokannasta, mutta koska aminoryhmien läsnäolo ei vaikuta verkkorakenteen muodostumiseen, voidaan olettaa sen olevan vastaavanlainen kuin amiinittomalla MIL-101(Fe)-MOF:illa kuvassa 15.

### 8.1.2 UiO-66

UiO-66 valmistettiin kirjallisuuden ohjeen mukaan liuottamalla 0,227 mmol zirkoniumkloridia ( $ZrCl_4$ ) ja 0,227 mmol tereftaalihappoa 26,4 ml:an DMF:a (340 mmol).<sup>92</sup> Tarvittaessa seosta sonikoitiin liukenemisen edistämiseksi. Yhdistettä valmistettiin yhteensä viisi synteesiserää. Ensimmäiseen erään punnittiin 58,6 mg (0,251 mmol) zirkoniumkloridia ja 36,3 mg (0,219 mmol) tereftaalihappoa. Reaktioliuos jaettiin kahteen 25 ml:n autoklaaviin ja niitä lämmitettiin 24 tuntia 110 °C esilämmitetyssä uunissa. Jäähdytysohjelmanä ensimmäiselle synteesiserälle käytettiin epälineaarista passiivista jäähdytystä (kokonaisaika n. 5 h). Ensimmäisessä erässä ei kuitenkaan muodostunut kiinteitä synteessituotteita, mikä luultavasti aiheutui uunissa käytetystä ohjelmoitua jäähdytystä nopeammasta passiivisesta jäähtymisestä. Toiseen erään punnittiin 55,1 mg (0,236 mmol) zirkoniumkloridia ja 36,8 mg (0,222 mmol) tereftaalihappoa. Liuos jaettiin kahteen samanlaiseen 22 ml:n autoklaaviin, jotka laitettiin esilämmitettyyn 110 °C uuniin 24 tunniksi. Jäähtymisaika oli 10 tuntia eli 8,5 °C/h. Yhdisteen kiderakenne on esitetty kuvassa 16 (CSD-tunniste: RUBTAK<sup>92</sup>).



**Kuva 16.** UiO-66 MOF-yhdisteen kiderakenne *a*-kideakselin suunnasta katsottuna.<sup>92</sup>

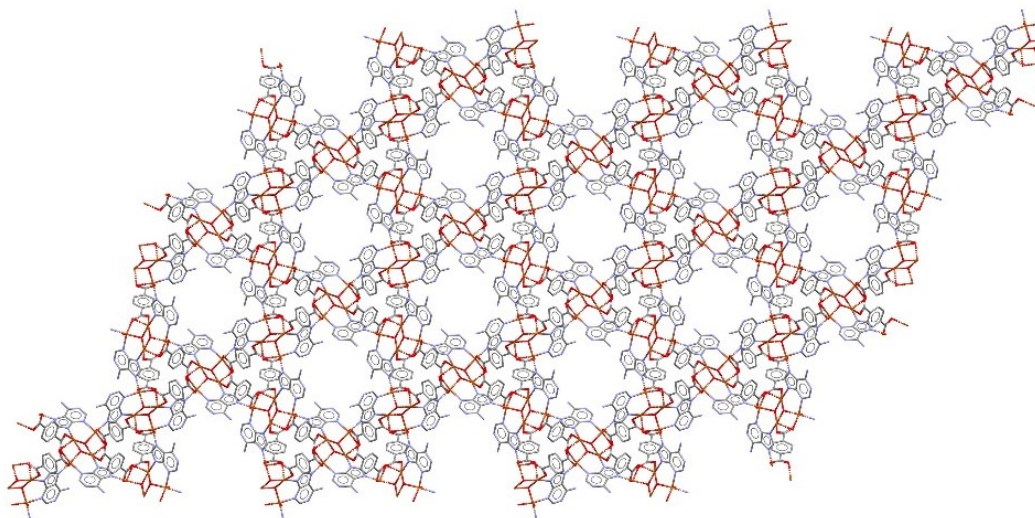
Turkoosilla värillä kuvataan zirkoniumatomeita.

Kolmas erä UiO-66 MOF:ia valmistettiin toisen artikkelin synteesiohjetta mukailleen isommilla määrillä ja lähtöaineet punnittiin erikseen kahteen 50 ml:n kokoiseen autoklaaviin.<sup>93</sup> Zirkoniumkloridia käytettiin 76,2 mg (0,327 mmol) ja tereftaalihappoa 53,7 mg (0,323 mmol) A-reaktorissa, ja vastaavasti 76,0 mg (0,326 mmol) sekä 53,6 mg (0,323 mmol) B-reaktorissa. Liuotinta käytettiin 35 ml molemmissa reaktioissa. Uunia lämmitettiin 48 tuntia 110 °C, jonka jälkeen se jäähdytti huoneenlämpötilaan 18 tunnin ajan noin 4,7 °C/h nopeudella. Reaktorikohtaiset saannot olivat: A: 73,8 mg ja B: 100,6 mg. Neljännessä ja viidennessä erässä käytettiin rinnakkain kahta eri lähtöainemäärää, mutta samaa liuotinmäärää. Tavoitteena oli kokeilla, miten lähtöaineiden konsentraatio vaikuttaa tuotteen saantoon sekä kiteiden laatuun tietyllä liuotinmäärällä. A-reaktoriin (neljäs erä) lisättiin 75,8 mg (0,325 mmol) zirkoniumkloridia ja 53,5 mg (0,322 mmol) tereftaalihappoa. B-reaktoriin (viides erä) lisättiin lähtöaineita kaksinkertaiset määrät eli 151,3 mg (0,649 mmol) zirkoniumkloridia ja 105,9 mg (0,637 mmol) tereftaalihappoa. Liuottimen määrä oli molemmissa reaktoreissa 35 ml. Reaktoreita lämmitettiin uunissa MOF UiO-66 synteesille tyypillisesti 48 tuntia 120 °C:ssa. Muissa erissä käytettiin 110 °C lämpötilaa, jotta alemmaa lämpötilaa voitiin samalla kertaa hyödyntää muiden MOF-synteesireaktioiden kanssa. Uunin jäähdytysnopeus oli noin 5,3 °C/h. Neljännen erän reaktorikohtainen saanto oli 165,2 mg (A) ja viidennen erän 78,5 mg (B). Saannon perusteella lähtöaineiden konsentraation lisääminen kaksinkertaiseksi ei lisännyt saantoa, vaan päinvastoin, sen ollessa noin 48 % pienempi. Tähän voivat vaikuttaa moninaiset reaktiota ohjaavat tekijät, kuten sekoituksen puute, suuremman ainemäärän aiheuttamat liukoisuusongelmat ja pH:n muutokset. Jauheröntgendiffraktiomittausten perusteella molempien erien tuotteilla on huono kiteisyys ja pieni kidekoko, mutta kuvioissa ei kuitenkaan ollut nähtävissä reaktiossa mahdollisesti muodostuneiden kiteisten sivutuotteiden aiheuttamia diffraktiopiikkejä. PXRD-datat esitellään tarkemmin luvussa 9.1.

### 8.1.3 IISERP-MOF26 ja IISERP-MOF27

IISERP-MOF26 ( $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{O}(\text{Ad})(\text{BDC})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMA})$ ) valmistettiin kirjallisuuden ohjeen mukaan liuottamalla 40,3 mg (0,202 mmol) kupariasetaattia ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ja 27,2 mg (0,201 mmol) adeniinia (Ad) sekä 16,9 mg tereftaalihappoa (0,102 mmol) 2 ml:an DMA:a ja 2 ml:an vettä.<sup>94</sup> Seosta sonikoitiin noin 5 minuuttia kiinteiden lähtöaineiden liukenemisen edistämiseksi. Sonikoitu liuos siirrettiin 25 ml:n autoklaaviin, joka laitettiin esilämmitettyyn 120 °C:n uuniin 72 tunniksi. Jäähdytysajaksi huoneenlämpötilaan asetettiin 12 tuntia, joka vastaa noin 8 °C/h jäähdytysnopeutta. Reaktioseos siirrettiin autoklaavista koeputkeen ja se pestiin ensin kolmesti 5 ml:lla DMA:a ja toiset kolme kertaa metanolilla. Tuotetta kuivatettiin

noin 80 °C:n uunissa yön yli. Yhdisteen saannoksi saatiin 46,7 mg. Kuvassa 17 on esitetty yhdisteen (CSD tunniste: NOWZUX<sup>94</sup>) kiderakennetta *c*-kideakselin suunnasta katsottuna.

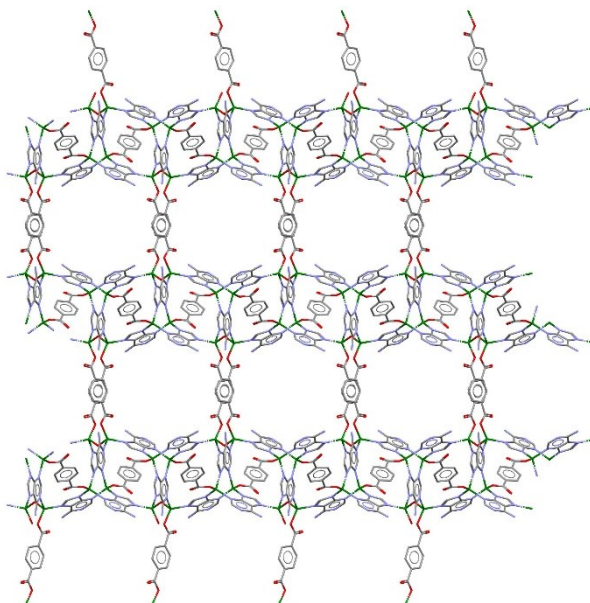


**Kuva 17.** IISERP-MOF26:n kanavisto *c*-kideakselin suunnasta katsottuna.<sup>94</sup> Oranssilla kuvataan kupariatomeita.

IISERP-MOF26:n amiinipitoinen versio valmistettiin kirjallisuuden ohjeen mukaan liuottamalla 40,3 mg (0,202 mmol) kupariasetaattia ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ja 27,2 mg (0,201 mmol) adeniinia sekä 18,1 mg (0,100 mmol) 2-aminotereftaalihappoa 2 ml:an DMA:a ja 2 ml:an vettä.<sup>94</sup> Muilta osin synteesi suoritettiin täysin vastaavasti kuten tereftaalihaposta valmistetulla IISERP-MOF26:lla. Aminoidun yhdisteen saannoksi saatiin 33,0 mg.

IISERP-MOF27  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_{1/2}[\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ad})_3(\text{BDC})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_{1/2}$  valmistettiin kirjallisuuden ohjeen mukaan liuottamalla 60,2 mg (0,202 mmol) sinkkinitraattia ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ja 27,0 mg (0,200 mmol) adeniinia sekä 16,8 mg tereftaalihappoa (0,101 mmol) 2 ml:an DMF:a ja 2 ml:an vettä. Seokseen lisättiin myös 1,5 ml metanolia.<sup>94</sup> Seosta sonikoitiin noin 5 minuuttia, jotta kaikki kiinteä aines saatiin liukenemaan. Liuos siirrettiin 25 ml:n autoklaaviin, joka laitettiin esilämmitettyyn 120 °C:n uuniin 72 tunniksi. Jäähdytysaika takaisin huoneenlämpötilaan oli 12 tuntia noin 8 °C/h nopeudella. Reaktioseos siirrettiin autoklaavista koeputkeen ja se pestiin ensin kolmesti 5 ml:lla DMF:a ja toiset kolme kertaa metanolilla. Tuotetta kuivatettiin noin 80 °C:n uunissa yön yli. Yhdisteen saannoksi saatiin 17,1 mg. IISERP-MOF27:n heikompi saanto saattaa osittain johtua pienestä virheestä käytettyjen liuotinten määrissä. DMF:a ja vettä käytettiin virheellisesti molempia 2 ml oikean 2,5 ml:n sijasta. Tällöin metanolia oli noin 15 % liikaa suhteessa ohjeen mukaisten määrien välisiin

suhteisiin (1:1:0,6; DMF:H<sub>2</sub>O:MeOH). Kuvassa 18 on esitetty yhdisteen (CSD-tunniste: SOXPED<sup>94</sup>) ortogonaalisia kanavia sisältävää kiderakennetta.



**Kuva 18.** IISERP-MOF27:n kanavisto *c*-kideakselin suunnasta katsottuna.<sup>94</sup> Vihreällä kuvataan sinkkiatomeita.

IISERP-MOF27:n amiinipitoinen versio valmistettiin kirjallisuuden ohjeen mukaan liuottamalla 60,1 mg (0,202 mmol) sinkkinitraattia (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) ja 27,0 mg (0,200 mmol) adeniinia sekä 18,3 mg (0,101 mmol) 2-aminotereftaalihappoa 2 ml:an DMF:a ja 2 ml:an vettä sekä 1,5 ml:an metanolia. Muilta osin synteesi suoritettiin täysin vastaavasti kuten tereftaalihaposta valmistetulla IISERP-MOF27:lla. Eristetyn MOF tuotteen saannoksi saatiin 19,0 mg.

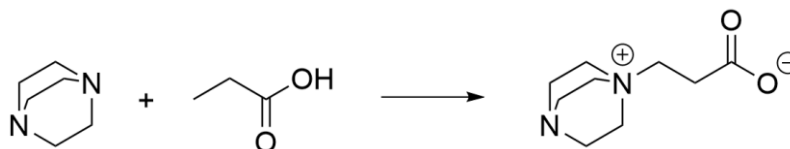
## 8.2 Ligandien synteetit

### 8.2.1 3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktan-1-ium-1-yyli)propionaatti

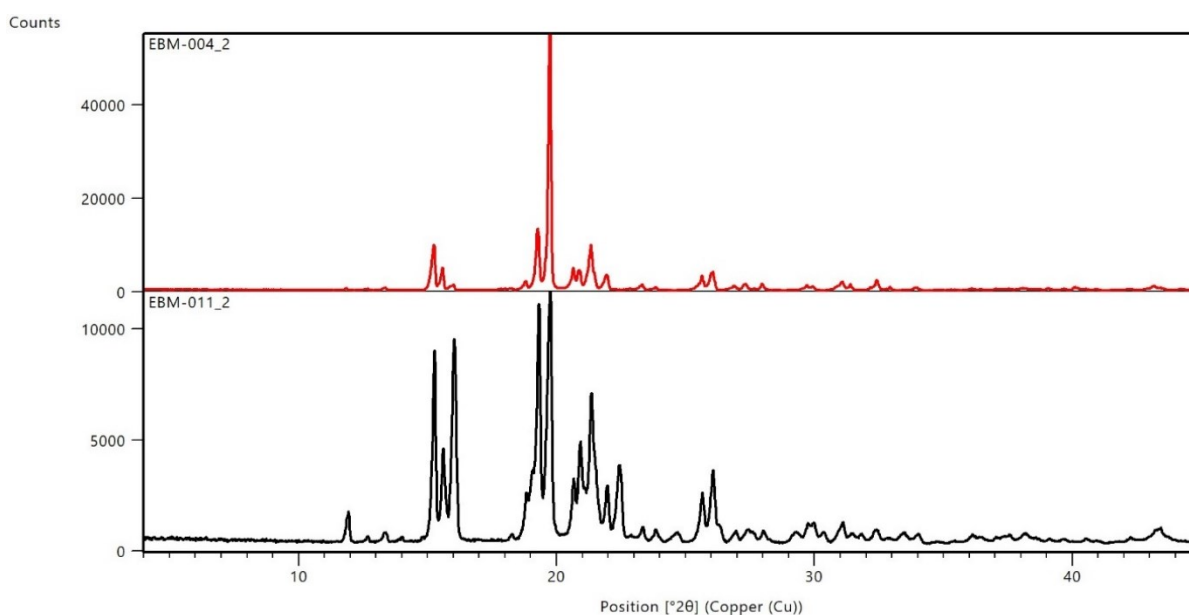
DABCOPr ligandi (3-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktan-1-ium-1-yyli)propionaatti) valmistettiin kirjallisuudesta mukailun synteessin mukaisesti liuottamalla 2,7998 g (24,96 mmol) 1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaania (dabco) 40 ml:an dimetyyliformamidia (DMF) 100 ml dekanterilasissa, jonka jälkeen liuokseen lisättiin 3,44 ml (50 mmol) propeenihappoa.<sup>83</sup> Synteessin reaktioyhtälö on esitetty kuvassa 19. DABCOPr-ligandia valmistettiin kaksi erää, joista ensimmäisen erän saannoksi saatiin 1,3566 g eli noin 29 % ja toisen erän saannoksi 2,8383 g eli noin 62 %. Toista erää ei tosin kuivattu vakuuissa ennen punnitsemista, mikä voi



osaltaan vaikuttaa saantoon. Molempien erien jauheröntgendiffraktiokuviot mitattiin, ja ne on esitetty kuvassa 20. Kuvioista nähdään, että 1. erän tuotteella on noin 20° kulmalla todella intensiivinen piikki, mikä heikentää muiden piikkien erottuvuutta. Kuvioiden lähempi tarkastelu osoittaa molempien yhdisteiden olevan samaa tuotetta, koska piikkien paikat vastaavat hyvin toisiaan.



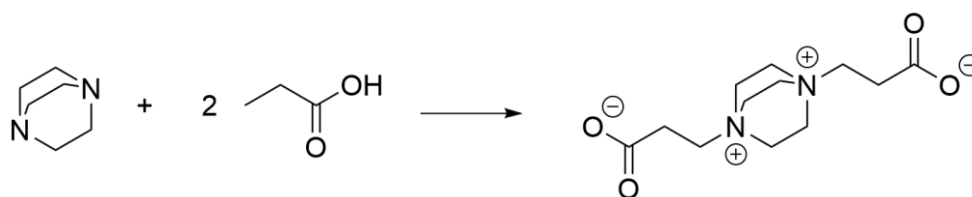
**Kuva 19.** DABCOPr-ligandin synteesin reaktioyhtälö.



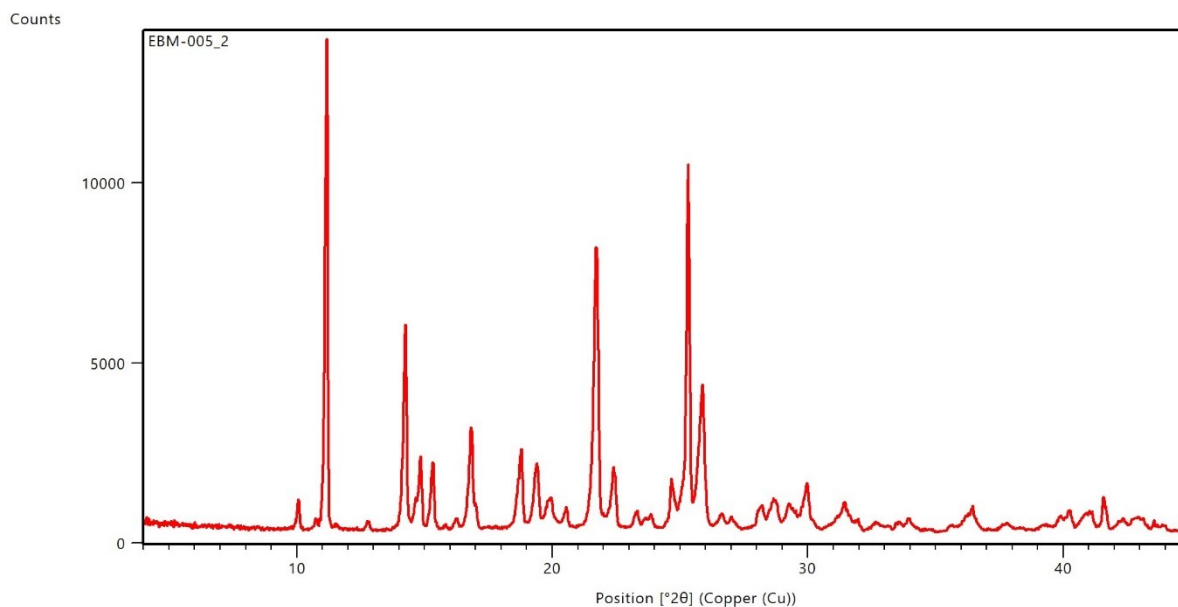
**Kuva 20.** DABCOPr-ligandin molempien valmistuserien tuotteista mitatut PXRD-kuviot. Erä 1 ylempi ja erä 2 alempi kuvio.

### 8.2.2 3,3'-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani-1,4-di-ium-1,4-diyyli)propionaatti

DABCOdPr-ligandi (3,3'-(1,4-diatsabisyklo[2.2.2]oktaani-1,4-di-ium-1,4-diyyli)propionaatti) valmistettiin samaa kirjallisuusviitettä mukaillen 100 ml:n dekanterilasissa liuottamalla 4,5016 g (40,13 mmol) dabcoa 50 ml:an vettä, jonka jälkeen liuokseen lisättiin 10,95 ml (160 mmol) propeenihappoa.<sup>83</sup> Synteesin reaktioyhtälö on esitetty kuvassa 21. DABCOdPr-ligandin saannoksi saatiin 4,708 g eli noin 46 %. Tuotteesta mitattu PXRD-kuvio on esitetty kuvassa 22.



**Kuva 21.** DABCOdPr-ligandin synteesin reaktioyhtälö.

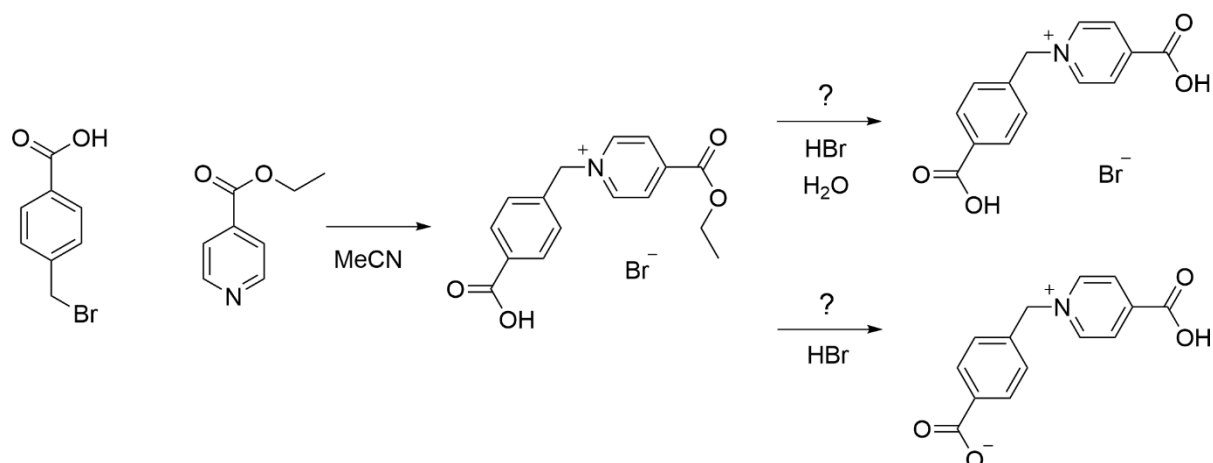


**Kuva 22.** DABCOdPr ligandin synteesituotteesta mitattu PXR-kuvio.

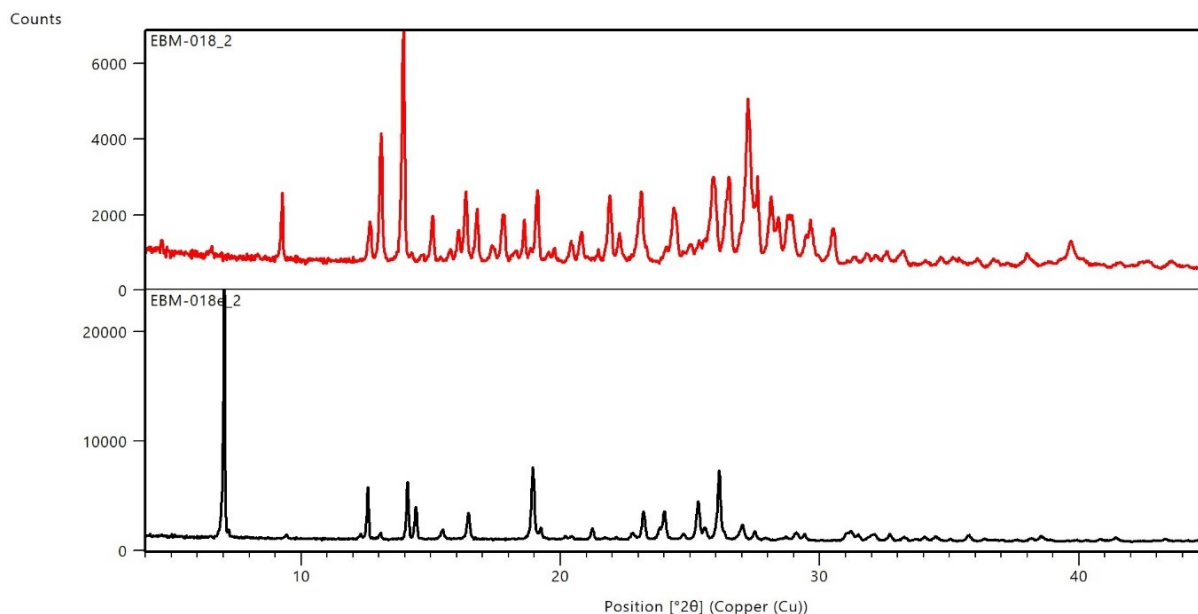
### 8.2.3 4-karboksi-1-(4-karboksibentsyyli)pyridiini

HCcbp-ligandi (4-karboksi-1-(4-karboksibentsyyli)pyridiini) valmistettiin kahden eri kirjallisuuden ohjeen mukaisesti, koska ensimmäisen synteesireseptin mukainen synteesimenetelmä ei tuottanut lopputuotetta lainkaan. Synteesiohjeiden perusteella oletettiin, että muodostuva tuote olisi bromidisuola, mutta SCXRD osoitti tuotteen olevan kahtaisioninen monohydraatti yhdiste, jossa ei ole mukana bromia. Epäonnistuneessa synteesissä liuotettiin ensin 2,1499 g (10,00 mmol) 4-(bromometyyli)bentsoehappoa 10 ml:an DMF:a. Liuos lisättiin pisara kerrallaan toiseen liuokseen, jossa oli liuotettuna 1,2303 g isonikotiinihappoa (9,99 mmol) 80 ml:an DMF:a. Seosta sekoitettiin ja lämmitettiin yön yli 70 °C:ssa. Reaktiossa olisi pitänyt muodostua kiinteää ainesta, mutta näin ei tapahtunut. Seosta säilytettiin pakastimessa 6 päivää, minkä jälkeen siihen lisättiin dietyylieetteriä. Tällöin muodostui jonkin verran hienojakoista saostumaa, mutta jatkokäsittelyistä huolimatta saostumaa muodostui liian vähän, jotta sitä olisi voitu tuotteena eristää.<sup>85</sup>

Toisen artikkelin ohjeen mukaisesti tehdyllä synteesillä tuotteen valmistus onnistui. Synteesin reaktioyhtälö on esitetty kuvassa 23. Synteesissä 3,15 g (14,65 mmol) 4-(bromometyyli)bentsoehappoa ja 2,28 ml etyyli-isonikotinaattia (15 mmol) lisättiin 100 ml:n kolviin, jossa oli 50 ml:n asetonitriiliä. Seosta refluksottiin 3 vuorokautta 85 °C öljyhautteessa. Muodostunut saostuma imusuodatettiin ja pestiin asetonitriilillä, jonka jälkeen muodostunut ligandiesteri kuivattiin ensin imusuodatuksessa ja sen jälkeen vielä eksikaattorissa. Seuravaksi esteri liuotettiin 15 % vetybromidiin ja liuosta refluksottiin 2 tuntia 90 °C öljyhautteessa. Liuoksen annettiin jäähtyä yön yli vetokaapissa, jotta vetybromidijäämät haihtuisivat kokonaan pois liuoksesta. Tämän jälkeen saostuma suodatettiin ja pestiin dietyylieetterillä.<sup>86</sup> Saannoksi saatiin 2,7004 g (saanto-% = 55 %). Myöhemmin valmistettiin vielä erikseen pieni erä HCcbp-ligandin synteesin esterivälituotetta, jotta itse ligandin ja sen esterivälituotteen välinen ero voitaisiin varmistaa kokeellisesti PXRD-mittauksella. Ligandin ja sen esterivälituotteen PXRD-kuviot on esitetty kuvassa 24.



**Kuva 23.** HCcbp -ligandin synteesin reaktioyhtälö. Ylempi lopputuote on oletettu bromidisuolatuote ja alempi on SCXRD:n perusteella määritetty reaktiossa todellisuudessa muodostunut tuote.<sup>86</sup>

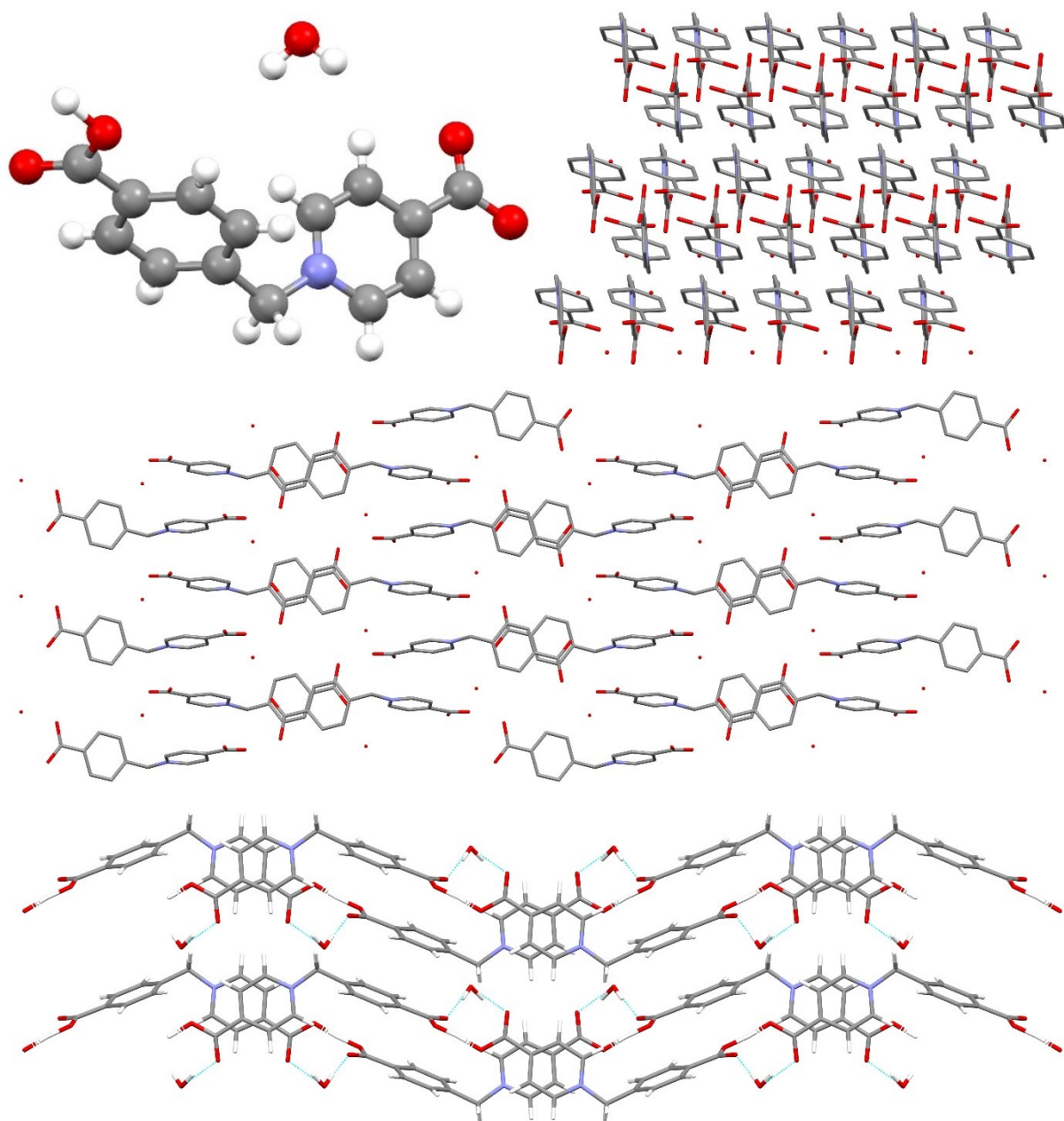


**Kuva 24.** HCcbp-ligandin PXRD-kuvio (punaisella) ja sen esterivälituotteen PXRD-kuvio (mustalla).

HCcbp-ligandin ollessa vasta melko vähän käytetty ligandi MOF-yhdisteiden valmistuksessa, sille määritettiin kiderakenne yksikideröntgendiffraktiomenetelmällä. Monohydraattisen rakenteen alkeiskoppiparametrit on esitetty taulukossa 6. Kuvassa 25 on esitetty yhdisteen atomaarinen rakenne sekä *a*-, *b*- ja *c*-kideakseleiden suuntaiset molekyylien pakkautumiskuvat. Rakenteet pakkautuvat *b*-kideakselin suunnassa melko tiiviisti lomittain sekä vastakkaisuuntaisesti toisiinsa nähden, muodostaen kerroksia, jotka ovat myös hieman limittäin toisiinsa nähden. Katsottaessa *a*-kideakselin suunnasta molekyylit näyttävät olevan vierekkäin ikään kuin inversiopeilikuvina toisistaan. Pareittain olevat rakenteet ovat lomittain toisten rakenneparien kanssa, ja joka toinen pystyrivi on kääntynyt vastakkaiseen suuntaan. Rakenteet ovat lomittain myös *a*-akselin suuntaisesti, eli ”rakenneparissa” olevat molekyylit ovat todellisuudessa peräkkäin. Pakkautumiskuvassa *c*-akselin suunnasta katsottuna nähdään, että kiderakenteessa muodostuu supramolekulaarisia 1D-ketjuja, jossa vety on läsnä ns. varauksellisena protonina donorin ja akseptorin välillä. Lisäksi liuotinmolekyylit vahvistavat osaltaan rakennetta intermolekulaarisilla vetysidoksilla, jotka muodostuvat karboksyylihapporyhmien happiatomien ja liuotinmolekyylien välille.

Taulukko 6. HCcbp-monohydraatin alkeiskoppiparametrit

<b>Alkeiskoppiparametrit</b>	
Empiirinen kaava	$C_{14}H_{13}NO_5$
Avaruusryhmä	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	6.61948(15)
$b/\text{Å}$	26.8446(7)
$c/\text{Å}$	7.1396(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	103.903(3)
$\gamma/^\circ$	90
Tilavuus/ $\text{Å}^3$	1231.52(6)

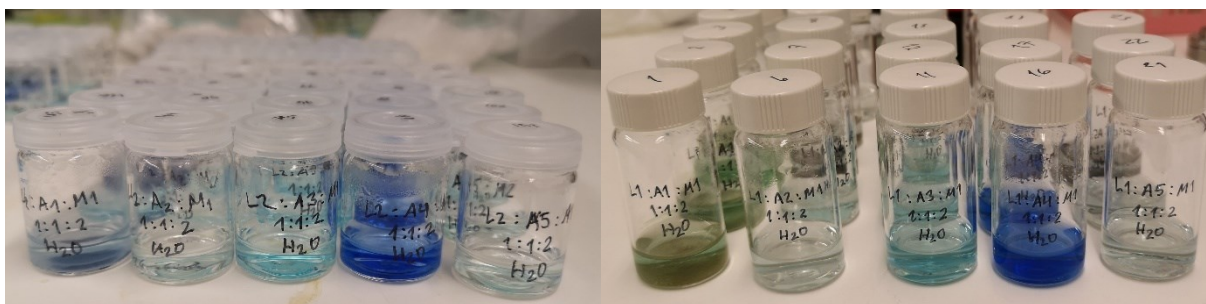


**Kuva 25.** HCcbp monohydraatti-ligandin rakenne sekä pakkautumiskuvat *a*-kideakselin suunnassa (keskellä), *b*-kideakselin suunnassa (oikea yläkuva) ja *c*-kideakselin suunnassa (alakuva), josta nähdään kiderakenteessa olevat vetysidokset.

### 8.3 Haihdutuskiteytykset

Haihdutuskiteytyssarjat valmistettiin tekemällä 25 mM liuksilla yhdistelmiä 8 ml:n kannellisiin lasipulloihin (kuva 26). Osa kiteytyksistä valmistettiin 20 ml:n skintillaatiopulloihin, ja niitä lämmitettiin noin 80 °C uunissa 3 vuorokautta. Reaktioihin pipetoidut liuostilavuudet ligandeille ja metallisuoloille olivat 0,5–1 ml riippuen halutusta L:M suhdelvusta. Osassa kiteytyksistä on käytetty vain yhtä ligandia sekä yhdenlaista

metallisuolaa, ja osassa puolestaan näiden lisäksi yhtä apuligandia. Osassa kiteytyksistä on liuottimena pelkkää vettä, osassa pelkkää metanolia ja osassa näiden sekoitus vaihtelevin osuuksin riippuen missä liuottimessa eri komponentit lähtötilanteessa olivat. Kiteytyssarjoissa varioitiin myös liuottimien välisiä seossuhteita. Kiteytysreaktioita valmistettiin yhteensä 243 kappaletta, joista 124 reaktiossa käytettiin ainoastaan veteen liuotettuja lähtöaineita ja 13:sta reaktion osalta ainoastaan metanoliin liuotettuja lähtöaineita. Lukumäärien ero selittyy sillä, että kaikki apuligandit sekä 2/5 metallisuolasta oli alun alkaen liuotettu ainoastaan veteen, jolloin lopuissa 97 kiteytysastiassa käytettiin metanolin lisäksi myös aina vähintään yhtä veteen liuotettua komponenttia. Uunissa lämmitettyjä kiteytyksiä valmistettiin yhteensä 50 kappaletta, ja nämä kaikki olivat rinnakkaisia reaktioita huoneenlämpötilassa valmistetuille kiteytysreaktioille.



**Kuva 26.** Esimerkkejä haihdutuskiteytysastioista. Vasemmalla on 8 ml:n painokorkillisia lasipulloja ja oikealla 20 ml:n kierrekorkillisia skintillaatiopulloja.

Aluksi syntetisoiduista ligandeista valmistettiin vesi- ja/tai metanoliliuokset haihdutuskiteytyksiä varten. DABCOPr-ligandi liuotettiin veteen ja metanoliin, DABCODPr-ligandin vain veteen ja HCcbp-ligandi vain metanoliin. Vähäisen tuotemäärän takia, DABCOPr-ligandin 100 mM varastovesiliuos valmistettiin 25 ml:n mittapulloon liuottamalla yhdistettä veteen 0,4628 g (2,5 mmol). 25 mM liuos valmistettiin siirtämällä koko liuos 100 ml:n mittapulloon ja täyttämällä sen merkkiin asti vedellä. Metanoliliuos valmistettiin suoraan 25 mM pitoisuuteen punnitsemalla 0,4606 g (2,5 mmol) ligandia ja liuottamalla sen 100 ml:n mittapullossa metanoliin. DABCODPr-ligandin 100 mM varastovesiliuos valmistettiin liuottamalla ligandia 2,5634 g (10 mmol) veteen 100 ml:n mittapullossa. 25 mM liuos valmistettiin mittaamalla 25 ml 100 mM:n liuosta 100 ml:n mittapulloon, joka täytettiin merkkiin asti vedellä.

HCcbp-ligandin liuottaminen osoittautui edellä mainittuja ligandeja hankalammaksi, sillä se ei suoraan liennut mihinkään kokeilluista liuottimista, joita olivat vesi, metanoli, DMF ja etanoli.

Ligandi liukeni lopulta hyvin hitaasti ainoastaan metanoliin, kun liuoksen pH:ta säädettiin riittävän emäksiseksi. Ligandin syntetiikasta on toistaiseksi vain vähän kirjallisuutta, joista vain yhdessä artikkelissa oli maininta sen liukenemisominaisuuksista.<sup>85</sup> Siinä HCcbp oli liuotettu metanoliin ja liuoksen pH oli säädetty noin 7:än 0,1 M NaOH:in avulla. Tätä kokeiltaessa kaikki kiinteä aines ei kuitenkaan liennut, vaikka liuoksessa olevan ligandin konsentraatio oli vain kymmenesosa siitä mitä artikkelissa oli käytetty. Vasta kun liuoksen pH nostettiin noin 11–12 kohdalle 1 M NaOH:in avulla (kului noin 5–10 ml), kaikki kiinteä aines oli liennut yön/seuraavan vuorokauden aikana. HCcbp-ligandin 25 mM metanoliliuos valmistettiin 50 ml:n mittapulloon liuottamalla 0,4223 g (2,5 mmol) yhdistettä. Ligandin huono liukoisuus johtuu sen kahtaisionisuudesta, koska tällöin molekyyli on neutraali. Jos kyseessä olisi ollut yhdisteen bromidisuolamuoto sen olisi voinut olettaa liukenevan selvästi paremmin edellä mainittuihin liuottimiin.

Metallisuolaliuokset valmistettiin 100 ml mittapulloihin ensin 50 mM pitoisina varastoliuoksina punnitsemalla 5 mmol jokaista metallisuolaa, jotka liuotettiin joko veteen, metanoliin tai molempiin. Näistä liuksista valmistettiin 25 mM liuokset laimentamalla 50 ml 50 mM liuosta 100 ml mittapulloon. Käytetyt metallisuolaliuokset on esitetty taulukossa 7, jossa on esitettynä molekyylipainot, punnitut määrät ja käytetyt liuottimet jokaiselle metallisuolalle. Kaikki metallisuolat liukenivat veteen, mutta poikkeuksena muista metalli-heksafluorosilikaatit eivät lienneet metanoliin, joten niiden osalta kiteytyksissä käytettiin vain suolojen vesiliuoksia.

Taulukko 7. Haihdutuskiteytyksissä käytetyt metallisuolat, niiden molekyylipainot, punnitut määrät ja käytetyt liuottimet kaikille suoloille 50 mM liuosten valmistuksessa

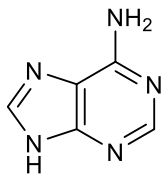
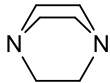
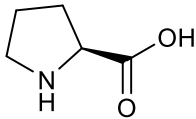
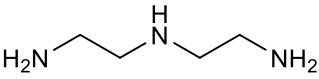
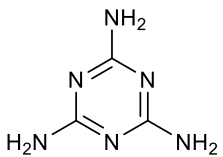
Metallisuola	Molekyyli-paino (g/mol)	Punnittu määrä (g)	Liuottimet
CuSiF <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	313,71	0,7842	H <sub>2</sub> O
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	241,60	1,2031; 1,2030	H <sub>2</sub> O, MeOH
Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	199,65	0,9974; 0,9980	H <sub>2</sub> O MeOH
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	370,54	1,8542; 1,8554	H <sub>2</sub> O MeOH
ZnSiF <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	315,54	0,7903	H <sub>2</sub> O

Apuligandeina käytettiin taulukkoon 8 listattuja yhdisteitä, jotka kaikki olivat kaupallisesti saatavilla. Apuligandit liuotettiin ainoastaan veteen. Adeniini oli apuligandeista niukkaliukoisin, mutta lämmittämällä liuosta lämpölevyllä kaikki kiinteä aines saatiin



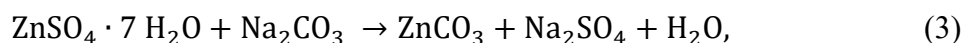
liukenemaan veteen. Huoneenlämpötilassa yhdiste alkoi kuitenkin pikkuhiljaa kiteytymään ulos liuoksesta. Adeniinin osalta liuoksia jouduttiinkin valmistamaan useampia eriä, sillä se pysyi veteen liuenneena vain noin 12 vuorokauden ajan, kunnes se kiteytyi liuoksessa. Kaikki apuligandiliuokset valmistettiin suoraan 25 mM:n pitoisuuteen. Yhdisteiden punnitut määrät sekä molekulaariset rakenteet on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Käytetyt apuligandit, niiden rakennekuvat ja 25 mM liuosten valmistuksessa käytetyt määrät

Yhdiste	Rakenne	Punnittu määrä (g)	Molekyylipaino (g/mol)
adeniini		0,3378	135,13
dabco		0,2810	112,17
L-proliini		0,2883	115,13
dietyylitriamiini		neste, 0,27 ml	103,17
melamiini		0,3156	126,12

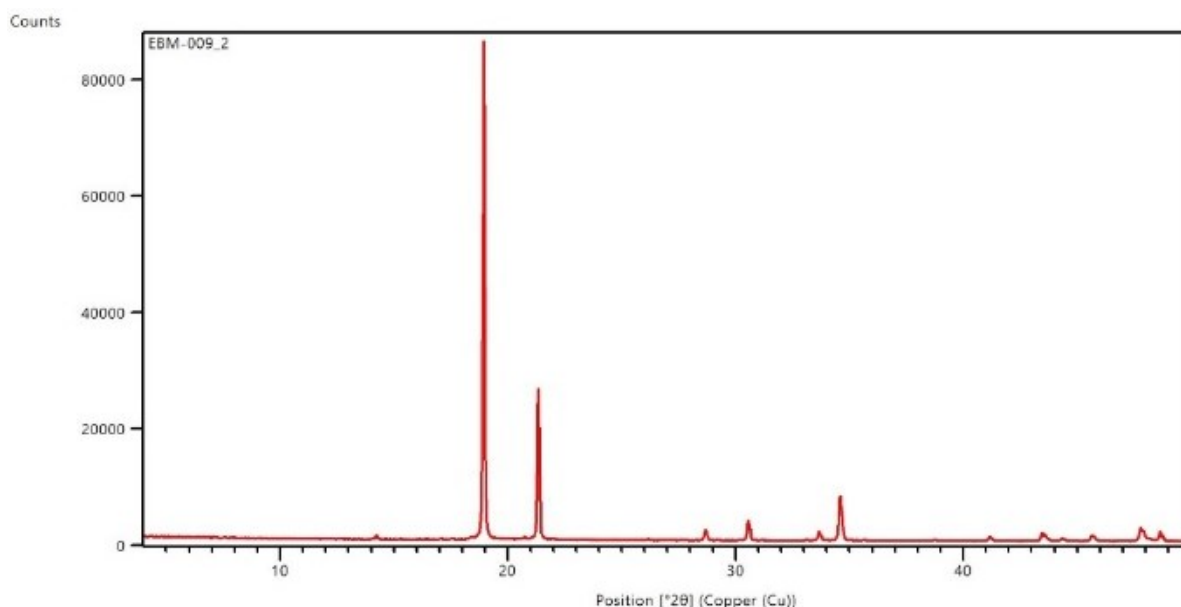
### 8.3.1 Heksafluorosilikaattien valmistus

Kupari- ja sinkkiheksafluorosilikaatteja ei ollut kaupallisesti saatavilla, joten ne valmistettiin itse kupari- ja sinkkikarbonaateista sekä fluoripiihaposta. Myöskään sinkkikarbonaattia ei ollut saatavilla, joten se valmistettiin itse sinkkisulfaatista ja natriumkarbonaatista reaktioyhtälön 3 mukaisesti:

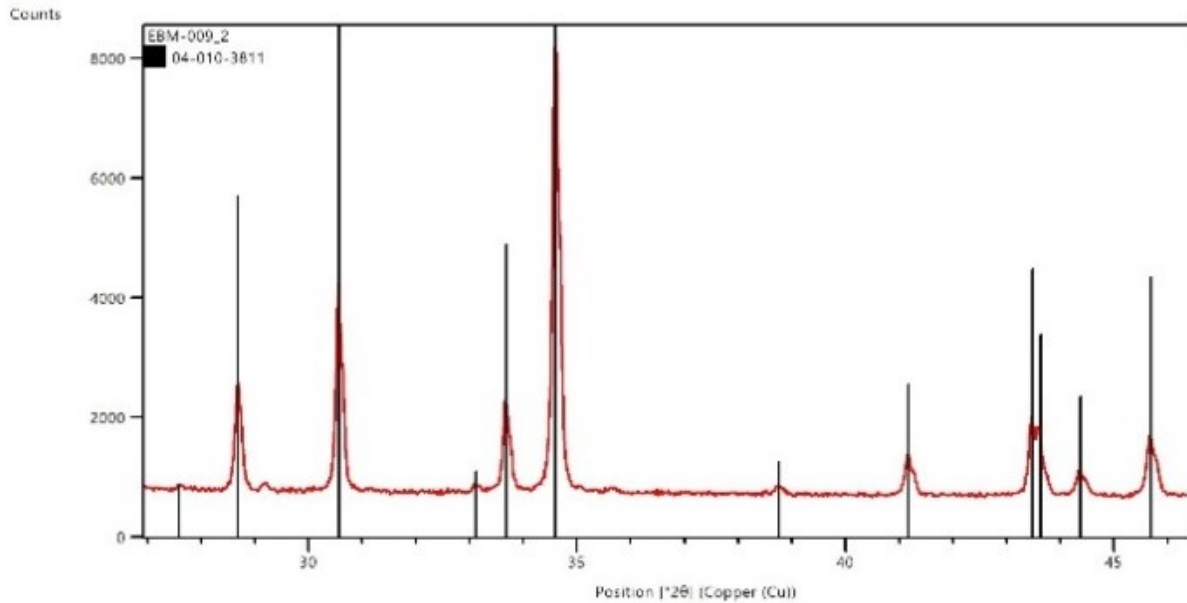


lisäämällä 4,5820 g (16 mmol) sinkkisulfaattiheptahydraattia ja 1,6931 g (16 mmol) natriumkarbonaattia 50 ml:an vettä dekantterilasissa. Seosta sekoitettiin hetki, jonka jälkeen saos suodatettiin ja kuivatettiin imusuodattamalla.

Sinkkiheksafluorosilikaattiheksahydraatti ( $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) valmistettiin lisäämällä muoviseen dekantteriin aiemmin valmistettu sinkkikarbonaatti (n. 2 g, 16 mmol) sekä 5 ml vettä. Seokseen lisättiin pisara kerrallaan 33 % fluoripiihappoa samalla koko ajan sekoittaen seosta. Happoa lisättiin niin kauan, kunnes seoksesta ei enää vapautunut hiilidioksidia (happoa kului noin 5 ml). Tämän jälkeen liuos kaadettiin kuivumaan muoviselle petrimaljalle, jossa liuottimen annettiin haihtua. Muodostuneen kiinteän kerroksen pintaa rikottiin säännöllisin väliajoin, jotta kaikki liuotin pääsisi haihtumaan. Kun jäljellä ei ollut juurikaan liuotinta, kiinteä aines liuotettiin uudelleen pieneen määrään vettä ja suodatettiin reaktiossa muodostuva piidioksidi epäpuhtaus pasteur-pipettiin asetetulla pienellä pumpulitupolla. Liuos kuivattiin uudestaan petrimaljalla ja kun tuote oli silmin nähden kuivunut, se siirrettiin lasipurkkiin ja eksikaattoriin. Tuotteen PXRD-kuvio mitattiin tuotteen kemiallisen ja rakenteellisen koostumuksen varmistamiseksi. Kuvassa 27 on yhdisteelle mitattu PXRD-kuvio ja kuvassa 28 tarkennettu kuva, josta näkyy piikkien paikkojen vastaavuus ICDD-PDF4+-tietokannan<sup>78</sup> koodilla 04-010-3811<sup>95</sup> olevan sinkkiheksafluorosilikaattiheksahydraatin karakteristisiin piikkien paikkoihin.

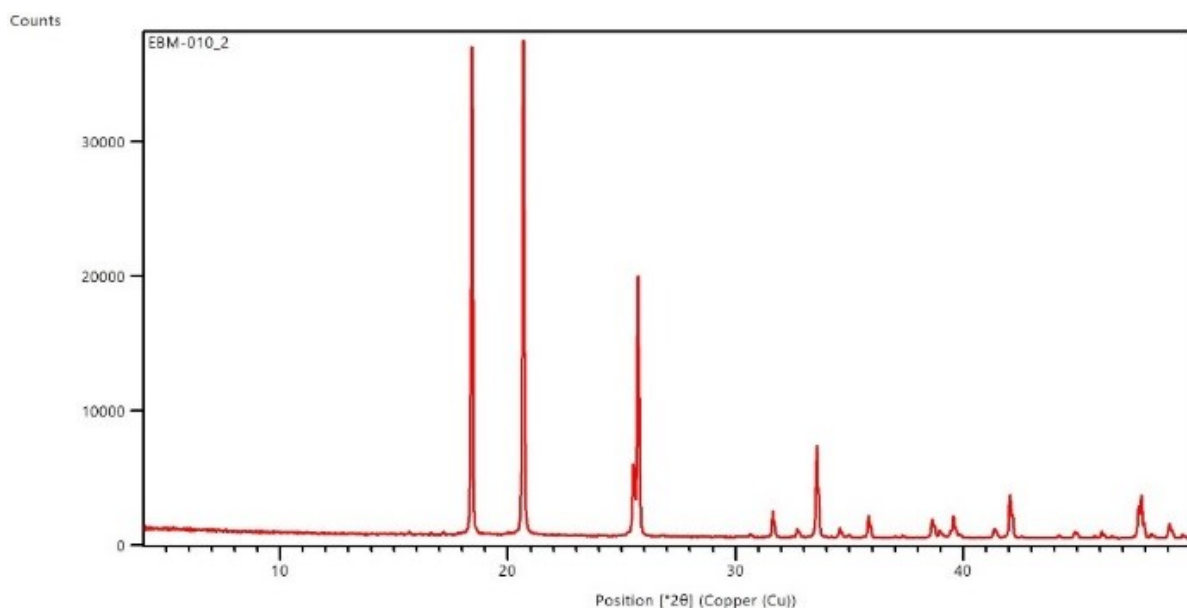


**Kuva 27.** Valmistetulle sinkkiheksafluorosilikaatille mitattu PXRD-kuvio.

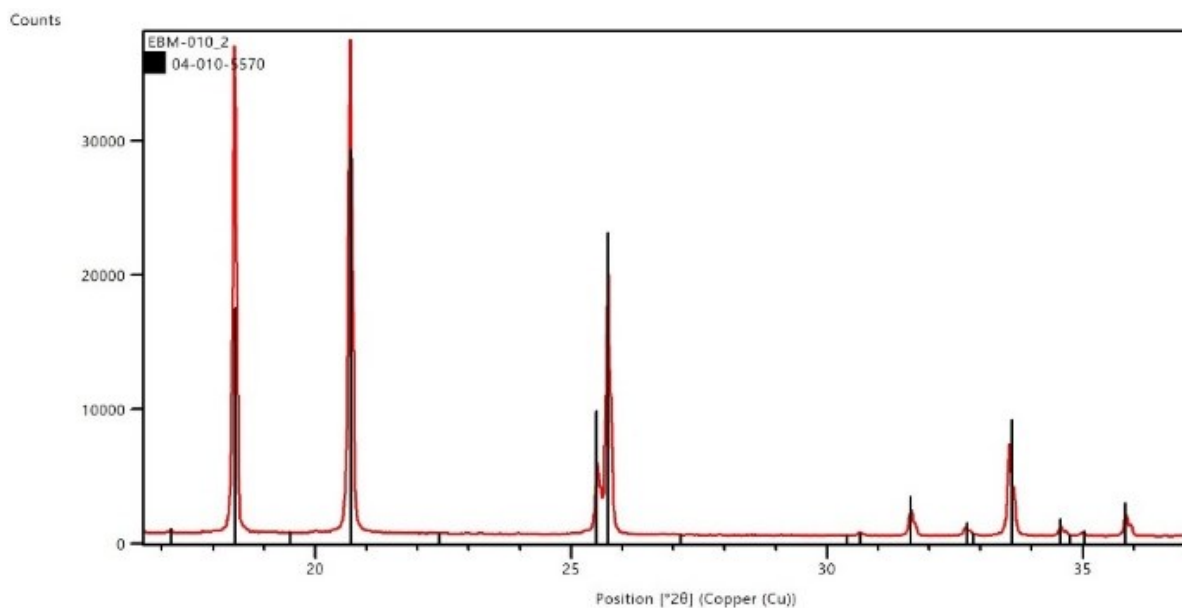


**Kuva 28.** Sinkkiheksafluorosilikaattiheksahydraatin noin 27–46 ° 2θ alueelle tarkennettu PXR D-kuvio, jossa näkyy mustalla referenssin karakteristiset piikit.<sup>95</sup>

Kupariheksafluorosilikaattiheksahydraatti ( $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) valmistettiin täysin vastaavalla tavalla kuin sinkkiyhdiste. Reaktiossa käytetyn kuparikarbonaatin määrä oli 2,003 g (16,2 mmol). Happoa lisätessä kuplimisen päättymisen lisäksi reaktioliuoksen värinmuutos ruskean sävyisestä turkoosiksi indikoi lähtöaineiden kulumista reaktiossa loppuun. Valmistetusta tuotteesta mitattu PXR D-kuvio vastaa hyvin ICDD-PDF4+-tietokannan kupariheksafluorosilikaattiheksahydraatin (viite: 04-010-5570<sup>96</sup>) diffraktiokuvioita (Kuvat 29 ja 30).



**Kuva 29.** Valmistetun kupariheksafluorosilikaattiheksahydraatin PXR D-kuvio.

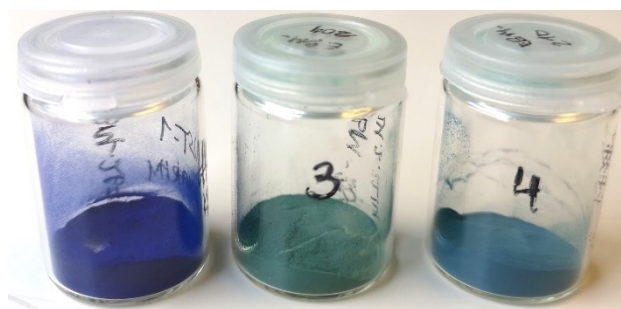


**Kuva 30.** Kupariheksafluorosilikaattiheksahydraatin noin 17–36° 2θ alueelle tarkennettu PXRD-kuvio, jossa näkyy mustalla referenssiyhdisteen karakteristiset piikit.<sup>96</sup>

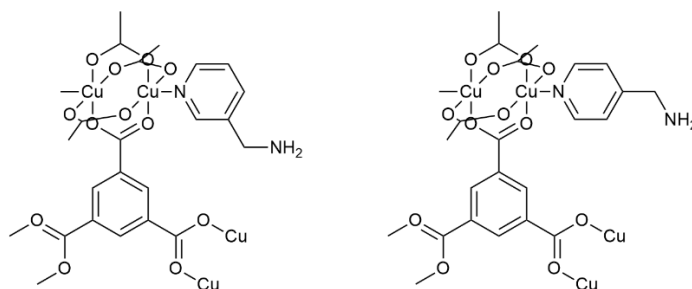
#### 8.4 HKUST-1:n postsynteettinen modifiointi

HKUST-1-MOF-yhdisteen postsynteettisestä muokkaussynteesisistä tehtiin kaksi versiota 3- ja 4-pikolyyliamiineilla (lyhenteet HKUST-1-(3) ja HKUST-1-(4)) kirjallisuuden kahden eri synteesi-ohjeen yhdistelmän pohjalta.<sup>97,98</sup> HKUST-1-yhdistettä oli saatavilla valmiina, joten sitä ei valmistettu erikseen. Ensimmäisenä punnittiin noin 2 g HKUST-1 MOF:ia 50 ml:n kolviin, joka laitettiin yön yli vakuuminjanaan kuivumaan. Vakuuminjassa olevaa kolvia oli tarkoitus myös lämmittää 120 °C:lla öljyhauteella, mutta hienojakoinen tuotejauhe alkoi noin 70°C lämmössä kulkeutua pois kolvista vakuuminjanaan putkistoon, joten lämmitys lopetettiin. Vakuuminjaston avulla kolvissa oleva ilma korvattiin argonkaasulla. Sitten punnittiin mahdollisimman nopeasti kahteen 100 ml:n kolviin 0,5 g kuivattua väriltään tumman violettiä HKUST-1:tä (0,5060 g ja 0,5159 g). Kolvit liitettiin vakuuminjanaan, jossa niitä kuivattiin noin 15 minuuttia, jonka jälkeen näidenkin kolvin ilma korvattiin argonilla. Seuraavaksi molempiin kolveihin lisättiin 30 ml kuplitettua toluenia. Hwang *et al.* artikkelin ohjetta mukaillen kumpaankin synteisiin käytettiin 0,5 g HKUST-1-yhdistettä ja 30 ml:a toluenia. Montoro *et al.* artikkelin ohjeen mukaisesti reaktiossa käytettiin 1:1 kupari:amiini seossuhdetta.<sup>97,98</sup> Kuparin ainemääräksi 0,5 grammassa HKUST-1:tä laskettiin 0,827 mmol, jonka mukaan amiineja lisättiin kolveihin 84 µl. Kolvit liitettiin refluksointilaitteistoihin, joihin oli myös vaihdettu argonilmakehä, jota ylläpidettiin refluksointiputkien päissä olevien argonilla täytettyjen ilmapallojen avulla. Refluksointi tehtiin yön yli 114 °C:n öljyhauteissa. Kun refluksointi oli ollut käynnissä hetken aikaa, ilmapalloon pistettiin muutaman sekunnin ajan

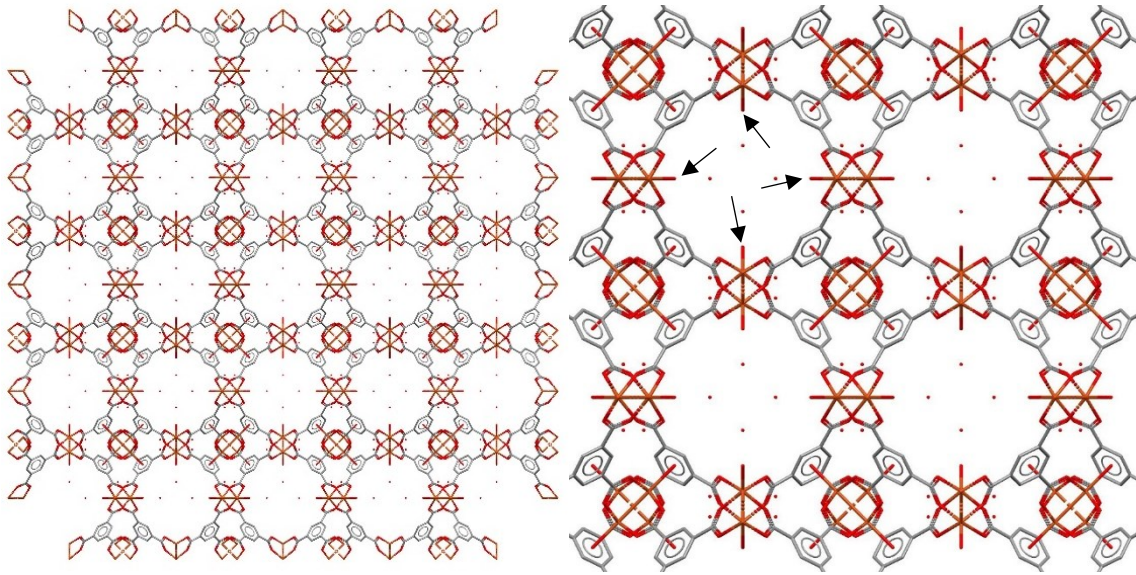
neuloilla, jotta mahdollinen syntynyt paine pääsisi pois suljetusta systeemistä. Refluksointi pysäytettiin vuorokauden kuluttua ja kolveihin laitettiin korkit sekä niiden annettiin jäähtyä hetken aikaa huoneenlämmössä, jonka jälkeen tuotteet imusuodatettiin lasisinterillä ja pestiin lopuksi runsaalla määrällä heksaania. Muodostuneet tuotteet siirrettiin lasipurkkeihin ja siirrettiin eksikaattoriin kuivumaan. Reaktion aikana kuivattu HKUST-1 oli vaihtanut väriä tumman violetista turkoosiksi ja vihreänsiniseksi, mikä indikoi selkeästi, että jotain oli tapahtunut synteessin aikana. Väriero näkyy kuvassa 31. Kuvassa 32 on esitetty oletus pikolyyliamiinien sitoutumisesta HKUST-1:n rakenteen kuparimetallien vapaisiin metallipaikkoihin. 3-pikolyyliamiinin rakenteessa metyyliamiiniryhmä on sitoutunut *meta*-asemaan ja 4-pikolyyliamiinissa *para*-asemaan bentseenirenkaan typpi-atomiin nähden. Lisäksi kuvassa 33 on esitetty HKUST-1-MOF:in verkkorakenne (CSD: FIQCEN<sup>59</sup>) sekä tarkennettu kuva, jossa näkyy verkkorakenteen avoimia metallipaikkoja, joihin pikolyyliamiinit voivat sitoutua. Pikolyyliamiinilla modifioitujen HKUST-1 yhdisteiden PXRD-kuviot mitattiin ja ne on esitetty kuvassa 34.



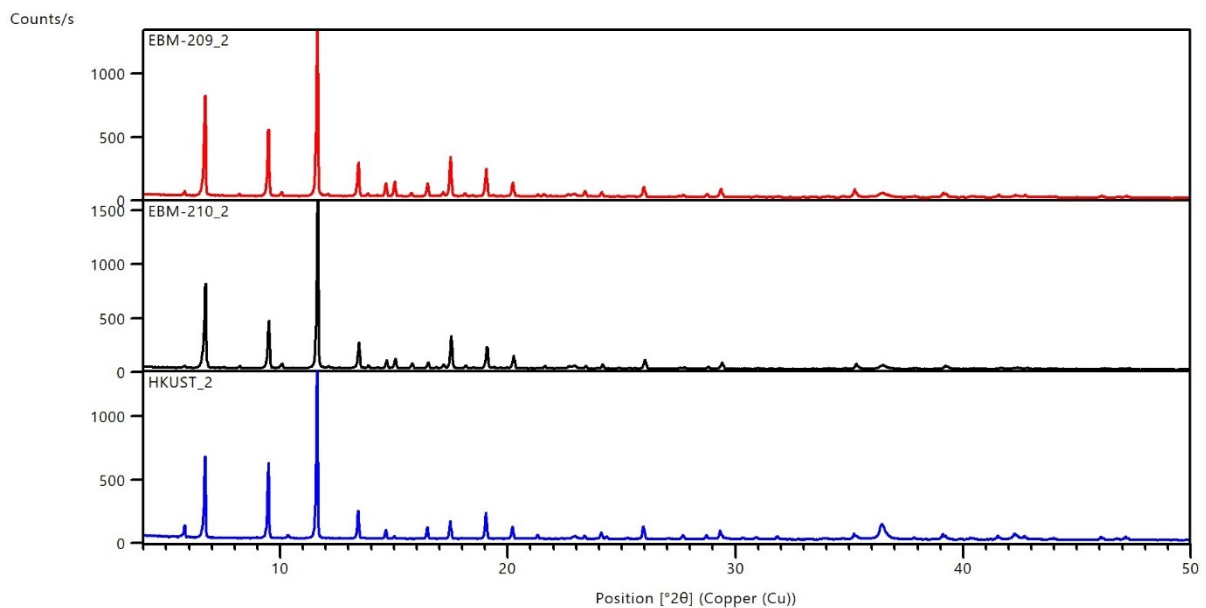
**Kuva 31.** Vasemmalla aktivoitu HKUST-1, keskellä HKUST-1-(3) ja oikealla HKUST-1-(4).



**Kuva 32.** Vasen 3-pikolyyliamiinilla modifioitu HKUST-1-(3):n ja oikealla HKUST-1-(4):n rakenne.



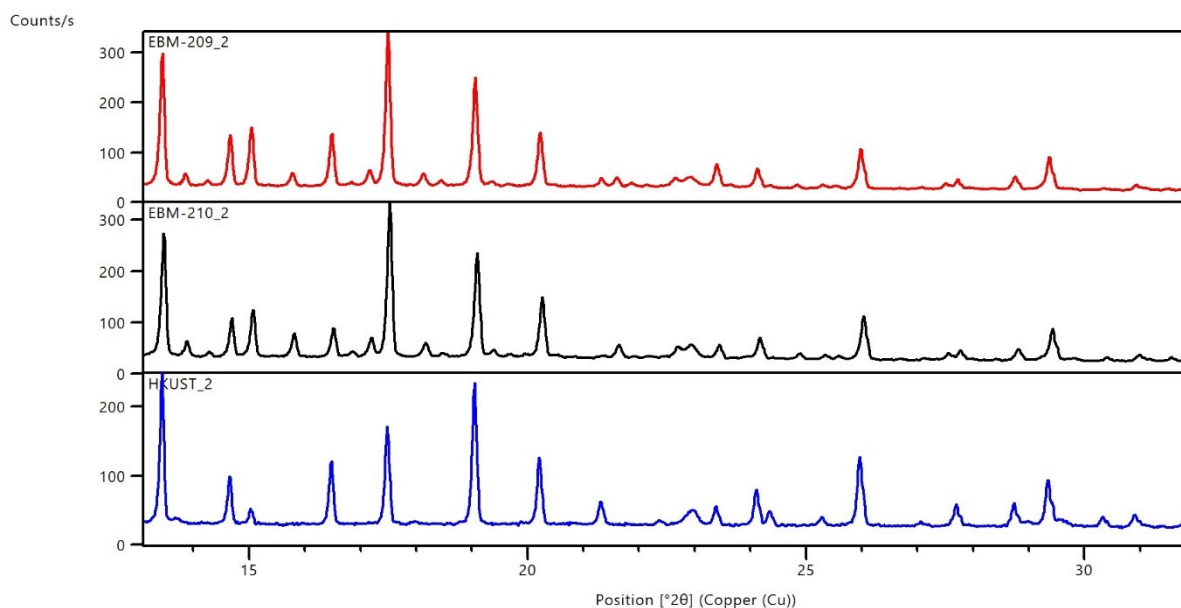
**Kuva 33.** Vasemmalla on HKUST-1 pakkautumiskuva *c*-akselin suunnasta, oikealla tarkennettu kuva kanavistosta, johon on merkitty nuolilla esimerkkinä avoimet metallipaikat kanaviston sisällä.<sup>59</sup>



**Kuva 34.** Pikolyyliamiini modifioitujen tuotteiden PXRDKuviot. 3-pikolyyliamiinilla modifioitu yhdiste on esitetty punaisella, 4-pikolyyliamiinilla modifioitu mustalla ja muokkaamattoman HKUST-1 MOF:in PXRDKuvio sinisellä värillä.

Kuvassa 35 on esitetty PXRDKuvio mittausalueelta  $13\text{--}32^\circ 2\theta$ . Kuvasta nähdään muutamia eroavaisuuksia amiinimodifioitujen yhdisteiden kuvioissa verrattuna muokkaamattomaan HKUST-1:en. Esimerkiksi kulmilla  $13,8^\circ$ ,  $15,7^\circ$ ,  $17,2^\circ$  ja  $18^\circ$  nähdään amiiniversioilla ylimääräisiä piikkejä, sekä kulmilla  $22,8^\circ$  ja  $24,2^\circ$  niistä puolestaan puuttuu diffraktiopiikkejä. Näiden piikkien ollessa molemmilla amiiniversioilla, voidaan olettaa niiden johtuvan

nimenomaan 3- ja 4-pikolyyliamiinien läsnäolosta yhdisteissä. Samoin esimerkiksi kulmalla  $15,0\text{--}15,01^\circ$  ja  $16,5^\circ$  olevien piikin intensiteettiero amiiniversioiden ja muokkaamattoman yhdisteen välillä voi johtua amiinien läsnäolosta rakenteissa. Myös eri amiineilla funktionalisoitujen yhdisteiden välillä nähdään eroja, jotka ovat lähinnä piikkien intensiteeteissä, kuten esimerkiksi kulmalla  $16,5^\circ$  ja  $21,3^\circ$  olevilla piikeillä. Tämä ero johtuu mahdollisesti yhdisteiden välisestä erosta eli niiden *meta*- ja *para*-asemissa olevista metyyliamiiniryhmistä.



**Kuva 35.** Tarkennettu kuva mitatuista HKUST-1-yhdisteistä: HKUST-1-(3) punaisella, HKUST-1-(4) mustalla ja muokkaamaton HKUST-1 sinisellä värillä.

## 9 Rakenneanalyysit

### 9.1 Jauheröntgendiffraktioanalyysit (PXR)

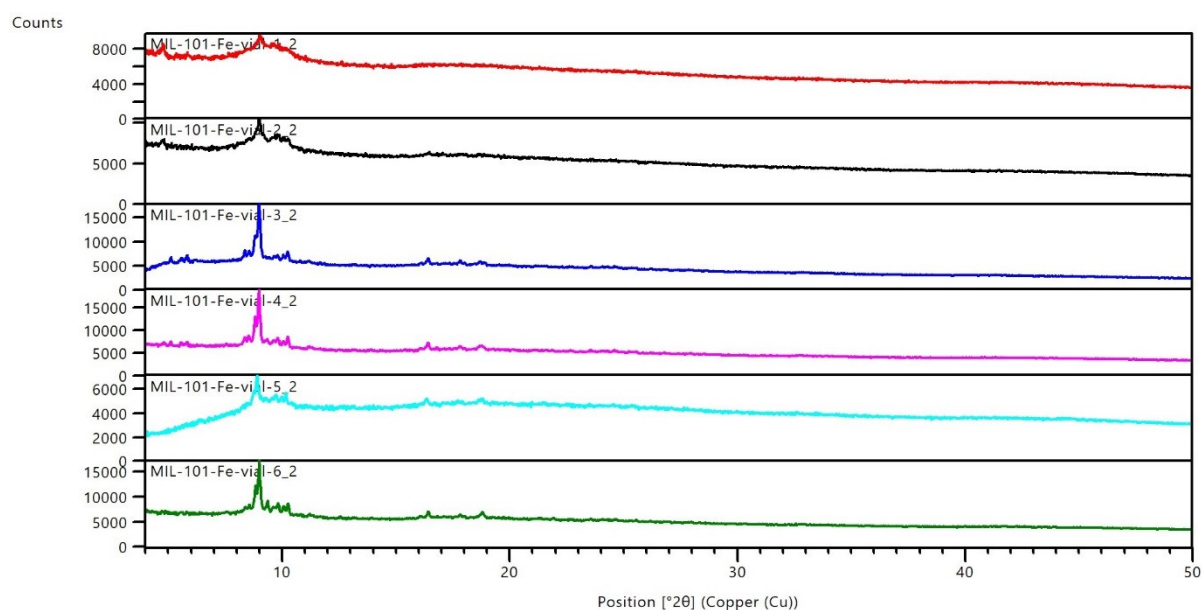
Jauhemaisten tuotteiden karakterisointiin käytettiin jauhediffraktiomenetelmää. Mitattuja yhdisteitä olivat kaikkien tunnettujen MOF-yhdisteiden synteesituotteet sekä ligandisynteesisen tuotteet. Haihdutuskiteytysten osalta tuotetta ei ollut tarpeeksi PXR-mittauksia varten. Mitattuja PXR-kuvioita verrattiin joko HighScore Plus-ohjelman<sup>87</sup> sisältämään ICDD PDF4+-tietokannan<sup>78</sup> referenssirakenteiden diffraktiokuvioihin tai CSD-tietokannan<sup>88</sup> vastaavien yhdisteiden yksikidedatasta simuloituihin diffraktiokuvioihin. Mitattujen jauhediffraktiokuvioiden vertailussa yksikidedatasta simuloituihin kuvioihin tulee huomioida lämpötilaerot mittausten välillä. Jauhediffraktiomittaukset on tehty huoneenlämmössä, kun taas yksikidemittausten lämpötila vaihtelee käytetyn laitteen mukaan, mutta on pääsääntöisesti -100 ja -150 °C:een lämpötilavälillä. Tällöin samaa rakennetta vastaavien diffraktiokuvioiden piikit voivat poiketa toisistaan jonkin verran kiderakenteen lämpölaajenemisen johdosta.

#### 9.1.1 MIL-101(Fe)

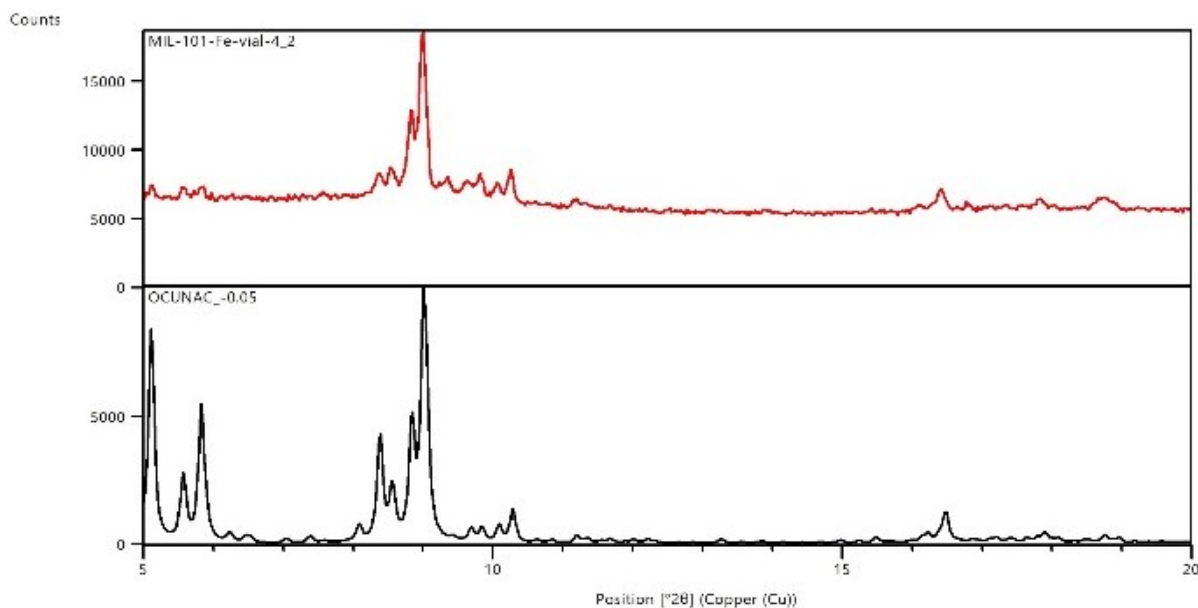
Kuvassa 36 on esitetty MIL-101(Fe) MOF-yhdisteen kahdella eri solvotermisillä synteesierällä valmistettujen, yhteensä kuudesta eri reaktorista (3 reaktoria/synteesierä) suodatettujen tuotteiden PXR-kuviot. Kuvasta nähdään, että ensimmäisen erän osalta (ylimmät kolme kuviota, punainen, musta ja sininen) 1. ja 2. reaktoreiden tuotteet ovat amorfisempaa ja vähemmän kiteistä kuin 3. reaktorin tuote. Ensimmäisessä synteesissä tavoitteena oli valmistaa suurempi määrä lähtöainetta, jonka seurauksena reaktioliuos jaettiin mahdollisimman tasan kolmeen autoklaaviin yhden sijasta, koska muutoin yksittäisen reaktorin täyttöaste olisi ollut liian korkea (maksimi 70 % tilavuudesta). Ensimmäisessä synteesierässä käytettiin myös kahta erilaista reaktoria. Kolmas reaktori oli tässä tapauksessa erilainen, mikä osaltaan saattoi vaikuttaa synteesi lopputulokseen ja muodostuneen tuotteen fysikaalisiin ominaisuuksiin. Toinen selittävä tekijä voi olla lähtöaineiden epätasainen jakautuminen reaktoreihin, vaikka kaikki kiinteä aines olikin liuenneena siinä vaiheessa, kun liuos jaettiin reaktoreihin. Toisessa synteesierässä käytettiin puolestaan kolmea täysin samanlaista reaktoria, mutta siitä huolimatta 2. reaktorin (turkoosi) kuvion perusteella muodostunut tuote on amorfisempaa kuin reaktoreissa 1 ja 3. Myös yksittäisten diffraktiopiikkien intensiteetit ovat alle puolet verrattuna kahteen muuhun tuotteeseen. Matalan kulman ( $4-8^\circ 2\theta$ ) piikkejä ei erotu toisen synteesierän 2. ja 3. reaktorin tuotteissa lainkaan (turkoosi ja vihreä). Nämä selittyvät luultavasti osin sillä, että



synteisissä on syntynyt osittain hieman eri tuotteita johtuen mahdollisesti lähtöaineiden eri suhteista tai reaktoreiden eri autogeenisistä paineista, riippuen siitä onko reaktori pysynyt reaktion aikana tiiviinä. Kuvassa 37 on esitetty punaisella edellisen kuvan pinkki PXRD-kuvio mitta-alueella  $5\text{--}20^\circ 2\theta$ , ja mustalla CSD-koodin OCUNAC vertailurakenteen yksikidedatasta simuloitu PXRD-kuvio.<sup>91</sup> Vertailukuvasta nähdään, että matalalla kulmalla olevat diffraktiopiikit ovat MIL-101(Fe)-yhdisteelle karakteristisia, vaikka ne ovat heikkoja tai eivät kaikilta osin näy jokaisessa PXRD-kuvioissa. Muiden piikkien osalta (esim.  $8\text{--}11^\circ 2\theta$ ) niiden paikat vastaavat hyvin vertailurakenteen kuvion piikkien paikkoja, mikä osoittaa tuotteen olevan MIL-101(Fe)-yhdistettä.

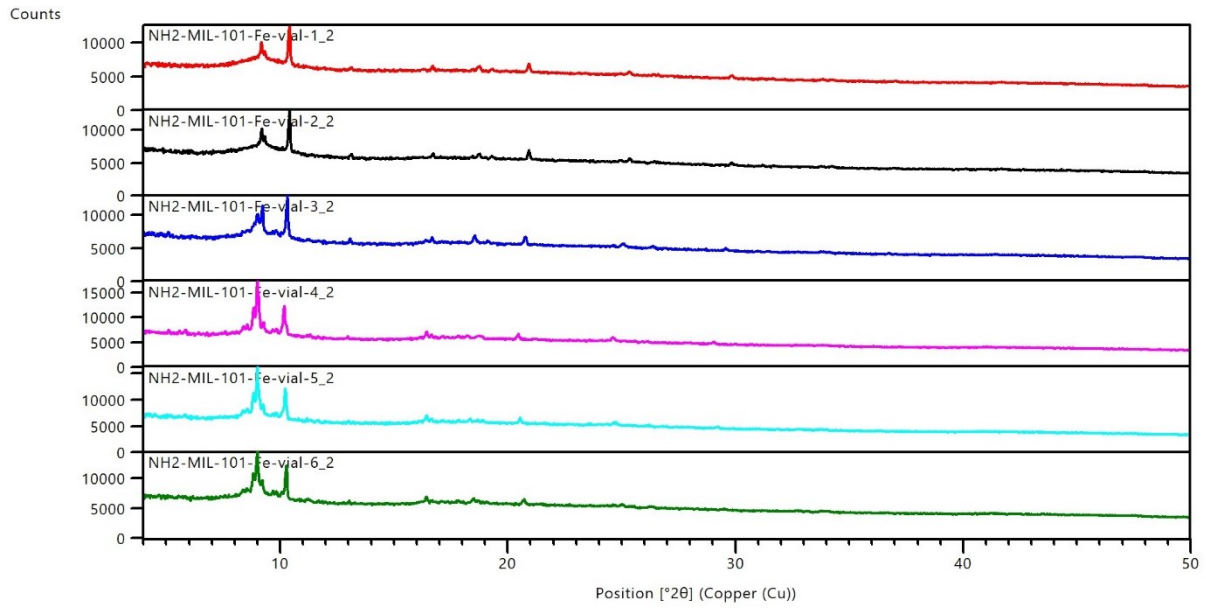


**Kuva 36.** MIL-101(Fe)-MOF:in kahden synteisierän eri reaktoreissa valmistettujen tuotteiden PXRD-kuviot. Ylemmät kolme kuviota ovat ensimmäisen synteisin tuotteet, ja alemmat kolme toisesta synteisistä.

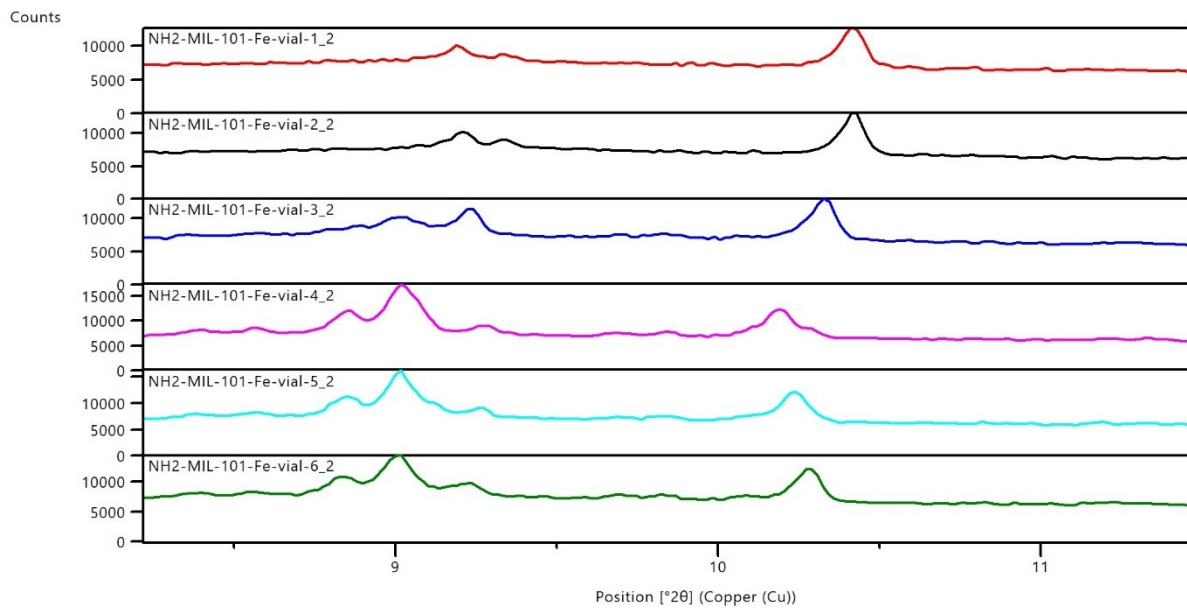


**Kuva 37.** MIL-101(Fe)-yhdisteen PXRD-kuvio (punaisella) ja OCUNAC vertailurakenteen diffraktiokuvio (mustalla) mittausalueella 5–20° 2θ.<sup>91</sup>

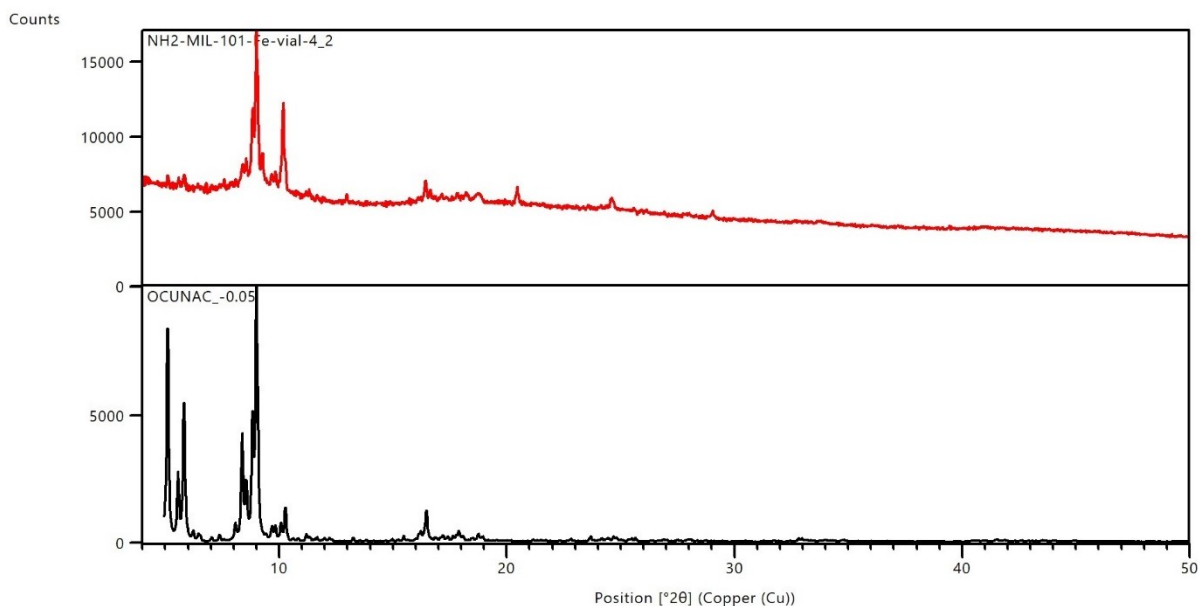
Vastaavasti amiinipitoiselle NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)-yhdisteelle, jota valmistettiin myös kaksi synteesierää (3 reaktoria/synteesi) mitattiin PXRD-kuviot (kuva 38). Tämän yhdisteen osalta reaktorikohtaiset tuotteet ovat eräkohtaisesti keskenään tasalaatuisempia. Toisaalta synteesierien välillä puolestaan on hieman eroa, kun verrataan ylimpiä kolmea kuviota alempiin kolmeen kuvioon. Ero näkyy paremmin kuvasta 39, jossa diffraktiokuvioita on rajattu noin 8–12° väliselle 2θ alueelle. Kuvasta nähdään, että jälkimmäisen synteesin tuotteilla on noin 9,0° kohdalla piikki, jota ensimmäisen synteesin reaktorien 1. ja 2. tuotteilla ei ole, ja 3. reaktorin tuotteella se on intensiteetiltään heikompi. Samoin 10,0–10,5° välisellä mittausalueella olevat piikit ovat selvästi eri kohdissa eri reaktorien tuotteilla. Vertailukuvassa (kuva 40) on nyt esitetty punaisella värillä aiemmissa kuvissa esitetty pinkin värinen PXRD-kuvio ja mustalla CSD-koodin OCUNAC vertailurakenteen yksikidedatasta simuloitu PXRD-kuvio.<sup>91</sup> Kuten vertailukuvasta näkyy, mitattu NH<sub>2</sub>-MIL-101:n kuvio muistuttaa melko paljon amiinittoman MIL-101:n PXRD-kuviota. Lähemmin tarkasteltuna mitatusta kuviosta löytyy kuitenkin piikkejä, joita OCUNAC rakenteen kuviossa ei ole. Ylimääräiset piikit johtuvat mitä luultavimmin yhdisteen aminoryhmistä.



**Kuva 38.** NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)-yhdisteen kahden synteesierän tuotteiden PXRD-kuviot. Ylemmät kolme kuviota on mitattu ensimmäisen synteesin tuotteista, ja alemmat kolme toisen synteesin tuotteista.



**Kuva 39.** Rajattu kuva NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)-yhdisteen mittausalueella 8–12° 2θ olevista piikeistä.

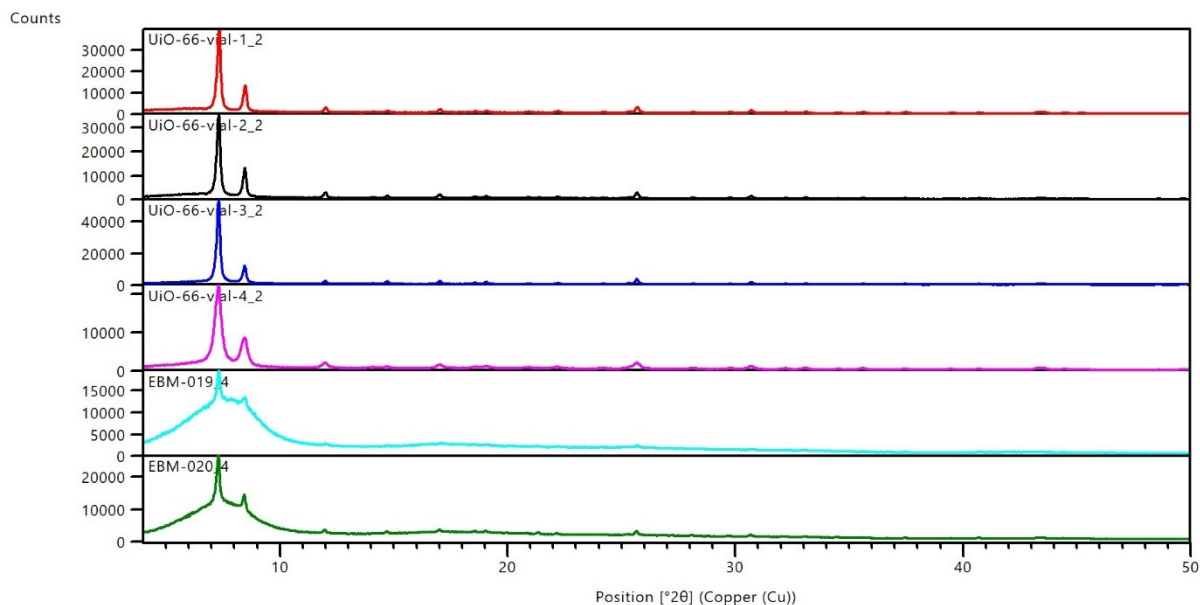


**Kuva 40.** NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)-MOF:in PXRDKuvio (punaisella) mittausalueella 12–29° 2θ. Kuvan vertailukuvio on CSD-koodin OCUNAC (mustalla) rakenteen yksikidedatasta simuloitu PXRDKuvio.<sup>91</sup>

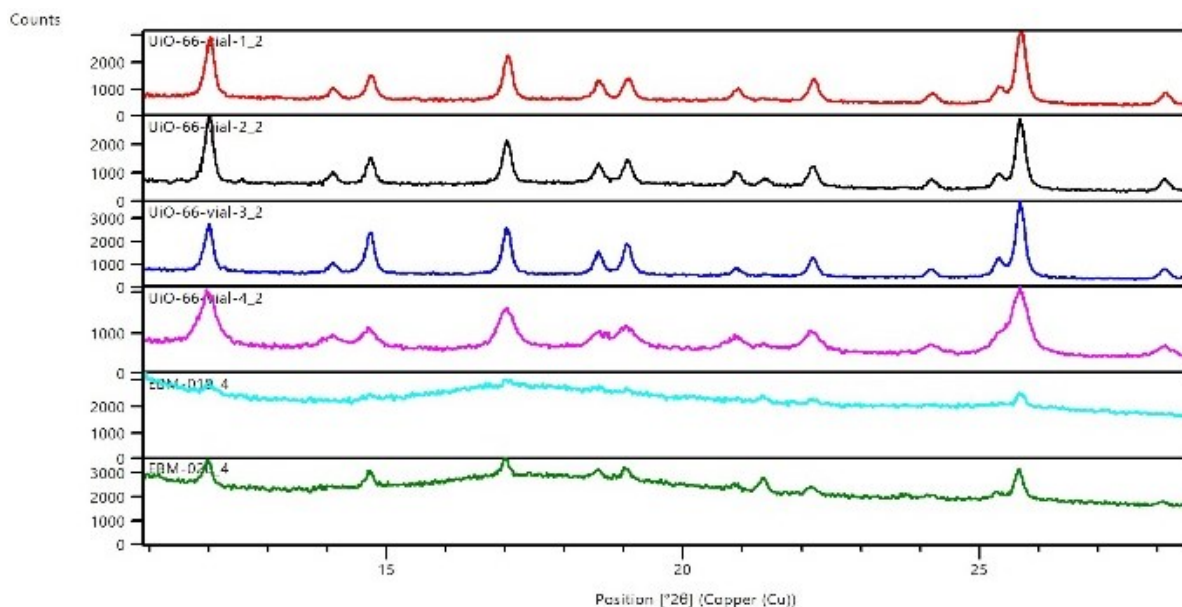
### 9.1.2 UiO-66

UiO-66-yhdistettä valmistettiin kolme synteesierää yhteensä kuudella saman kokoluokan reaktorilla (2 reaktoria/synteesi) sekä kaksi erää suurempikokoisilla reaktoreilla. Tuotteista mitatut PXRDKuviot on esitetty kuvassa 41. Kuvasta nähdään, että synteesierien 2 ja 3 tuotteet (ylimmät neljä kuviota) ovat hyvin kiteisiä ja piikit erottuvat hyvin. Synteesien 4 ja 5 tuotteet (turkoosi ja vihreä kuvio) ovat selvästi hieman amorfisempia ja diffraktiopiikkien profiilien ollessa selvästi levenneitä, voidaan olettaa kiteisen osuuden kidekoon olevan suhteellisen pieni. 4. ja 5. synteesien reaktio-olosuhteet poikkesivat hieman muista lämpötilan ollessa 120 °C ja muissa synteseissä se oli 110 °C. Myös lähtöaineiden määrät olivat synteesieriä 1–3 suuremmat, ja reaktiossa käytetyt reaktorit isompia (50 ml 25 ml sijasta), jolloin niiden täyttömäärä on ollut erilainen, mikä on osaltaan voinut vaikuttaa reaktorissa muodostuneeseen paineeseen ja näin ollen lopputuotteen ominaisuuksiin ja saantoon. Kuvassa 42 on rajattu näkymä kuvioista mittausalueella 11–28° 2θ. Siitä nähdään paremmin se, että neljännen ja viidennen synteesin tuotteita verrattessa keskenään, turkoosin (4. synteesierä) kuvion tuotteella on vähemmän kiteistä osuutta kuin vihreän (5. synteesierä) kuvion tuotteella. Turkoosin tuotteen piikit erottuvat vain juuri ja juuri pohjaviivasta, vaikka kyseisen neljännen (ja viidennen) synteesierän tuotteet on mitattu kolminkertaisella mittausajalla verrattuna muiden reaktorien tuotteisiin. Kuvassa 43 on esitetty UiO-66:n ylempien kuvien punainen PXRDKuvio (punaisella) ja CSD-koodin AZALUL vertailuyhdisteen yksikidediffraktiodatasta simuloitu

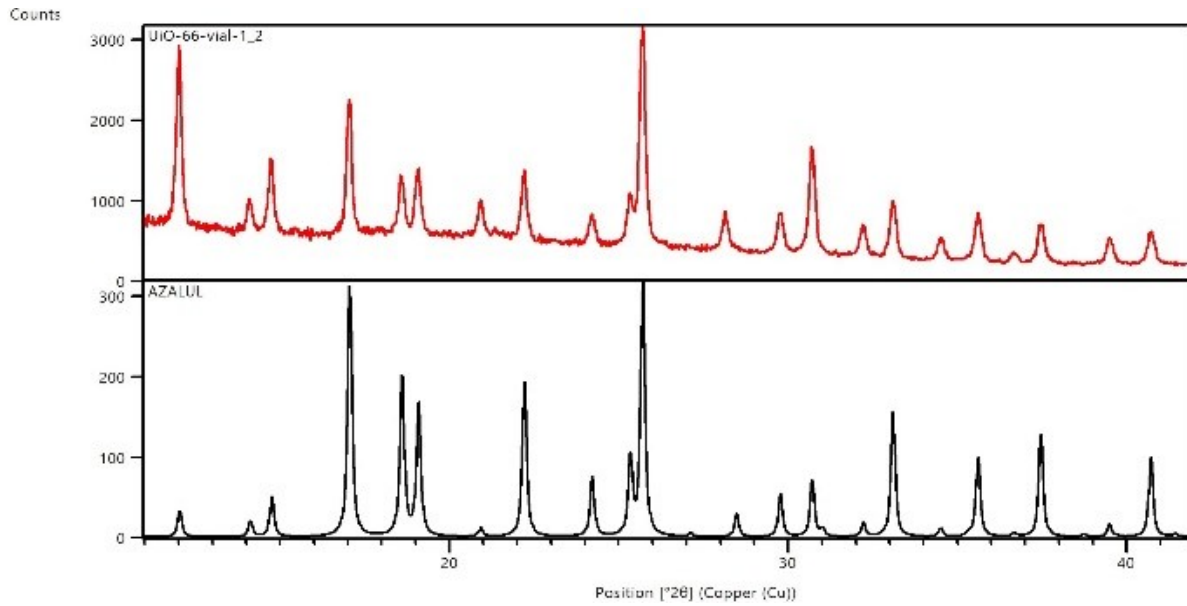
PXRD-kuvio (mustalla).<sup>99</sup> Siitä nähdään, että mitatun kuvion piikkien paikat vastaavat hyvin referenssin karakterististen piikkien paikkoja, joten voidaan todeta, että valmistettu tuote on puhdasta UiO-66 MOF:ia.



**Kuva 41.** UiO-66:n synteeseistä valmistuneiden tuotteiden PXRD-kuviot. Punainen ja musta kuvio ovat ensimmäisestä synteisistä valmistuneet tuotteet, sininen ja pinkki toisen synteisin tuotteet, ja turkoosi ja vihreä ovat kolmannen synteisin tuotteet.



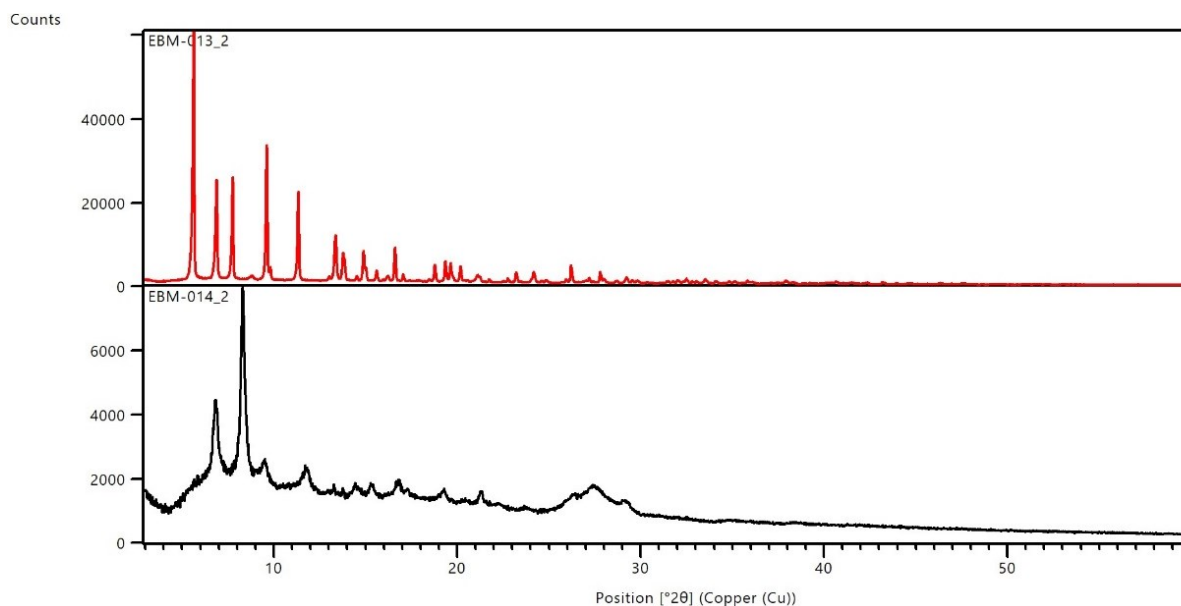
**Kuva 42.** Rajattu kuva UiO-66 MOF-yhdisteen diffraktiokuvioista mitta-alueella 11–28° 2θ.



**Kuva 43.** UiO-66 PXRD-kuvio (punaisella) ja CSD-koodin AZALUL vertailuyhdisteen PXRD-kuvio mittausalueella  $11\text{--}41^\circ 2\theta$ .<sup>99</sup>

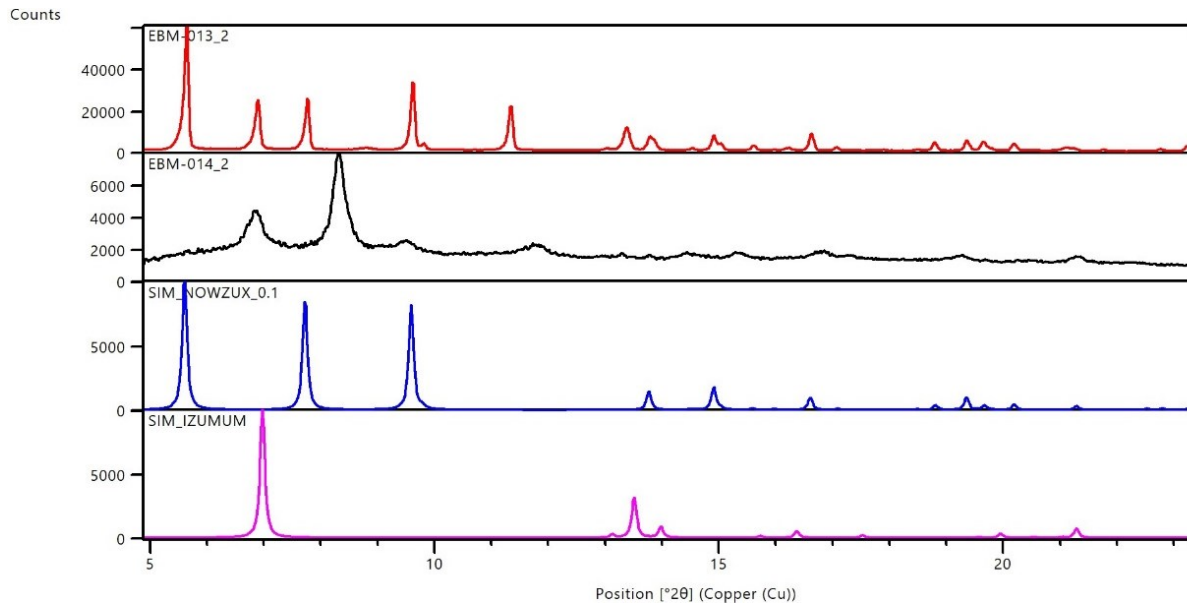
### 9.1.3 IISERP-MOF26 ja IISERP-MOF27

IISERP-MOF-26:n ja amiinipitoisen IISERP-MOF26:n PXRD-kuviot on esitetty kuvassa 44. Kuvioista nähdään, että yhdisteiden kidekoossa ja laadussa on merkittäviä eroavaisuuksia. Aminotereftaalihapolla valmistetun yhdisteen (musta kuvio) mitattu intensiteettimaksimi on vain hieman yli kymmenesosan verrattuna tereftaalihapolla valmistettuun yhdisteeseen (punainen kuvio). Vähäisen kokonaisintensiteettikertymän lisäksi amiinipitoisen yhdisteen kiteisyys on selkeästi alhaisempi ja keskimääräinen kidekoko pienempi kuin tereftaalihappo analogilla valmistetulla rakenteella. Tämä on nähtävissä yksittäisten piikkien leventyminä, intensiteetiltään heikompien piikkien puuttumisina, ja amorfisen osuuden kasvattamasta kumpuilevasta pohjaviiva signaalista.



**Kuva 44.** IISERP-MOF26:n (punainen) ja amiinipitoisen IISERP-MOF26:n (musta) PXRD-kuviot.

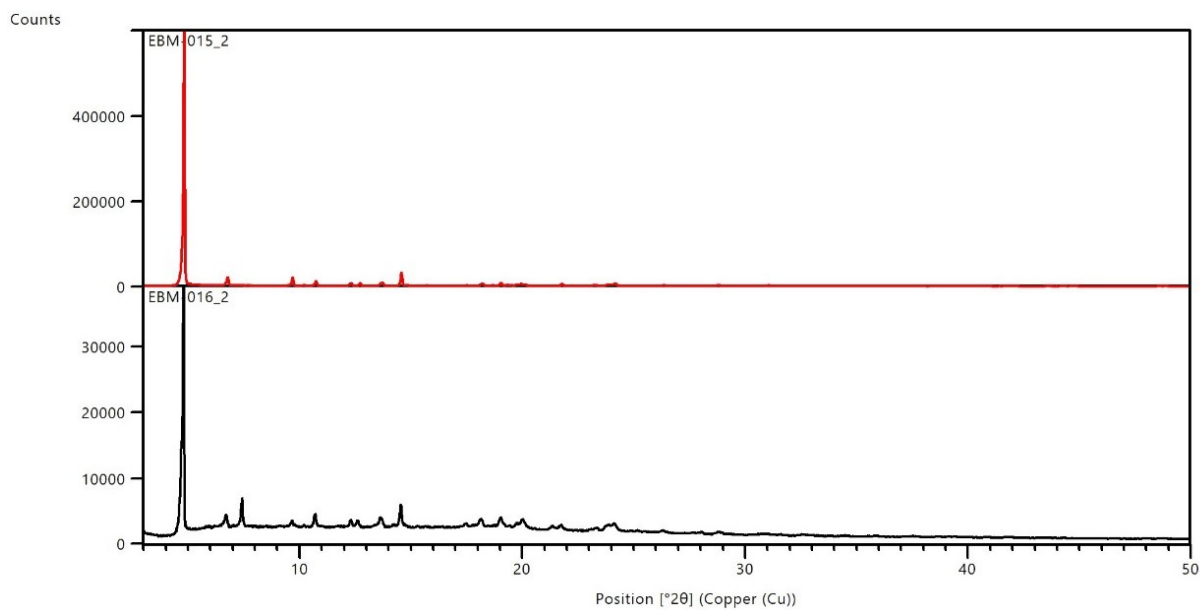
Kuvassa 45 on molempien valmistettujen MOF:ien sekä kahden CSD-tietokannan vertailuyhdisteen yksikidedatasta simuloidut PXRD-kuviot. Rakenne NOWZUK<sup>94</sup> vastaa IISERP-MOF26-yhdistettä, ja rakenne IZUMUM<sup>100</sup> kuparista ja adeniinista valmistettua verkkorakennetta, jonka epäiltiin muodostuneen synteeseissä sivutuotteena, koska mitatuissa PXRD-kuvioissa oli ylimääräisiä piikkejä, joita ei vertailuyhdisteen kuviossa ollut. Kuvasta nähdään, että kulmalla  $7^\circ 2\theta$  näkyvä piikki on luultavasti lähtöisin IZUMUM rakennetta vastaavasta MOF-yhdisteestä. Amiinipitoisen yhdisteen osalta PXRD-kuviosta puuttuvat piikit kulmilla  $5,5^\circ$  ja  $7,5^\circ 2\theta$  sekä lisäksi on nähtävissä yksi ylimääräinen piikki kulmalla  $8-8,5^\circ 2\theta$ , jotka voivat olla seurausta 2-aminotereftaalihaposta, mutta tästä ei ole täyttä varmuutta. Suuremmalla kulma-alueella olevat piikit ovat intensiteetiltään jo liian heikkoja, eikä niistä enää pysty tekemään päätelmiä. Verkkorakennevaihtoehtojen lisäksi MOF:ien PXRD-kuvioita verrattiin kuparioksidin kuvioon, mutta sille tunnusomaisia diffraktiopiikkejä ei PXRD-kuvioista löytenyt.



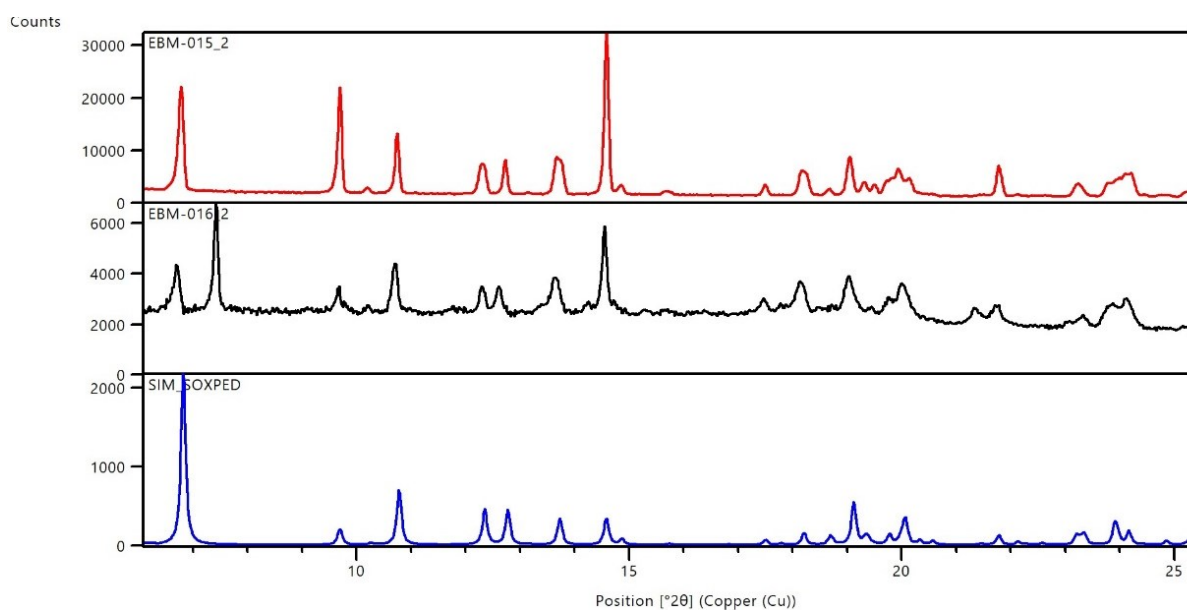
**Kuva 45.** IISERP-MOF26:n ja amiinipitoisen IISERP-MOF26:n PXRD-kuvaajat (punainen ja musta) sekä CSD-koodien NOWZUK ja IZUMUM yksikidedatasta simuloidut PXRD-kuvaajat (sininen ja pinkki).<sup>94,100</sup>

IISERP-MOF27-yhdisteen ja amiinipitoisen IISERP-MOF27:n PXRD-kuviot on esitetty kuvassa 46. Vertailukuvion perusteella MOF27:lla havaitaan erittäin intensiivinen piikki  $5^\circ 2\theta$  kulmalla, mikä heikentää muiden piikkien erottuvuutta kuviosta. Kuvassa 47 on molempien mitatut PXRD-kuviot mitta-alueelta  $6\text{--}25^\circ 2\theta$  sekä MOF27:n CSD-koodilla SOXPED<sup>94</sup> olevan vertailuyhdisteen kuviot. Kuvasta on paremmin nähtävissä MOF27:n ja amiinipitoisen IISERP-MOF27:n PXRD-kuvien eroavaisuudet ja toisaalta tietyt yhtäläisyydet. Amiinipitoisella IISERP-MOF27:lla on esimerkiksi diffraktiopiikkejä kulmilla  $7,5^\circ$  ja  $21,5^\circ$ , joita ei havaita toisessa kuviossa. Muiden diffraktiopiikkien osalta niiden vastaavuus SOXPED vertailurakenteen piikkien kulma-arvoihin on kohtuullisen hyvä. Piikkien intensiteeteissä voidaan havaita vähäisiä eroja valmistetun MOF27:n ja SOXPED rakenteen kuvioiden välillä, mutta ne aiheutuvat tyypillisesti eroista yhdisteiden kiteisyydessä, näytteen preparointi- ja mittaustekniikasta sekä mittaustilasta.





**Kuva 46.** IISERP-MOF27:n (punainen) ja amiinipitoisen IISERP-MOF27:n (musta) PXRD-kuviot.



**Kuva 47.** IISERP-MOF27:n ja amiinipitoisen IISERP-MOF27:n PXRD-kuvaajat (punainen ja musta) sekä CSD-koodin SOXPED yksikidedatasta simuloitu PXRD-kuvaaja (sininen) rajatulta kulma-alueelta 6–25° 2θ.<sup>94</sup>

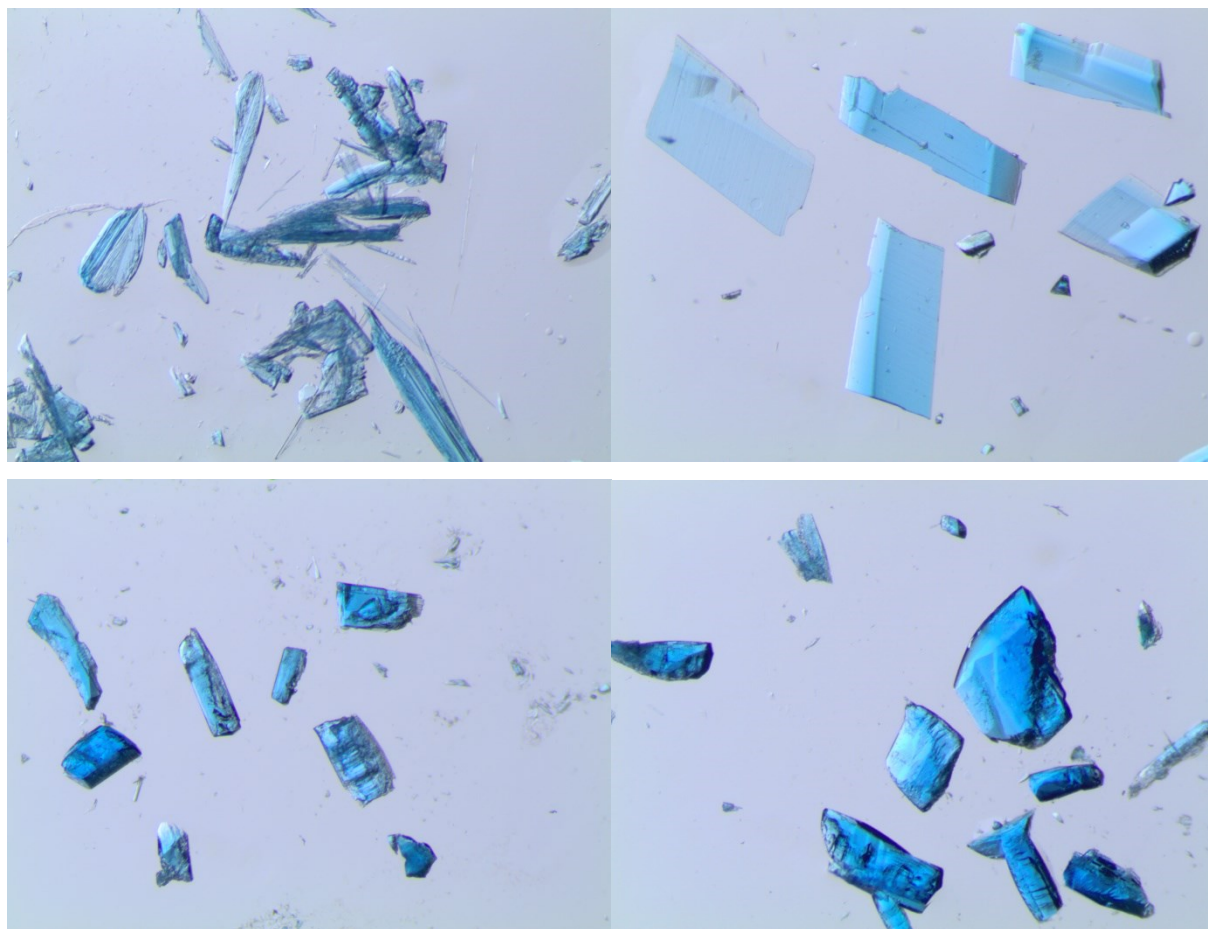
## 9.2 Yksikidediffraktioanalyysit (SCXRD)

Yksikideröntgenmittauksia tehtiin valikoidusti vain osalle kaikista muodostuneista haihdutuskiteytystuotteista. Mittaukseen valittiin kiteitä mahdollisimman laajalta skaalalta synteeseissä käytettyjen lähtöaineiden ja niiden yhdistelmien perusteella. Kiteitä tarkasteltiin ensin mikroskoopilla käyttäen sekä polaroitua että polaroimatonta valoa, jolloin nähtiin tarkemmin kiteen morfologiaa ja sen laadullisia ei-toivottuja ominaisuuksia, kuten halkeamat, kaksostaminen, ja monikiteisyys. Mittaukseen valitulle kiteelle määritettiin ensin sen alkeiskoppi, jolloin määritettyjen alkeiskoppiparametrien avulla voitiin selvittää, onko kyseessä jo jokin aiemmin raportoitu rakenne vertaamalla niitä CSD-tietokantaan, ja näin ollen välttää tunnettujen kiderakenteiden tarpeettoman uudelleen mittauksen. Diffraktiomittauksessa kidettä mitattiin eri suunnista, jolloin diffraktiokuviodata muodostui eri kideorientaatioilla suhteessa kiteeseen kohdistettuun primäärisäteeseen ja laitteen detektoriin. Mitattujen kuvioiden datasetit redusoidtiin CrysAlisPro-ohjelmalla<sup>101</sup> (versio 1.171.42.49) mittaustietojen intensiteettimaksimien perusteella. Rakenteelle uudelleenindeksoitiin sen alkeiskoppi sekä määritettiin avaruusryhmä, eli kidehilan kolmiulotteinen symmetria, redusoidun datan perusteella. Sitten datan perusteella muodostettiin Olex<sup>2</sup>-rakenneratkaisuohjelmaa<sup>102</sup> (versio 1.5) varten rakenne- ja kideparametritiedostot. Kiderakenteet ratkaistiin SHELXT-ratkaisuohjelmalla<sup>103</sup>, ja rakenteiden hienonnuksen käyttettiin SHELXL-hienonnusohjelmalla<sup>104</sup>. Vetyjä lukuun ottamatta kaikille atomeille määritettiin anisotrooppinen lämpötilatekijä. Ratkaistuja yksikiderakenteita sekä niiden kiderakenteiden pakkautumista tarkasteltiin Olex<sup>2</sup>-ohjelman lisäksi Mercury-ohjelmalla<sup>89</sup>, jolla myös tehtiin rakenne- ja molekyylien pakkautumiskuvat. Käsitellyt yhdisteet on numeroitu tekstissä juoksevalla numeroinnilla selkeyden vuoksi. Yhdisteitä vastaavat synteetikoodit on esitetty liitteessä 2.

Erityisen kiinnostavia kiteitä muodostui useissa HCcbp-ligandin ja eri kuparisuolojen välisissä kiteytyksissä, joten niitä mitattiin eniten. Yksikidemittausten aikana selvisi kuitenkin, että kaikissa HCcbp -ligandin ja kuparisuolojen välisissä kiteytyksissä oli muodostunut samaa 1D-MOF-tuotetta (yhdiste **1**), vaikka muodostuneiden kiteiden morfologiassa havaittujen erojen perusteella näin ei ajateltu olevan. Kaikki kiteytyneet rakenteet muodostuivat ilman apuligandia, mutta niiden läsnäololla on saattanut olla jokin rooli kiteiden muodostumisessa tietyn kidemorfologian mukaisiksi. Kiteytymisessä kesti lähtöaineista riippuen 1–7 vuorokautta. Taulukkoon 9 on listattu mitattujen kiteiden lähtöaineet ja niiden määrien välinen suhde. Kuvassa 48 on esitetty joitakin muodostuneista kiteistä, jotka paljastuivat yksikiderakenteenanalyysin perusteella samaksi MOF-yhdisteeksi.

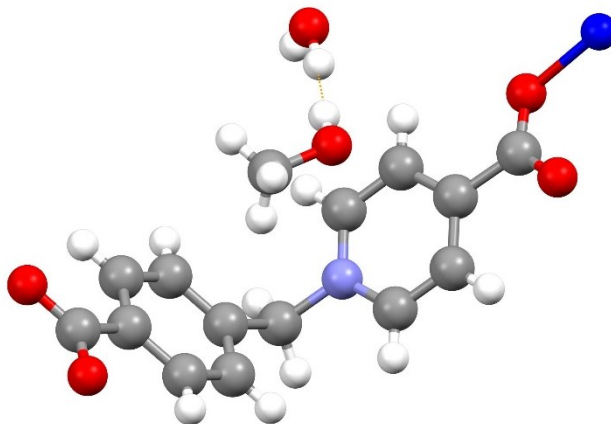
Taulukko 9. Lähtöaineet ja niiden stoikiometria esitettynä kaikille HCcbp-ligandilla valmistetuille haihdutuskiteytystuotteille, joille on esitetty myös yksikiderakenteet tai alustavat alkeiskopit

Metallisuola (liuotin)	Apuligandi	L:M tai L1:L2:M-suhde
CuSiF <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)	-	1:1
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	-	2:1
Cu(OAc) <sub>2</sub> (MeOH)	-	1:1
CuSiF <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)	dabco	1:1:2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	L-proliini	1:1:2
CuSiF <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)	melamiini	1:1:2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH)	dabco	1:1:2
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH)	dabco	1:1:2
Cu(Oac) <sub>2</sub> (MeOH)	L-proliini	1:1:2
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH)	L-proliini	1:1:2
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH)	dietyleenitriamiini	1:1:2



**Kuva 48.** Eri haihdutuskiteytyksistä saatuja kiteitä. Kuvassa ylhäällä on kiteytyksistä 217 ja 227 saatuja kiteitä, ja alhaalla kiteytyksistä 251 ja 252 saatuja kiteitä.

Yhdisteessä **1** kupari on koordinoitunut HCcbp-ligandin hydroksyyliiryhmän happeen. Kuvassa 49 on esitetty yhdisteen **1** asymmetrinen yksikkö ja taulukossa 10 on yhdisteen **1** alkeiskoppiparametrit.



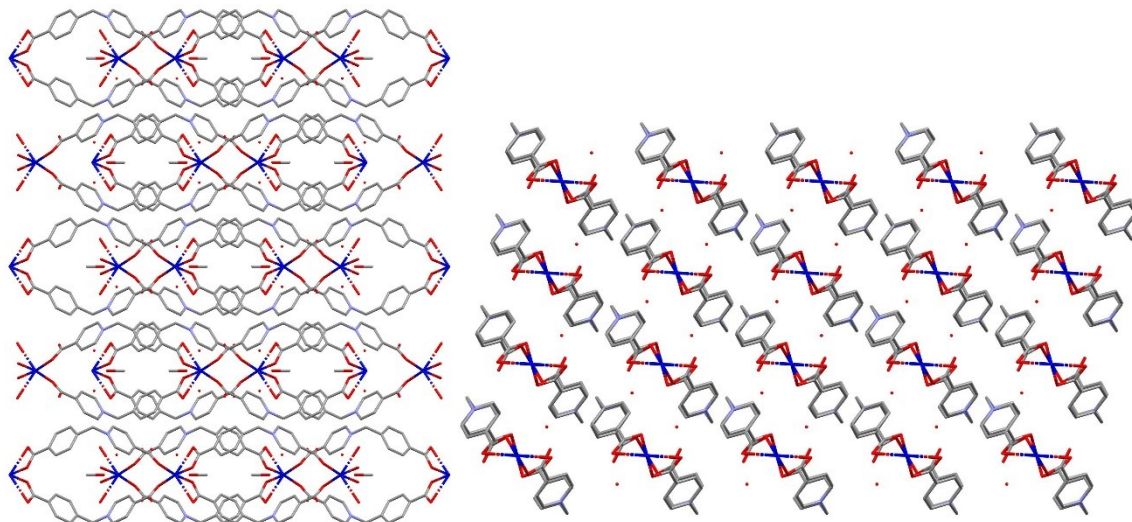
**Kuva 49.** Yhdisteen **1** (1D-MOF) asymmetrinen yksikkö. Kupariatomi on tässä kuvassa sinisellä, muuten värit ovat vastaavasti kuten aiemmin.

Taulukko 10. Yhdisteen **1** alkeiskoppiparametrit

<b>Alkeiskoppiparametrit</b>	
Empiirinen kaava	$C_{29}H_{28}CuN_2O_{11}$
Avaruusryhmä	$I2/a$
$a/\text{Å}$	12.1228(5)
$b/\text{Å}$	13.3575(4)
$c/\text{Å}$	17.0322(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99.299(4)
$\gamma/^\circ$	90
Tilavuus/ $\text{Å}^3$	2721.78(18)

Yhdisteessä **1** kupariatomit ovat koordinoituneina neljään ligandiin eli niiden koordinaatio on tasoneliömäinen, jolloin jokaiselle kupareille jää kaksi avointa metallipaikkaa. Ligandit ovat taipuneet rengasrakenteiden välisen hiiliatomin kohdalta  $110,24^\circ$  kulmaan (N-C-C-kulma), kun vapaan ligandin rakenteessa kulma on  $117,52^\circ$ . Tällöin muodostuu salmiakkikuviota muistuttava peräkkäisistä vinoneliöistä koostuva 1D-ketjurakenne. Cu-O-sidoksia tarkasteltaessa nähdään, että kaksi kupariatomiin sitoutunutta saman ligandimolekyylin happiatomia muodostavat rengasmaisen rakenteen, jossa Cu-O-sidospituudet eivät ole samat ja CuOCO-rengas ei ole symmetrinen (kuva 50). Toinen sidoksista on pidentynyt sen ollessa  $2,668 \text{ Å}$  ja toinen sidoksista on  $1,982 \text{ Å}$ , joka on samaa suuruusluokkaa kuin kuparioksidin Cu-O-sidoksessa. 1D-ketjut muodostavat  $a$ -akselin suunnasta katsottuna päällekkäisiä tasoja, joissa

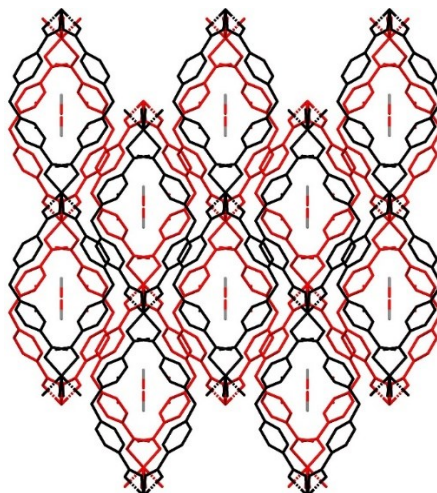
ketjut ovat limittäin toisiinsa nähden ja  $b$ -akselin suunnasta katsottuna ketjut asettuvat tiiviisti vierekkäin sekä limittäin suhteessa viereisiin ketjuriveihin. Rakenteen kanavistossa on kiteytyksessä käytettyjä vesi- ja metanoliliuottimia.



**Kuva 50.** Yhdisteen **1** pakkautumiskuvat kideakselien  $a$  (vasen) ja  $b$  (oikea) suunnista.

Vetyatomit on poistettu kuvan selkeyttämiseksi.

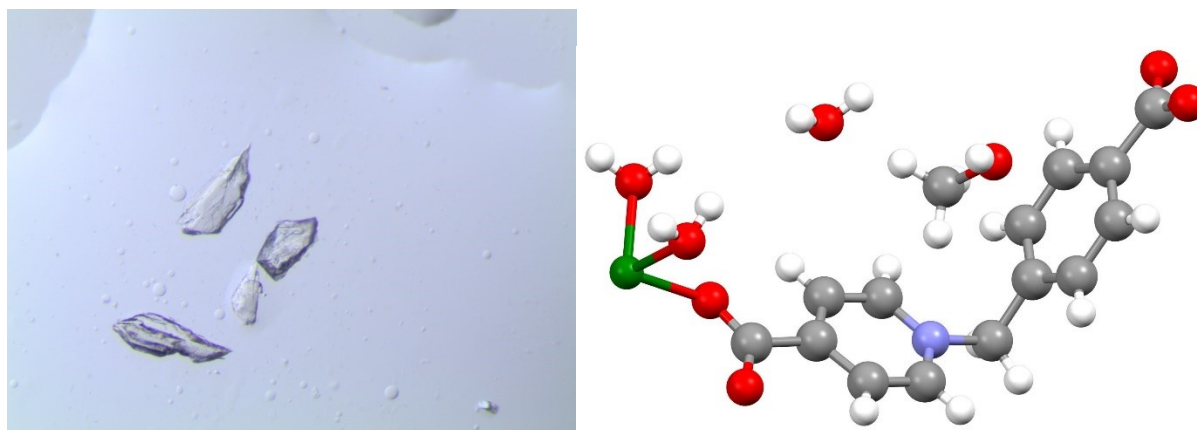
Yhdiste **1** muodostaa  $c$ -akselin suunnassa kanaviston, joka on kokonsa puolesta sopiva esimerkiksi hiilidioksidin talteenottoon, koska 1D-ketjujen limittymisen johdosta kanaviston aukot pienenevät jonkin verran, jolloin yhdistellä on potentiaalisesti kokoselektiivinen ominaisuus. Kuvassa 51 näkyy kanavisto  $c$ -akselin suunnasta, Kuvassa eri tasojen ketjut on korostettu eri väreillä havainnollistamaan kanaviston koon pienentymisen johtumisen ketjujen limittäisyydestä.



**Kuva 51.** Yhdisteen **1** pakkautuminen  $c$ -akselin suunnasta. Vetyatomit on poistettu kuvan selkeyttämiseksi.

Kirjallisuuden perusteella HCcbp-ligandilla valmistettuja MOF-rakenteita on raportoitu vain kahdessa artikkelissa. Bai *et al.* lantanoidimetallilla valmistama  $[\text{Ce}(\text{Ccbp})_2]\text{Br}_{0.25}\text{Cl}_{0.75}\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{DMF}$ -yhdiste on toinen raportoiduista yhdisteistä, mutta sille ei löytynyt kiderakennetta käytettävissä olleista tietokannoista.<sup>86</sup> Chen *et al.* puolestaan ovat raportoineet vastaavanlaisesta, mutta alkeiskoppiparametreiltaan erilaisesta, 1D-MOF:ista. Sillekään yhdisteelle ei löytynyt kiderakennetta käytetyistä tietokannoista.<sup>85</sup>

Sinkkiheksafluorosilikaatin kanssa HCcbp-ligandista muodostui toisenlainen 1D-MOF-rakenne (yhdiste **2**). Vain yksi  $\text{ZnSiF}_6\cdot n$  ja HCcbp-ligandin muodostama kide ehdittiin mitata, joten ei ole tietoa, muodostuiko muistakin sinkkisuolan ja HCcbp-ligandin kiderakenteista täysin samanlaisia. Yhdisteessä **2** sinkki on koordinoitunut HCcbp-ligandin hydroksyyli ryhmän happeen, ja kaksi vesimolekyyliä ovat terminoineet sinkin kaksi koordinaatiota, joten yhdisteen **1** tapaista liuotintäytteistä aukkoa ei muodostu tässä rakenteessa. Kuvassa 52 on esitetty yhdisteen **2** asymmetrinen yksikkö sekä kuva muodostuneista kiteistä, ja taulukossa 11 on yhdisteen **2** alkeiskoppiparametrit.

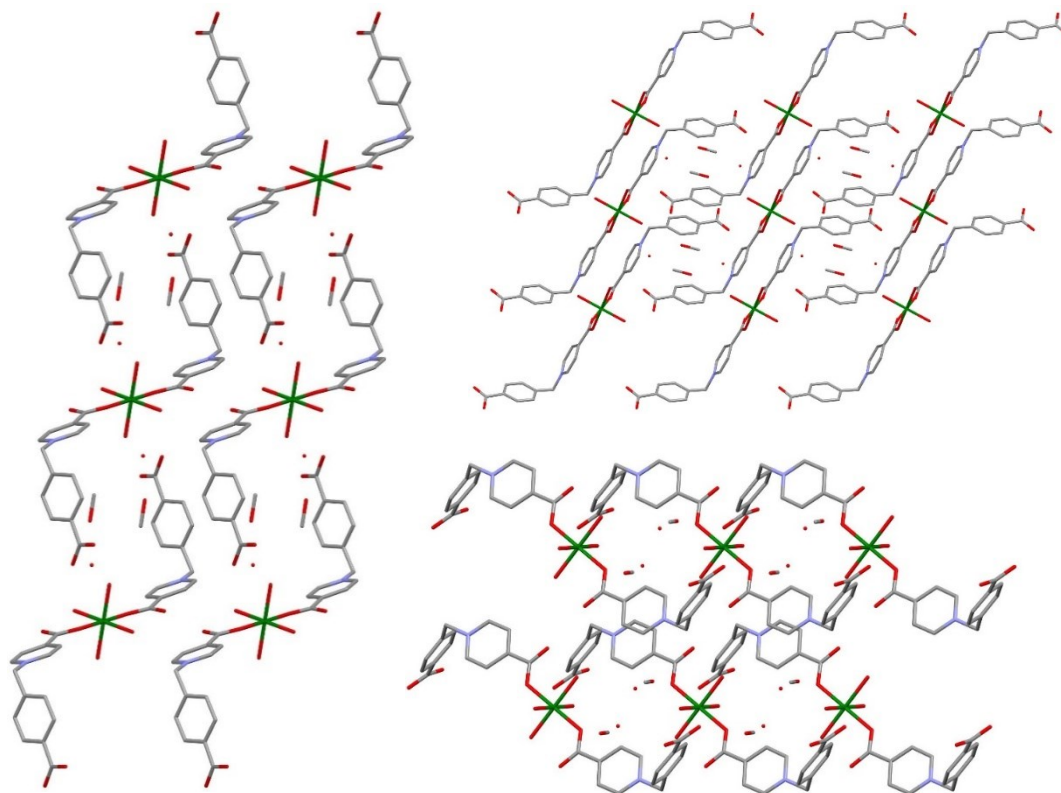


**Kuva 52.** Yhdisteen **2** (1D-MOF) kiteitä ja sen asymmetrinen yksikkö.

Taulukko 11. Yhdisteen **2** alkeiskoppiparametrit

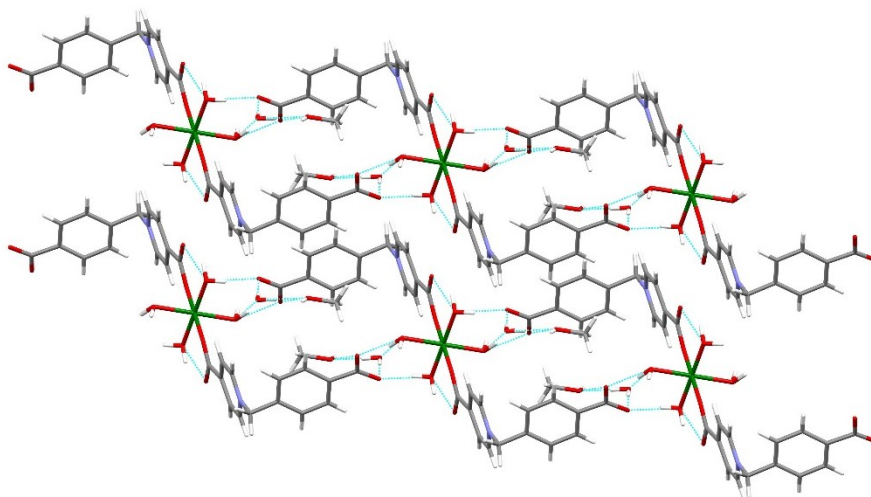
Alkeiskoppiparametrit	
Empiirinen kaava	$C_{30}H_{40}N_2O_{16}Zn$
Avaruusryhmä	$P-1$
$a/\text{\AA}$	7.9462(17)
$b/\text{\AA}$	8.7723(18)
$c/\text{\AA}$	12.1784(19)
$\alpha/^\circ$	95.815(15)
$\beta/^\circ$	99.002(15)
$\gamma/^\circ$	97.636(17)
Tilavuus/ $\text{\AA}^3$	824.5(3)

Yhdisteen **2** pakkautumiskuvat on esitetty kuvassa 53. Rakenteessa sinkkiatomiin on kompleksoitunut kaksi ligandia, jotka ovat taipuneet eri suuntiin. Nämä kompleksit ovat  $a$ -akselin suunnasta katsottuna sijoittuneet vaaka- ja pystysuunnissa samaan asemaan toisiinsa nähden. Pystysuunnasta katsottuna verkkorakenne on hieman kallistunut. Katsottaessa  $b$ -kideakselin suunnasta kiderakenteen kompleksimolekyylit pakkautuvat samansuuntaisesti vierekkäin ja pystysuunnassa ne ovat hieman limittäin suhteessa toisiinsa.



**Kuva 53.** Yhdisteen **2** pakkautumiskuvat  $a$ -akselin (vasen),  $b$ -akselin (oikea ylä) ja  $c$ -akselin (oikea ala) suunnissa.

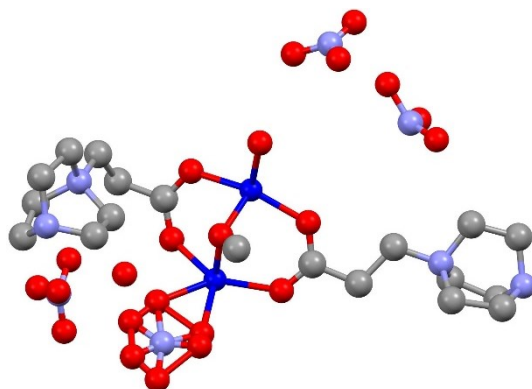
Kuvassa 54 on esitetty yhdisteessä **2** esiintyvät vetysidokset. Vetysidokset vaikuttaisivat osaltaan osallistuvan verkkorakenteen muodostamiseen sidosten keskittyessä metallinoodien ja niiden viereisten molekyylien ligandeissa olevien happiatomien välille. Jotkut vetysidoksista ovat myös intramolekulaarisia.



**Kuva 54.** Yhdisteessä **2** esiintyvät vetysidokset.

DABCOPr-ligandin synteeseistä muodostui useita kiteitä, mutta osa niistä oli hyvin mikrokiteisiä, joten niiden kiderakennetta ei pystytty määrittämään yksikidediffraktiolla. DABCOdPr-ligandilla saatiin vastaavasti hyvin mikrokiteisiä tuotteita, ja kaikkia potentiaalisia kiteitä ei ehditty mittaamaan aikataulullisista syistä. Kiteytyksellä 070 muodostui kuitenkin 2D-MOF-rakenne DABCOdPr-ligandilla (yhdiste **3**). Metallisuolana kiteytyksessä oli kuparinitraatti ja apuligandina dabco, ja liuottimena käytettiin pelkkää vettä. Yhdisteen **3** asymmetrinen yksikkö on esitetty kuvassa 55, sen alkeiskoppiparametrit taulukossa 12 sekä pakkautumiskuvat kuvassa 56. Kideakselin *a* suunnasta katsottuna verkkorakenteessa on molekyyliä vinossa limittäin, ja asettelu muistuttaa sahalaitakuviota. Katsottaessa *c*-kideakselin suunnasta molekyylit ovat sitoutuneet perättäin 1D-ketjuun. Varaustasapainoa tasoittavista nitraatti-ioneista osa on koordinoituneena metallinooideihin ja osa on vapaana kanavistossa. Osaan kuparinoodeista on koordinoitunut myös terminoiva vesimolekyyli. Yhdisteessä esiintyy vetysidoksia lähinnä liuotinmolekyylien välillä, mutta osa liuotinmolekyyleistä muodostaa vetysidoksia myös kupariin koordinoituneisiin vesimolekyyleihin.

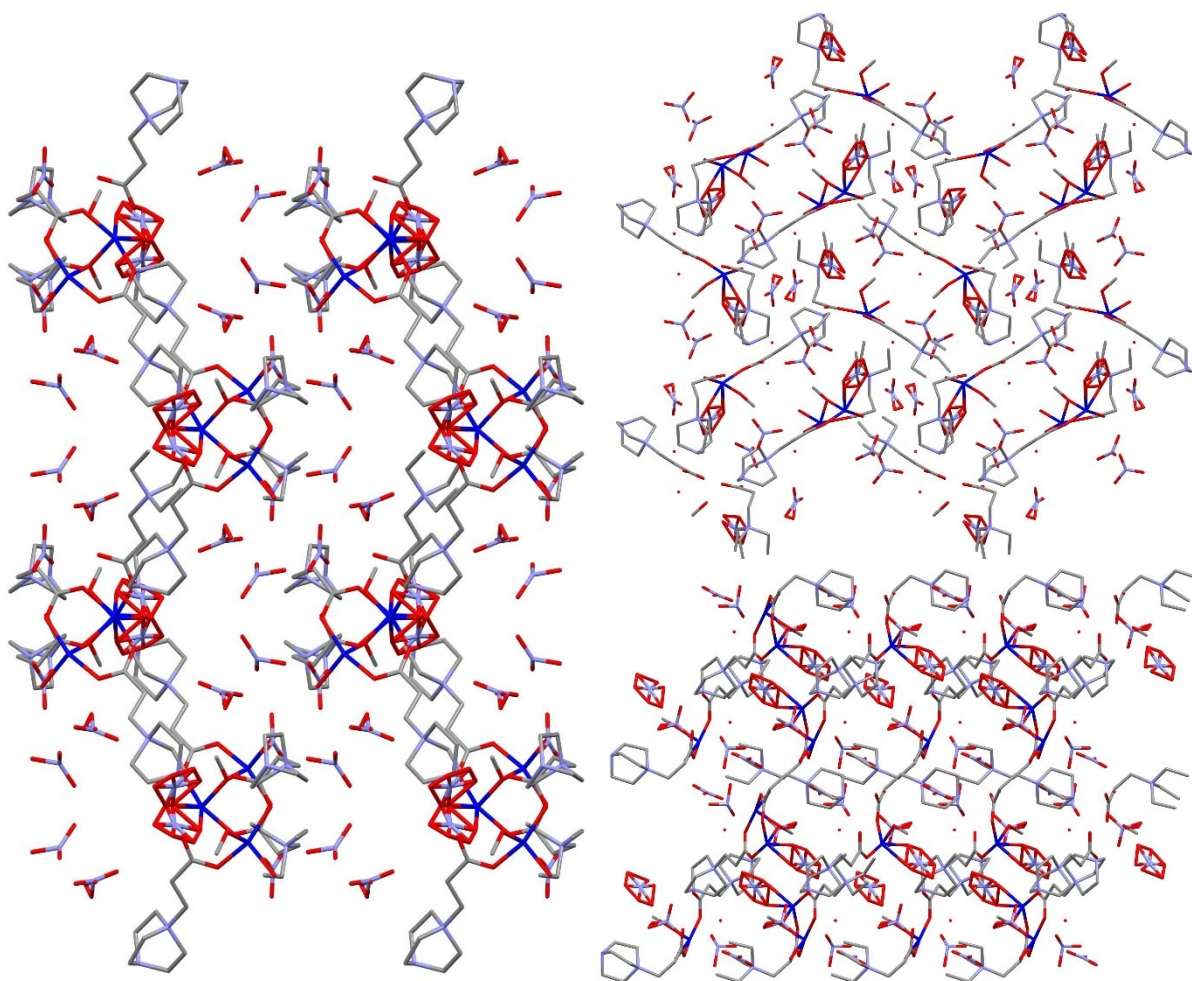




Kuva 55. Yhdisteen **3** (2D-MOF) asymmetrinen yksikkö.

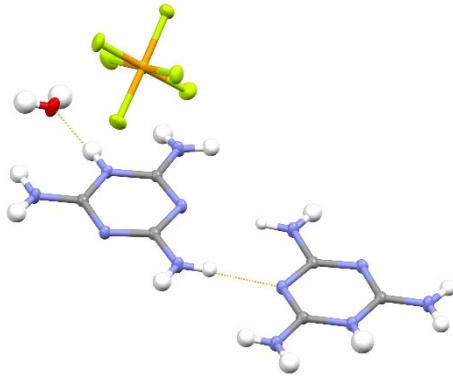
Taulukko 12. Yhdisteen **3** alkeiskoppiparametrit

<b>Alkeiskoppiparametrit</b>	
Empiirinen kaava	$C_{19}H_{39}Cu_2N_7O_{16}$
Avaruusryhmä	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	13.3313(5)
$b/\text{Å}$	17.0948(5)
$c/\text{Å}$	15.4485(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	92.754(3)
$\gamma/^\circ$	90
Tilavuus/ $\text{Å}^3$	3516.58(19)

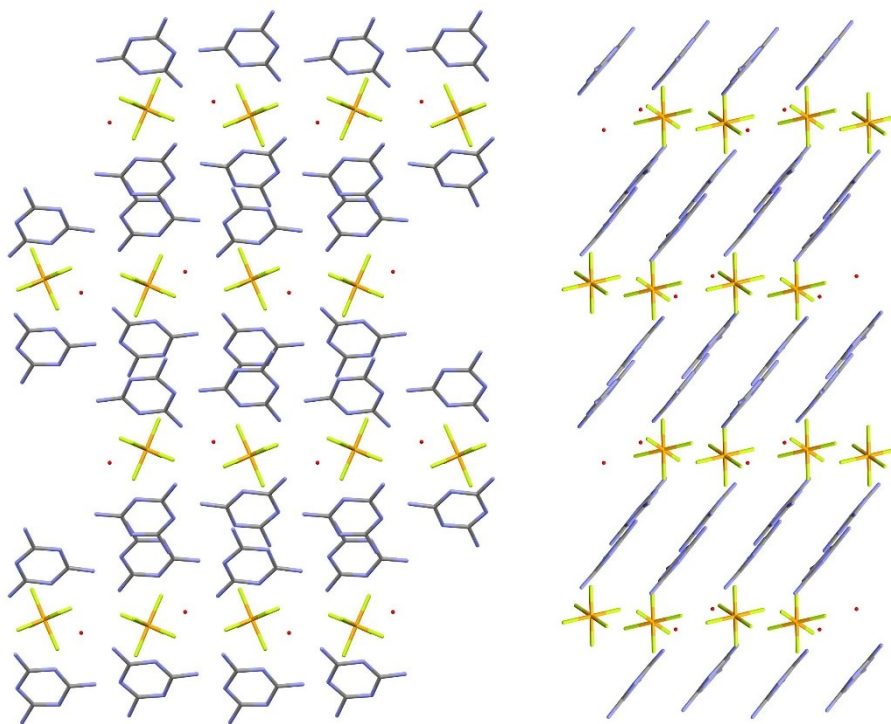


**Kuva 56.** Vasemmalla: Yhdisteen **3** pakkautumien *c*-akselin suunnassa. Oikealla: Ylhäällä yhdisteen **3** pakkautuminen *a*-akselin suunnassa ja alhaalla *b*-akselin suunnassa.

Melamiini muodosti mitattujen rakenteiden perusteella monesti melaminium heksafluorosilikaattisuolan, jos kiteytyskomponentteina käytettiin jompaa kumpaa metalliheksafluorosilikaateista (yhdiste **4**). Kyseistä rakennetta ei löytynyt käytössä olleista rakennetietokannoista. Esimerkiksi kiteytyksistä 117 ja 147 muodostui kyseistä yhdistettä. Yhdisteen **4** rakenne on esitetty kuvassa 57, ja siinä näkyvät myös rakenteessa esiintyvät vetysidokset kahden melamiinin välillä sekä liuotinmolekyylin ja melamiinin välillä. Yhdisteen pakkautuminen on esitetty kuvassa 58. Kiderakenne pakkautuu *a*-akselin suunnasta katsottuna päällekkäisiin riveihin, joissa melamiinit ovat samansuuntaisesti heksafluorosilikaattien ylä- ja alapuolella. Joka toisessa samanlaisista riveistä melamiinit ovat kääntyneet vastakkaisuuntaisiksi.



**Kuva 57.** Yhdisteen 4 asymmetrinen yksikkö. Oranssi väri kuvaa piiatomia ja vihreä fluoria.



**Kuva 58.** Vasemmalla: Yhdisteen 4 pakkautuminen *a*-kideakselin. Oikealla: Yhdisteen 4 pakkautuminen *b*-kideakselin suunnasta.

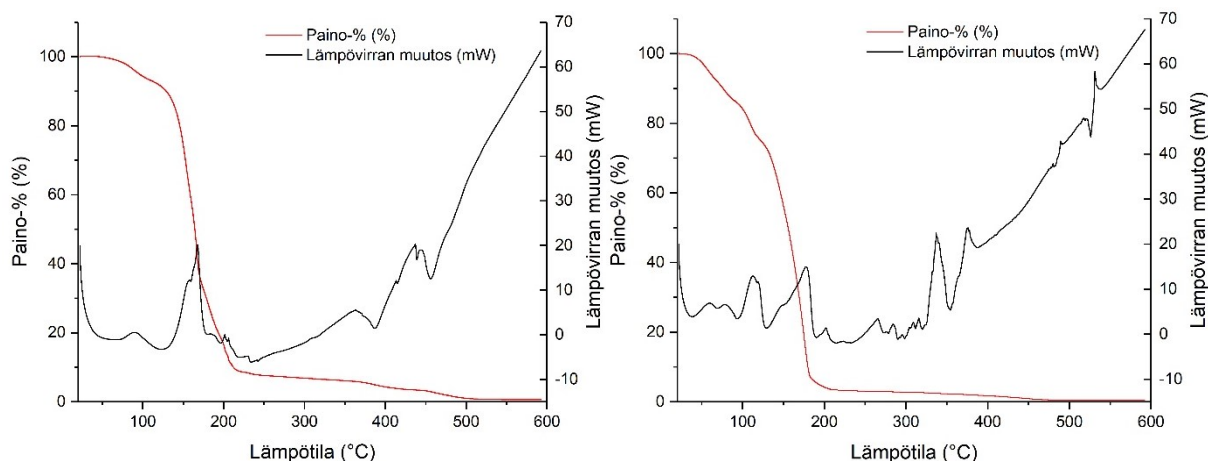
## 10 Termogravimetria ja sorptioanalyysit

Syntetisoitujen yhdisteiden termistä kestävyttä ja hiilidioksidin talteenottokykyä analysoitiin TG-DSC-laitteella. Termisen kestävyuden mittauksia tehtiin kaikille valmistetuille ligandeille, itse valmistetuille heksafluorosilikaateille sekä pikolyyliamiineilla postsynteettisesti muokatuille (PSM) HKUST-1-yhdisteille. Lisäksi PSM-HKUST-1-yhdisteiden hiilidioksidin talteenottokapasiteetit määritettiin, ja tuloksia verrattiin kirjallisuuden arvoihin sekä muokkaamattoman HKUST-1-yhdisteen kapasiteettiin.

Termisen kestävyuden mittaukset tehtiin ilma-atmosfäärissä 40 ml/min virtausnopeudella. Mittaukset tehtiin platinaupokkaissa ja näytemäärät olivat noin 4–10 mg. Näytettä pidettiin mittauksen alussa 1 minuutin ajan huoneenlämmössä (22 °C), jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 600 asteeseen 10 tai 15 °C/min nopeudella. Hiilidioksidin talteenottomittauksia varten näytteet aktivoitiin lämmittämällä niitä tyypiatmosfäärissä, jonka virtausnopeus oli 40 ml/min. Näytettä pidettiin vastaavasti ensin 1 minuutin ajan huoneenlämmössä, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 110 asteeseen 10 °C/min nopeudella. Sen jälkeen näytteen annettiin jäähtyä takaisin huoneenlämpöön. Aktivoinnin jälkeen tehtiin dynaaminen CO<sub>2</sub>-talteenottotesti. Tyypiatmosfääri vaihdettiin puhtaaseen hiilidioksidikaasuun, jonka jälkeen näytettä pidettiin huoneenlämmössä 5 minuutin ajan. Sitten lämpötilaa nostettiin 110 asteeseen 10 °C/min nopeudella. Viimeisenä vaiheena hiilidioksidikaasu vaihdettiin takaisin tyypeen, ja näytettä pidettiin 110 asteessa tyypiatmosfäärissä 2 minuutin ajan. Tämän jälkeen talteenottomittaus tehtiin toistamiseen suoraan ensimmäisen mittauksen perään, jotta nähtäisiin, muuttuuko talteenottokapasiteetti suuntaan tai toiseen.

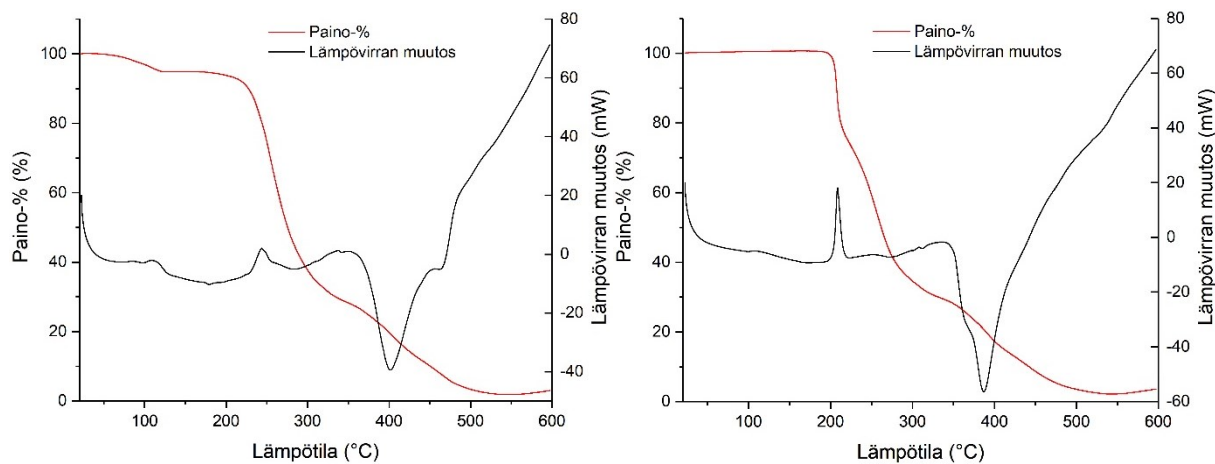
### 10.1 Termogravimetrinen analyysien tulokset

DABCOPr-ligandin osalta yhdisteen massahäviöt tapahtuivat kolmessa vaiheessa (kuva 59 ja taulukko 13). Ensimmäinen massahäviö tapahtui alle 120 °C lämpötiloissa, että ne vastaavat oletettavasti liuotinmolekyylien poistumista rakenteista. Toisen synteetierän mittauskäyrät (ei esitetty) ovat hyvin samankaltaiset, ja samoin jäännösmassojen määrät (noin 0,9 % ja 0,8 %) sekä termisten muutoksien alkulämpötilat (135 ja 137 °C) ovat toisiaan vastaavia, joten molempien erien tuote voidaan myös termisiltä ominaisuuksilta vahvistaa yhteneväisiksi. DABCOdPr-ligandin hajoaminen alkoi hyvin pian lämpötilan alkaessa nousta, ja suurin osa sen massahäviöstä tapahtuu ennen 200 °C:tta. Myös tämä yhdiste hajosi lähes täysin jäännösmassan ollessa noin 0,5 %. Liitteessä 3 on esitetty ligandeille mitatut TG- ja DSC-kuvaajat.



**Kuva 59.** Vasemmalla: DABCOPr-ligandin TG- ja DSC-käyrät. Oikealla: DABCODPr-ligandin TG- ja DSC-käyrät.

HCcbp-ligandin ja sen esterivälituotteen TG-käyrät muistuttavat hyvin pitkälti toisiaan (kuva 60 ja taulukko 13). Ligandituotteen TG-käyrän alussa näkyy SCXRD-mittauksellakin todennetun hydraatin poistuminen rakenteesta, mutta vastaavaa massahäviötä ei havaita esterimuotoisella yhdisteellä. Ligandituotteen jäännösmassa on hieman pienempi kuin esterituotteen niiden ollessa noin 1,9 % ja 3,6 %. Myös termisen muutoksen alkulämpötilassa on näillä kahdella yhdisteellä noin 20 asteen ero.



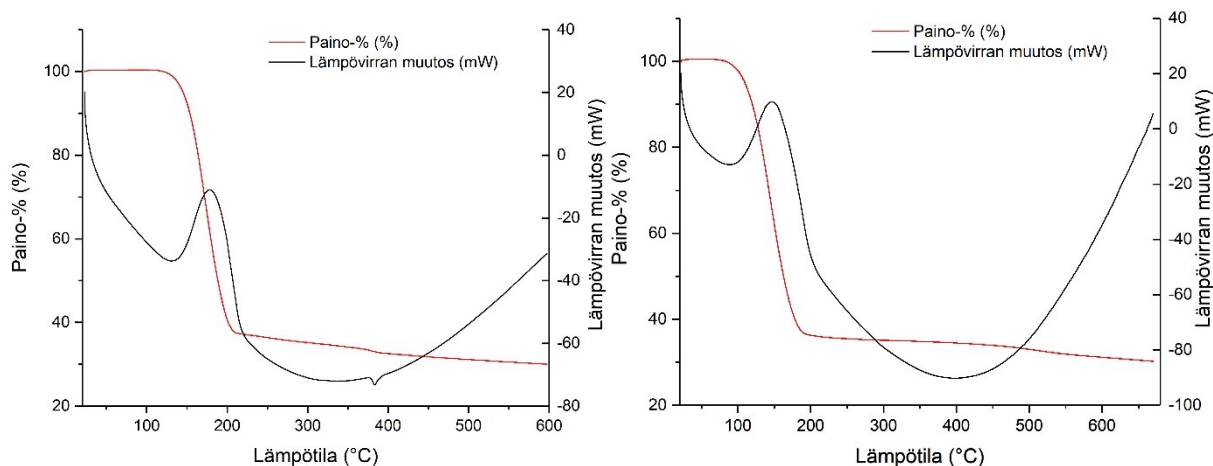
**Kuva 60.** Vasemmalla HCcbp-ligandin ja oikealla saman yhdisteen esterivälituotteen TG- ja DSC-käyrät.

Taulukko 13. Ligandeille määritetyt massahäviöt eri lämpötila-alueilla, jäännösmassat sekä termiselle hajoamiselle ekstrapoloitunut muutoksen alkulämpötilat

<b>Yhdiste</b>	<b>Massahäviöt</b>	<b>Jäännösmassa</b>	<b><math>T_d</math></b>
	p.-%, ( $T$ -alue) (%), (°C)	p.-%, ( $T$ ) (%), (°C)	(°C)
<b>DABCOPr</b>	5.68 %, (23–99)		
	85.49 %, (100–220)		
	7.98 % (222–520)	0.85 %, (590)	135
<b>DABCOPr</b>	14.04 %, (22–129)		
<b>(erä 2)</b>	81.38 %, (131–202)		
	2.93 %, (204–490)	0.79 %, (600)	137
<b>DABCOPr</b>	96.39 %, (100–209)		
	2.98 %, (210–479)	0,49 %, (610)	41
<b>HCcbp</b>	5.15 %, (23–125)		
	92.72 %, (181–544)	1.85 %, (544)	224
<b>HCcbp (esteri)</b>	96.50 %, (196–597)	3.58 %, (597)	203

$T_d$  = termisen hajoamisen ekstrapoloitu muutoksen alkulämpötila.

Myös kupari- ja sinkkiheksafluorosilikaattien termiset kestävyudet määritettiin (kuva 61, taulukko 14). Kuparisuolan osalta suurin massahäviö, 63 %, tapahtui noin 110–210 °C asteen välillä. Jäännösmassaa yhdisteelle jäi vielä noin 30 %. Sinkkisuolan osalta vastaavasti suurin massahäviö eli 64 % tapahtui noin 70–190 asteen välillä. Yhdisteelle jäi samoin noin 30 % jäännösmassaa. Sinkkisuolalle tehdyn TG-mittauksen loppuvaiheessa huomattiin, että näytteen lämpötila alkoi nousta kovaa vauhtia verrattuna lämmitysohjelman lämpötilaan, joten mittaus piti keskeyttää hieman aiemmin. Liitteessä 4 on esitetty heksafluorosilikaateille mitatut TG- ja DSC-kuvaajat.



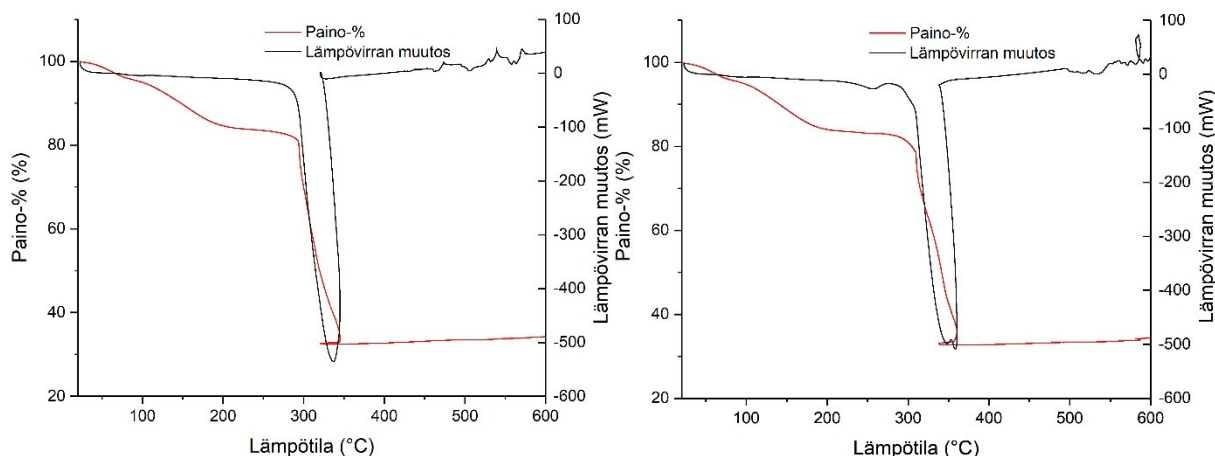
**Kuva 61.** Valmistettujen heksafluorosilikaattien TG- ja DSC-käyrät. Vasemmalla on kuparisuolan ja oikealla sinkkisuolan vastaavat kuvaajat.

Taulukko 14. Kupari- ja sinkkiheksafluorosilikaateille määritetyt massahäviöt eri lämpötila-alueilla, jäännösmassat sekä termiselle hajoamiselle ekstrapoloidut muutoksen alkulämpötilat

Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	$T_d$
	p.-%, ( $T$ -alue)	p.-%, ( $T$ )	(°C)
	(%), (°C)	(%), (°C)	
<b>CuSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	62.86 %, (111–212)		
	7.37 %, (214–597)	30.00 %, (597)	134
<b>ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	63.76 %, (68–192)		
	6.24 %, (194–665)	30.31 % (665)	97

$T_d$  = termisen hajoamisen ekstrapoloitu muutoksen alkulämpötila.

HKUST-1:n osalta massahäviöt tapahtuvat kahdessa vaiheessa (kuva 62, taulukko 15) kaikissa kolmessa yhdisteversiossa. Modifioimattoman HKUST-1:n kuvaajat on esitetty ainoastaan liitteessä 5, jossa on esitetty myös modifioitujen yhdisteiden mitatut TG- ja DSC-käyrät. Kunkin yhdisteen kohdalla ensimmäinen massahäviö tapahtuu heti mittauksen alusta noin 200–240 °C asteeseen saakka. Tämän jälkeen massaa häviää entistä nopeammin vajaan 400 °C asteeseen saakka. Modifioimattomalla HKUST-1:llä massahäviö on noin 33 %, ja 3- ja 4-pikolyyliamiinimodifioiduilta yhdisteillä massahäviö on yli 50 %. Jäännösmassat ovat samaa luokkaa amiinimodifioiduilla yhdisteillä, noin 33 % ja HKUST-1:llä jäännösmassa on noin 44 %. Termisen hajoamisen muutoksen alkulämpötilat ovat myös lähellä toisiaan niiden ollessa näillä yhdisteillä 294–308 asteen välillä.



**Kuva 62.** Vasemmalla: 3-pikolyliamiinimodifioidun HKUST-1:n TG- ja DSC-käyrät.

Oikealla: 4-pikolyliamiinimodifioidun HKUST-1:n TG- ja DSC-käyrät.

Taulukko 15. Yhdisteille määritetyt massahäviöt eri lämpötila-alueilla, jäännösmassat sekä termiselle hajoamiselle ekstrapoloitunut muutoksen alkulämpötilat

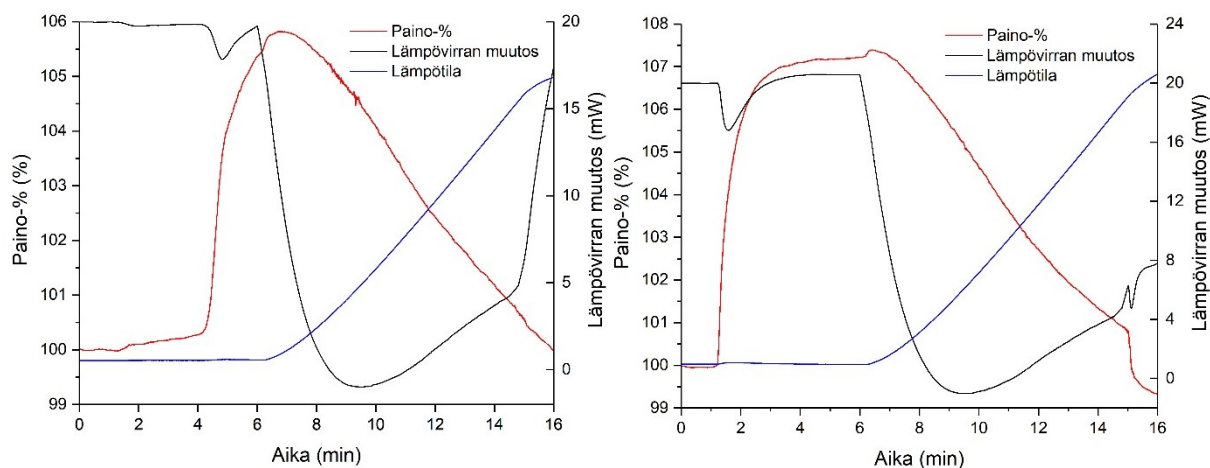
Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	$T_d$ (°C)
	p.-%, ( $T$ -alue) (%), (°C)	p.-%, ( $T$ ) (%), (°C)	
<b>HKUST-1</b>	23.70, (22–194)		
	32.42, (194–386)	43.75, (386)	304
<b>HKUST-1-(3)</b>	16.34 %, (22–242)		
	51.11 %, (244–346)	32.48 %, (346)	294
<b>HKUST-1-(4)</b>	16.49 %, (23–231)		
	50.30 %, (268–365)	32.74 %, (365)	308

$T_d$  = termisen hajoamisen ekstrapoloitu muutoksen alkulämpötila.

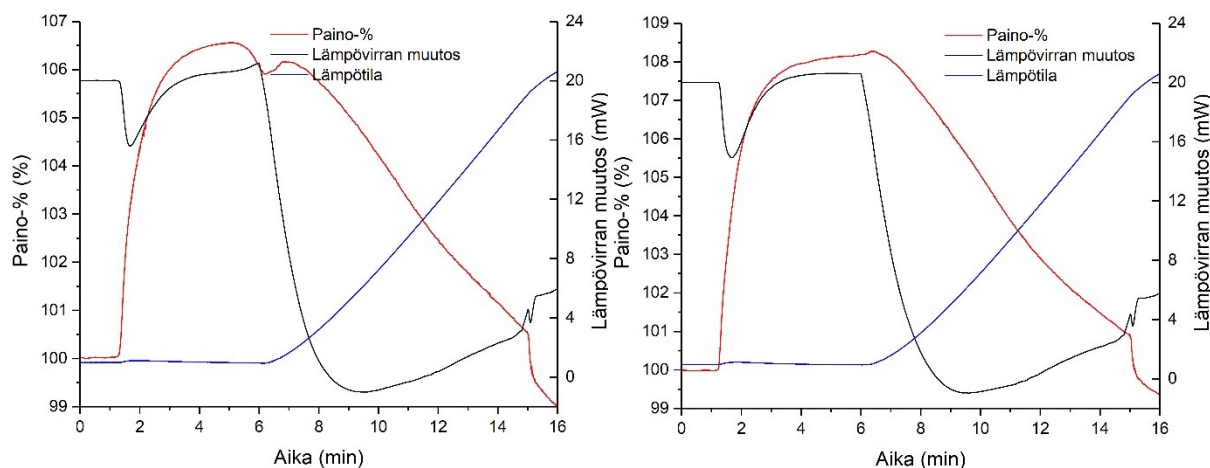


## 10.2 CO<sub>2</sub>-talteenottoanalyysit

CO<sub>2</sub>-adsorptiomittaukset tehtiin vain postmodifioiduille HKUST-1 yhdisteille. HKUST-1-(3) yhdisteen kahden dynaamisen talteenottotestin kuvaajat on esitetty kuvassa 63 ja HKUST-1-(4) yhdisteen kuvaajat kuvassa 64. Molempien yhdisteiden kuvaajien perusteella ne adsorboivat hiilidioksidia parhaiten huoneenlämmössä. Heti lämmityksen alusta alkaen talteenottokapasiteetit kääntyvät laskuun. Molempien yhdisteiden kohdalla toisten testikierrosten kapasiteetit paranivat hieman verrattuna ensimmäisen talteenottokierroksen mittaustuloksiin. HKUST-1-(3):lla ensimmäisen talteenottotestin CO<sub>2</sub>-kapasiteetti oli 5,80 % eli 1,32 mmol/g ja toisen testin kapasiteetiksi saatiin 7,40 % eli 1,68 mmol/g. Vastaavasti HKUST-1-(4):llä ensimmäisen testin kapasiteetiksi saatiin 6,14 % eli 1,39 mmol/g ja toisen kierroksen kapasiteetiksi 8,25 % eli 1,87 mmol/g.



**Kuva 63.** HKUST-1-(3):n dynaamisen talteenottotestin kuvaajat kahdelle perättäiselle mittaukselle. Vasen on ensimmäisen, oikea toisen mittauksen kuvaaja.



**Kuva 64.** HKUST-1-(4):n dynaamisen talteenottotestin kuvaajat kahdelle perättäiselle mittaukselle. Vasen on ensimmäisen, oikea toisen mittauksen kuvaaja.

Montoro *et al.* artikkelissa määritettiin sorptioisotermien perusteella HKUST-1-(3):lle CO<sub>2</sub>-adsorptiokapasiteetti huoneenlämmössä (25 °C).<sup>98</sup> He kuitenkin käyttivät puhtaan CO<sub>2</sub>-kaasun sijasta kaasuseosta, jossa oli hiilidioksidin lisäksi typpeä ja vesihöyryä. Artikkelissa oli määritetty adsorptiokapasiteetti ainoastaan HKUST-1-(3):lle, ja sen kapasiteetiksi he ilmoittivat 0,45 mmol/g. Modifioimattomalle HKUST-1:lle puolestaan määritettiin CO<sub>2</sub>-kapasiteetiksi 9,15 % (2,08 mmol/g). Kirjallisuudessa annettu CO<sub>2</sub>-talteenottokapasiteetti HKUST-1:lle 19,8 % (4,49 mmol/g, T = 20 °C).<sup>105</sup> HKUST-1:n kohdalla havaittiin vastaavasti sen ottavan talteen eniten hiilidioksidia huoneenlämmössä.

## 11 Yhteenveto

Kokeellisessa työssä valmistettiin yhteensä seitsemää erilaista tunnettua MOF-yhdistettä solvotermisellä synteeseillä, sekä 243 erilaista haihdutuskiteytyskoetta, joista muodostui ainakin noin 70 tuotetta. Näistä vain osa, noin 20 tuotetta ehdittiin mitata yksikideröntgendifraktometrillä, ja rakenteet määritettiin lopulta 13 tuotteelle. Näistä suurin osa, 11 kappaletta, oli kuitenkin yllättäen rakenteellisesti samaa yhdistettä, kun HCcbp-ligandin kiteytyksistä kaikkien kuparisuolojen kanssa muodostuikin samanlainen 1D-verkkorakenne. Kahdesta muusta kiderakenteesta toinen perustui samaan ligandiin ja sinkin metallisuolaan, ja toinen rakenne perustui puolestaan DABCOdPr-ligandiin, dabco-apuligandiin ja kuparinitraattiin. Kaikkien haihdutuskiteytysten liuottimina käytettiin ainoastaan joko vettä, metanolia tai näiden seosta, joten orgaanisten liuotinten käytöltä vältyttiin niiden osalta. Solvotermisissä synteeseissä DMF oli pääasiallinen käytetty liuotin, sekä lisäksi kahdessa synteessissä käytettiin DMA:a. Orgaanisten ligandien käyttöä MOF-synteeseissä tulisi pyrkiä mahdollisuuksien mukaan vähentämään, koska se lisäisi MOF-yhdisteiden ekologisuutta ja turvallisuutta. Toisaalta DMF:n käytöstä on tuskin mahdollista luopua kokonaan sen erinomaisten liuotusominaisuuksien vuoksi ja sen omatessa templaattivaikutuksia suurempien huokoskokojen muodostuksessa, varsinkin jos tavoitellaan huokoskooltaan yhä suurempia MOF-topologioita.

HCcbp-ligandin ja kuparisuolojen kiteytystuotteena muodostui 1D-MOF, jolla on sen rakenteessa salmiakkikuviota muistuttava kanavistoketju. Rakenne muodostui siten, että kuparinoodiin koordinoitui neljä ligandia, jotka taipuivat kahden rengasrakenteen välisestä hiiliatomista ja kaksi ligandia sitoutui aina samaan suuntaan uuteen noodikupariin. Ketjujen pakkautuminen kiderakenteessa muokkaa kanaviston huokosten kokoa pienemmäksi, jolloin

kiderakenteessa oleva kanavisto on kokonsa puolesta optimaalinen sitouttamaan hiilidioksidia. Saman ligandin ja sinkin väliseen 1D-MOF-tuotteeseen vastaavaa kanavistoa ei muodostunut, koska vesimolekyylit olivat terminoineet sinkin kaksi koordinaatiota. DABCOdPr-ligandi muodosti puolestaan 2D-MOF-rakenteen, jonka kiderakenteessa ei kuitenkaan ole nähtävissä kovin selkeää kanavistoa.

Tunnetun HKUST-1-MOF:in postsynteettisessä modifioinnissa rakenteen vapaisiin metallipaikkoihin liitettiin 3- ja 4-pikolyyliamiineja. Modifioitujen yhdisteiden termisiä ja sorptio-ominaisuuksia tutkittiin. Termisten ominaisuuksien osalta yhdisteet vastasivat hyvin muokkaamatonta HKUST-1-yhdistettä. HKUST-1-yhdisteen CO<sub>2</sub>-kapasiteetin perustuessa fysisorptioon pistelähteissä käytettäväksi, ja amiinimodifioitujen yhdisteiden ollessa kemisorboivia DAC-olosuhteissa käytettäviä sorbentteja, ei voida suoraan verrata keskenään yhdisteiden välisiä talteenottokapasiteetteja. Muokkaamattoman HKUST-1:n CO<sub>2</sub>-kapasiteetti on huono DAC-olosuhteissa sen fysisorptioon perustuvan talteenottomekanismien matalan selektiivisyyden vuoksi. Kirjallisuudesta ei löytynyt raportoituja arvoja pikolyyli-HKUST-1-yhdisteille samoissa mittausolosuhteissa, joten niiden vertailua ei voitu tehdä.

## Kirjallisuusluettelo

1. Intergovernmental Panel on Climate Change. & Houghton, J. T., IPCC First Assessment Report, 1990.
2. Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A. & Jones, C. W., Direct Capture of CO<sub>2</sub> from Ambient Air, *Chemical Reviews*, **2016**, *116*(19), 11840–11876.
3. Masson-Delmotte, V.; Zhai, P.; Pirani, A.; Connors, S. L.; Péan, C.; Berger, S.; Caud, N.; Chen, Y.; Goldfarb, L.; Gomis, M. I.; Huang, M.; Leitzell, K.; Lonnoy, E.; Matthews, J. B. R.; Maycock, T. K.; Waterfield, T.; Yelekçi, O.; Yu, R. & Zhou, B., IPCC, 2021: Summary for Policymakers. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2021.
4. CCUS in Clean Energy Transitions – Analysis - IEA, <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions> (14.7.2022).
5. Ritchie, H.; Roser, M. & Rosado, P., CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions, <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> (14.7.2022).
6. SSAB verkkosivut: Fossiilivapaa teräs., <https://www.ssab.com/fi-fi/fossiilivapaa> (18.7.2022).
7. VTT ja Neste sopivat power-to-liquids-demonstraatioympäristön rakentamisesta hiilidioksidin talteenottoon sekä vihreän vedyn ja sähköpolttoaineiden tuotantoon, <https://www.neste.fi/tiedotteet-ja-uutiset/innovaatio/vtt-ja-neste-sopivat-power-liquids-demonstraatioympariston-rakentamisesta-hiilidioksidin-talteenottoon-seka-vihrean-vedyn-ja-sahkopolttoaineiden-tuotantoon> (18.7.2022).
8. Patel, H. A.; Byun, J. & Yavuz, C. T., Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods, *ChemSusChem*, **2017**, *10*(7), 1303–1317.
9. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H. & Long, J. R., Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, *Chemical Reviews*, **2012**, *112*(2), 724–781.
10. Maapallon ekologinen kantokyky - Sitra, <https://www.sitra.fi/tulevaisuussanasto/maapallon-ekologinen-kantokyky/> (14.7.2022).
11. Jacobson, M. Z., Studying Ocean acidification with conservative, stable numerical schemes for nonequilibrium air-ocean exchange and ocean equilibrium chemistry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2005**, *110*(D7), 1–17.
12. Orr, J. C.; Fabry, V. J.; Aumont, O.; Bopp, L.; Doney, S. C.; Feely, R. A.; Gnanadesikan, A.; Gruber, N.; Ishida, A.; Joos, F.; Key, R. M.; Lindsay, K.; Maier-Reimer, E.; Matear,

- R.; Monfray, P.; Mouchet, A.; Najjar, R. G.; Plattner, G. K.; Rodgers, K. B.; Sabine, C. L.; Sarmiento, J. L.; Schlitzer, R.; Slater, R. D.; Totterdell, I. J.; Weirig, M. F.; Yamanaka, Y. & Yool, A., Anthropogenic Ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms, *Nature*, **2005**, 437(7059), 681–686.
13. CO<sub>2</sub> emissions – Global Energy Review 2021 – Analysis - IEA, <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/co2-emissions> (10.10.2021).
  14. The Atmosphere: Getting a Handle on Carbon Dioxide – Climate Change: Vital Signs of the Planet, <https://climate.nasa.gov/news/2915/the-atmosphere-getting-a-handle-on-carbon-dioxide/> (17.12.2021).
  15. Holmes, C. D.; Prather, M. J.; Søvdde, O. A. & Myhre, G., Future methane, hydroxyl, and their uncertainties: Key climate and emission parameters for future predictions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2013**, 13(1), 285–302.
  16. Rohs, S.; Schiller, C.; Riese, M.; Engel, A.; Schmidt, U.; Wetter, T.; Levin, I.; Nakazawa, T. & Aoki, S., Long-term changes of methane and hydrogen in the stratosphere in the period 1978–2003 and their impact on the abundance of stratospheric water vapor, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2006**, 111, D14315.
  17. Piscopo, C. G. & Loebbecke, S., Strategies to Enhance Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *ChemPlusChem*, **2020**, 85(3), 538–547.
  18. Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P. & Gupta, R., Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51(4), 1438–1463.
  19. Rochelle, G. T., Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture, *Science*, **2009**, 325(5948), 1652–1654.
  20. Férey, G., Hybrid porous solids: Past, present, future, *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37(1), 191–214.
  21. Siriwardane, R. v.; Shen, M. S.; Fisher, E. P. & Poston, J. A., Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon, *Energy and Fuels*, **2001**, 15(2), 279–284.
  22. Chao, C.; Deng, Y.; Dewil, R.; Baeyens, J. & Fan, X., Post-combustion carbon capture, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2021**, 138, 110490.
  23. Baker, R. W. & Lokhandwala, K., Natural gas processing with membranes: An overview, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47(7), 2109–2121.
  24. Elfving, J.; Bajamundi, C.; Kauppinen, J. & Sainio, T., Modelling of equilibrium working capacity of PSA, TSA and TVSA processes for CO<sub>2</sub> adsorption under direct air capture conditions, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **2017**, 22, 270–277.

25. McQueen, N.; Gomes, K. V.; McCormick, C.; Blumanthal, K.; Pisciotta, M. & Wilcox, J., A review of direct air capture (DAC): scaling up commercial technologies and innovating for the future, *Progress in Energy*, **2021**, 3(3), 032001.
26. Ozkan, M.; Nayak, S. P.; Ruiz, A. D. & Jiang, W., Current status and pillars of direct air capture technologies, *iScience*, **2022**, 25(4), 103990.
27. Stock, N. & Biswas, S., Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chemical Reviews*, **2012**, 112(2), 933–969.
28. Julien, P. A.; Mottillo, C. & Friščić, T., Metal–organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis, *Green Chemistry*, **2017**, 19(12), 2729–2747.
29. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G. & Drozdov, A., Application of metal – organic frameworks, *Polymer International*, **2017**, 66(6), 731–744.
30. Yaghi, O. M. & Li, H., Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117(41), 10401–10402.
31. Freund, R.; Zaremba, O.; Arnauts, G.; Ameloot, R.; Skorupskii, G.; Dincă, M.; Bavykina, A.; Gascon, J.; Ejsmont, A.; Goscianska, J.; Kalmutzki, M.; Lächelt, U.; Ploetz, E.; Diercks, C. S. & Wuttke, S., The Current Status of MOF and COF Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60(45), 23975–24001.
32. Hönicke, I. M.; Senkovska, I.; Bon, V.; Baburin, I. A.; Bönisch, N.; Raschke, S.; Evans, J. D. & Kaskel, S., Balancing Mechanical Stability and Ultrahigh Porosity in Crystalline Framework Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57(42), 13780–13783.
33. Butova, V. v; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A. & Lamberti, C., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russian Chemical Reviews*, **2016**, 85(3), 280–307.
34. Ghanbari, T.; Abnisa, F. & Wan Daud, W. M. A., A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption, *Science of the Total Environment*, **2020**, 707, 135090.
35. Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M. & Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, **2003**, 423(6941), 705–714.
36. Rowsell, J. L. C. & Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks: A new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials; Metal-Organic Open Frameworks*, **2004**, 73(1), 3–14.

37. Zhang, L. & Hu, Y. H., Structure distortion of Zn<sub>4</sub>O<sub>13</sub>C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> framework (MOF-5), *Materials Science and Engineering: B*, **2011**, 176(7), 573–578.
38. Cohen, S. M., Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks, *Chemical Reviews*, **2012**, 112(2), 970–1000.
39. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, *Science*, **2003**, 300(5622), 1127–1129.
40. Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X. & Deng, S., Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a magnesium-based metal organic framework, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 353(2), 549–556.
41. Kim, E. J.; Siegelman, R. L.; Jiang, H. Z. H.; Forse, A. C.; Lee, J. H.; Martell, J. D.; Milner, P. J.; Falkowski, J. M.; Neaton, J. B.; Reimer, J. A.; Weston, S. C. & Long, J. R., Cooperative carbon capture and steam regeneration with tetraamine-appended metal-organic frameworks, *Science*, **2020**, 369(6502), 392–396.
42. Bunck, D. N. & Dichtel, W. R., Mixed Linker Strategies for Organic Framework Functionalization, *Chemistry – A European Journal*, **2013**, 19(3), 818–827.
43. Chun, H.; Dybtsev, D. N.; Kim, H. & Kim, K., Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials, *Chemistry – A European Journal*, **2005**, 11(12), 3521–3529.
44. Koh, K.; Wong-Foy, A. G. & Matzger, A. J., A Crystalline Mesoporous Coordination Copolymer with High Microporosity, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47(4), 677–680.
45. Das, M. C.; Xiang, S.; Zhang, Z. & Chen, B., Functional Mixed Metal–Organic Frameworks with Metalloligands, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50(45), 10510–10520.
46. Cook, T. R.; Zheng, Y. R. & Stang, P. J., Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials, *Chemical Reviews*, **2013**, 113(1), 734–777.
47. Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Dhakshinamoorthy, A. & Garcia, H., Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design, *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58(43), 15188–15205.

48. Yuan, W.; O'Connor, J. & James, S. L., Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth( iii ) metal–organic frameworks by ball milling, *CrystEngComm*, **2010**, *12*(11), 3515–3517.
49. Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P. & Férey, G., An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal-Organic Framework during CO<sub>2</sub> Adsorption\*\*, *Advanced Materials*, **2007**, *19*(17), 2246–2251.
50. Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D. & Férey, G., Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>}·{HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H}x·H<sub>2</sub>O<sub>y</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*(45), 13519–13526.
51. Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S. & Fischer, R. A., Flexible metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **2014**, *43*(16), 6062–6096.
52. Ryu, U. J.; Jee, S.; Rao, P. C.; Shin, J.; Ko, C.; Yoon, M.; Park, K. S. & Choi, K. M., Recent advances in process engineering and upcoming applications of metal–organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, *426*, 213544.
53. Thakkar, H.; Eastman, S.; Al-Naddaf, Q.; Rownaghi, A. A. & Rezaei, F., 3D-Printed Metal-Organic Framework Monoliths for Gas Adsorption Processes, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2017**, *9*(41), 35908–35916.
54. Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T. & Farha, O. K., Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks, *Chemistry of Materials*, **2017**, *29*(1), 26–39.
55. Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M. & Mehring, M., Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu<sub>2</sub>(btc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] and [Cu<sub>2</sub>(btc)(OH)(H<sub>2</sub>O)], *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, *132*(1–2), 121–127.
56. Garay, A. L.; Pichon, A. & James, S. L., Solvent-free synthesis of metal complexes, *Chemical Society Reviews*, **2007**, *36*(6), 846–855.
57. Tanabe, K. K. & Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report, *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*(2), 498–519.
58. Wang, Z. & Cohen, S. M., Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*(41), 12368–12369.



59. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Guy Orpen, A. & Williams, I. D., A chemically functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , *Science*, **1999**, 283(5405), 1148–1150.
60. Yamada, T. & Kitagawa, H., Protection and deprotection approach for the introduction of functional groups into metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131(18), 6312–6313.
61. Benson, S. M. & Surlis, T., Carbon dioxide capture and storage: An overview with emphasis on capture and storage in deep geological formations, *Proceedings of the IEEE*, **2006**, 94(10), 1795–1804.
62. Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H. C.; Loos, M. & Meyer, L. A., IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, **2005**, 442.
63. D'Alessandro, D. M.; Smit, B. & Long, J. R., Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49(35), 6058–6082.
64. Heidary, N.; Harris, T. G. A. A.; Ly, K. H. & Kornienko, N., Artificial photosynthesis with metal and covalent organic frameworks (MOFs and COFs): challenges and prospects in fuel-forming electrocatalysis, *Physiologia Plantarum*, **2019**, 166(1), 460–471.
65. Omodolor, I. S.; Otor, H. O.; Andonegui, J. A.; Allen, B. J. & Alba-Rubio, A. C., Dual-Function Materials for CO<sub>2</sub> Capture and Conversion: A Review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2020**, 59(40), 17612–17631.
66. Ding, M.; Flaig, R. W.; Jiang, H. L. & Yaghi, O. M., Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials, *Chemical Society Reviews*, **2019**, 48(10), 2783–2828.
67. Baena-Moreno, F. M.; Rodríguez-Galán, M.; Vega, F.; Alonso-Fariñas, B.; Vilches Arenas, L. F. & Navarrete, B., Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **2018**, 41(12), 1403–1433.
68. Kiatkittipong, K.; Shukri, M. A. A. M.; Kiatkittipong, W.; Lim, J. W.; Show, P. L.; Lam, M. K. & Assabumrungrat, S., Green Pathway in Utilizing CO<sub>2</sub> via Cycloaddition Reaction with Epoxide—A Mini Review, *Processes*, **2020**, 8(5), 548.
69. Kong, L.; Li, Z.; Hu, H.; Zhu, J.; Chen, Z.; Deng, M.; Ling, Y.; Li, P.; Jia, Y. & Zhou, Y., Reticular chemistry approach to explore the catalytic CO<sub>2</sub>-epoxide cycloaddition reaction over tetrahedral coordination Lewis acidic sites in a Rutile-type Zinc-phosphonocarboxylate framework, *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 427, 131759.

70. Zhang, W.; Ping, R.; Lu, X.; Shi, H.; Liu, F.; Ma, J. & Liu, M., Rational design of Lewis acid-base bifunctional nanopolymers with high performance on CO<sub>2</sub>/epoxide cycloaddition without a cocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, **2023**, *451*, 138715.
71. Schäffner, B.; Schäffner, F.; Verevkin, S. P. & Börner, A., Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis, *Chemical Reviews*, **2010**, *110*(8), 4554–4581.
72. Dao, X. Y. & Sun, W. Y., Single- And mixed-metal-organic framework photocatalysts for carbon dioxide reduction, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2021**, *8*(13), 3178–3204.
73. Kornienko, N.; Zhao, Y.; Kley, C. S.; Zhu, C.; Kim, D.; Lin, S.; Chang, C. J.; Yaghi, O. M. & Yang, P., Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, *137*(44), 14129–14135.
74. Yang, D.-A.; Cho, H.-Y.; Kim, J.; Yang, S.-T. & Ahn, W.-S., CO<sub>2</sub> capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method, *Energy & Environmental Science*, **2012**, *5*(4), 6465–6473.
75. Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Viterbo, D.; Scordari, F.; Gilli, G. & Zanotti, G., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, USA, 2002.
76. Jenkins, R., *X-ray Techniques: Overview*, Wiley, New York, 1996.
77. Holder, C. F. & Schaak, R. E., Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, *ACS Nano*, **2019**, *13*(7), 7359–7365.
78. International Centre for Diffraction Data, *ICDD-PDF4+*, Release 20, 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania, USA, 2020.
79. Choice of X-ray Target, <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/anode.htm> (16.7.2022).
80. Brunauer, S.; Emmett, P. H. & Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, *60*(2), 309–319.
81. Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T. & Farha, O. K., Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks, *Nature Reviews Materials*, **2016**, *1*(3), 1–15.
82. Haines, P. J., *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Cambridge, 2002.
83. Lehtimäki, E., *Binäärisiin tyypiligandeihin ja niiden happojohdannaisiin perustuvat metallo-orgaaniset koordinaatiopolymeerit*, pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2013.
84. Nieminen, L., *Metalliorgaaniset huokosmateriaalit ja hiilidioksidin talteenotto*, pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2020.
85. Chen, M.; Chen, M. Z.; Zhou, C. Q.; Lin, W. E.; Chen, J. X.; Chen, W. H. & Jiang, Z. H., Towards polynuclear metal complexes with enhanced bioactivities: Synthesis, crystal

- structures and DNA cleaving activities of CuII, Ni II, ZnII, CoII and MnII complexes derived from 4-carboxy-1-(4-carboxybenzyl) pyridinium bromide, *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, *405*, 461–469.
86. Bai, Z.; Wang, Y.; Liu, W.; Li, Y.; Xie, J.; Chen, L.; Sheng, D.; Diwu, J.; Chai, Z. & Wang, S., Significant Proton Conductivity Enhancement through Rapid Water-Induced Structural Transformation from a Cationic Framework to a Water-Rich Neutral Chain, *Crystal Growth and Design*, **2017**, *17*(7), 3847–3853.
87. Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U. & Nénert, G., The Highscore suite, *Powder Diffraction*, **2014**, *29*, S13–S18.
88. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P. & Ward, S. C., The Cambridge structural database, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, **2016**, *72*(2), 171–179.
89. Macrae, C. F.; Sovago, I.; Cottrell, S. J.; Galek, P. T. A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G. P.; Stevens, J. S.; Towler, M. & Wood, P. A., Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction, *Journal of Applied Crystallography*, **2020**, *53*, 226–235.
90. Dong, Y.; Hu, T.; Pudukudy, M.; Su, H.; Jiang, L.; Shan, S. & Jia, Q., Influence of microwave-assisted synthesis on the structural and textural properties of mesoporous MIL-101(Fe) and NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) for enhanced tetracycline adsorption, *Materials Chemistry and Physics*, **2020**, *251*, 123060.
91. Lebedev, O. I.; Millange, F.; Serre, C.; van Tendeloo, G. & Férey, G., First direct imaging of giant pores of the metal-organic framework MIL-101, *Chemistry of Materials*, **2005**, *17*(26), 6525–6527.
92. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S. & Lillerud, K. P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*(42), 13850–13851.
93. Decoste, J. B.; Peterson, G. W.; Jasuja, H.; Glover, T. G.; Huang, Y. G. & Walton, K. S., Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> secondary building unit, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, *1*(18), 5642–5650.
94. Maity, R.; Singh, H. D.; Yadav, A. K.; Chakraborty, D. & Vaidhyanathan, R., Water-stable Adenine-based MOFs with Polar Pores for Selective CO<sub>2</sub> Capture, *Chemistry - An Asian Journal*, **2019**, *14*(20), 3736–3741.

95. Ray, S.; Zalkin, A. & Templeton, D. H., Crystal structures of the fluosilicate hexahydrates of cobalt, nickel and zinc, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1973**, 29(12), 2741–2747.
96. Cotton, F. A.; Daniels, L. M. & Murillo, C. A., X-ray Structural Characterization of a Pair of Isotypic Tetraaqua Compounds of the Jahn-Teller Species Chromium(II) and Copper(II), *Inorganic Chemistry*, **1993**, 32(22), 4868–4870.
97. Hwang, Y. K.; Hong, D. Y.; Chang, J. S.; Jhung, S. H.; Seo, Y. K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C. & Férey, G., Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47(22), 4144–4148.
98. Montoro, C.; García, E.; Calero, S.; Pérez-Fernández, M. A.; López, A. L.; Barea, E. & Navarro, J. A. R., Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO<sub>2</sub> capture, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22(20), 10155–10158.
99. Ma, Y.; Han, X.; Xu, S.; Wang, Z.; Li, W.; da Silva, I.; Chansai, S.; Lee, D.; Zou, Y.; Nikiel, M.; Manuel, P.; Sheveleva, A. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Cheng, Y.; Rudić, S.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Haigh, S. J.; Hardacre, C.; Schröder, M. & Yang, S., Atomically Dispersed Copper Sites in a Metal-Organic Framework for Reduction of Nitrogen Dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, 143(29), 10977–10985.
100. Pérez-Yáñez, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Luque, A.; Aguayo, A. T. & Román, P., Open-framework copper adeninate compounds with three-dimensional microchannels tailored by aliphatic monocarboxylic acids, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50(12), 5330–5332.
101. Agilent Technologies Ltd, CrysAlisPRO Software system, Oxford, UK, **2014**.
102. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K. & Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*, **2009**, 42, 339–341.
103. Sheldrick, G. M., SHELXT - integrated space-group and crystal structure determination, *Acta Crystallographica Section A*, **2015**, 71, 3–8.
104. Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C*, **2015**, 71, 3–8.
105. Aprea, P.; Caputo, D.; Gargiulo, N.; Iucolano, F. & Pepe, F., Modeling Carbon Dioxide Adsorption on Microporous Substrates: Comparison between Cu-BTC Metal–Organic Framework and 13X Zeolitic Molecular Sieve, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2010**, 55(9), 3655–3661.

## **Liitteet**

Liite 1: PXRD-mittausten parametritaulukko

Liite 2: Yhdistenumeroita vastaavat synteesikoodit

Liite 3: Ligandien mitatut TG- ja DSC-kuvaajat

Liite 4: Heksafluorosilikaattien mitatut TG- ja DSC-kuvaajat

Liite 5: HKUST-1:n, HKUST-1-(3):n ja HKUST-1-(4):n mitatut TG- ja DSC-kuvaajat

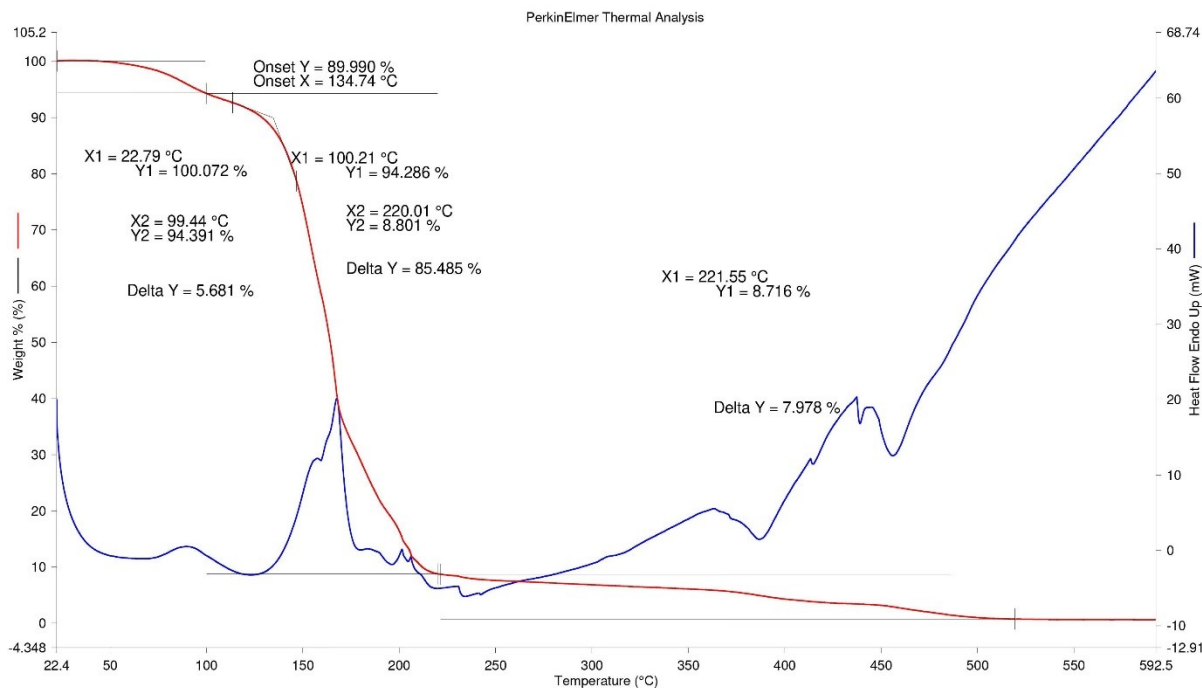
Yhdiste	Mittausalue (°2θ)	Data- askelväli	Mittausaika per askelväli (s)	Kokonais- mittausaika (min)	Näytepidike
DABCOPr, DABCODPr, HCcbp ja HCcbp(e)	4–45	0,017	30	10	16 mm kuoppalevy, DABCOPr:n erä 2: ZBC <sup>1</sup>
MIL-101(Fe) erät 1 ja 2	4–50	0,017	100	38	16 mm, paitsi erän 1 reaktori 3: ZBC
NH <sub>2</sub> - MIL-101 (Fe) erät 1 ja 2	4–50	0,017	100	38	16 mm
UiO-66 erä 2	4–60	0,017	45	21	ZBC
UiO-66 erä 3	4–60	0,017	50	23	ZBC
UiO-66 Erät 4 ja 5	4–50	0,017	150	57	ZBC
IISERP-MOF- 26	3–50	0,017	60	29	ZBC
IISERP-MOF- amino-26	3–50	0,017	120	46	ZBC
IISERP-MOF- 27 ja amino-27	3–50	0,017	60	23	ZBC
HKUST-1-(3) ja -(4)	4–50	0,017	70	26	16 mm
CuSiF <sub>6</sub> ja ZnSiF <sub>6</sub>	4–50	0,017	45	17	16 mm

1: ZBC = nollataustalevy (piilevy)

<b>Yhdisteen numero</b>	<b>Synteesikoodi EBM-xxx</b>	<b>Kommentit</b>
<b>1</b>	211, 217, 222, 227, 233, 242, 247, 249, <b>251</b> , 252, 255	1D-MOF, Cu + HCcbp Laadultaan paras rakenneratkaisu on saatu reaktion EBM-251 kiteestä; parametrit ovat taulukossa 10
<b>2</b>	220	1D-MOF, Zn + HCcbp
<b>3</b>	070	2D-MOF, Cu + DABCOdPr + dabco

### DABCOPr (erä 1)

Filename: c:\data\manu\ulas...ebm-004\_1\_results.stad  
 Operator ID: SF  
 Sample ID: EBM-004\_1  
 Sample Weight: 6.326 mg  
 Comment: #418, Air, 40 ml/min, Pt

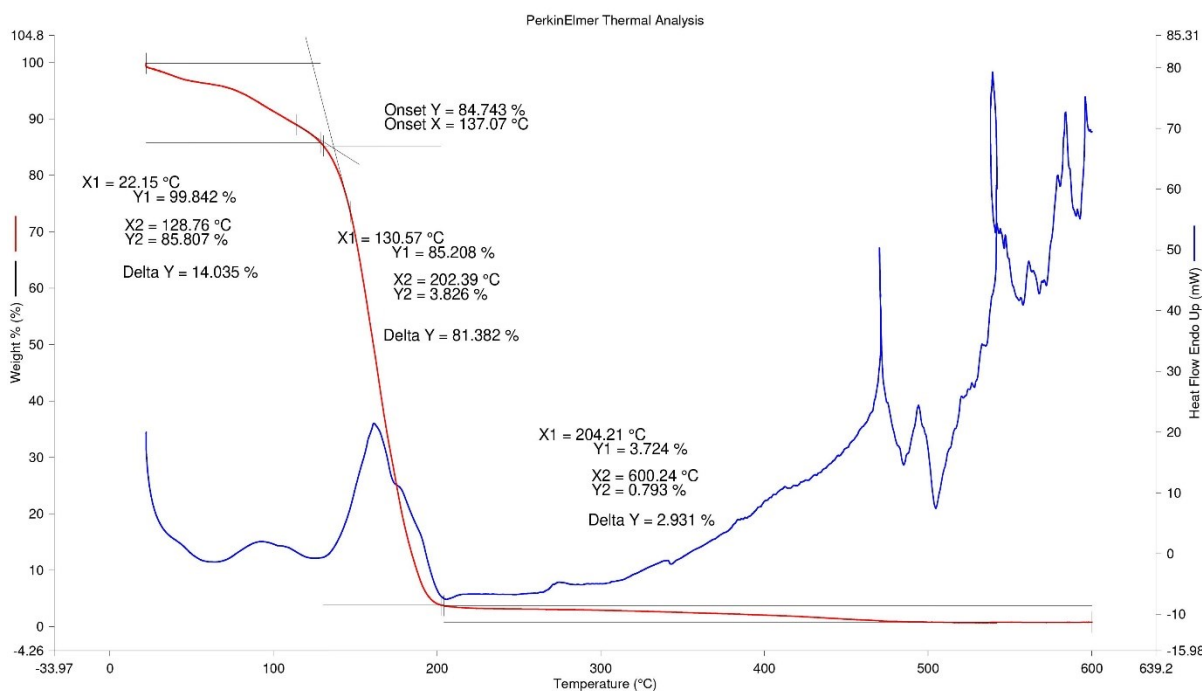


28/07/2022 16:11:37

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

### DABCOPr (erä 2)

Filename: c:\data\manu\ulas...ebm-011\_1\_results.stad  
 Operator ID: IU  
 Sample ID: EBM-011\_1  
 Sample Weight: 7.772 mg  
 Comment: #420, Air, 40 ml/min, Pt



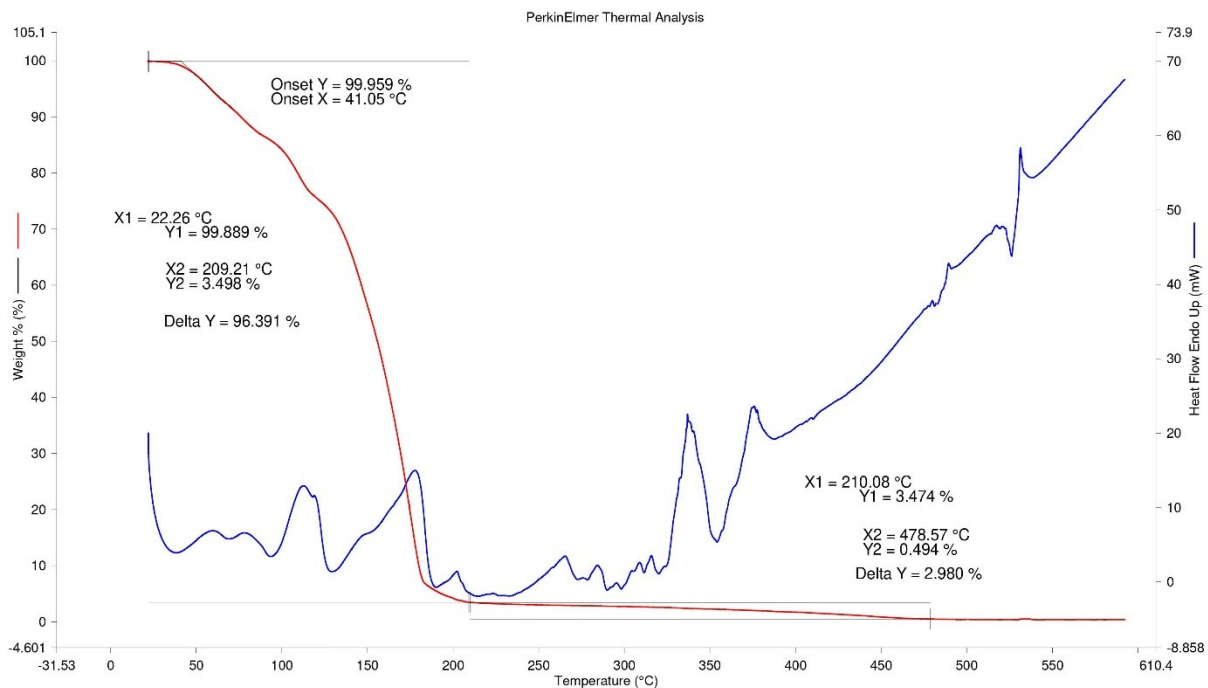
28/07/2022 16:24:25

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min



# DABCOdPr

Filename: c:\data\manu\ulas...\ebm-005\_1\_results.stad  
Operator ID: IU  
Sample ID: EBM-005\_1  
Sample Weight: 6.547 mg  
Comment: #419, Air, 40 ml/min, Pt

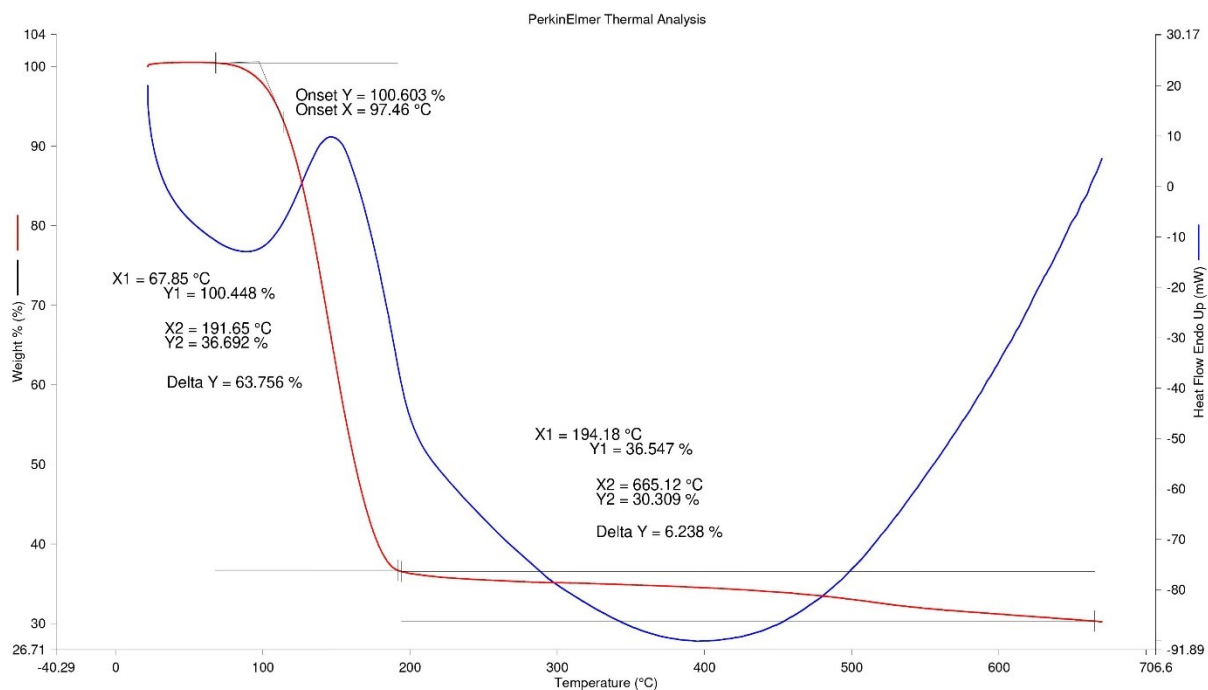


28/07/2022 16:15:46

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min

### ZnSiF6·6H2O

Filename: c:\data\manu\ulas...\ebm-009\_1\_results.stad  
 Operator ID: IU  
 Sample ID: EBM-009\_1  
 Sample Weight: 6.426 mg  
 Comment: #421, Air, 40 ml/min, ceramic

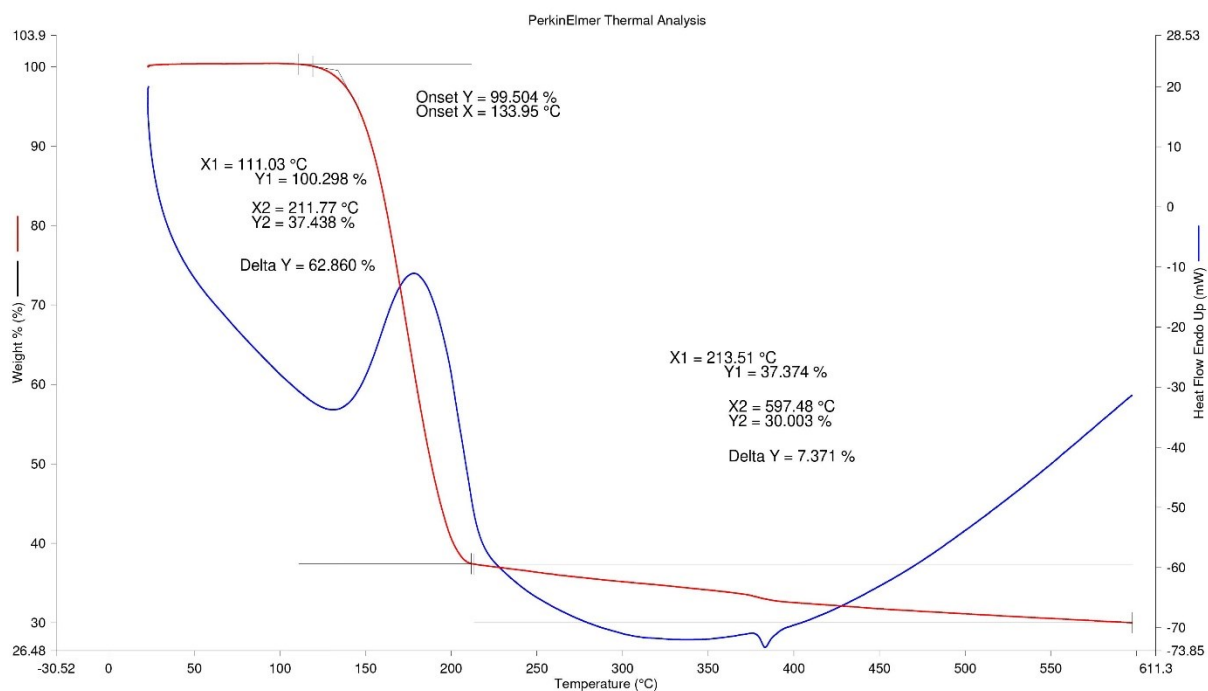


28/07/2022 16:18:26

- 1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
- 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min

### CuSiF6·6H2O

Filename: c:\data\manu\ulas...\ebm-010\_1\_results.stad  
 Operator ID: IU  
 Sample ID: EBM-010\_1  
 Sample Weight: 8.065 mg  
 Comment: #422, Air, 40 ml/min, ceramic

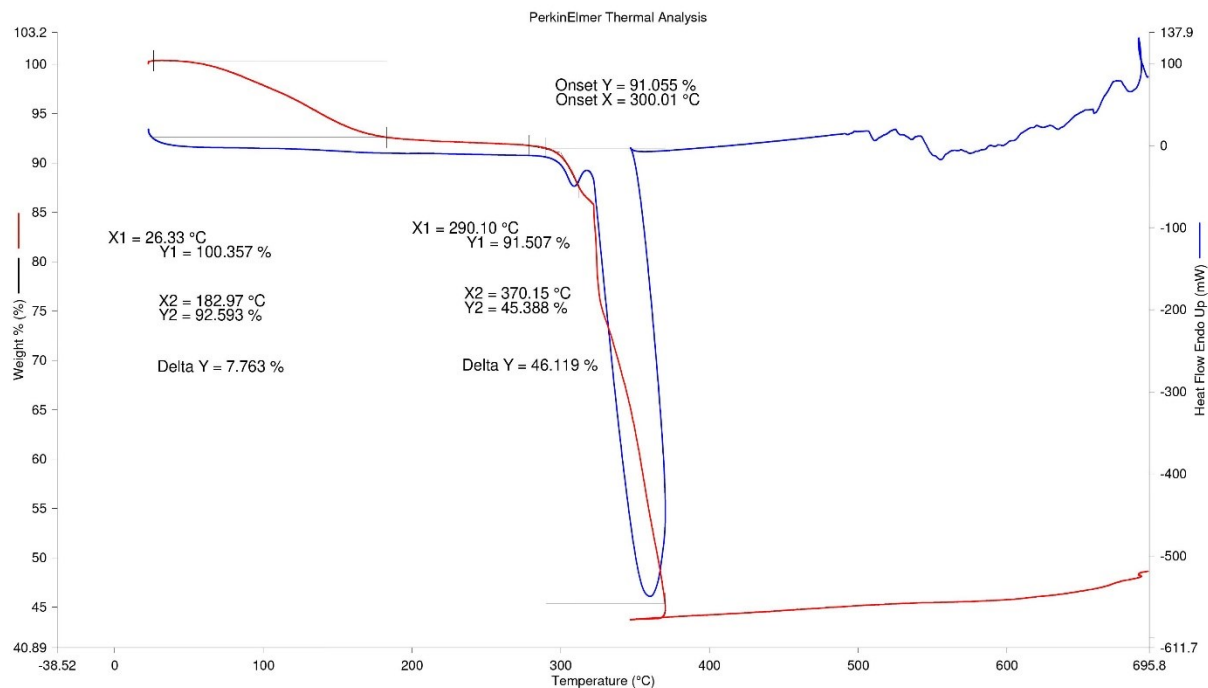


28/07/2022 16:21:33

- 1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
- 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min

### HKUST-1

Filename: c:\data\manu\ulas...\ebm-267\_1\_results.stad  
 Operator ID: IU  
 Sample ID: EBM-267\_1  
 Sample Weight: 7.041 mg  
 Comment: #519, Air, 40 ml/min, Pt

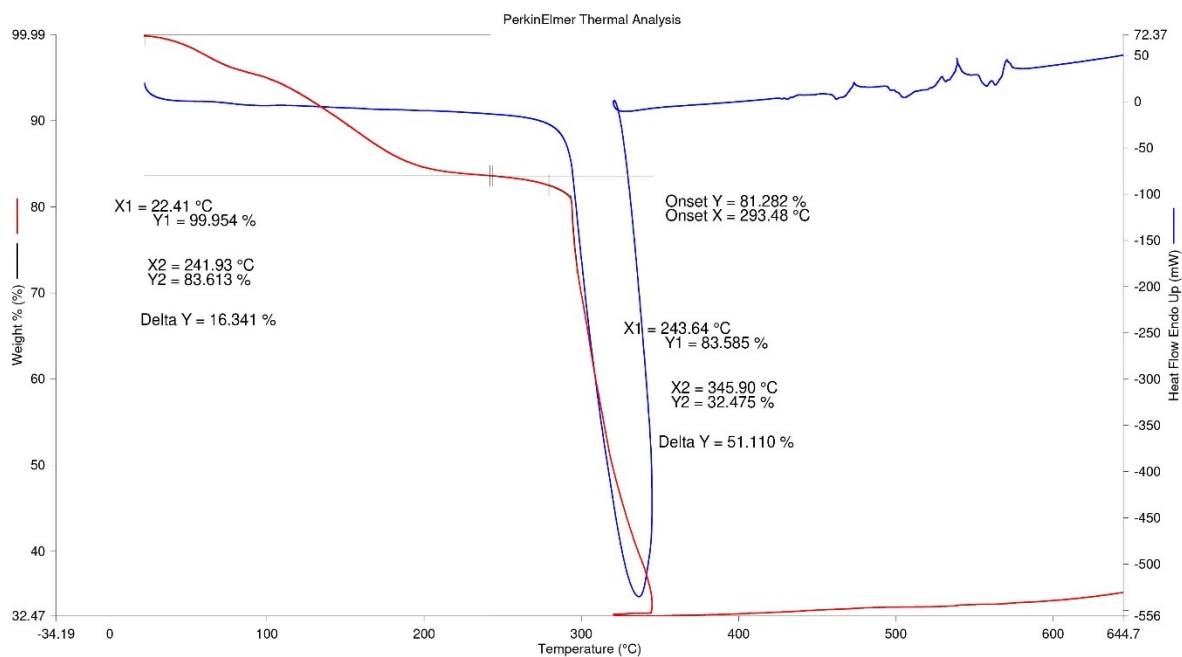


28/07/2022 15:56:30

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 605.00°C at 10.00°C/min

### HKUST-1-(3)

Filename: c:\data\manu\ulas...\ebm-209\_1\_results.stad  
 Operator ID: IU  
 Sample ID: EBM-209\_1  
 Sample Weight: 9.187 mg  
 Comment: #517, Air, 40 ml/min, Pt

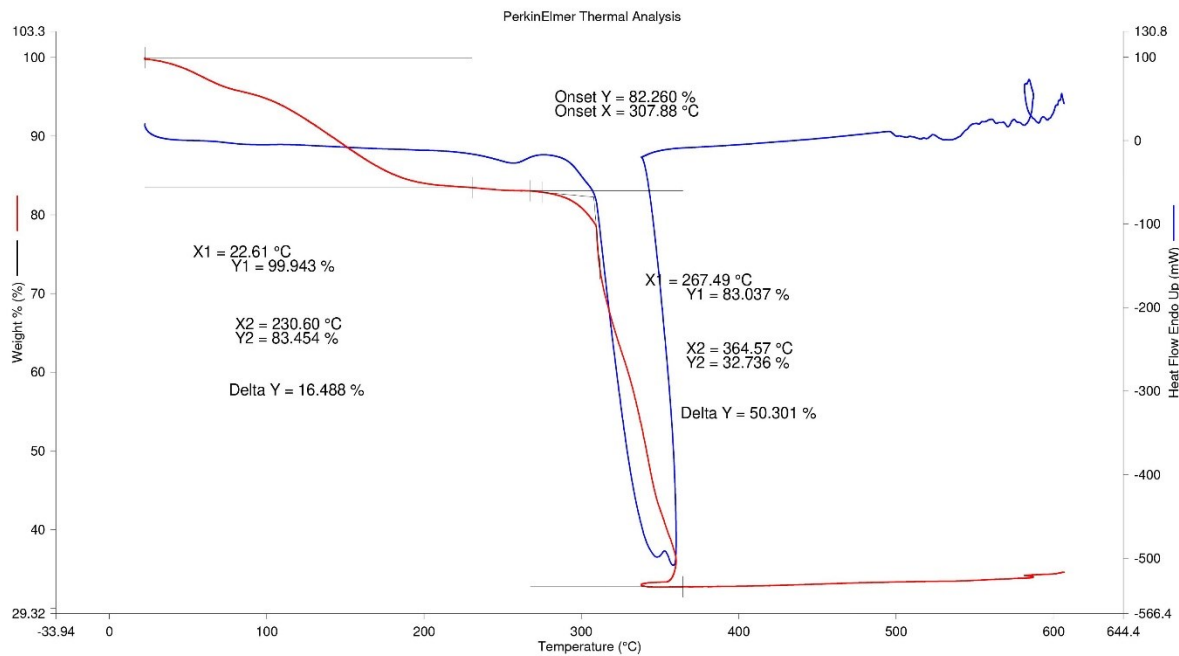


03/08/2022 18:14:06

1) Hold for 1.0 min at 22.00°C      2) Heat from 22.00°C to 650.00°C at 10.00°C/min

HKUST-1-(4)

Filename: c:\data\manu\ulas...\ebm-210\_1\_results.stad  
 Operator ID: IU  
 Sample ID: EBM-210\_1  
 Sample Weight: 8.346 mg  
 Comment: #518, Air, 40 ml/min, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C  
 2) Heat from 22.00°C to 605.00°C at 10.00°C/min  
 03/08/2022 18:26:55