

Vesiliukoisten tekstiliväriaineiden talteenotto metalliorgaanisilla huokoismateriaaleilla

Gradututkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
02.07.2023
Jesse Alapiha

Tiivistelmä

Tämän tutkimuksessa tavoitteena perehtyä tekstiiliteollisuuden väriaineisiin ja tarkastella mahdollisia talteenottotekniikoita niiden poistamiseksi vesistöistä. Työn kirjallisuuskatsauksessa käytiin läpi tekstiiliteollisuudessa käytettäviä väriaineita ja niiden vaikutuksiin ympäristössä. Myös erilaiset menetelmät väriaineiden poistamiseksi vesistöistä olivat tarkastelun kohteena. Poistomenetelmissä keskityttiin erityisesti metalliorgaanisiin huokosrakenteisiin, ja niiden potentiaaliin adsorptoida väriaineita. Tutkielman perusteella metalliorgaaniset huokosrakenteet ovat yksi mahdollisista menetelmistä väriaineiden poistamiseen ympäristöstä.

Työn kokeellisessa osassa oli tavoitteena valmistaa kolme metalliorgaanista huokosmateriaalia UiO-67, MIL-68 ja ZrTz-68 ja tutkia niiden soveltuvuutta tekstiiliteollisuuden väriaineiden talteenottoon. Kaikki valitut materiaalit saatiin valmistettua, mutta aikataulu syistä johtuen vain UiO-67 ja MIL-68 adsorptio ominaisuuksia ehdittiin tutkia. Adsorptiotesteissä havaittiin materiaaleille hyvin nopeaa adsorptiota anionisille, kationisille ja neutraaleille väriaineille. Tutkimuksessa tutkittiin myös materiaalien talteenottokapasiteetteja, ja näistä erityisen huomattavia olivat UiO-67 adsorptiokyky anioniselle metyylioranssille, joka oli 412 mg/g, ja MIL-68 adsorptiokapasiteetti neutraalipunaiselle, joka jäi nolnaan. Loput mitatut kapasiteetit olivat 40-70 mg/g välillä.

Esipuhe

Tutkielma suoritettiin vuosina 2022-2023 Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksen rakenne ja synteetikemian vahvuus alueelle. Työn kirjallinen osa kirjoitettiin helmi-lokakuussa 2022 ja työn kokeellinen osa suoritettiin loka- tammikuussa 2022-2023 Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen kemian osastolla. Työn ohjaajana toimivat epäorgaanisen kemian dosentti Manu Lahtinen ja tutkija Iida Ulaska. Työn kirjallisuuden etsimiseen käytettiin enimmäkseen JYKDOK- ja ACS-tietokantoja. Työssä esiintyvät molekyyli- ja kidemallit on enimmäkseen piirretty Mercury-ohjelmalla WebCSD-tietokannan tietoja hyödyntäen. Työn muut molekyyli-rakenteet on piirretty Chemdraw-ohjelman avulla.

Haluaisin kiittää työni ohjaajaa Manu Lahtista hänen tarjoamastaan avusta työn suunnittelussa ja kohdentamisessa. Lisäksi haluaisin kiittää tutkija Iida Ulaskaa ja tohtori tutkija Samu Forsblomia heidän avustaan työn kokeellisen osan suorituksessa.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ	i
ESIPUHE	ii
SISÄLLYSLUETTELO	iii
KÄYTETYT LYHENTEET	iv

KIRJALLINEN OSA

1. Johdanto	1
2. Väriaineet	1
2.1. Yleisimmät tekstiiliteollisuuden väriaineet	2
2.1.1. atsovärit	2
2.1.2. Karbonyyliväriaineet	3
2.1.3. Polymetiiniväriaineet	4
2.1.4. Rikkivärit	4
2.1.5. Nitrovärit	5
2.2. Väriaineiden ympäristövaikutukset	5
2.2.1. Tuotantomäärät	5
2.2.2. Ympäristövaikutukset	6
3. MOF-materiaalit	7
3.1. Adsorptio MOF-yhdisteissä	9
3.2. Vedenkestävyys MOF-yhdisteissä	10

3.3. Korkean valenssin metallien MOF-materiaalit	12
4. Väriaineiden poisto jätevesistä	13
4.1. Adsorptioon perustuvat talteenotto menetelmät	15
4.2. Väriaineiden hajotus kemiallisella hapetuksella	16
4.3. Geeli menetelmät	16
4.4. MOF:it väriaineiden poistossa	17
4.4.1. MIL-100(Fe)	17
4.4.2. UiO-67-	18
4.4.3. MIL-68(Al)	19
4.4.4. PCN-222(Fe)	20
4.4.5. $Zn_2(tpdc)_2(H_2O)_2(H_2O)_2(DMF)_5$	21
4.4.6. MOF-808	22
4.5. MOF-komposiittimateriaalit	23
4.6. 3D-tulostustekniikat	25
5. Analysointi ja karakterisointimenetelmät	27
5.1. MOF-materiaalien karakterisointi	27
5.1.1. Röntgenkristallografia	27
5.1.2. Termogravimetrinen analyysi	28
5.1.3. BET-analyysi	29
5.2. Väriaineiden mittausmenetelmät	29
5.2.1. UV-vis spektroskopia	29
6. Yhteenveto	30

KOKEELLINEN OSA

7. Työn tavoite	32
8. Käytetyt laitteet ja reagenssit	32
9. Työmenetelmät ja synteesit	33
9.1. UiO-67 synteesi	34
9.2. MIL-68 synteesi	35
9.3. ZrTz-68 synteesi	36
10. Työn ja tulosten tarkastelu	37
10.1. Rakenneanalyysit	37
10.2. Adsorptiotestit	42
10.2.1. UiO-67 adsorptiotestit	43
10.2.2. MIL-68 adsorptiotestit	45
10.2.3. Huokosmateriaalien maksimiadsorptiokapasiteetti	46
11. Yhteenveto	49
12. Kirjallisuusluettelo	49

Käytetyt lyhenteet

MOF	metal-organic frameworks, Metalliorgaaniset huokosmateriaalit
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
BUT	Beijing University of Technology
MIP	Materials from Institute of Porous Materials of Paris
HTHP	High Temperature and High Pressure
UiO	University of Oslo
PCN	Porous coordination network
tpdc	Tetraamiinipalladiumkloridi
DMF	Dimetyyliformamidi
BTC	Trifosgeeni
FFF	Fused filament fabrication
SLS	Selective laser sintering
DIW	Direct ink writing
TGA	Termogravimetrinen analyysi
EtOH	Etanoli

1. Johdanto

Tässä työssä tutkittiin tekstiiliteollisuuden väriaineiden talteenottoa metalliorgaanisilla verkkorakenteilla (MOF metal organic frameworks). Väriaineet ovat yksi merkittävimmistä vedenlaatua heikentävistä päästölähteistä maailmassa, ja niillä on merkittäviä haitallisia vaikutuksia niin ihmisille kuin ympäristöllekin.

Tämän tutkimuksen kirjallisuuskatsauksessa keskityttiin väriaineiden rakenteisiin ja niiden toimintaan tekstiiliteollisuudessa. Väriaineiden lisäksi tarkasteltiin niiden erilaisiin puhdistusmenetelmiin vedestä keskittyen erityisesti niiden adsorptioon MOF-materiaaleja hyödyntäen. MOF-materiaaliosuudessa puolestaan keskityttiin niiden ominaisuuksien optimointiin vedessä tapahtuvaa adsorptiota varten. Työn kokeellisessa valmistettiin vedenkestäviä MOF-materiaaleja ja tutkittiin niiden adsorptiokapasiteettia kationisilla-, anionisilla- ja neutraaleilla väriaineilla.

2. Väriaineet

Väriaineet ovat yksi teollisuuden eniten käyttämistä kemikaaliryhmistä. Väriaineita käytetään laajasti niin paperipaino-, lääke-, kosmetiikka- kuin elintarviketeollisuudessakin. Yksi suurimmista väriaineiden käyttäjistä on kuitenkin tekstiiliteollisuus, jonka käyttämiin väriaineisiin tämä tutkimus perehtyy.^{1,2}

Tekstiiliteollisuuden väriaineet perustuvat yleensä johonkin konjugoituneeseen π -orbitaali rakenteeseen, joka voi suorittaa π - π^* siirtymiä näkyvän valon aallonpituusalueella. Konjugoituneeseen järjestelmään absorboituu näin tiettyjä valon aallonpituuksia ja tämä saa väriaineen näyttämään absorboidun aallonpituuden vastaväritä. Näin ollen väriaineet, jotka absorboivat lyhyitä aallonpituuksia näyttävät punaiselta tai keltaiselta, ja pitkiä aallonpituuksia absorboivat näyttävät sinisiltä tai violeteilta.

Konjugoituneet järjestelmät ovat yleensä muodostuneet jonkin keskeisen kemiallisen ryhmän ympärille, jonka mukaan väriaineita on lajiteltu ryhmiin. Näitä keskusryhmiä kutsutaan usein kromoforeiksi ja yleisimpiä ryhmiä ovat atso- (-N=N-), karbonyyli- (-C=O), metiini- (-CH=) ja nitro- (-NO₂) ryhmät. Kromoforien aiheuttamaa väriä voi säätää ja sen intensiteettiä kasvattaa lisäämällä molekyyliin apuryhmiä. Näitä apuryhmiä kutsutaan auksokromeiksi.

Yleisimpiä auksokromeja ovat elektronitiheyttä luovuttavat ryhmät kuten hydroksyyli- (OH) ja amino- (NR₂) ryhmät.

Tekstiileihin käytettävän väriaineen on täytettävä värin lisäksi muitakin ominaisuuksia. Ensinnäkin sen on oltava vesiliukoinen tai ainakin oltava muutettavissa sellaiseksi. Vesiliukoisuus on tärkeää, koska tekstiilikuitujen värjäysprosessit suoritetaan lähes poikkeuksetta käyttäen vettä liuottimena. Tämän lisäksi väriaineen on kestettävä niiden käyttöolosuhteita kuten altistumista auringonvalolle tai tekstiilien pesussa käytettäviä lämpötiloja ja tekstiilien puhdistusaineita.³

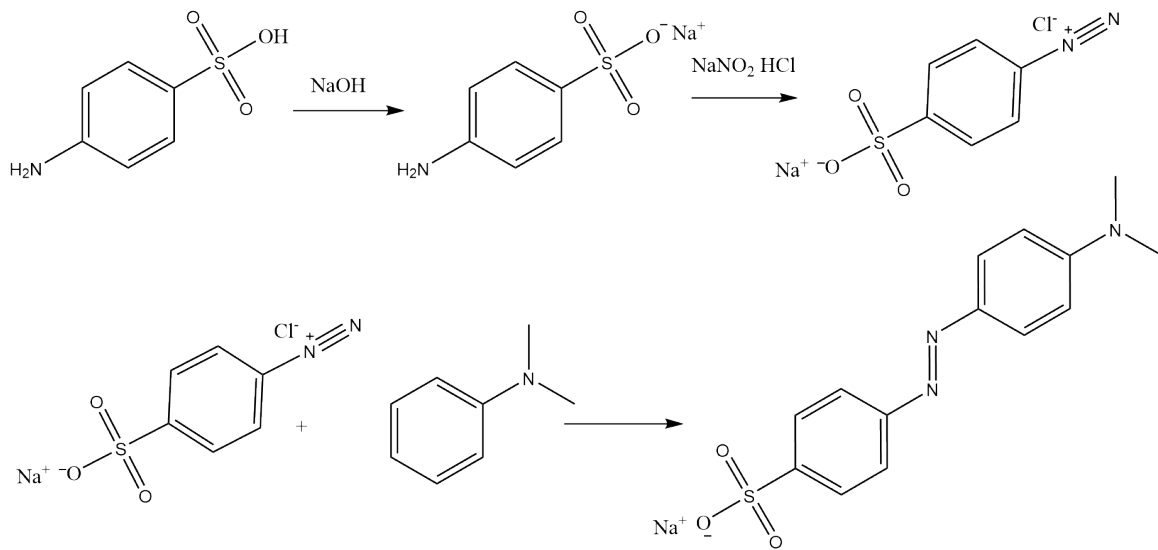
Väriaineiden kiinnittyminen tekstiilikuituihin voi tapahtua monin eri tavoin. Kuidut voivat mekaanisesti estää väriaineen poistumisen materiaalista, kuidun ja väriaineen välillä voi olla heikkoja vuorovaikutuksia kuten vetysidoksia tai väriaine voi sitoutua kuituun kovalettisten sidosten välityksellä. Väriaineiden kiinnittymistapa vaikuttaa suuresti värjäysprosessiin ja väriaineen kestävyys.^{1,3}

2.1. Yleisimmät tekstiiliteollisuuden väriaineet

2.1.1. atsovärit

Tekstiiliteollisuuden käytetyimpiä väriaineita ovat erilaiset atsovärit, jotka edustavat noin 70 % tekstiiliteollisuuden käyttämistä väriaineista. Atsovärien rakenne muodostuu atso ryhmän (-N=N-) ympärille. Atsovärejä voi käyttää tuottamaan suurimman osan teollisuuden tarvitsemasta värikirjosta, mutta punaiset ja keltaiset väriaineet ovat yleisimpiä. Atsovärit ovat usein melko kirkkaita ja hyvin intensiivisiä väriaineita, jotka ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin kestäviä.^{1,4}

Atsovärien käytön yleisyys perustuu niiden valmistuksen helppouteen, halpuuteen ja muokattavuuteen. Atsovärien synteesi voidaan tehdä vedessä, diatsoinnin ja atsoliitännän kautta. Tämän synteositavan on havaittu tuottavan korkeita saantoja ja olevan hyvin skaalautuva teolliseen mittakaavaan. Esimerkkinä atsovärien synteesistä voidaan mainita metyylioransi, joka voidaan valmistaa sulfaniilihaposta ja dimetyylianiiliniinista muutaman reaktioaskeleen kautta. Synteessin reaktio on esitetty kaaviossa 1. atsovärien värien suosiota selittää myös niiden soveltuvuus käytettäväksi niin proteiini, selluloosa kuin keinokuitujenkin värjäyksessä väriaineen rakenteesta riippuen.

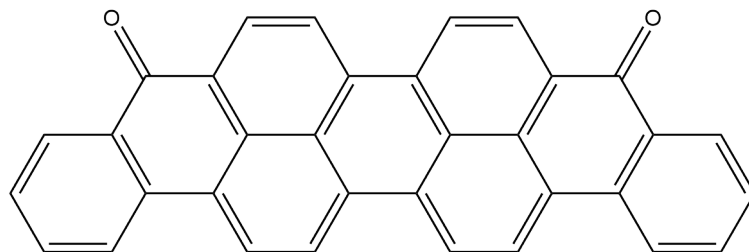


Kaavio 1. Synteesi reitti metyylioranssille.

2.1.2. Karbonyyliväriaineet

Toinen yleisesti käytetty väriaineryhmä ovat karbonyyliväriaineet, joiden kromoforisena yksikkönä toimii karbonyyliryhmä. Lähes kaikki karbonyyliväriaineet sisältävät useita karbonyyliryhmiä, joiden välillä on konjugoitunut aromaattinen rengas tai renkaita. Käytetyimmät karbonyylivärit ovat antrakinonin johdannaisia. Esimerkki karbonyylivärien rakenteesta on esitetty kuvassa 1.

Karbonyyliväriaineiden tärkein käyttökohde on sinisten värien valmistus. Karbonyylivärit voivat muodostaa sinisiä väriaineita muita väriaineita pienemmillä ja yksinkertaisemmillä konjugoituneilla ryhmillä. Tämä on karbonyylivärien suurin etu atsoväreihin verrattuna.



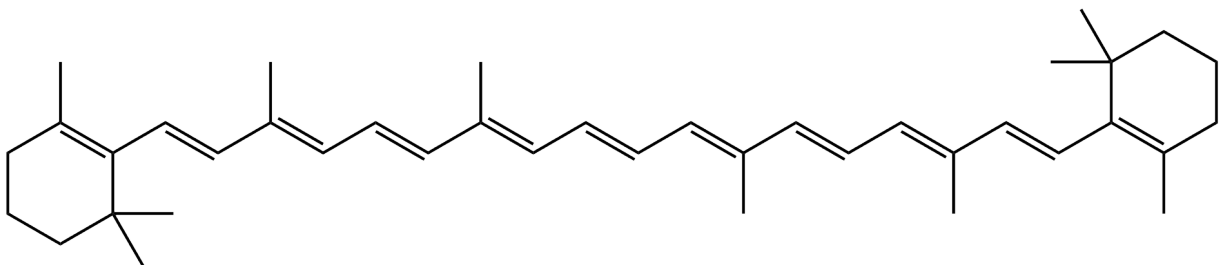
Kuva 1. C. I. vat Blue 4, violantronin rakenne.

Vaikka karbonyylivärit ovat usein kestävämpiä kuin vastaavat atsovärit on niiden valmistus atsovärejä monimutkaisempaa ja kalliimpaa. Tämä on rajoittanut karbonyylivärien suosiota tekstiiliteollisuudessa erityisesti, kun sinisisten atsovärien saatavuus on parantunut.³

2.1.3. Polymetiiniväriaineet

Polymetiiniväriaineiden kromoforina toimii konjugoitunut sp^2 hiiliketju ja ne ovat yleisimpiä luonnollisia väriaineita. Polymetiiniväriaineiden rakenteet ovat yleensä pitkiä konjugoituneita hiiliketjuja, jotka päättyvät elektronitiheyttä luovuttavaan tai vastaanottavaan ryhmään.

Polymetiiniväriaineita käytetään myös jonkin verran polyesterien värjäyksessä, ja monet luonnon väriaineet ovat juuri polymetiinejä. Tunnetuin polymetiiniväriaineiden luokka on todennäköisesti karotenoidit, jotka antavat monille kasveille, hedelmille ja vihanneksille niiden punaisen, oranssin tai keltaisen värin. Karotenoidien rakenne selittää myös miksi polymetiinien käyttö teollisuudessa on atso- ja karbonyyliväriaineita vähäisempää. Kuvassa 2 esitetyn β -karoteeninista voidaan nähdä kuinka paljon suurempi polymetiinien kromoforien hiiliketjujen on oltava synteettisiin väriaineisiin verrattuna.¹



Kuva 2. β -karoteenin rakenne.

2.1.4. Rikkivärit

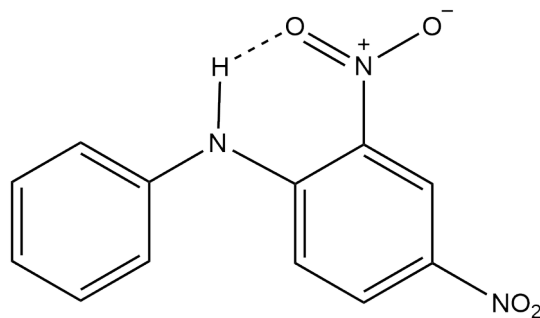
Rikkivärit ovat toinen synteettisten väriaineiden luokka, jonka kromoforit perustuvat rikki sidoksiin. Rikkivärejä käytetään erityisesti puuvillan ja muiden selluloosakuitujen värjäyksessä. Rikkivärit ovat usein edullisia ja ovat saatavilla laajalla värikirjolla, mutta niiden sävyt ovat usein himmeitä muihin synteettisiin väriaineisiin verrattuna, joten niitä käytetään useimmin mustina tai tumman sinisinä väriaineina.

Rikkivärien kromoforit perustuvat sulfidi, disulfidi ja polysulfidi siltoihin ja heterosyklisiin renkaisiin, mutta niiden tarkkoja rakenteita ei ole voitu selvittää, koska suurin osa rikkiväreistä on erilaisten polymeeristen rakenteiden seoksia. Nämä neutraalit monimutkaiset väriaineet eivät ole vesiliukoisia ja niiden kiinnittäminen tekstiileihin vaatii yhdisteiden muuttamisen vesiliukoiseksi ja takaisin. Tämä vähentää rikkivärien pääsyä jätevesiin, mutta niiden suuri rikkipitoisuus aiheuttaa sulfidipäästöjä.

Käytetyin rikkiväri on Rikki musta 1, jota käytetään laajasti puuvillan mustana väriaineena. Rikki musta saattaa ollakin kaikkein käytetyin väriaine maailmassa. Rikki musta 1 valmistetaan lämmittämällä 2-4-dinitrofenolia natriumpolysulfidin kanssa. kuten edellä mainittiin väriaineen tarkkaa rakennetta ei ole saatu selvitettyä, mutta rikki musta 1 molekyylikaavaksi on saatu $C_{24}H_{16}N_6O_8S_7$ tai $C_{24}H_{16}N_6O_8S_8$.⁵

2.1.5. Nitrovärit

Nitroryhmä esiintyy monissa väriaineissa aukskromina, mutta tietyissä väriaineissa se toimii kromoforina. Kaupallisesti tärkeiden nitrovärien rakenne perustuu nitrofenyyliamiinien rakenteisiin, joissa nitroryhmä toimii elektronien vastaanottajana ja amiiniryhmä elektronitiheyden luovuttavana. Nitrovärejä käytetään jonkin verran dispersiovärejä, joista on esitetty esimerkkinä disperse yellow 14 kuvassa 3



Kuva 3. Disperse yellow 14 rakenne.

2.2. Väriaineiden ympäristövaikutukset

2.2.1 Tuotantomäärät

Kuten aiemmin mainittiin, väriaineita käytetään monilla teollisuuden aloilla suuria määriä ja niiden vuosittaiset tuotantomäärät ovat hyvin suuria. Erilaisten väriaineiden vuosittainen tuotanto on 700 000 - 800 000 tonnia vuodessa. Tuotannollisesti reaktiiviset väriaineet ovat

tuotetuin väriaineluokka, koska niitä käytetään paljon tekstiiliteollisuudessa. Suurten tuotantomäärien lisäksi väriaineiden ympäristövaikutuksia lisää monien värjäysprosessien aiheuttama suuri hävikki, joka voi olla joissakin prosesseissa jopa 10-20 % käytetyistä väriaineista. Nämä hukkaan menneet väriaineet päätyvät usein vesistöihin.⁶

Maailman suurimmat väriaineiden tuottajat ovat Kiina ja Intia ja ne ovat myös suurimmat kuluttajat ainakin tekstiiliteollisuuden suhteen. Muita merkittäviä väriaineiden tuottajia ovat Yhdysvallat, Brasilia, Saksa ja Iso-Britania.⁷ Tekstiiliteollisuus on suurin väriaineiden käyttämä teollisuuden ala, joten on hyvä tarkastella tekstiiliteollisuuden suurimpia vientimaita. Selvästi suurimmat tekstiiliteollisuuden vientimaat ovat Kiina 154 mrd\$ (43,5 % maailman viennistä) ja EU 64 mrd\$ (18,1 % maailman viennistä). Muita merkittäviä tekstiilien vientimaita, suhteutettuna niiden muuhun bruttokansantuotteeseen, ovat Intia, Turkki, Vietnam, Bangladesh ja Pakistan.⁸ Tiedoista on hyvä huomioida niiden olevan suhtautettuina dollarivaluuttaan, joten EU:n tuotantomäärät ovat todennäköisesti määrällisesti huomattavasti pienempiä kuin vientiluvut antavat ymmärtää.

2.2.2. Ympäristövaikutukset

Maailman pinta-alasta yli 70% vesistöjä, mutta tästä huolimatta puhtaan juoma- ja käyttöveden saatavuus on yksi merkittävistä nykyisistä ja lähitulevaisuutta koskevista haasteista. Tämä ongelma koskee erityisesti kehittyviä kansantalouksia. Näin ollen vesien puhdistaminen on yksi ympäristön kannalta tärkeimmistä tutkimuksen aloista.^{9,10}

Väriaineiden päästöt ovat merkittävä riski ympäristölle. Suurin osa tekstiiliteollisuuden väriainepäästöistä tapahtuu vesistöihin, joten tässä työssä keskitytään erityisesti väriainepäästöjen vaikutuksiin vesistöissä. Kaikki väriaineet aiheuttavat ympäristölle haittoja vähintään värjäämällä ja samentamalla vesistöä. Väriaineet estävät auringonvaloa läpäisemästä vettä ja näin ne haittaavat yhteyttävien eliöiden toimintaa vähentämällä saatavilla olevan valon määrää.^{6,11}

Tekstiiliteollisuuden väriaineiden poistoa vedestä hankaloittaa niiden fysikaaliskemialliset ominaisuudet, sillä ne ovat suunniteltu kestämaan vettä, hikeä, valoa, hapettumista ja mikrobitoimintaa. Väriaineiden kestävyys estää tekstiilien haalistumissa käytössä, mutta se tekee niistä myös erittäin vaikeita poistaa vesiympäristöissä perinteisillä vedenpuhdistusmenetelmillä.¹² Tämän lisäksi atsovärien on havaittu olevan karsinogeenisiä,

joten ne aiheuttavat värjäytymisen lisäksi muitakin haitallisia ympäristövaikutuksia. Atsovärien karsinogeenisyys perustuu niiden hapettuessaan muodostuviin tyypipitoisiin heterosyklisiin yhdisteisiin. Atsovärien terveysvaikutuksia on tutkittu myös ihmisissä ja ne on todettu myrkyllisiksi.^{6,13} Vesistöihin päätyvien päästöjen lisäksi väriaineiden tuotanto aiheuttaa merkittäviä ilmastopäästöjä. Merkittävimmät ilman epäpuhtauksia ovat haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, sekä valmistettavasta väriaineesta riippuen typen- tai rikinoksideja sekä vetykloridia.

3. MOF-materiaalit

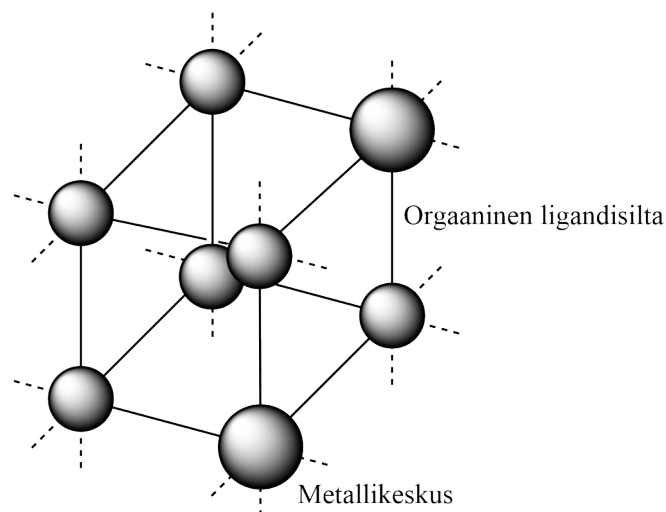
Metalliorgaaniset verkkorakenteet (metal-organic frameworks MOFs) ovat melko uusi materiaaliryhmä, joka on herättänyt paljon kiinnostusta viimeisen 25 vuoden aikana. Kiinnostusta on aiheuttanut erityisesti MOF:ien rakenteen huokoisuudella saavutettavat fysikaaliskemialliset ominaisuudet. MOF:lle on esitetty mahdollisia käyttötarkoituksia niin lääketieteessä, kaasunkaappauksessa, katalyysissä kuin optisissa menetelmissäkin. MOF:t muodostuvat metalli-ionikeskuksista ja orgaanisista siltaligandeista. Keskukset ja ligandit ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisilla koordinaatiosidoksilla ja ligandit muodostavat keskusten välille polymeerimäisen rakenteen.¹⁴

MOF-materiaalit voidaan jaotella niiden ligandien kiinnittymisen takia 1D, 2D, 3D MOF rakenteisiin riippuen siitä moneenko suuntaan polymeerinen rakenne muodostuu. 1D MOF muodostuvat metallikeskus-ligandi ketjuista, jotka eivät ole kiinnittyneet toisiinsa muuten kuin heikoilla vuorovaikutuksilla. 1D MOF-materiaalien huokokset ovat yleensä hyvin pieniä, jos niitä esiintyy lainkaan. 1D metalli orgaanisia materiaaleja kutsutaan usein koordinaatio polymeereiksi. 2D MOF:it sen sijaan muodostavat rakenteessaan tasoja, jotka ovat kiinnittyneet tason sisällä kovalenttisesti, mutta tasot eivät ole linkittyneet toisiinsa.¹⁵

Tämän tutkimuksen kannalta merkittävin MOF topologia ovat 3D-MOF:it, joissa ligandit muodostavat häkkejä, joiden sisään jää huokosia, ja joita voidaan hyödyntää esimerkiksi adsorptiossa tai katalyysissä. Myös alempien ulottuvuuksien MOF-materiaaleilla voi esiintyä tällaisia huokosia, mutta 3D-rakenteissa huokosten kokoa voidaan säädellä helpommin synteesimenetelmän ja reitin avulla. Esimerkki 3D MOF-materiaalin yleisestä rakenteesta on esitetty kuvassa 4.

MOF-rakennetta voidaan yleensä tarkastella sen metallikeskusten välittömän ympäristön SBU:n (Secondary building unit) avulla. SBU sisältää metalli-ionin tai ionit, jos niiden kyseessä on ioniklusterikeskus, ja siihen kiinnittyneet ryhmät esimerkiksi karboksyyli-ryhmät. Lisäksi klusteri SBU:t sisältävät yleensä ylimääräisiä ligandien sitoutumiseen liittyviä happi- ja typpi-atomeita. SBU:in rakenne riippuu yleensä, miten metalli-ionien ympäröivät atomit voivat kiinnittyä metalli-ioniin. Metallioneilla on ominaisia geometrioita, joihin niiden ympäristöt asettuvat, koska mahdolliset SBU geometriat määrittävät kiinnittyvien ligandien lisäksi myös kuinka ligandit voivat kiinnittyä metallikeskuksiin on SBU geometrialla ratkaiseva rooli MOF-rakenteen geometrian määräytymisessä.¹⁶ MOF:eihin liittyvää mielenkiintoa selittää niiden huokosrakenne, joka muodostuu metallikationeihin sitoutuneiden ligandien väliin jäävistä kanavistoista ja onkaloista. Materiaalin nanohuukoisesta rakenteesta johtuen MOF:illa on usein hyvin suuri ominaispinta-ala, jotka osaltaan mahdollistavat erilaisten adsorptiotapahtumien esiintymisen kanavistojen sisäpinoilla.¹⁷

MOFien rakennetta ja ominaisuuksia, kuten sen huokosten kokoa, voidaan muuttaa esimerkiksi siltaligandia muokkaamalla, ja muodostuvien MOF:n kiderakennetta voidaan usein jopa ennustaa etukäteen. Tämä mahdollistaa uusien MOFien valmistuksen applikaatiokohtaisesti erilaisten käyttötarkoitusten tarpeiden mukaisesti.¹⁴



Kuva 4. MOF materiaalien yleinen rakenne.

MOF-materiaalien suunniteltu käyttötarkoitus vaikuttaa suuresti siihen, mitkä ks. materiaaleille tyypillisistä ominaisuuksista ovat ensisijaisia suunnittelun lähtökohtina. Monissa käyttötarkoituksissa kuten kaasun varastoinnissa tai katalyysissä materiaalin tärkeimpiä ominaisuuksia ovat sen pinta-alan suuruus ja huokosten määrä, mutta väriaineiden talteenotossa erityisen merkittäväksi nousee materiaalien huokosten koko. Huokoskoko

korostuu, koska väriainemolekyylit ovat huomattavasti suurempia kuin kaasumolekyylit. Näitä suurempi huokoisia MOF:ja kutsutaan usein mesohuokoisiksi materiaaleiksi. Nanohuokoiset MOF-materiaalit eivät usein sovellu väriaineiden molekyyliden talteenottoon, koska vieras molekyylit eivät mahdu nanohuokosiin.¹⁸

Yksinkertaisin tapa kasvattaa MOF-materiaalien huokoskokoja olisi kasvattaa metallikeskusten välisten ligandien kokoa, mutta ligandien koon kasvattaminen heikentää usein materiaalien termistä ja kemiallista kestävyyttä sekä kiteisyyttä. Suurempien siltaavien ligandien ongelmana on myös ns. ristiinsitoutuminen, jossa metallikeskusten välille muodostuu enemmän ligandisilloja kuin pienempiä ligandeja käytettäessä, joissa steeriset esteet vähentävät ristiinsitoutumista. Nämä ylimääräiset ligandisillat pienentävät MOF-rakenteen kanaviston huokosten kokoa. Tämän lisäksi pidemmät siltaligandit johtavat usein loimittuneisiin (interpenetrated) verkkorakenteisiin, joissa rakenteen huokokset täyttyvät verkkorakenteen kerrannaisilla.¹⁹

Toinen mahdollinen tapa kasvattaa MOF-materiaalien huokoskokoja on lisätä rakenneyksiköiden väliin esimerkiksi alkalimetallikeskuksia. Tekniikkaa on sovellettu ainakin lantanoidi MOF:ien huokoskoon kasvattamiseen. Tämä on mahdollista esimerkiksi verkkorakenteilla joissa on useita metallikeskuksia joiden välillä on siltaavia happiatomeja.²⁰

3.1. Adsorptio MOF-yhdisteissä

Adsorptio on ilmiö, jossa yleensä neste- tai kaasu-faasissa oleva adsorbantti kiinnittyy yleensä kiinteään adsorbenttiin pintaan. Materiaaliin kyky toimia adsorbenttina riippuu näin erityisesti sen pinta-alasta eikä sen ainemäärästä tai tilavuudesta. Reaktiivisuuden riippuvuus pinta-alasta tekee huokoismateriaaleista ideaalisia adsorbentteja niiden huokosten suuren pinta-alan vuoksi. Adsorptio voidaan jakaa fysisorptioon ja kemisorptioon. Fysisorptiossa adsorbantti kiinnittyy adsorbenttiin heikoilla vuorovaikutuksilla, kun taas kemisorptiossa niiden välille muodostuu kemiallinen sidos. Adsorptiomekanismien erona on erityisesti niiden selektiivisyys, kemisorption perustuessa selektiivisesti tiettyjen kemiallisten ryhmien väliseen reaktioon, kun taas fysisorption voi tapahtua useamman erilaisen ns. heikon vuorovaikutuksen (mm. van der Waals, vetysidos polarisaatio, π - π -vuorovaikutukset) välityksellä, hyvinkin erilaisten vierasmolekyyliden ja adsorbenttien välillä. Toisaalta koska fysisorption vuorovaikutukset ovat heikompia vaatii molekyyliden desorptio yleensä vähemmän energiaa.²¹

Yksi tutkituimmista MOF:ien adsorptio-ominaisuuksista on niiden CO₂ adsorptio. Kiinnostus CO₂ kohtaan on ymmärrettävää, koska CO₂ on päästömäärällisesti selvästi merkittävin kasvihuonekaasu. Lisäksi talteenotettua hiilidioksidia voitaisiin kierrättää esimerkiksi metanolin valmistuksessa. Monet nanohuokoiset MOF:t kuten MIL-53, ZIF-100 tai CUK-1 ovat antaneet lupaavia tuloksia CO₂ selektiivisessä talteenotossa.²²

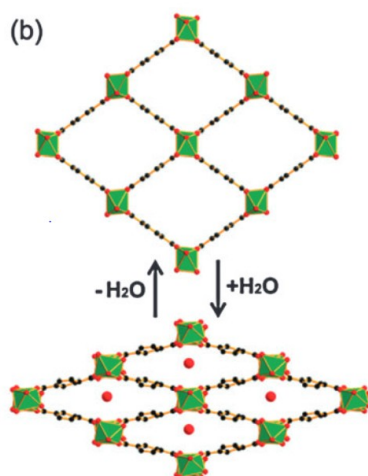
3.2. Vedenkestävyys MOF-yhdisteissä

MOF:ien käyttöä teollisessa mittakaavassa ovat rajoittaneet niiden huonosti skaalautuvat valmistusprosessit sekä useissa tapauksissa itse huokosmateriaalien alhainen kemiallinen ja/tai terminen pysyvyys. Väriaineiden talteenoton kannalta adsorbenttina käytettävien MOF:ien vedenkestävyys on avainasemassa värjäysprosessien ja näin ollen niistä aiheutuvien jäännösvärien ollessa vesifaasissa. MOF:ien suurin ongelma vedenkestävyyden kannalta on metalli-ligandi sidos, joka usein hydrolysoituu veden tai kosteuden vaikutuksesta aiheuttaen MOF adsorbentin kemiallisen rakenteen hajoamisen.²³ MOF-materiaalien vedenkestävyyttä on pyritty parantamaan esimerkiksi vahvistamalla metallin ja ligandin välistä sidosvuorovaikutusta. Yleensä tämä tapahtuu käyttämällä emäksisempää tai mahdollisesti anionista ligandia, tai vaihtoehtoisesti käyttämällä korkeamman positiivisen varauksen omaavaa metalli-iona. Tällaisia korkeamman varauksen metallikeskuksia ovat esimerkiksi Al³⁺ tai Fe³⁺.²⁴

Metallikeskusten varauksen lisäksi myöskin ligandin ominaisuuksilla on vaikutusta MOF-materiaalien vedenkestävyyteen. Parhaita tuloksia vedenkestävyydestä on saatu typpi ja happi donoriligandeilla. Typpipitoiset ligandit muodostavat pääsääntöisesti vahvoja koordinaatiosidoksia divalenttisten metallikeskusten kanssa ja vastaavasti happipitoiset ligandit, erityisesti karboksylaattit, muodostavat vahvoja sidoksia trivalenttisten metallikeskusten kanssa. MOF:n vedenkestävyyttä voidaan lisätä myös suojaamalla metalli-ligandisidosta hydrofobisilla ryhmillä. Tällaisia voivat olla esimerkiksi metyyli- tai trifluorimetyyli-ryhmät.²³

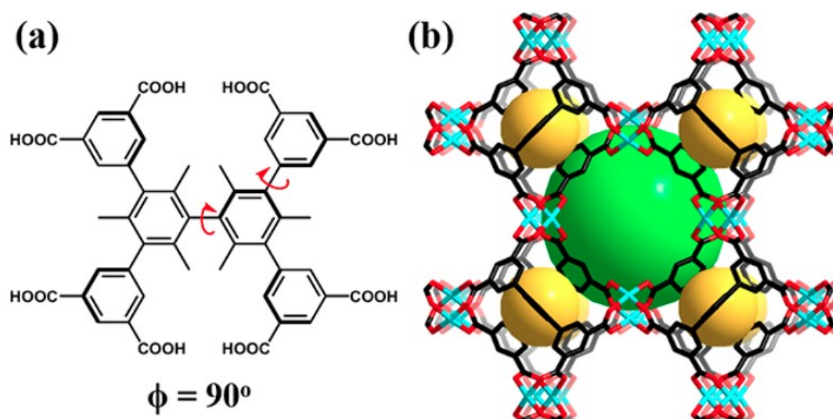
MIL-53 on yksi tutkituimmista vedenkestävistä MOF-materiaalista. MIL-53 stabiilius perustuu Al³⁺ ionin ja deprotonoidun tereftaalihapon karboksyyli-ryhmien väliseen vahvaan sidokseen. Vahva ligandi-metallisidos tekee rakenteen hydrolysoitumista termodynaamisesti estynyttä. Lisäksi MIL-53 hengittävä rakenne sulkeutuu sen adsorboidessa vettä. Liu

ryhmineen esittää huokosten sulkeutuminen auttavan osaltaan MIL-53 vedenkestävyydessä. Sulkeutuvat huokokset toimivat steerisenä esteenä metalli-ionien ja vesimolekyylien välillä. MIL-53 rakenne on esitetty kuvassa 5.²⁵



Kuva 5. MIL-53 rakenne ja ”hengittäminen” veden adsorption takia.²⁶

Vedenkestävyys on eräs kuparipohjaisten MOF:n ongelmista. Chen ryhmineen onnistui kuitenkin luomaan vedenkestävän Cu-pohjaisen MOF:n BUT-155 hyödyntämällä ligandia, joka sisälsi runsaasti vettä hylkiviä ryhmiä. He käyttivät BUT-155 ligandina 3,3',5,5'-tetrakis(3,5-dikarboksyylifenyyli)-2,2',4,4',6,6'-heksametyylibifenyylä (H₈tdhp). Ligandin ja MOF:n rakenne on esitetty kuvassa 6. Rakenteessa metyyliiryhmät suojaavat Cu-O sidosta hydrolysoitumiselta. Sidosten suojaamisen huonona puolena on, että suojaavat ryhmät pienentävät materiaalin huokoskokoa.²⁷



Kuva 6. a) 3,3',5,5'-tetrakis(3,5-dikarboksyylifenyyli)-2,2',4,4',6,6'-heksametyylibifenyylin rakenne b) BUT-155 kiderakenne.²⁷

3.3. Korkean valenssin MOF:it

Valtaosa raportoiduista MOF-materiaaleista perustuu divalenttisiin metali-ioneihin, kuten Zn^{2+} tai Cu^{2+} . Divalenttien metallikeskusten suosio perustuu niiden korkeampaan reaktiivisuuteen ja trivalenttisiin ioneihin verrattuna paremmin hallittavissa oleviin koordinaatiokemiallisiin ominaisuuksiin. Toisaalta korkeamman hapetusasteen omaavilla metallikationeilla on omia vahvuuksiaan, joiden takia myös niiden tutkimus on tärkeää.

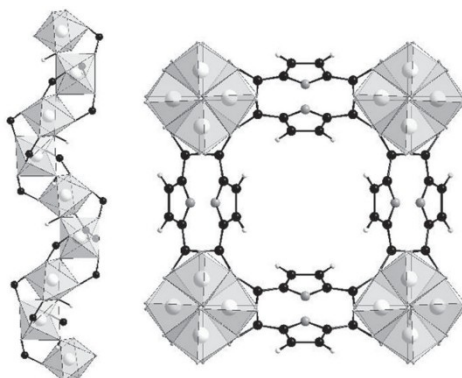
Kuten jo edellä todettiin vedenkestävyys korkeampaan hapetusasteeseen perustuvilla MOF-yhdisteillä on tyypillisesti divalenttisista metallikationeista koostuvia MOF-yhdisteitä parempi. Korkean hapetusasteen kationeiksi katsotaan yleensä ionit, joiden varaus on $3+$ tai enemmän, joita ovat mm. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} . Näistä erityistä mielenkiintoa ovat herättäneet Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} ionit, jotka nykytiedon valossa ovat suhteellisen myrkyttömiä. Tuotantotaloudellisesta näkökulmasta Al^{3+} ja Fe^{3+} ionit olisivat teollisuuden prosessien kannalta kaikkein käyttökelpoisimpia.²⁸

Korkean hapetusasteen omaavien metallikationien käyttö MOF-synteeseissä on toisaalta haasteellista, sillä ne pyrkivät muodostamaan divalenttisiä metallikationeja helpommin erilaisia metallioksidi ja -hydroksidirakenteita. Sivureaktioiden minimoimiseksi synteesiolosuhteet ovat tyypillisesti vaativampia, edellyttäen esimerkiksi korkeampia reaktiolämpötiloja, happamampia pH-arvoja ja hapetonta reaktio-olosuhdetta. Vaihtoehtoisesti synteesissä voidaan käyttää apuaineita, joko pilkkomaan reaktiossa muodostuneita metallioksiedeja ja hydroksiedeja tai estämään niiden muodostuminen. Yleisimmin käytettyjä apureagensseja ovat HF, HCl ja monokarboksyylihapot. Apureagensseista erityisen mielenkiintoisia ovat monokarboksyylihapot, jotka kilpailevat reaktiossa varsinaisen polykarboksyylihappoligandin ligandien kanssa sitoutumisesta metallikationeihin. Erilaisten ligandien kilpailu hidastaa materiaalin kiteytymistä ja johtaa usein kooltaan suurempiin kiderakenteisiin. Apuligandeina orgaaniset karboksyylihapot ovat myös ympäristöystävällisempiä vetyfluoridiin verrattuna.

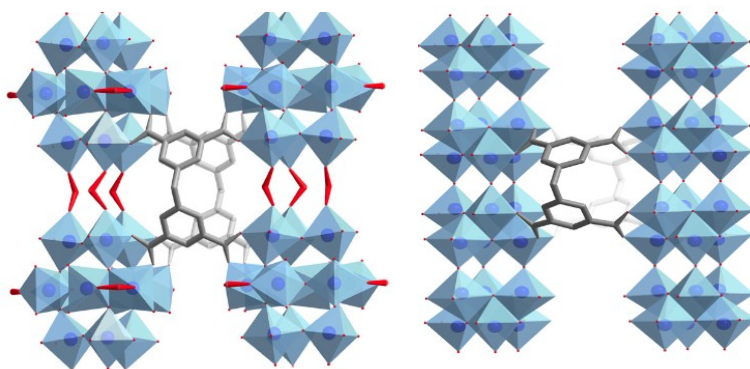
MIL-160 toimii hyvänä esimerkkinä perinteisestä korkean valenssin MOF-materiaalin rakenteesta. MIL-160 on muodostunut Al^{3+} ionikeskuksista ja niitä siltaavista polykarboksyyhapoista tässä tapauksessa 2,5-furaanidikarboksyylihapoista. Alumiinikeskukset muodostavat kiertyneitä ketjuja, joiden väliin muodostuu kanavia. MIL-160 rakenne on esitetty kuvassa 7. Kuten edellä mainittiin (luku 2.2.) karboksylaattit ja Al^{3+} muodostavat hyvin kosteutta kestävän rakenteen. MIL-160 on herättänyt mielenkiintoa

mahdollisena materiaalina adsorptioon perustuvissa lämpöpumpuissa ja muissa energian varastointi sovelluksissa.^{29,30}

Kuva 7. MIL-160 rakenne.²⁹



Korkean valenssin metalli-ionien MOF-materiaaleista Ti^{4+} MOF:t ovat selvästi vähemmän tutkittuja muihin ioneihin, kuten Al^{3+} tai Fe^{3+} verrattuna. Ti^{4+} on kuitenkin raportoitu muutamia MOF materiaaleja. Wang ryhmään valmistettiin MIP-177 MOF-materiaalin, joka koostuu $Ti_{12}O_{15}$ klustereista ja 3,3',5,5'-tetrakarboksyylidifenyyylimetaanista. MIP-177:lla havaittiin kaksi lämpötilasta riippuvaista kiderakennemuotoa eli polymorfia. Lämmitettäessä matalan lämpötilan muotoa (LT) sen kiderakenteen erilliset $Ti_{12}O_{15}$ klusterit painautuvat $(Ti_6O_9)_n$ nanosauvoiksi, jotka muodostavat korkean lämpötilan (HT) polymoffin. MIP-177 rakenne on esitetty kuvassa 8.³¹



Kuva 8. MIP-177 matalan lämpötilan (LT) ja MIP-177 korkean lämpötilan (HT) kiderakenteet. Oktaedrit kuvaavat kiderakenteen SBU:ta.³¹

4. Väriaineiden poisto jätevesistä

Tekstiiliteollisuudessa käytettävien väriaineiden ongelmana on se etteivät perinteiset veden puhdistusmenetelmät kykene poistamaan niitä vedestä kovinkaan tehokkaasti. Tämän takia on

ollut tarvetta kehittää uusia tehokkaampia ja kustannustehokkaampia menetelmiä väriaineiden poistamiseksi tekstiiliteollisuuden jätevesistä.¹²

Edellä jaoinme tekstiiliteollisuuden käyttämiä väriaineita niiden sisältämien kemiallisten ryhmien mukaan, mutta väriaineet voidaan jaotella myös käyttötapansa mukaan, koska tämä jaottelu vaikuttaa väriaineiden poistoon jätevesistä usein tarkkaa kemiallista rakennetta enemmän, voidaan väriaineet jaotella myös niiden käytön mukaan.



Kuva 9. Erivahvuisia (10 mmol/l-0,001 mmol/l) metyylioranssi ja metyleeni sinisen liuoksia.

Suoravärit ovat yksinkertaisin käyttötapa, jossa väriainemolekyylit kiinnittyvät tekstiilikuituihin heikkojen vuorovaikutusten avulla. Suurin osa suoraväreistä on atsovärejä. Muista väriaineluokista eroten suoravärit eivät reagoi kemiallisesti värjäysprosessin aikana. Koska suoravärit kiinnittyvät vain fysikaalisesti heikkojen vuorovaikutusten avulla, niiden värien pesunkestävyys on usein muita värjäysprosesseja heikompi. Heikot vuorovaikutukset johtavat myös heikompaan tehokkuuteen värjäysprosesseissa, jonka seurauksena jäteväriin määrä jää suuremmaksi. Vaikka suoravärien ominaisuudet ovat usein muita väriaineluokkia heikompia niitä käytetään usein edullisena vaihtoehtona selluloosakuitujen värjäyksessä.^{3,32}

Happo- tai anioniset väriaineet ovat väriaineita, jotka voivat luovuttaa H^+ ionin muuttuen itse anioneiksi. Yleensä tämä tapahtuu, kun väriaine sisältää protonoituvan ryhmän kuten $-COOH$ tai $-SO_3H$. Happovärejä käytetään eläinkuitujen, kuten villan tai silkin, tai nylonin värjäämiseen. Värjättävien kuitujen tulee sisältää kationisia ryhmiä, kuten aminoryhmiä, joihin väriaine voi kiinnittyä. Happovärien anionista luonnetta voidaan käyttää hyväksi myös

niiden poistamisessa. Happovärit kiinnittyvät kuituihin vety- ja ionisidosten avulla sekä dispersiovoimien avulla.^{1,3}

Reaktiiviset väriaineet ovat yksi teollisesti merkittävimmistä väriaineluokista niiden kestävyys ja kirkkaiden värien takia. Erityisen käytettyjä ne ovat selluloosakuitujen, kuten puuvillan värjäyksessä, tosin proteiinikuitujen värjäykseen tarkoitettuja reaktiivisia väriaineita on myös saatavilla. Suurin osa reaktiivisista väriaineista on atsovärejä, joissa on kromofororin lisäksi myös ns. reaktiivinen ryhmä. Tämä reaktiivinen ryhmä muodostaa kovalenttisen sidoksen väriaineen ja kuidun välille additio- tai substituutioreaktiolla.^{3,33}

Dispersiovärejä ovat polyesterikuitujen värjäykseen käytetty väriaineluokka, joka muodostuu pääasiallisesti mono- ja diatsoväreistä sekä antrakininiväreistä. Dispersiovärit kestävät muita väriaineryhmiä paremmin korkeita lämpötiloja ja painetta, joten niitä käytetään polyesterin vaatimassa HTHP (High Temperature and High Pressure) värjäysprosessissa. Prosessissa veteen niukkaliukoiset väriainemolekyylit hajautetaan väriainekylpyyn kantajakemikaalin avulla ja ne kulkeutuvat polyesterikuitujen sisään, jonne ne jäävät vety- ja van der-Waals sidosten vaikutuksesta.^{3,34}

Kyypivärit (Vat dyes) ovat selluloosakuitujen värjäykseen käytetty lähinnä antrakininiväreistä koostuva väriaineluokka. Kyypivärit eivät ole vesiliukoisia vaan ne tehdään sellaisiksi pelkistämällä ne natriumditioniitin avulla natriumhydroksidiliuoksessa. Näin pelkistetty suolamuotoinen väriaine pääsee selluloosakuitujen väliin ja se voidaan värjäyksen jälkeen hapettaa takaisin veteen liukenemattomaan muotoonsa. Samanlaista pelkistys- hapetusprosessia hyödynnetään myös rikkivärien kanssa.^{3,35}

4.1. Adsorptioon perustuvat talteenotto menetelmät

Adsorptiomenetelmiä on tutkittu paljon yhtenä vaihtoehtona väriaineiden poistolle. Adsorptio tekniikoiden etuna on niiden yksinkertaisuus ja adsorbentista riippuen myös taloudellisuus. Adsorptiotekniikoiden verrokki materiaalina on yleensä käytetty aktiivihiiltä sen hyvien adsorptio-ominaisuuksien ja saatavuuden takia. Aktiivihiilellä on erittäin hyvät adsorbanssi ominaisuudet ja se voisi soveltua myös väriaineiden talteenottoon jätevesistä. Toisaalta aktiivihiilen käyttöä teollisuudessa rajoittaa sen hinta ja uudelleen aktivoimisen hankaluus. Tämän takia monet tutkijat ovat kehittäneet vaihtoehtoisia adsorbentteja perustuen niin hiilivoimaloiden tuhkaan kuin maatalouden erilaisiin sivutuotteisiin.³⁶⁻³⁸

Vaihtoehtoisia hiilipohjaisia adsorbentteja on tutkittu paljon, ja vaikka osalla erilaisista jätemateriaaleista valmistetuilla adsorbenteilla on ollut lupaavia adsorptio-ominaisuuksia, on adsorbenttimateriaalien regenerointi osoittautunut erityisen hankalaksi. Teknicaloudellisesti ja ympäristön kannalta olisi tehokkainta, jos adsorboitunut aine olisi poistettavissa adsorbentista yksinkertaisella vähäenergisellä menetelmällä adsorbenttia vahingoittamatta. Tämä mahdollistaisi adsorbenttien uudelleen käyttämisen ja vähentäisi adsorbentin kokonaistarvetta. Aktiivihilipohjaisten adsorbenttien ongelmana on niiden rakenteen vaurioituminen ja sitä myötä adsorptio-ominaisuuksien heikkeneminen adsorptio-desorptio sykliin määrän kasvaessa. Adsorbentin rakenteellisten ominaisuuksien merkitys on nähtävissä myös ei-aktivoituissa hiiliasorbenteissa kuten lignaatissa, jonka adsorptio-ominaisuudet ovat selvästi aktiivihiltä heikommat.³⁶

Hiilipohjaisten adsorbenttien lisäksi väriaineiden poistoon on kehitetty myös muita materiaaleja. Eräs ehdotettu adsorbentti on amorfinen alumiinihydroksidibikarbonaatti, jonka on osoitettu adsorboivan anionisia väriaineita, kuten esimerkiksi metyylioranssia hyvin nopeasti, mutta toisaalta adsorptiokapasiteetti on jäänyt silti aktiivihiltä alhaisemmaksi. Lisäksi alumiinihydroksidibikarbonaatin ongelmaksi havaittiin, ettei se pysty adsorboimaan kationisia väriaineita, kuten metyyliisistä, lainkaan.³⁹

4.2. Väriaineiden hajotus kemiallisella hapetuksella

Suorien talteenottomenetelmien lisäksi toinen laajasti tutkittu menetelmä on väriaineiden kemiallinen hajottaminen erilaisten hapetusmenetelmien avulla. Koska monet väriaineet ovat ominaisuuksiltaan heikosti hapettuvia käytetään reaktioiden katalysoimiseen erilaisia adsorbentteja tai muita katalyyttejä.⁴⁰ Väriaineiden hajotusta on tutkittu esimerkiksi otsonin ja mesohuokoisen hiilen avulla. Metodilla saatiin erittäin tehokas ja nopea värin poisto happo ja reaktiivisilla väriaineilla, mutta hajotus jätti näytteisiin merkittäviä määriä orgaanista materiaalia, eli hajoaminen ei ollut täydellistä. Tämä tarkoitti, että mahdollisia myrkyllisiä tai karsinogeneenejä yhdisteitä saattoi jäädä näytteeseen, vaikka värin poisto onnistui.⁴¹

4.3. Geelimenetelmät

Erilaiset geeleihin perustuvat väriaineiden poistomenetelmät ovat myös olleet viimeisten vuosien aikana tutkimuksen kohteina. Geelimenetelmissä hydro- tai kserogeeliä käytetään

adsorbenttina väriaineille. Valtaosalla geeleistä väriaineiden talteenottokapasiteetti on hyvin heikkoa, mutta muutamat geelit ovat antaneet talteenottokapasiteetiltaan ja nopeudeltaan lupaavia tuloksia.⁴²⁻⁴⁴ Geelien heikkoon talteenottokapasiteettiin voivat osaltaan vaikuttaa väriaineiden hidastunut diffuusio geelimäiseen adsorbenttiin. Toisaalta lupaavia tuloksia geelien käytössä väriaineiden poistossa ovat raportoineet Smith ja Okasola, jotka valmistsivat hydrogeelin, jolla havaittiin kohtuullisen korkea adsorptiokapasiteetti useiden väriaineiden osalta (700 - 1050 mg/g). Tutkimus oli merkittävä myös siltä osin, että gelaation osoitettiin tapahtuvan tavanomaista laajemmalla pH-välillä. Laajempi pH-alue mahdollisti myös adsorption säätelyn pH:n avulla. Tutkimuksen perusteella pH:n muutoksella on selvä vaikutus eri väriaineiden adsorptioon. Kationiset väriaineet adsorboituivat emäksisissä olosuhteissa ja anioniset väriaineet vastaavasti happamissa olosuhteissa. Tämä mahdollisti desorption hallinnan pH:ta muuttamalla.⁴³ Toinen mielenkiintoinen esimerkki oli Songin ja hänen ryhmänsä valmistama ja testaama litokolaatin ja monovalentisten kationien muodostama hydrogeeli, joka adsorboi hyvin tehokkaasti erilaisia kationisia väriaineita, kuten metyleenisinistä. Geelin talteenottonopeus sekä kapasiteetti osoittautuivat erittäin hyviksi, ollen 20 min aikana n. 870 - 1100 mg/g adsorbenttia kohti.⁴²

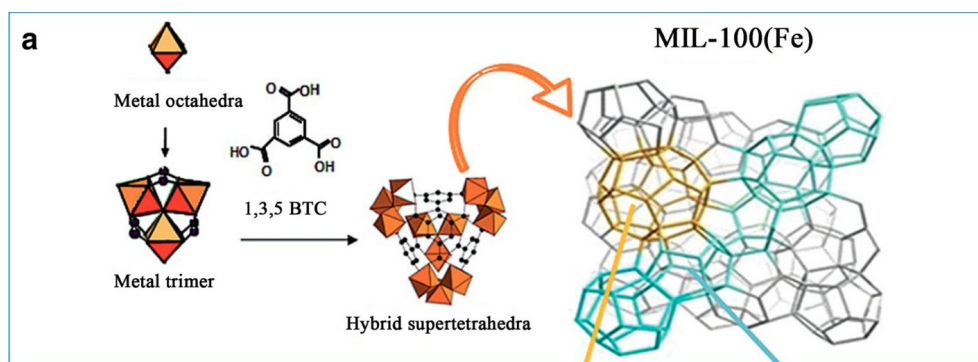
4.4. MOF:it väriaineiden poistossa

Huokosmateriaaleina MOF-materiaaleja on tutkittu laajasti väriaineiden adsorptiossa ja hajotuksessa. MOF-materiaalien mielenkiintoa adsorptiomateriaaleina lisää mm. niiden postsynteettinen muokattavuus, jonka avulla verkkorakenteeseen voidaan tuoda uusia funktionaalisia ryhmiä tai ligandeja, joiden avulla voidaan lisätä materiaalin isäntä-vieras vuorovaikutusmekanismeja, kuten vetysitoutumista tai π - π -vuorovaikutusta. Tämä kirjallisuuskatsaus keskittyy MOF-yhdisteiden osalta ainoastaan väriaineiden talteenottoon.

4.4.1. MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe) on MOF-yhdiste, jota on tutkittu intensiivisesti erilaisten väriaineiden talteenotossa, yhdisteen ollessa suhteellisen hyvin vedenkestävä. Tutkimusten perusteella MIL-100(Fe):lle on raportoitu suuria adsorptionopeuksia ja hyviä adsorptiokapasiteetteja, mutta yhdisteen teollista käyttöä rajoittaa sen valmistusmenetelmä, jossa käytetään autoklaavia, korkeaa lämpötilaa sekä kemiallisesti hyvin reaktiivisia reagensseja, kuten vetyfluoridia.⁴⁵ Solvotermisten reaktiomenetelmien ohella MIL-100(Fe):lle on pyritty löytämään myös ympäristöystävällisempiä ja paremmin teollisuuteen skaalautuvia

valmistusmenetelmiä. Souza ryhmineen esitti synteesitapaa, jossa ilman liuotinta mekaanisesti avustetulla synteesillä valmistettu MIL-100(Fe) uudelleen kiteytettiin (regenerated) sekoittamalla epäpuhtaita kiteitä huoneenlämpöisessä vedessä useita päiviä. Tämä synteesitekniikka osoittautui lupaavaksi, koska sen avulla välttyttiin käyttämästä haitallisia orgaanisia liuottimia sekä korkeaa painetta reaktion aikana. Koska synteesi ja uudelleenkiteytys pystyttiin suorittamaan normaalissa ilmanpaineessa, oli tekniikan mahdollinen skaalautuvuus teollisuuskäyttöön paljon perinteisiä tekniikoita parempi. MIL-100 rakenne on esitetty kuvassa 10.⁴⁶

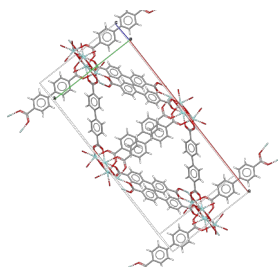


Kuva 10 MIL-100(Fe) rakenne kuva⁴⁷

4.4.2. UiO-67

Myös zirkonium metallikationeihin perustuvia MOF-materiaaleja on tutkittu väriaineiden poistossa. Eräs tutkituista materiaaleista on UiO-67, jonka AO7 (Acid Orange 7) väriaineen talteenottokapasiteetiksi määritettiin 235 mg/g. Kohtuullisen tehokkaan adsorptiokyvyn lisäksi UiO-67:sta teki mielenkiintoisen sen erittäin hyvä kosteuden-, lämmön- ja paineenkestävyys. UiO-67 erinomainen kestävyys voisi edesauttaa sen valmistusta myös teollisessa mittakaavassa.⁴⁸

UiO-67 soveltuvuutta teolliseen tuotantoon on pyritty lisäämään kehittämällä uusia synteesimenetelmiä perinteisen solvotermisen prosessin tilalle. Eräs tällainen metodi on UiO-67 valmistus sähkökemiallisesti. Vaihtoehtoisessa prosessissa zirkonium-elektrodit upotettiin bifenyyl-4,4'-dikarboxyylisäilyhappoon (H₂BPDC) johon oli lisätty vähäinen määrä etikkahappoa. Kun elektrodeihin kytkettiin 6V jännite, saatiin reaktio tapahtumaan huoneenlämmössä ja paineessa jatkuvana prosessina. Reaktion jatkuvuus tekee siitä erityisen mielenkiintoisen teollisuuden kannalta, koska se saattaa mahdollistaa paremman skaalautuvuuden. UiO-67 rakenne on esitetty kuvassa 11.⁴⁹

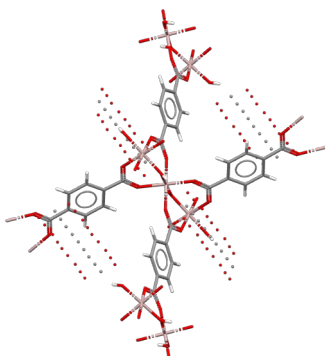


Kuva 11. UiO-67 rakennekuva.⁵⁰

4.4.3. MIL-68(Al)

Zirkoniumin ja raudan lisäksi myös alumiiniin perustuvia MOF-materiaaleja on tutkittu laajasti väriaineiden poistossa niiden kosteudenkestävyyden ja yleisen stabiiliuden vuoksi. MIL-68(Al):lle on määritetty hyviä talteenottokapasiteetteja malakiittivihreän ja metyleenisinisien osalta. Korkean talteenottokapasiteetin lisäksi MIL-68(Al) suorituskyky säilyi useiden adsorptio-desorptio syklien jälkeen.⁵¹

MIL-68(Al):n laajempaa käyttöä on kuitenkin rajoittanut sen aikaa vievä valmistusmenetelmä. Lisäksi tavanomaiset laboratorioskaalan valmistustavat ovat käyttäneet liuottimina ja lähtöaineina hyvin haitallisia kemikaaleja, kuten DMF ja HF. Reaktiivisten ja vaarallisten kemikaalien käyttö rajoittaa osaltaan synteesin siirtymistä teolliseen tuotantoon. Tämän takia So ryhmineen kehitti vaihtoehtoisen synteesireitin, joka hyödynsi DMF:n sijaan halvempaa ja turvallisempaa isopropyylialkoholia. Uutta synteesireittiä testattiin myös mahdollisiin teollisiin tarkoituksiin skaalaamalla reaktiota 500 kertaiseksi alkuperäiseen reaktioon verrattuna ja kierrättämällä samaa liuotinta useissa synteesikiirroissa. Molemmat kokeet olivat onnistuneita ja antavat viitteitä siitä, että menetelmää voitaisiin soveltaa myös MIL-68(Al) valmistamiseen teollisessa mittakaavassa.⁵²



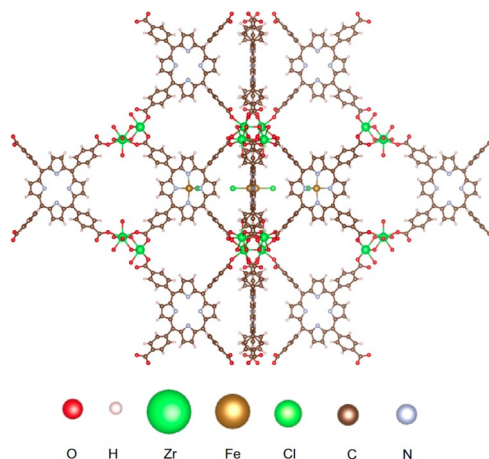
Kuva 12 MIL-68 rakenne.

4.4.4. PCN-222(Fe)

Kuten edellä mainittiin, huokoskoko on erittäin tärkeä osa väriaineiden adsorptiota. Erityisesti suurempien väriainemolekyylien talteenotossa vaaditaan suurihuukoisia materiaaleja, jotta väriainemolekyylit mahtuvat huokosiin. Tämän takia PCN-222 on herättänyt suurta mielenkiintoa suuren huokoskokonsa takia. PCN-222(Fe) on tämän tyyppisistä MOF:sta suurihuukoisin ja ominaispinta-alaltaan suurin. PCN-222(Fe):lla on havaittu olevan hyvin lupaavia adsorptio-ominaisuuksia, sen ollessa lisäksi myös hyvin vettä ja happoja kestävä materiaali, ja näin ollen voi hyvinkin soveltua teolliseen tuotantoon.^{53,54}

PCN-222/Fe) kykyä adsorboida väriaineita on testattu anionisilla AB 80 ja AR 1 (Happo sininen 80 ja Happo punainen 1) väriaineilla ja kationisilla BG ja CV (Kirkas vihreä ja kristalli violetti) väriaineilla. Adsorptiotestissä väriaineiden talteenotto kyvyksi määritettiin 417 mg/g, 371 mg/g, 584 mg/g, 812 mg/g, AB 80, AR 1, BG ja CV väriaineille vastaavasti. PCN-222(Fe) osoittautui olevan kaikissa tapauksissa 2-3 kertaa aktiivihiiltä tehokkaampi adsorbentti.⁵³

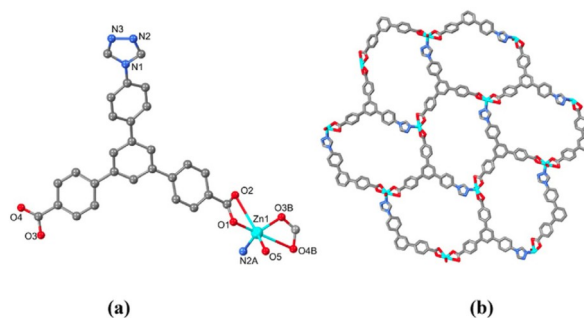
PCN-222(Fe) synteesi on perinteisesti suoritettu solvotermisesti, mutta tämän tekniikan heikkouksina ovat olleet pitkä reaktio aika 48 h ja melko heikko saanto 48 %. Tämän takia PCN-222 materiaalille on ehdotettu myös vaihtoehtoista synteesimetodia, joka hyödyntää mikroaaltoreaktoria. Toisaalta mikroaaltomenetelmä johti reaktion monimutkaistumiseen, sillä se vaati kolme vaihetta yhden sijaan. Useammasta reaktiovaiheesta huolimatta synteessin reaktio aika jäi merkittävästi alle 48 h. Menetelmän huonona puolena nähtiin kuitenkin sen vaatima korkeampi lämpötila perinteiseen solvotermiseen reaktioon verrattuna (175 °C verrattuna 120 °C). Kokonaisenergiakulutuksen kannalta korkeampi reaktio lämpötila oli kuitenkin todennäköisesti aiempaa parempi vaihtoehto sen lyhentäessä reaktioaikaa ja lisätessä reaktion saantoa. (72 %).⁵⁵



Kuva 13. PCN-222 rakenne.⁵⁵

4.4.5. $\text{Zn}_2(\text{tpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_5$

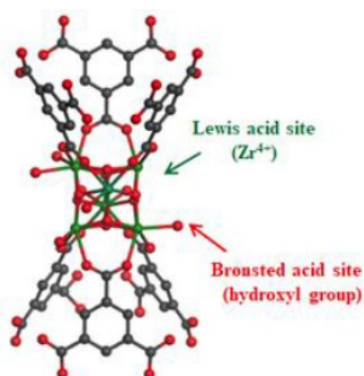
Vaikka suurin osa erityisesti tekstiiliteollisuuden väriaineista ovat sähköisesti varautuneita ionisia yhdisteitä, joiden adsorptiossa voidaan hyödyntää niiden varausta. On hyvä tarkastella myös MOF-materiaalien soveltuvuutta neutraalien väriaineiden talteenottoon. $\text{Zn}_2(\text{tpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_5$ on osoittautunut hyväksi adsorbentiksi neutraalipunaiselle väriaineelle, verrattuna varauksen omaaviin väriaineisiin. $\text{Zn}_2(\text{tpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_5$ adsorboi testattaessa jopa 90 % neutraalipunaisesta väriaineesta, mutta vain noin 20% varauksellisista metyylinoranssista ja briljanttivihreästä. Li ryhmineen esittää MOF:n adsorption selektiivisyyden johtuvan sen huokosten koon optimaalisesta koosta erityisesti neutraalipunaisen osalta. Tämä viittaisi siihen, että neutraalien väriaineiden talteenotto toimii erityisen hyvin varaukseltaan neutraalien MOF adsorbenttien avulla, kun taas varaukselliset MOF adsorbentit suosivat vastakkaisen varauksen omaavia yhdisteitä.⁵⁶



Kuva 14. $\text{Zn}_2(\text{tpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_5$ rakenne.⁵⁶

4.4.6. MOF-808

MOF-materiaalien adsorptiokapasiteetteja voidaan yrittää lisätä myös erilaisilla kiderakenteen muokkaamistekniikoilla tai "epäpuhtauksien" lisäämisellä MOF-huokosrakenteeseen. MOF-808:lle havaittiin potentiaalia niin kromi(VI) anionisten suojojen kuin anionisten väriaineiden talteenotossa. Nguyen ryhmiseen valmistivat MOF-808 zirkonium(IV)oksokloridista ja 1,3,5-tribentsoehaposta DMF:ssä. He havaitsivat MOF:in adsorptiokapasiteeteiksi vesifaasista 141,2 mg/g K_2CrO_7 :lle, 642 mg/g paraoranssille (sunset yellow FCF) ja 731 mg/g kinoliinikeltaiselle (quinoline yellow WS). MOF-808 rakenne on esitetty kuvassa 15.⁵⁷



Kuva 15. MOF-808 rakenne.⁵⁷

Näiden tulosten pohjalta Nguyen ryhmiseen jatkoi MOF-808 adsorptiokapasiteettien kehittämistä luomalla syntesoitavan MOF:n rakenteeseen epäjatkuvuuskohtia. Rakenteelliset virheet muodostettiin korvaamalla puhtaan MOF-808 kolmipäiset 1,3,5-tribentsoehappo ligandit osittain kaksipäisillä ligandeilla MOF:n synteesissä. Nguyen ryhmiseen käytti kaksipäisinä ligandeina 5-hydroksidi-isoftaalihappoa tai 5-aminoisoftaalihappoa. Epäpuhtauksien määrä rakenteessa oli 8 mol% MOF-808-OH ja 3 mol% MOF-808-NH₂. Epäpuhtaudet MOF:n rakenteessa johtivat suurempien huokosten muodostumiseen metallikeskusten ympäristöön, ja tämä johti rakenteiden adsorptiokapasiteettien nousuun. Vaikutukset erityisesti anionisten vierasmolekyylien kuten paraoranssin tai metyylioranssin osalta olivat hyvin merkittäviä niiden adsorptiokapasiteettien kasvaessa 30-60 %. Kationisille väriaineille, kuten metyleenisiniselle tai malakiittivihreälle, sen sijaan havaittiin vain 5-15 % nousu adsorptiokapasiteetissa. Anionisten vierasmolekyylien korostuminen johtuu todennäköisesti niiden muodostamista ionisista vuorovaikutuksista kationisen metallikeskuksen kanssa. Rakenteen epäpuhtaudet mahdollistavat vieras molekyylien pääsyn lähemmäs isännän metallikeskuksia muodostaen voimakkaampia sidoksia. Samanlaista vuorovaikutusta ei voi muodostua kationisten vierasmolekyylien kanssa.⁵⁸

4.5. MOF-komposiitit

Vaikka MOF-materiaalien adsorptiokapasiteetit ja -nopeudet ovat olleet lupaavia, niiden laajamittaista käyttöä ovat rajoittaneet mm. jauhemainen koostumus. MOF-yhdisteet ovat yleensä, joko jauhe tai pelletti muodossa ja erityisesti jauhemaisten MOF:ja käytettäessä MOF:n poistaminen vedestä adsorption jälkeen voi olla vaikeaa. Tämän takia erilaiset MOF-komposiittimateriaalit, joissa MOF on kiinnitetty johonkin kantajamateriaaliin ovat nostaneet suosiotaan tutkimuksen kohteina.⁵⁹

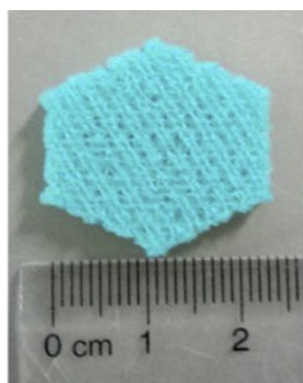
Tällaisissa komposiittimateriaaleissa MOF on yleensä kiinnitetty johonkin tukimateriaalin varsinaisena adsorption mahdollistavana tai sen tehokkuutta parantavana yksikkönä. Tukimateriaalien tehtävänä on yleensä lisätä materiaalin kemiallista ja fysikaalista kestävyyttä, tai helpottaa MOF materiaalin käsittelyä. MOF-materiaalin kiinnittäminen toiseen materiaaliin myös pienentää riskiä MOF:n päätyemisestä ympäristöön, verrattuna jos käyttö perustuu irtojauheisiin. Lisäksi MOF-komposiittimateriaalin mahdollinen parantunut kemiallinen kestävyys voisi helpottaa materiaalien regenerointia adsorption jälkeen.⁶⁰

Tekstiiliteollisuuden näkökulmasta UiO-66/puuvillakangas komposiitti on yksi mielenkiinnon kohteina olevista materiaaleista, voisi mahdollistaa tekstiilien valmistuksessa syntyvän puuvillakangasjätteen hyödyntämisen. Materiaali valmistettiin *in situ* synteesillä valmistamalla UiO-66 karboksymetyloidun puuvillakankaan läsnä ollessa. Materiaali säilytti MOF:n kyvyn toimia adsorbenttina, mahdollistaen samalla yksinkertaisemman valmistustekniikan. Materiaalin ongelmana oli kuitenkin sen vähäinen (3.8%) adsorptioon kykenevän MOF-partikkelien määrä suhteutettuna puuvillaan, jonka seurauksena materiaalin adsorptiokapasiteetti jäi vain murto-osaan UiO-66 bulkkijauheen adsorptiokapasiteetistä. Tämä tarkoittaa, että komposiittimateriaalia tarvittaisiin moninkertainen määrä bulkkijauheisiin verrattuna.⁵⁹

Toinen huomattavaa mielenkiintoa herättänyt komposiittimateriaalien luokka 3D-tulostetut hilat, joihin on sisällytetty MOF-yhdisteitä. 3D-tulostetuissa rakenteissa MOF voidaan sisällyttää osaksi suurempihuokoista materiaalia. 3D-tulostus mahdollistaa myös monimutkaisten rakenteiden valmistuksen, mikä auttaa maksimoimaan käytettävän MOF:n pinta-alan. 3D-tulostettuja materiaaleja on käytetty MOF-materiaalien kanssa kahdella tavalla. Ensimmäisessä MOF-kiteet kasvatetaan valmiin 3D-matriisiin pinnalle ja toisessa MOF-

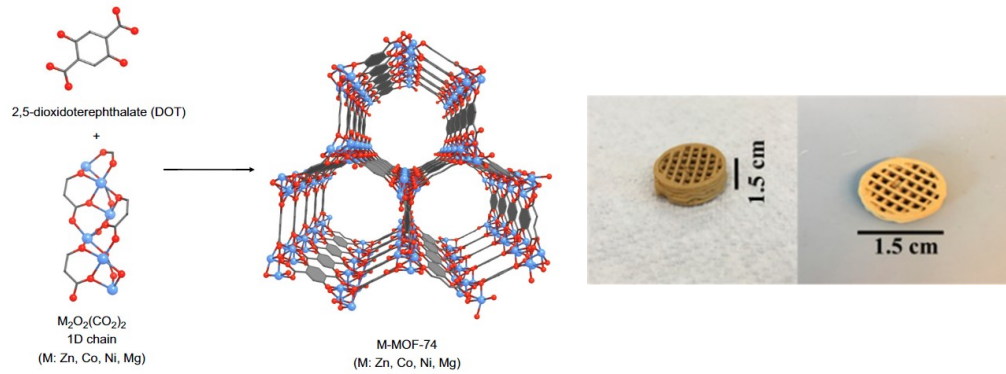
materiaali on sisällytetty osaksi 3D-tulostettua rakennetta. 3D-tulostus mahdollistaa myös muuntelun käytetyn MOF:n määrässä.⁶¹⁻⁶⁴

Pei ryhmineen valmisti Cu-BTC MOF:ia, joka 3D-tulostettiin natriumalginaatti-gelatiini matriisiin. Useiden erilaisten orgaanisten väriaineiden osalta ks. materiaalilla saavutettiin hyviä adsorptiokapasiteetteja. Hyvän adsorptiokapasiteetin lisäksi he havaitsivat 3D-tulostettujen matriisien säilyttävän adsorptiokapasiteettinsa jauhemaista Cu-BTC:tä paremmin toistuvissa adsorptio-desorptio sykleissä. 3D-tulostettujen matriisien adsorptiokyky oli vielä 10-syklin jälkeen 80% alkuperäisestä, kun jauhemainen CuBTC ei enää adsorboinut viiden syklin jälkeen lainkaan. Pei ryhmineen tutki myös erimallisten 3D-tulostettujen kappaleiden vaikutusta niiden adsorptiokapasiteettiin ja adsorptionopeuteen. Vertailu tehtiin tulostamalla neliön, kuusikulmion ja ympyrän mallisia kappaleita samasta komposiitista. He havaitsivat kuusikulmion olevan otollisin malli väriaineiden talteenotolle. Kuusikulmiolla havaittiin korkeampi adsorptiokapasiteetti ja se saavutti kapasiteettinsa neliön ja ympyrän mallisia kappaleita nopeammin. 3D tulostetusta matriisista on esitetty kuva kuvassa 16.⁶³



Kuva 16. 3D-tulostettu kappale Cu-BTC/alginaatti-gelatiini matriisissa.⁶³

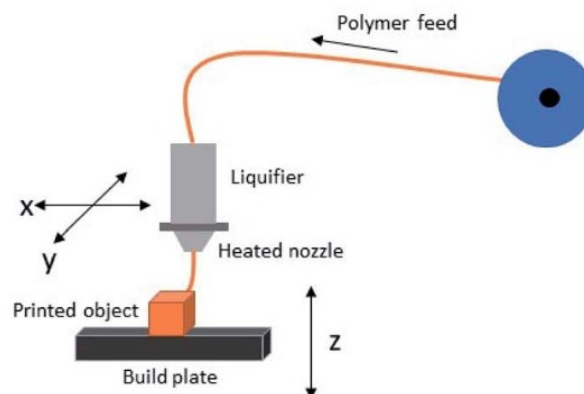
3D-tulostetuissa rakenteissa aktiivisen aineen määrä voi vaihdella suuresti tekniikasta tai käytetyistä yhdisteistä riippuen. Tämän takia on mielenkiintoista tarkastella komposiitteja joissa on suuri MOF-materiaalin osuus. Thakkar ryhmineen onnistui luomaan hyvin korkean MOF-osuuden (80 m.-%) komposiitti rakenteen MOF-74(Ni):stä. Suuri osuus saatiin DIW-tekniikalla (katso luku 3.6.) ja komposiitille havaittiin jauhemaiseen MOF-74(Ni):n verrattavaa CO₂ adsorptiota. Adsorptiokapasiteetti oli 20 % jauhemaista materiaalia alempi painon suhteen, joten komposiitin rakenne ei vaikuta MOF:n toimintaan vaan laskenut adsorptiokapasiteetti johtui todennäköisesti vain MOF-74(Ni) vähentyneestä osuudesta. MOF-74 rakenne ja siitä tulostettu komposiittikappale on esitetty kuvassa 17.⁶⁵



Kuva 17. MOF-74 rakenne ja 3D tulostetun MOF-74(Ni) komposiitin rakenne.⁶⁵

4.6. 3D- tulostustekniikat

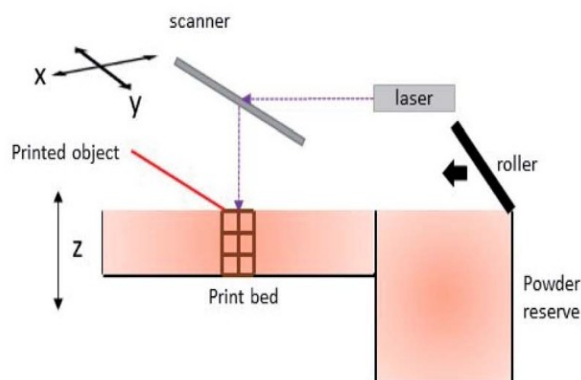
3D-tulostus terminä sisältää useita erilaisia menetelmiä, joista vain osa soveltuu MOF-materiaaleille. Sulatekuitu valmistuksessa (fused filament fabrication FFF) MOF on sekoitettu polymeeriin, joka lämmitetään lasittumislämpötilaansa ja pursotetaan kerroksittain kappaleeseen. MOF:ia tai muita aktiivisia materiaaleja voidaan lisätä kappaleeseen sekoittamalla se polymeerin kanssa. MOF-käyttöä tekniikan kanssa on rajoittanut tekniikan rajallinen kyky sekoittaa suurempia määriä MOF:a kantamateriaaliin. Tutkimuksissa tulostus ei ole onnistunut, kun MOF:ia on ollut yli 10 m.-%. Lisäksi mittaukset viittasivat, myös MOF:n aktiivisten huokosten peittymiseen, sillä Kreider ryhmineen havaitsivat MOF-5:n H_2 adsorptiokapasiteetin olevan 33% MOF:n teoreettisesta adsorptiokyvystä MOF-5/ABS (akrylonitriilibutadieenistyreeni) rakenteessa. FFF-tekniikan menetelmä on esitetty kuvassa 18.^{66,67}



Kuva 18. FFF-tulostuksen kaavakuva.⁶⁶

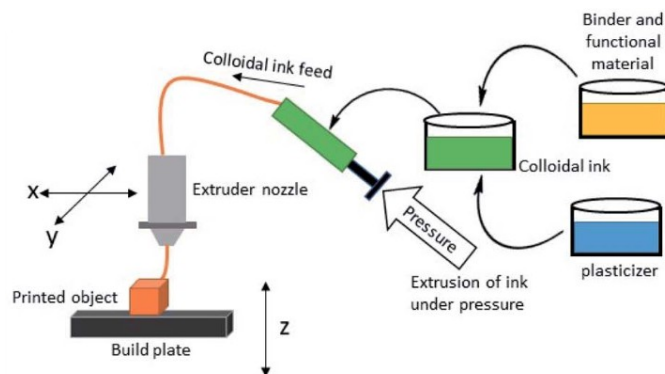
SLS-tekniikassa (Selective laser sintering) laserin avulla sulatetaan yhteen metalli-, metallioksidi- tai muovijauhetta. Koska MOF:t eivät kestä metallien ja metallioksidien vaatimia sulatuslämpötiloja on 3D-tulostettavien MOF materiaalien käytettävä muovirunkomateriaaleja. SLS:ssä valmiita kerroksia lasketaan alaspäin ja ne peitetään uudella

jauhekerroksella. Jauhekerrokset tukevat tulostettavaa kappaletta, joten muihin 3D-tulostus tekniikoihin verrattuna kappaleisiin ei tarvitse suunnitella tukirakenteita tulostuksen ajaksi. FFF:n verrattuna yksi SLS:n vahvuuksista on, että SLS tulostetuissa kappaleissa MOF partikkelit jäävät kappaleen huokosrakenteen pintoihin ja näin niiden huokokset jäävät edelleen toimintakykyisiksi. Tekniikassa saattaa syntyä myös muita tekniikoita vähemmän hävikkiä, sillä tulostumaton jauhe voidaan helposti kierrättää seuraavaan tulostukseen. Toisaalta tämä hyöty syntyy vasta suurempien tuotantomäärien kanssa ja tekniikka vaatii yksittäisten kappaleiden valmistamiseen muita tekniikoita suurempia määriä lähtöaineita. Toinen SLS-tekniikan käyttöä rajoittava tekijä on tekniikan saatavuus, koska sen vaatimat voimakkaat laserit ovat rajoittaneet tulostimien kaupallista saatavuutta ja tämä on myös rajoittanut niiden käyttöä tutkimuksessa. SLS-tulostustekniikan toimintatapa on esitetty kuvassa 19.^{66,68}



Kuva 19. SLS-tekniikan kaaviokuva.⁶⁶

Suoramuste kirjoituksessa (Direct ink writing DIW) aktiivinen osa on sekoitettu sidosaineen ja pehmittimen kanssa, joka kovetetaan lämmöllä tai UV-valolla. DIW:in käyttöä MOF-komposiittimateriaaleille rajoittaa sen perinteisestä DIW-tekniikasta eroava prosessi. Perinteisissä DIW tulostuksissa kappaleet on kovetettu tulostuksen jälkeen korkeissa lämpötiloissa. Esimerkiksi Thakkar ryhmineen kovetti zeoliitti-komposiitteja 700 °C lämpötilassa. MOF-materiaalit eivät kestä näin korkeita lämpötiloja, joten niille on kehitetty vaihtoehtoisia kovetusmenetelmiä tai kappaleita ei ole kovetettu ollenkaan. DIW on 3D-tulostustekniikoista eniten tutkittu MOF:lle, koska MOF:n lisääminen musteeseen häiritsee tulostusprosessia huomattavasti esimerkiksi FFF-tekniikkaa vähemmän. DIW-tulostustekniikan toimintatapa on esitetty kuvassa 20.^{63,66}



Kuva 20. DIW-tekniikan kaaviokuva.⁶⁶

5. Karakterisointi ja mittausmenetelmät

MOF-materiaalien tutkimuksessa on tärkeää selvittää muodostuneiden verkkorakenteiden atomaarinen rakenne. Kiderakenteen lisäksi eri mittausmenetelmiä voidaan käyttää materiaalin erilaisten fysikaaliskemiallisten ominaisuuksien ja kestävyuden mittaamiseen. On tärkeää myös hyödyntää analyysimenetelmiä, jolla voidaan määrittää liuosfaasiin liunneen väriaineen pitoisuuksia.

5.1. MOF-materiaalien karakterisointimenetelmät

5.1.1. Röntgenkristallografia

Yleisin mittausmenetelmä MOF:ien ja muiden kiteisten materiaalien atomaarisen kiderakenteen määrittämiseen on röntgenkristallografia, jossa kiteestä eri kulman arvoilla diffraktoituneesta röntgensäteilystä ja kulman arvoille kertyneistä intensiteeteistä ns. suorilla ratkaisumenetelmillä kiteen rakenne. Röntgenkristallografiassa saadaan usein erittäin tarkka kuva kiteiden rakenteesta erityisesti käytettäessä yksikidemenetelmiä.

Yksikideröntgenkristallografiassa tutkittavasta materiaalista poimitaan yksittäinen kite, joka asetetaan diffraktometriin. Tämän jälkeen kiteeseen kohdistetaan röntgensäde, joka kiteeseen osuessaan diffraktoituu kiteestä Braggin lain mukaisilla heijastuskulmilla. Diffraktoituneet säteilykulmat ja tietyille kulman arvoille kertynyt intensiteetti mitataan detektorilla. Mittaus suoritetaan muuttamalla kiteen asentoa siihen kohdistuvaan röntgensäteeseen nähden, jonka seurauksena detektorille kertyy eri kulman arvoilla signaalia. Mitatuista diffraktiointensiteeteistä voidaan määrittää tietokoneavusteisesti mitattavan kiteen rakenne. Mittaustulosta voidaan myös verrata kide tietokantaan. Vaikka yksikideröntgenkristallografia on erittäin tarkka menetelmä, jolla voidaan mitata sidospituuksia jopa ångströmin

kymmenysten tarkkuudella. Menetelmän haasteena löytää tutkittavasta materiaalista kyllin suuri yksittäiskide. Bulkkijauheesta tai heikkolaatuisesta kiteytymästä tämä ei aina ole edes mahdollista ja voi näin vaati uudelleenkiteytyksiä.⁶⁹

Vaihtoehtoisena rakennemittaustekniikkana voidaan hyödyntää myös jauheröntgendiffraktiometriä. Nimensä mukaisesti jauhediffraktiossa mittaus suoritetaan näytteestä, joka on jauhettu homogeeniseksi pulveriksi. Koska mittausmääritelmä ei vaadi yksittäistä riittävän suurta kideä, sen valmistelu on huomattavasti yksikidemittausta helpompi prosessi. Toisaalta tarkan kiderakenteen selvittäminen pelkästään jauhediffraktion avulla voi olla hyvin vaikeaa.⁷⁰

5.1.2. Termogravimetrinen analyysi

MOF-materiaalin kiderakenteen lisäksi on tärkeää selvittää materiaalin soveltuvuus erilaisiin olosuhteisiin. Yleensä tämä tarkoittaa materiaalin lämmön ja kosteudensietokyvyn testaamista. Kosteuden sietokyky voidaan selvittää altistamalla materiaali vedelle ja mittaamalla onko sen kiderakenne vaurioitunut, tai jos materiaali on saatu valmistettua vesifaasissa, voidaan sen olettaa kestävän kosteutta.⁷¹

Sen sijaan lämmön sietokyvyn testaamiseen vaaditaan erillinen metodi. Termogravimetrinen analyysi on yksi yleisimpiä tutkimusmenetelmiä MOF-materiaaleille, ja sitä hyödynnetään erityisesti tutkittaessa niiden kaasun adsorptiokykyä. Termogravimetrisessä analyysissä näytteen painoa mitataan ajan funktiona samalla kun näytteen lämpötilaa muutetaan. Menetelmä paljastaa esimerkiksi, missä lämpötilassa ylimääräiset liuotin molekyylit poistuvat huokoisrakenteen kanavista ja missä lämpötilassa MOF-rakenne hajoaa.

Termogravimetrinen analyysi laitteisto kostuu hyvin tarkasta vaa'asta, joka on asetettu uunin tai muun lämmityskammion sisään, jonka lämpötilaa voidaan säätää hyvin tarkasti. Mittauksessa näyte asetetaan upokkaassa vaa'alle ja sitä lämmitetään kontrolloidusti suoja kaasun alla. Mittauksen aikana adsorboituneiden yhdisteiden poistuminen ja MOF-rakenteen hajoaminen voidaan havaita näytteen massamuutoksina.⁷²

5.1.3. BET-analyysi

Tutkittaessa aineiden adsorptiota on huokosrakenteen pinta-alan selvittäminen erittäin tärkeää. BET-analyysi (Brunauer-Emmet-Teller-analyysi) mittaa huokosmateriaalin pinta-alaa fysisorption avulla. BET-analyysi on laskentatapa, jossa huokosmateriaalin pinta-ala määritetään sen adsorptiokapasiteetista. BET-määrittelyssä huokosmateriaalin pintaan adsorboidaan inerttiä kaasua, joka on yleensä tyyppiä N_2 77 K lämpötilassa. Mittauksessa materiaalin adsorboima kaasumäärä mitataan sen suhteellisen paineen p/p_0 avulla, joka kuvaa kaasun painetta verrattuna sen tiivistymispaineeseen. BET-analyysin etuna esimerkiksi Langmuirin analyysiin verrattuna on, että se ottaa huomioon useiden adsorptiokerrosten muodostumisen materiaalissa saman aikaisesti, kun Langmuir olettaa adsorptiokerrosten olevan yksimolekulaarisia, ts vain huokosseinämän pinnalla.⁷³

BET-analyysi on hyödyllistä vertaillessa erityisesti eri MOF-materiaalien kaasun tai muiden pienten molekyylien adsorptiokapasiteettia. BET-analyysi on kuitenkin vähemmän merkittävä analyysi menetelmä väriaineiden adsorptiossa, koska kuten edellä mainittiin, on suurempien molekyylien adsorptiossa materiaalin huokoskoolla, on paljon pinta-alaa suurempi merkitys. Tämän lisäksi Wang ryhmineen havaitsi BET-analyysin yliarvioivan suuri huokoisen NU-1103 MOF:n pinta-alan 16 %, joten on mahdollista, että BET-analyysi ei ole mahdollisesti paras metodi suuri huokoisten MOF-materiaalien pinta-alan määrittelyyn. Tästä huolimatta se on selvästi käytetyin metodi MOF-materiaalien pinta-alojen vertailuun.⁷⁴

5.2. Väriaineiden määrittelymenetelmät

5.2.1. UV-vis spektroskopia

Tutkittaessa MOF-materiaalien kykyä adsorptoida väriaineita tarvitaan tapa adsorboituneen väriaineen määrän mittaamiseen. Itse adsorboituneen aineen määrän mittaaminen on melko hankalaa, joten vaihtoehtoinen tapa analyysille on mitata, paljonko väriainetta poistuu liuoksesta, jonka väriainepitoisuus tunnetaan. UV-vis spektroskopia on erittäin hyvä tapa mitata väriaineiden määrää liuoksissa, niiden voimakkaiden värien takia.⁷⁵

UV-vis spektroskopiassa näytteen läpi kohdistetaan tunnetun intensiteettistä valoa, joka absorboituu näytteeseen Lambertin-Beerin lain mukaisesti. Näytteen läpitulleen valon intensiteetti mitataan ja tuloksista saadaan paljonko kunkin aallonpituuksista valoa

absorboitui näytteeseen. Väriaineet ovat erittäin sopivia mittauskohteita UV-vis menetelmällä, koska niillä on voimakkaita absorptiomaksimeja näkyvän valon aallonpituuksilla.⁷⁶

Koska tämä työ keskittyy väriaineiden talteenottoon, on hyvä ymmärtää, ettei UV-vis ota kantaa, miten väriaine on poistunut liuksesta. Näin ollen on tärkeää varmistua muita keinoja käyttäen, että väriaineen poistuminen liuosfaasista on tapahtunut adsorptiona adsorbenttiin eikä esimerkiksi MOF katalysoimana hapettumisena tai kemiallisena hajoamisena. Talteenotosta voidaan varmistua esimerkiksi desorboimalla väriaine MOF-materiaalista näin varmistaen, että liuosfaasin väriaineen konsentraation alenema on adsorption aiheuttamaa.

6. Yhteenveto

Mesohuokoiset MOF-materiaalit soveltuvat kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin väriaineiden talteenottoon tekstiiliteollisuuden jätevesistä. MOF:lla on todettu korkeita adsorptiokapasiteetteja erityisesti kationisille ja anionisille väriaineille. Näin ollen MOF-materiaaleilla voisi olla merkittäviä sovelluksia jätevesien jälkikäsittelyssä lisänä perinteisempiin vedenkäsittelymenetelmiin. MOF-materiaaleihin perustuvien sovellusten haasteena on usein kuitenkin bulkkijauheiden soveltumattomuus applikaatioihin. Kehitystä materiaalien sovellettavuuteen ovat kuitenkin tuomassa mahdollisuudet valmistaa erilaisia pinnoitettuja komposiittimateriaaleja sekä erilaiset 3D-tulostekniikkaan perustuvat ratkaisut.

KOKEELLINEN OSA

7. Työn tavoite

Työn kokeellisessa osassa oli tavoitteena valmistaa kolmea eri MOF:ia ja analysoida niiden adsorptiokykyä valikoiduilla väriaineilla. Tavoitteena oli tarkastella tunnettujen UiO-67⁴⁹, MIL-68(Al)⁵² ja ZrTz-68⁷⁷ MOF-materiaalien talteenottoa vesifaasissa muutamien tekstiiliteollisuudessa yleisesti käytettyjen väriaineiden osalta (Metyylioranssi, metyleenisininen ja neutraalipunainen). Työn suorituksen aikana opeteltiin synteesi ja mittaustekniikoita.

8. Käytetyt laitteet ja reagenssit

Taulukko 1. Käytetyt reagenssit

Reagenssit			
Kemikaali	Valmistaja	Puhtausaste	CAS
Bifenyyl-4-4'-dikarboksylihappo	TCI	>97,0%	787-70-2
Zirkonium(IV)kloridi	STREM	99,00 %	10026-11-06
Etikkahappo	VWR-Chemicals	Glacial	64-19-7
4-syanobentsoehappo	TCI	>98,00%	99-619-65-8
Hydratsiinihydraatti liuos	Sigma Aldrich	80,00 %	7803-57-8
Vetyperoksidi	Riedel-de haen	30,00 %	4722-84-4
tereftaalihappo	Sigma Aldrich	98,00 %	181536-1
Alumiini(III)kloridi heksahydraatti	Alfa Aesar	99,00 %	7784-13-6
Natriumnitraatti	Merck	99,00 %	7632-00-0
N-asetyliini-L-kysteini	EGA Chemie	98,00 %	610-91-1
4-syanobentsoehappo	Apollo Scientific	>98,00%	99-619-65-8
Zirkonium(IV)oksokl	Sigma Aldrich	99,00 %	13520-92-8

oridi okta hydraatti			
L-Proliini	Apollo Scientific	>99,00%	147-85-2
Trifloroetikkahappo	Sigma Aldrich	>99,00%	76-05-1
Metyylioranssi	Merck		547-38-0
Metyleenisininen	Merck		61-73-4
Neutraalipunainen	Merck		553-24-2

Työssä suoritettut rakenneanalyttiset jauhedifraktiomittaukset tehtiin Panalytical X'pert Pro MPD jauheröntgendifraktometri:lla. Adsorptiomittaukset suoritettiin Perkin Elmer Lambda 650 UV/vis spektrometrillä.

9. Työmenetelmät ja synteesit

MOF-synteesit suoritettiin kirjallisuudessa raportoituja synteesiohjeita mukaillen, jotka käydään läpi myöhemmin. Synteesituotteiden rakenteita tutkittiin IR-spektroskopiolla ja jauhedifraktiospektrometrillä. IR-spektreillä selvitettiin ovatko muodostuneet MOF-materiaalit odotettuja yhdisteitä. jauhedifraktiometriä käytettiin yhdisteiden tunnistamisen lisäksi toteamaan bulkkijauheiden kiteisyys ennen adsorptiotestiä ja sen jälkeen. Mittaukset toteutettiin Bragg-Brentano mittauserometrillä (θ - 2θ geometria). Röntgensäteily tuotettiin suljetulla röntgenputkella (Cu Kalfa ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, jännitteellä 45 kV ja virralla 40 mA). Difraktiointensiteetit mitattiin X'Celerator paikkaherkällä detektorilla. Jauhmainen näyte preparoitiin joko piistä valmistetulle nollataustalevyille tai teräksiselle kuoppalevyille. Mitattuja diffraktiokuvioita verrattiin myös kirjallisuudesta saatuihin tuloksiin oikean tuotteen tunnistamiseksi. Kaikkien yhdisteiden mittaukset suoritettiin samalla metodilla lukuunottamatta mittausaikaa askelta kohden, jota muunneltiin lyhyellä mittausajallatehdyn esimitauksen perusteella. Difraktiointensiteetit mitattiin 4° - 40° asteen välillä käyttäen 0.0167° 2θ dataresoluutiota ja 20-80 s mittausaikaa per data-askel.

Väriaineiden adsorptiota mitattiin kahdella eri menetelmällä riippuen käytetystä adsorptioajasta. Mittaukset suoritettiin Perkin Elmer Lambda 650 UV/vis spektrometrillä mitaten 350-750 nm mittausalueen optisia lasikyvettejä käyttäen. Molemmissa menetelmissä tunnettu määrä MOF-materiaaleja (mittauksesta riippuen joko 20 tai 40 mg) laitettiin koeputkeen. MOF-materiaalien päälle lisättiin 5 ml tutkittavan väriaineen 0,1 mM vesiliuosta. Tämän jälkeen putkien annettiin olla sekoittumatta adsorptiotestin vaatiman ajan. Lyhyillä

adsorptioajoilla (< 30 min) otettiin 3,5 ml näyte, jossa yritettiin välttää MOF-materiaalien päätymistä näytteeseen ja tämän jälkeen otettu näyte sentrifugioitiin näytteeseen päätyneen MOF:n poistamiseksi. Sentrifugiomisen jälkeen näytteestä erotettiin 3,0 ml näyte, jolle suoritettiin UV-vis mittaukset liuostilavuuden sisältämän väriaine pitoisuuden määrittämiseksi. Pidemmällä adsorptio ajoilla koko testiliuos ja MOF-materiaali sentrifugioitiin ennen UV-vis näytteen valmistusta. Näin ollen voitiin valmistaa adsorbentista vapaa näyte nopeammin kuin edellä esitetyllä tavalla. Erotustekniikkaan päädyttiin koska lyhyillä adsorptioajoilla haluttiin saada MOF poistettua nopeasti väriainetta sisältävästä testiliuksesta.

9.1. UiO-67 Synteesi

UiO-67 MOF:ia valmistettiin kahdella eri tavalla käyttäen kahta eri zirkoniumin lähdettä. Ensimmäinen synteesi perustui Fang *et al.* raportoimaan menetelmään. Synteesissä käytettiin 0,3642 mg (1,35 mmol) zirkoniumkloridia, joka liuotettiin 50 ml DMF ja liuokseen lisättiin 0,525 ml etikkahappoa. Lähtöaineiden liukenemista edistettiin pitämällä liuosta ultraäänihauhteessa 30 min, jonka jälkeen liuokseen lisättiin 0,2368 mg (1,00 mmol) 4-4'-bifenyylidikarboksyylihappoa, joka toimii MOF:n siltaavana ligandina. Ligandin lisäyksen jälkeen liuos käsiteltiin uudelleen ultraäänihauhteessa 10 min ajan, jotta myös ligandi saatiin liuotettua. Sonikonnin jälkeen reaktioliuos siirrettiin 100 ml tefloniseen reaktioastiaan ja astia vietiin suljettuna 120 °C uuniin 48 h ajaksi. Muodostunut MOF oli hyvin pienikiteistä ja sen suodatus sintterillä ei onnistunut. Tämän takia tuotteen erotukset ja pesut suoritettiin sentrifugioimalla. Erotuksen jälkeen tuote kuivattiin ja sen saannoksi saatiin 0,4258 g. Synteesi toistettiin samalla metodilla käyttäen 0,3215 g $ZrCl_4$ ja 0,2181 H_2BPDC :tä. Tästä synteesistä saatiin 0,5255 g tuotetta.⁷⁸

Zirkonium(IV)kloridin käsittely aiheutti joitakin ongelmia sen kosteusherkkyyden takia. Synteesiä yritettiin modifioida käyttämällä zirkoniuminlähteenä paremmin normaaliolosuhteita kestävä zirkonium(IV)oksokloridia, mutta sen käyttö johti geelimäisen lopputuotteen muodostumiseen, joka ei kuivumisen jälkeenkään sisältänyt kiteistä tuotetta.

Geelinmuodostuksen takia UiO-67 synteesiä muokattiin paremmin zirkoniumoksokloridille soveltuvaksi. Synteesi suoritettiin Oleksii *et al.* esittämällä tavalla. Synteesireitissä 0,4822 g (1,51 mmol) zirkoniumoksokloridioktahydraattia $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ liuotettiin 20 ml DMF:ä. Liuokseen lisättiin modulaattoriksi 0,8975 g (7,8 mmol) L-proliinia ja aineiden liukoisuutta

lisättiin pitämällä seosta ultraäänihauhteessa 10 min ajan, koska liukeneminen ei ollut tapahtunut riittävästi 5 min jälkeen. Liuoksen lisättiin tämän jälkeen 0,3803 g (1,51 mmol) H₂BPDC:tä ja muodostunutta seosta sonikoitiin vielä toiset 5 min, jotta H₂BPDC liukeni liuokseen hieman paremmin. Sonikoinnin jälkeen reaktioseos siirrettiin 50 ml tefloniseen reaktioastiaan. Kolvin seiniin havaittiin jääneen hieman jotain sakkua, joten se huuhdeltiin 5 ml DMF, joka lisättiin reaktioastiaan. Suljettu teräksinen reaktioastia siirrettiin tämän jälkeen uuniin, jossa sen annettiin reagoida 120 °C:ssa neljän vuorokauden ajan. Muodostunut tuote oli aiempaan menetelmään verrattuna suurempi kiteistä, joten sen erottaminen ja puhdistus onnistui imusuodatuksella sintterin avulla. Saatu tuote puhdistettiin 5x20 ml DMF. Tuote kuivattiin eksikaattorissa ja sitä saatiin 0,7063 g. Synteesi toistettiin samalla menetelmällä vielä kaksi kertaa käyttäen 0,4875 g ja 0,5004 g ZrOCl₂ · 8H₂O, 0,8575 g ja 0,8950 g L-proliinia ja 0,4831 g ja 0,4882 g H₂BPDC. synteesien saannoksi saatiin 0,5657 g ja 0,5849 g.⁷⁹

9.2. MIL-68(Al) synteesi

MIL-68(Al) valmistukseen käytettiin skaalautuvaa normaalissa ilmanpaineessa tapahtuvaa synteestekniikkaa.⁵² Ensimmäinen erä tehtiin pienillä ainemäärillä menetelmän testaamiseksi. MIL-68 valmistus aloitettiin punnitsemalla 0,1728 g (1,04 mmol) tereftaalihappoa ja 0,4850 g (2,00 mmol) AlCl₃·6H₂O, jotka liuotettiin 8 ml isopropyylialkoholia (IPA). Liuosta refluksoitiin kolvissa 48 h ajan. Ensimmäisessä synteesierässä laitteistoon jäänyt huono liitos, joten liuotinta jouduttiin lisäämään kesken refluksoinnin poistuneen tilalle. Kun liuos oli reagoinut, syntynyt oli liian hienojakoinen imusuodatettavaksi, joten tuote erotettiin reaktioliuoksesta sentrifugoimalla. Sentrifugoinnista huolimatta osa hienojakoisesta tuotteesta jäi reaktioliuokseen. Lopputuote pestiin kolmesti IPA:lla ja neljästi metanolilla. MIL-68 saannoksi saatiin 0,1162 g. Koska menetelmä osoittautui toimivaksi, tehtiin loput valmiserät 10-kertaisilla ainemäärillä. Muissa valmistuserissä käytettiin lähtöaineina 1,6802 g; 1,7095 g ja 1,6698 g tereftaalihappoa, 4,8237 g; 4,8255 g ja 4,8552 g AlCl₃·6H₂O, jotka liuotettiin 80 ml IPA:a. Reaktioiden saannoiksi saatiin 1,66340 g; 1,8158 g ja 0,5657 g. Viimeinen erä muodostui erittäin epäpuhtaana ja huonolla saannolla, joten tälle valmistuserälle ei saatu mitattua saantoa.

9.3. ZrTz-68 synteesi

Muista valmistetuista MOF-materiaaleista poiketen ZrTz-68 MOF:in siltaavaa ligandia ei ole kaupallisesti saatavilla, vaan tetraasiinipohjainen dikarboksyylihappo on syntetisoitava erikseen. Ligandia valmistettiin kahdella tavalla. Ensimmäisessä menetelmässä 1,0535 g (7,16 mmol) 4-syanobentsoehappoa liuotettiin 6,7 ml 35%:seen hydratsiiniliuokseen (valmistettiin laimentamalla 2,93 ml 80%:sta hydratsiiniliuosta 6.7 ml ionivaihdettua vettä). Reaktioiusta refluksoitettiin 85 °C 2 h ajan. Reaktiossa muodostunut kellertävä sakka suodatettiin ja pestiin kahdesti 10 ml metanolia. Sakan annettiin kuivaa yön yli eksikaattorissa. Kuivunut 4-4'-(1,2,4,5-tetratsiini-3,6-diiyli)bentsoehappo punnittiin ja saannoksi saatiin 0,2030 g. Sakka suspentoitiin 7 ml metanolia ja seokseen lisättiin tipoitain 4 ml 30% H₂O₂ liuosta ja sekoitettiin 24 h. Sekoituksen aikana sakka muuttui väriltään violetiksi ja se suodatettiin ja pestiin 50 ml metanolia. Suodatettu sakka suspentoitiin 4 ml etikkahappoa ja seos laitettiin jäähauteeseen. Tämän jälkeen 0,2850 g NaNO₂ liuotettiin 6 ml H₂O ja tämä liuos lisättiin tipoitain suspentoituun seokseen. Lisäyksen jälkeen reaktioseos poistettiin jäähauteesta ja sitä sekoitettiin huoneenlämmössä 4 h. Reaktion valmistumisen merkinä käytettiin kellertävän höyryn muodostumista. Valmis tuote suodatettiin ja pestiin kolmesti ionivaihdetulla vedellä. Kuivauksen jälkeen H₂TzDB:n saannoksi saatiin 0,0827 g.⁷⁷

Koska edellä esitetyn menetelmän saanto jäi hyvin vähäiseksi, päätettiin kokeilla vaihtoehtoisia valmistustapaa. Tässä menetelmässä dibentsoehappotetratsiini valmistettiin vakuuulinjassa argonin alla liuottamalla 1,0349 g (7 mmol) 4-syanobentsoehappoa ja 1,1130 g (9,2 mmol) L-kysteiniä 12,5 ml metanolia. Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla, kunnes kaikki kiinteä aines oli liennut, jonka jälkeen liuokseen lisättiin tipoitain 1,65 ml 80% hydratsiinia. Liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä argonin alla viiden päivän ajan, jonka aikana liuokseen muodostui kellertävä sakka. Sakka suodatettiin sintterillä ja tuote pestiin kolmesti 30 ml metanolilla. Pesty tuote suspentoitiin 35 ml metanolia ja seokseen lisättiin tipoitain 20 ml 30% vetyperoksidi liuosta. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 24 h. Sekoituksen jälkeen kiteytymä oli muuttunut hieman violetiksi ja muodostunut saostuma suodatettiin ja pestiin 50 ml metanolia. Tuote suspentoitiin 20 ml etikkahappoa ja seokseen lisättiin 1,4323 g (20,8 mmol) NaNO₂ (valmistettiin liuottamalla suola 30 ml ionivaihdettua vettä). NaNO₂ lisättiin tetratsiiniseokseen tipoitain jäähauteessa. Lisäyksen jälkeen seos siirrettiin huoneen lämpöön ja sitä sekoitettiin 4 h. Muodostunut violetti sakka suodatettiin sintterillä ja pestiin 3x20 ml vettä. Pesty violetti tetratsiidibentsoehappo kuivattiin eksikaattorissa. Kuivattu H₂TzDC punnittiin ja sen saannoksi saatiin 0,4712 g. Aiempaa

menetelmää paremman saannon myötä, samaa menetelmää käytettiin myös jatkossa tetraasiinipohjaisen ligandin valmistukseen. Toisessa valmistuserässä käytettiin lähtöaineina 1,0072 g 4-syanobentsoehappoa ja 1,1136 g L-kysteiiniä. Tämä reaktio kuitenkin epäonnistui. Epäonnistuminen johtui todennäköisesti yli-ikäisestä vetyperoksidista, joten tästä reaktiosta ei syntynyt tuotetta. Kaksi viimeistä synteiesierää ligandia onnistuivat paremmin, ja niissä käytettiin lähtöaineina 1,0300 g ja 1,0480 g 4-syanobentsoehappoa sekä 1,1330 g L-kysteiiniä. Reaktioiden saannoiksi saatiin 1,5652 g ja 0,8627 g. Näistä ensimmäinen punnittiin vielä hieman kosteana, jotta se saatiin samantien käyttöön seuraavassa reaktiovaiheessa. Näin ollen tuotteen saanto on kosteuden myötä hieman yliarvioitu.⁸⁰

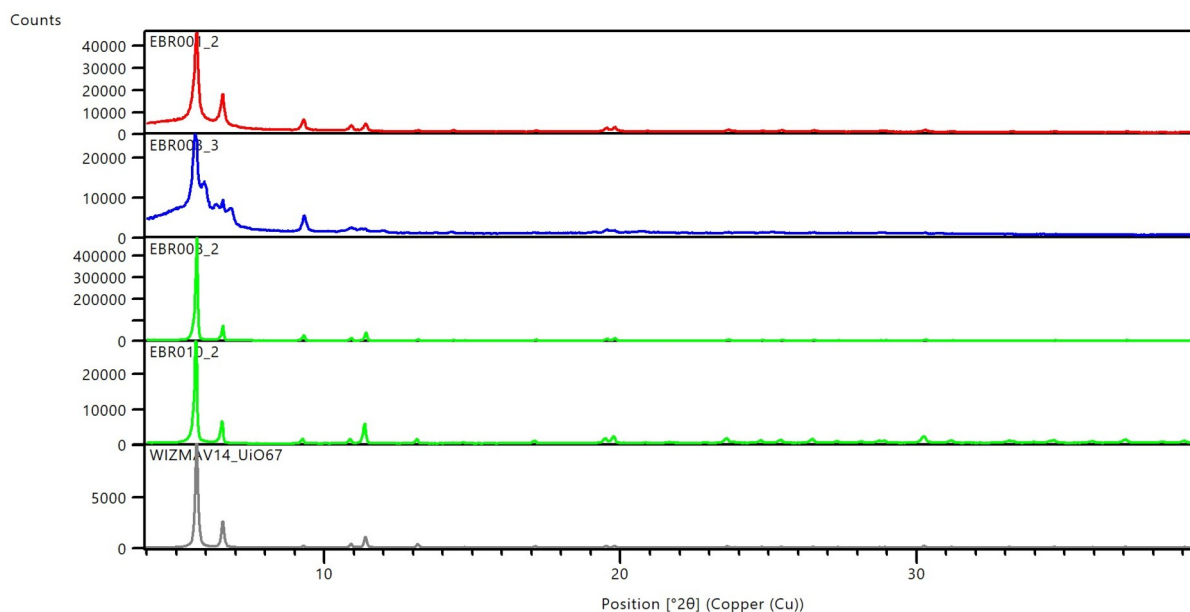
Syntetisoitua tetraasiini-pohjaista ligandia käytettiin MOF:n valmistamiseen liuottamalla 0,4872 g tetraasiinidibentsoehappoa ja 0,3512 g $Zr(IV)Cl_4$ 100 ml DMF. Seokseen lisättiin 0,8 ml trifluoroetikkahappoa. Seosta pidettiin ultraäänihauteessa 10 min liukoisuuden parantamiseksi. Sonikoinnin jälkeen synteesi suoritettiin lämmittämällä reaktioseosta öljyhauteessa 120 °C 48 tuntia. Valmis tuote suodatettiin sintterillä ja pestiin kolme kertaa DMF:llä. Synteessin jälkeen tuotetta puhdistettiin suspentoimalla tuote DMF:ään kahdeksi päiväksi, jonka jälkeen se suodatettiin ja suspentoitiin uudelleen kahdeksi päiväksi kloroformiin, jonka jälkeen tuote suodatettiin ja kuivattiin. Kuivatun tuotteen saannoksi saatiin 0,3768 g. Toisella synteiesikerralla päätettiin testata L-proliinin toimivuutta modulaattorina $F_3C-COOH$:n sijaan. Reaktiossa käytettiin 1,5452 g kosteaa H_2TzBC ja 1,1080 g $Zr(IV)Cl_4$ sekä 1,2300 g L-proliinia 100 ml:ssa DMF. Tässä reaktiossa ei kuitenkaan muodostunut minkäänlaista tuotetta, joten viimeisessä synteiesissä siirryttiin takaisen ensimmäiseen prosessiin. Kolmannessa synteiesissä käytettiin 0,8627 g H_2TzDC , 0,6394 g $Zr(IV)Cl_4$ ja 1,0 ml trifluoroetikkahappoa liuotettuna 150 ml DMF. $ZrTz-68$ saannoksi saatiin 0,2946 g.⁷⁹

10. Työn ja tulosten tarkastelu

10.1. Rakenneanalyysit

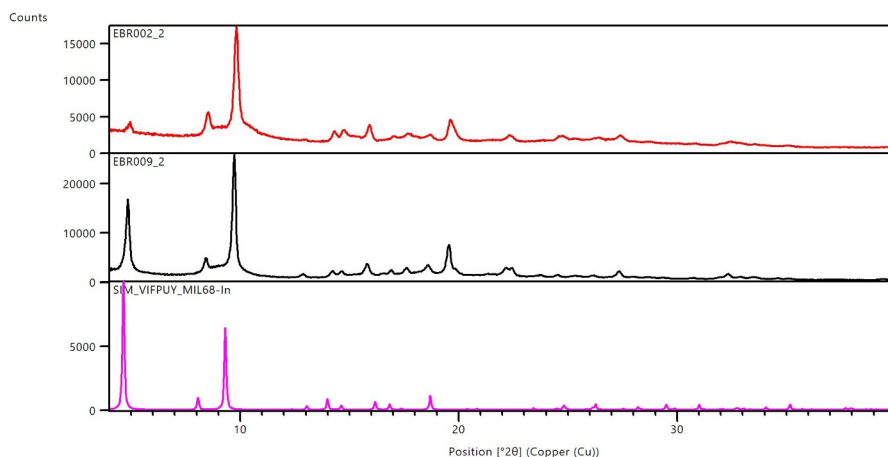
Valmistettujen MOF-materiaalien rakennetta ja puhtautta tarkasteltiin jauheröntgendifraktiometrialla. UiO-67 valmistuserien antamat tulokset on esitetty kuvassa 21. Näytteet EBR001 ja EBR003 on valmistettu käytävällä metallinlähteenä $ZrCl_4$:ää, ja EBR008 ja EBR010 tapauksessa $ZrOCl_2$:a. Näistä tuloksista voidaan selvästi havaita kaikkien syntesisoitujen yhdisteiden olevan kiderakenteiltaan samoja riippumatta käytetystä synteiesimenetelmästä. Mitattuja jauhedifraktiokuvia verrattiin myös kirjallisuudessa

raportoidun rakenteen pohjalta luotuun simuloituun difraktiokuvioon.⁸¹ Verrattaessa kuvioita havaittiin niiden välillä hyvin suuri vastaavuus, joten muodostunut yhdiste voitiin tunnistaa UiO-67:ksi. Erityisesti näytteissä EBR008 ja EBR010 ovat lähes identtisiä simuloituun PXRD-kuviioon verrattuna.



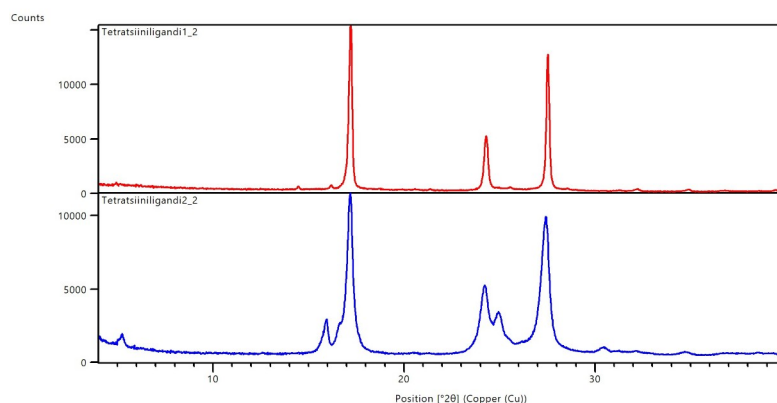
Kuva 21. UiO-67 MOF-näytteistä mitattujen PXRD-kuvioiden vertailu. EBR001 ja EBR003 on valmistettu ensimmäisellä synteessimenetelmällä, ja EBR008 sekä EBR010 vastaavasti menetelmällä 2.

Vastaavat PXDR mittaukset toistettiin MIL-68 MOF:lle, ja näiden mittausten tulokset on esitetty kuvassa 22. Tulosten vertailukuvioksi ei löydetty MIL-68(Al) kiderakennetta, joten tuotetta verrattiin isorakenteelliseen MIL-68(In):een.⁸² Vertailussa on nähtävissä, että materiaalin intensiivisimmät huiput vastaavat MIL-68 rakenteen karakterisia diffraktiopiikkejä. Mittauksessa on kuitenkin joitakin pienemmän intensiteetin huippuja korkeammilla kulmilla, joita ei esiinny simuloidussa PXRD-kuviossa. Nämä huiput oletettiin tuotteeseen muodostuneen alumiinioksidi epäpuhtauden aiheuttamiksi.



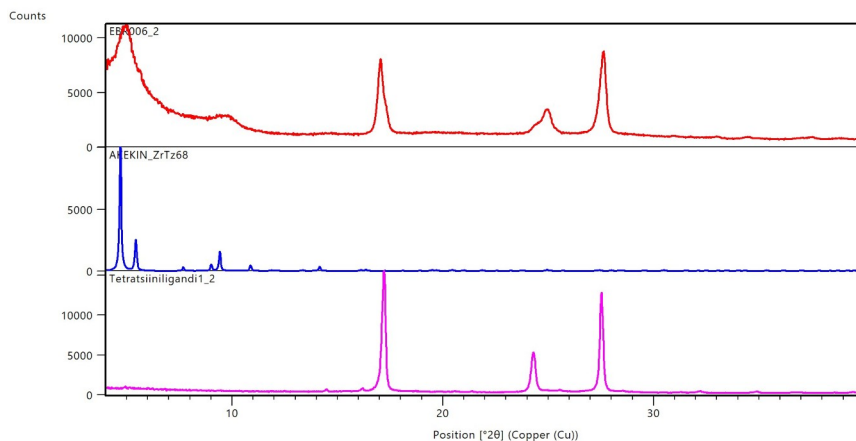
Kuva 22. MIL-68 MOF-näytteistä mitattujen PXRD-kuvioiden vertailu. Alin kuvaaja on kirjallisuuden rakenteesta simuloitu jauhedifraktio kuvio ja sen yläpuolella on kahdesta eri synteesierästä mitatut kuvat.

Kuten edellä todettiin ZrTz-68 MOF:in valmistamiseksi oli aluksi syntetisoitava yhdisteen ligandi. Ligandista mitatut PXRD-kuvat on esitetty kuvassa 23. Vertaillessa eri menetelmillä valmistettuja ligandeja voidaan molemmissa havaita samat suuren intensiteetin omaavat huiput molemmista kuvioista samoilla heijastuskulman arvoilla. Jälkimmäisessä tuotteessa on havaittavissa myös diffraktiopiikkejä, joita ei havaita ensimmäisen tuote-erän PXRD-kuviossa, mutta koska nämä huiput ovat suurempi intensiteettisten huippujen vieressä on todennäköistä, että nämä huiput ovat toisessa mittauksessa sulautuneet yhteen esimerkiksi näytteen pienemmän kidekoon myötä. Valitettavasti kirjallisuudesta ei löydetty puhtaan neutraalin 4-4'-(1,2,4,5-tetratsiini-3,6-diyyli)bentsesohappon PXRD-kuviota, joten puhtaalle ligandille ei saatu vertailua. Sen sijaan jouduttiin olettamaan, että mikäli ZrTz-68 MOF vastaa sille karakteristista PXRD-kuviota, on tässä tapauksessa myös ligandia vastaava PXRD-kuvio yhdisteelle tunnusomainen.



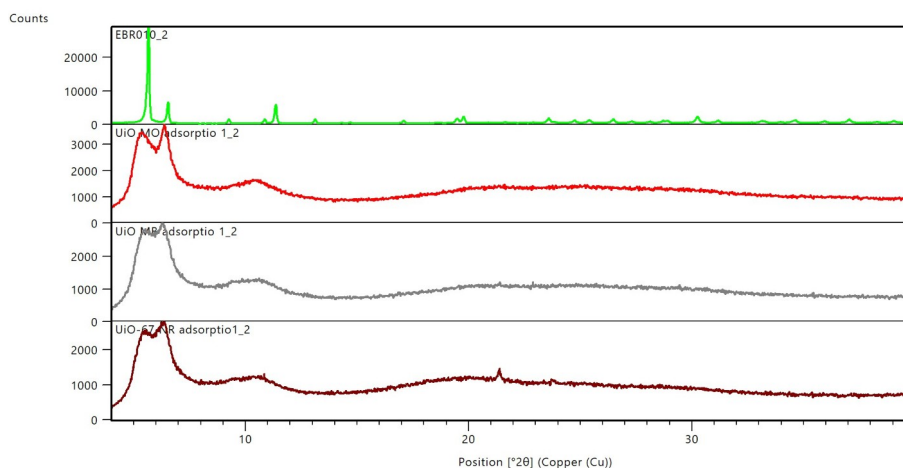
Kuva 23. H₂TzDB -näytteistä mitattujen PXRD-kuvioiden vertailu

ZrTz-68 MOF:in synteeseissä ilmenneiden ongelmien seurauksena vain yhdelle valmistuserälle onnistuttiin mittaamaan diffraktiokuvio. Tämä esti valmistuserien keskinäisen vertailun, mutta PXRD-kuviota voitiin silti verrata kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin. ZrTz-68 diffraktiokuvio on esitetty kuvassa 24. Tässä vertailussa ongelmia aiheuttaa mitatun tuloksen heikko resoluutio, joten vertailu on pakko tehdä hyvin pintapuolisesti. Mittauksen ja lasketun kuvan välillä on ainakin yhteneväisyyksiä alhaisten kulmien intensiteetin osalta.⁸³ Molemmissa kuvissa esiintyy iso huippu heti noin 5° kohdalla ja toinen huippu noin 9° kohdalla. Nämä yhteneväisyydet ainakin viittaavat samanlaiseen rakenteeseen, joten synteessin todettiin tuottaneen haluttua MOF-rakennetta. Matalien heijastuskulmien ohella mitatussa kuviossa on voimakkaita huippuja korkeammilla kulmilla, joita ei esiinny simuloidussa mittauksessa. Nämä piikit selittyvät kuitenkin, kun mittaustulosta verrataan reagoimattomaan ligandiin. Tämän tuloksen perusteella vaikuttasi siis, että osa ligandista ei ole reagoinut vaan tuote on MOF:n ja ligandin seos.

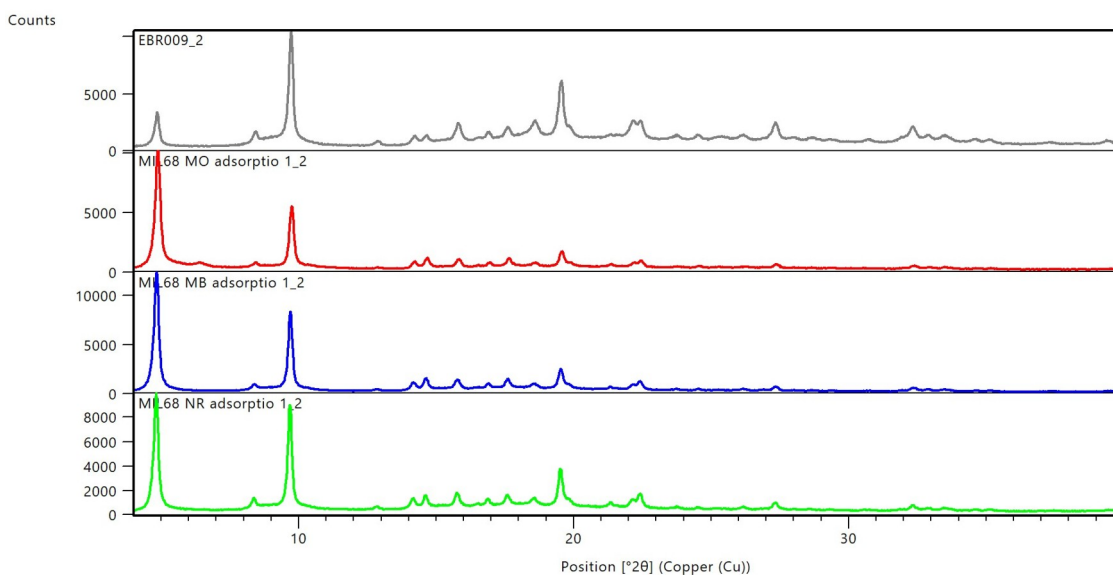


Kuva 24. ZrTz-68 MOF-näytteistä mitattujen PXRD-kuvioiden vertailu. Ylin kuvaaja edustaa syntetisoitua näytettä, keskellä ZrTz-68 MOF:n simuloitu kuvio ja pelkälle ligandille mitattu kuvio.

Aineiden rakenteen lisäksi jauhedifraktiometrillä tarkasteltiin säilyttävätkö MOF:it kiderakenteessa adsorption jälkeenkin. Kiderakenteen säilyminen on tärkeää materiaalin uudelleen käytön kannalta. Adsorptiotestien jälkeen mitatut PXRD-kuviot on esitetty kuvissa



Kuva 25. UiO-67 MOF:n adsorption jälkeiset PXDR-kuviot. Ylin mittaus on puhtaan UiO-67 mittaus vertailua varten, ja sen alapuolella ovat mittaukset MO:n, MB:n ja NR:n adsorbtiion jälkeisille näytteille.

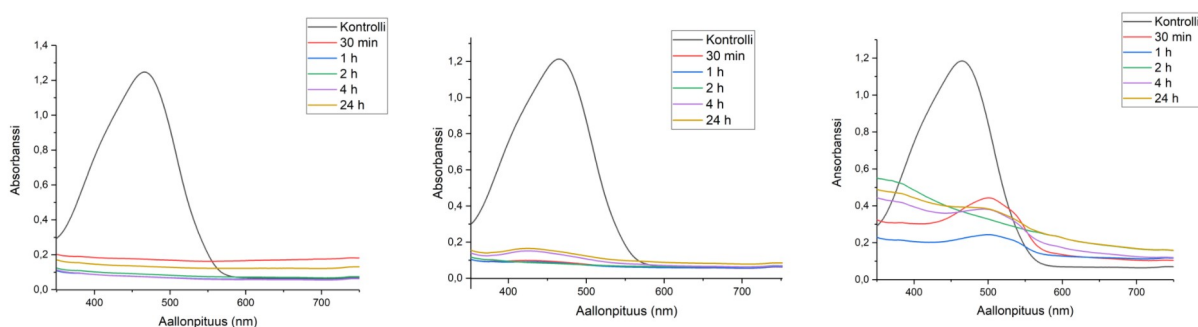


Kuva 26. MIL-68 adsorption jälkeiset PXDR-kuviot. Ylin mittaus on puhtaan UiO-67 mittaus vertailua varten, ja sen alapuolella ovat mittaukset MO:n, MB:n ja NR:n adsorbtion jälkeisille näytteille.

Sekä UiO-67 ja MIL-68 materiaaleilla kiderakenne oli pääosin säilynyt adsorption aikana. Tosin on huomioitava, että UiO-67:n osalta adsorption jälkeen mitatussa PXRD-kuviossa ei ole havaittavissa kuin ensimmäiset huiput ja diffraktiokuvion kokonaisintensiteettikertymä on lähtötilanteen kuvioon verrattuna pienempi. Tämän takia vaikuttaisi todennäköiseltä, että yhdiste on pilkkoutunut adsorption seurauksena nanokiteiseksi materiaaliksi. Tulos viittaa näin tilanteeseen, jossa adsorptoitava aine menee materiaalin huokosiin hyvin nopeasti pilkkoen aineen kiteitä pienemmiksi. Sen sijaan MIL-68 vaikuttaisi säilyttäneen kiderakenteensa ja kiteisyytensä erittäin hyvin adsorption aikana eikä adsorptiossa olleiden näytteiden ja sitä edeltävän näytteen PXRD-kuvioiden välillä ei ole havaittavissa juurikaan eroa.

10.2. Adsorptiotestit

MOF:ien adsorptiokykyjen analysointi aloitettiin käyttämällä metyylioranssia ja pitkiä adsorptioaikoja, jotta saatiin selville onko syntetisoiduilla MOF yhdisteillä minkäänlaisia adsorptio-ominaisuuksia. Testi suoritettiin suspentoimalla 20 mg kutakin MOF yhdistettä koeputkeen johonka lisättiin 5 ml 10^{-5} M metyylioranssi liuosta. Adsorptiotestien annettiin edetä 30 min, 1 h, 2 h, 4 h ja 24 h ajan. Adsorptioajan kuluttua näytteet sentrifugioitiin ja adsorbenttivapaista liuoksista mitattiin UV-vis spektrit. Mittausten tulokset on esitetty kuvissa 27 a-c.



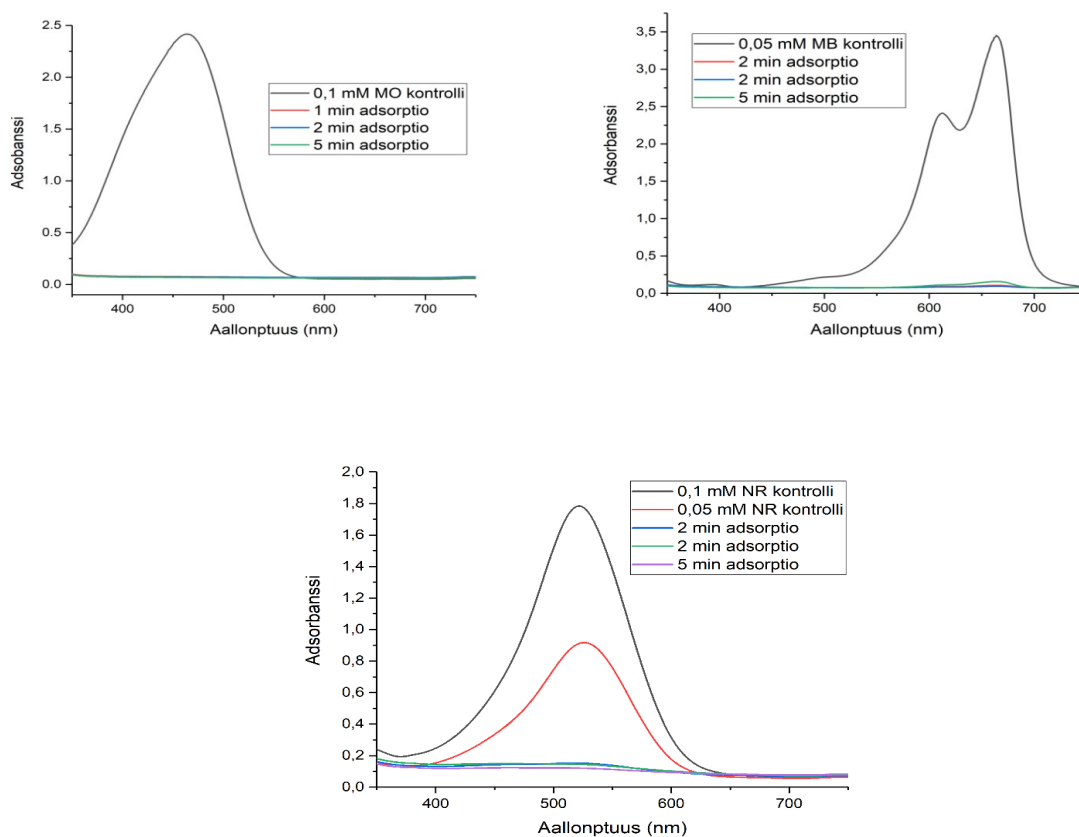
Kuva 27. Metyylioranssin adsorptio eri MOF-materiaaleilla, a) UiO-67, b) MIL-68 ja c) ZrTz-68.

Kaikilla testatuilla MOF-materiaaleilla havaittiin metyylioranssiväriaineen adsorptiota, sillä väriaineiden mittattu määrä väheni selkeästi, tai väriaineen aiheuttama väri katosi liuosfaasista kokonaan. Erityisesti UiO-67 oli adsorboinut lähes kaiken väriaineen jo puolen tunnin kuluttua testin käynnistämisestä. MIL-68 ja ZrTz-68 tapauksissa nähtiin lyhyempien adsorptioaikojen osalta pieniä jäännöspitoisuuksia metyylioranssia. Erityisesti ZrTz-68 osalta havaittiin jonkin verran jäljellä olevaa väriainetta vielä muutaman tunnin adsorptioajan jälkeen. Kaikissa tapauksista metyylioranssi adsorptoitui kuitenkin lähes kokonaan 24 h kuluessa. Tehtyjen testien perusteella kaikilla työssä tutkituilla MOF-yhdisteillä on ainakin jonkinlainen adsorptiokyky metyylioranssi tapauksessa.

10.2.1. UiO-67 Adsorptio testit

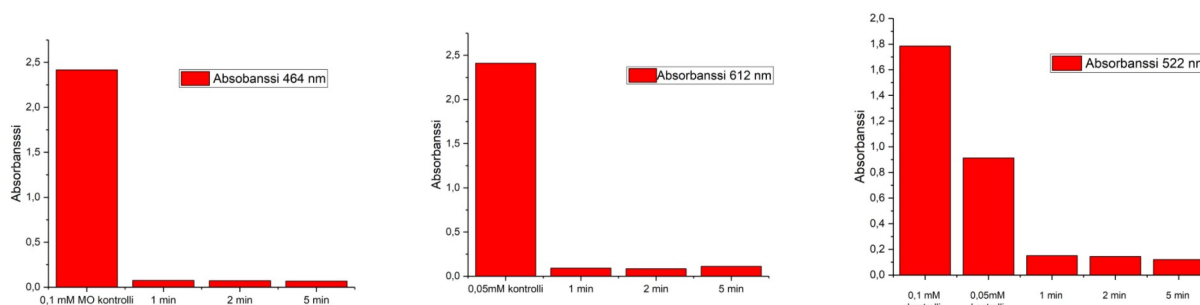
Alustavien testien osoittaessa, että jo 30 min kuluessa tapahtuu merkittävää adsorptiota, päädyttiin jatkotesteissä käyttämään lyhyempi adsorptiojaksoja. Tämän lisäksi väriaineliuos vaihdettiin 10^{-5} M:sta 10^{-4} M:een, jotta väriaineiden pitoisuuden eivät saturoituisi mitattuja UV-vis absorbansseja. Lyhyemmillä ajanjaksoilla MOF-materiaalien suspensio ja jauhepartikkelien leijunta liuostilavuudessa aiheuttivat ongelmia, koska UV-vis mitattauksessa käytettäviä liuoksia ei aina saatu täysin adsorbentti vapaaksi ennen mittausta. Adsorbenttijauheen siirtyminen liuosnäytteen mukana voisi johtaa adsorption jatkumiseen mittauksen aikana. Tämän minimoimiseksi näytteet sentrifugoitiin välittömästi adsorptioajan jälkeen, jotta adsorbentti saatiin erotettu näyteliuksesta.

MPF-adsorbenttien adsorptio-ominaisuuksien selvittämiseksi tutkittiin kolmen eri väriaineen adsorptiota anionista metyylioranssia, kationista metyleenisinisestä ja neutraalia neutraalipunaista. Mahdolliset erot näiden väriaineiden adsorptiossa voivat antaa tietoa kuinka väriaineet ja MOF vuorovaikuttavat keskenään. Jokainen väriaine testattiin erikseen ja mittausten tulokset on esitetty kuvassa 28.



Kuva 28. UiO-67 adsorptio metyylioranssille, metyleenisiniselle ja neutraalipunaiselle.

Kuten kuvan 28 kuvaajista voidaan nähdä UiO-67 adsorptio väriaineita erittäin nopeasti ja tehokkaasti, sillä kaikkien testattujen väriaineiden osalta väriaine oli adsorboitunut kokonaan jo ensimmäisen 5 minuutin aikana. Väriaineista erityisesti anioninen metyylioranssi adsorboituu muita nopeammin, sillä jo 1 minuutin kohdalla absorptiospektrissä ei enää voida havaita väriaineen absorptiota. Metyleenisinisen ja neutraalipunaisen osalta 1 min adsorption jälkeen mitatun näytteen spektrissä on vielä erotettavissa ainakin vähäinen väriaineen aiheuttama absorptio. Tämä voisi viitata anionisten väriaineiden parempaan adsorptioon UiO-67:ssä. Havainnoillistamiseksi ne on esitetty myös kuvan 29 pylväsdigrammeina, jossa tulokset vastaavat adsorptiospektrien maksimiarvoja

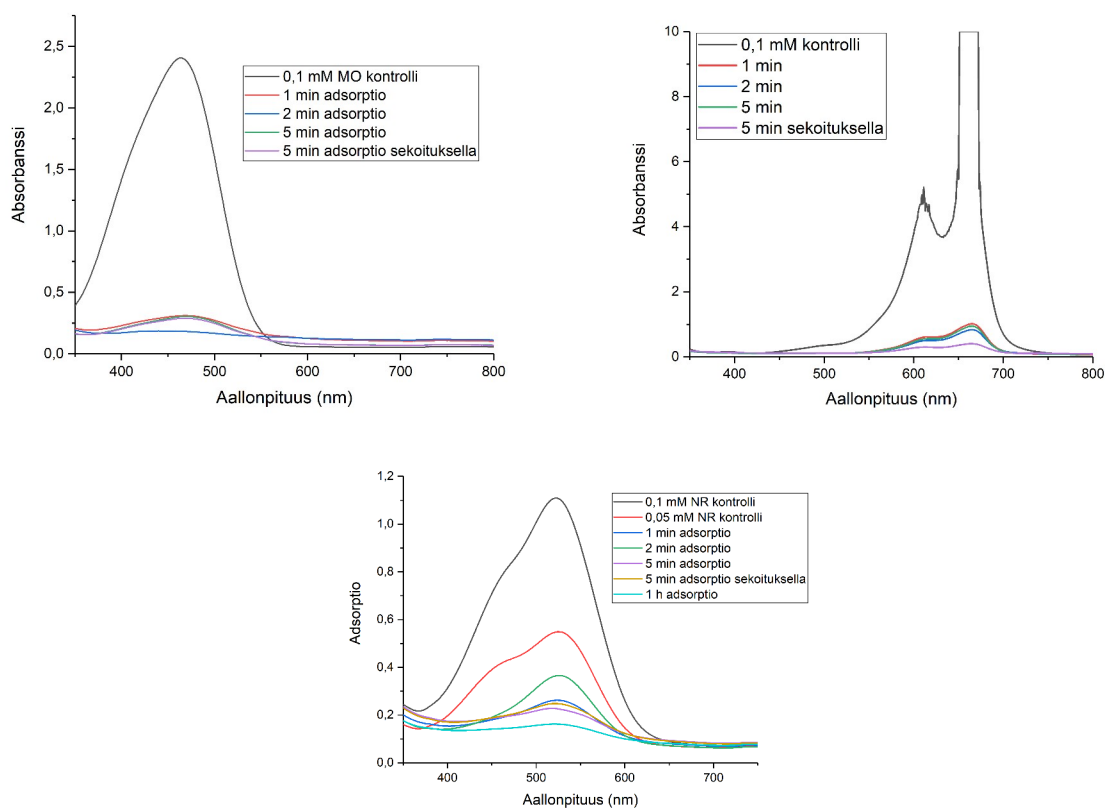


Kuva 29. UiO-67 adsorptiot esitettyinä spektrien adsorptiomaksimien kohdalta metyylioranssilla, metyleenisinisellä ja neutraalipunaisella.

Pylväsdigrammeista on nähtävissä, kuinka tehokkaasti väriaine on adsorptoitunut UiO-67:ään. Erityisesti sekä metyylioranssi että metyleenisininen adsorptioivat adsorbenttiin yli 90% tehokkuudella jo hyvin lyhyillä muutamien minuuttien adsorptioajoilla. Tämän lisäksi on hyvä huomioda että tarkasteltaessa absorbanssispektrejä, voidaan havaita vähäinen systemaattinen virhe, jonka seurauksena kaikkien spektrien absorbanssit ovat hieman nollatason yläpuolella, jonka antaa kuvan siitä, että esim. metyleenioranssin ja metyleenisinisen osalta adsorptio ei olisi kvantitatiivinen. Silmämääräisesti tarkasteltuna ks. liuokset olivat kuitenkin adsorptiotestin jälkeen täysin värittömiä indikoiden lähes kvantitatiivista adsorptiota. Sen sijaan neutraalipunaisen adsorptiotesteissä voidaan havaita vähäinen lisäadsorptio lyhimmillä adsorptioajoilla. Tosin tässäkin tapauksessa lähes 90 % väriaineesta vaikuttaisi poistuneen jo ensimmäisen mittausaikapisteen kohdalla. Hitaampi ja mahdollisesti vähäisempi adsorptio oli myös havaittavissa silmämääräisesti tarkastellen, näyteliuosten ollessa vielä hieman punertavia. Koska neutraalipunainen osoittautui muita väriaineita heikommin adsorptoituvaksi, on todennäköistä, että metyleenisinisen ja metyylioranssin varaus edesauttaa niiden adsorptiota UiO-67 adsorbenttiin.

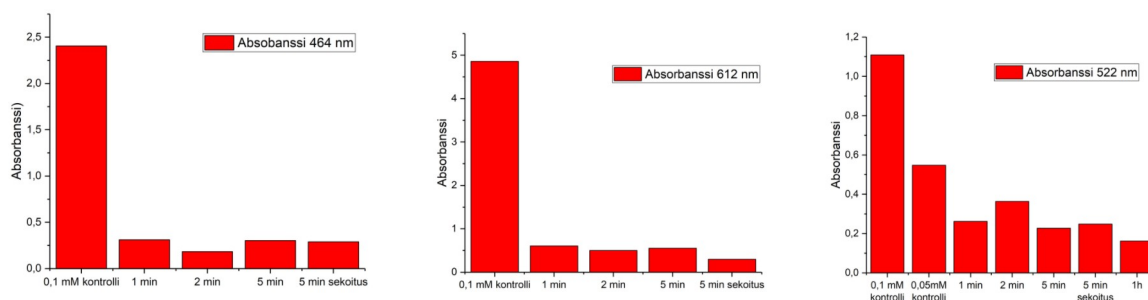
10.1.2. MIL-68 adsorptiotestit

Edellä esitettyä vastaavat adsorptiotestit suoritettiin myös MIL-68 adsorbentille vähäisin mittausteknisin muutoksin. UiO-67:lle tehtyjen adsorptiotestien yhteydessä havaittiin, että koeputken pohjasta katsottuna adsorbenttikerros sisälsi vielä väriltään valkoisen osuuden, joka osoittaa, että väriaine ei ole päässyt tunkeutumaan kauttaaltaan koko adsorbenttikerrokseen. Tämän seurauksena, seuraaviin näytesarjoihin lisättiin toinen näyte 5 min adsorptioajalla, ja jota muista näytteistä poiketen sekoitettiin, tavoitteena saada koko adsorbenttiaines reagoimaan väriaineen kanssa. Testien UV-vis absorptiokuvaajat on esitetty kuvassa 30.



Kuva 30. MIL-68 adsorptiotestit metyylioransille, metyleenisiniselle ja neutraalipunaiselle.

Kuten UiO-67:lle havaittiin aiemmin myös MIL-68 adsorboi testatut väriaineet hyvin lyhyessä adsorptioajassa. Näissä mittauksissa havaittiin myös, että adsorptiotapahtumaan lisätty sekoitus lisäsi selvästi adsorption kvantitatiivisuutta. Vaikka sekä UiO-67 ja MIL-68 adsorbenteilla havaittiin hyviä adsorptio-ominaisuuksia, vaikuttaisi UiO-67 tehokkaammalta adsorbentilta. Spektrien tulokset on esitetty myös pylväsdiagrammeina kuvassa 31.



Kuva 31. MIL-68 adsorptiot esitettyinä metyylioranssin, metyleenisinisien ja neutraalipunaisen absorptiomaksimien kohdalta.

Pylväsdiagrammeista voidaan nähdä selvästi adsorption tehokkuus erityisesti metyylioranssille ja metyleenisiniselle. Toisaalta pylväät paljastavat myös mittauksessa mahdollisesti tapahtuneita ongelmia. Esimerkiksi metyylioranssin 2 min adsorptiota vastaava mittaus vaikuttaisi erovan muista mittausarvoista ja näin ollen kyseisen mittauspisteen osalta voidaan arvioida jonkinlaisen mittausvirheen tapahtuneen, joko adsorbentin tai väriaineen pitoisuudessa. Samoin neutraalipunaisen adsorptiomittauksissa näyttäisi olevan trendistä poikkeavia arvoja esimerkiksi 2min adsorptioajan kohdalla verrattaessa esim. 1 min adsorptioon. Diagrammien perusteella näyttäisi myös, että sekoituksella ei ollut yksiselitteistä vaikutusta mitatuille adsorptiolle, sillä Absorbanssiarvot eivät muuttuneet metyleenioranssin osalta, laskivat metyleenisinisien kohdalla ja kasvoivat neutraalipunaisen osalta. ZrTz-68 adsorbentin syntetisoinnissa ilmenneiden ongelmien myötä, adsorbenttia ei saatu syntetisoitua riittävästi, jotta edellä esitetyt testit olisi voitu toteuttaa.

10.1.3. Huokosmateriaalien maksimiadsorptiokapasiteetti

Toinen tärkeä ominaisuus huokosmateriaalien käytölle väriaineiden talteenotossa on niiden adsorptiokapasiteetti. Adsorptiokapasiteetti mitattiin punnitsemalla tarkasti MOF:ja koeputkiin ja lisäämällä koeputkiin 5 ml 1 mM väriaineliuosta kun aiemmin adsorptiotesteissä käytetyn 0,1 mM liuoksen sijasta. Konsentroidumalla väriaineliuksella pyrittiin selvittämään adsorbenttien maksimiadsorptiot, niin että liuoksiin olisi jäänyt vielä ylimäärä adsorboimatonta väriainetta. MOF:ien punnitut massat on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Maksimiadsorptiokapasiteetin määrittämisessä käytetyt MOF:n massat.

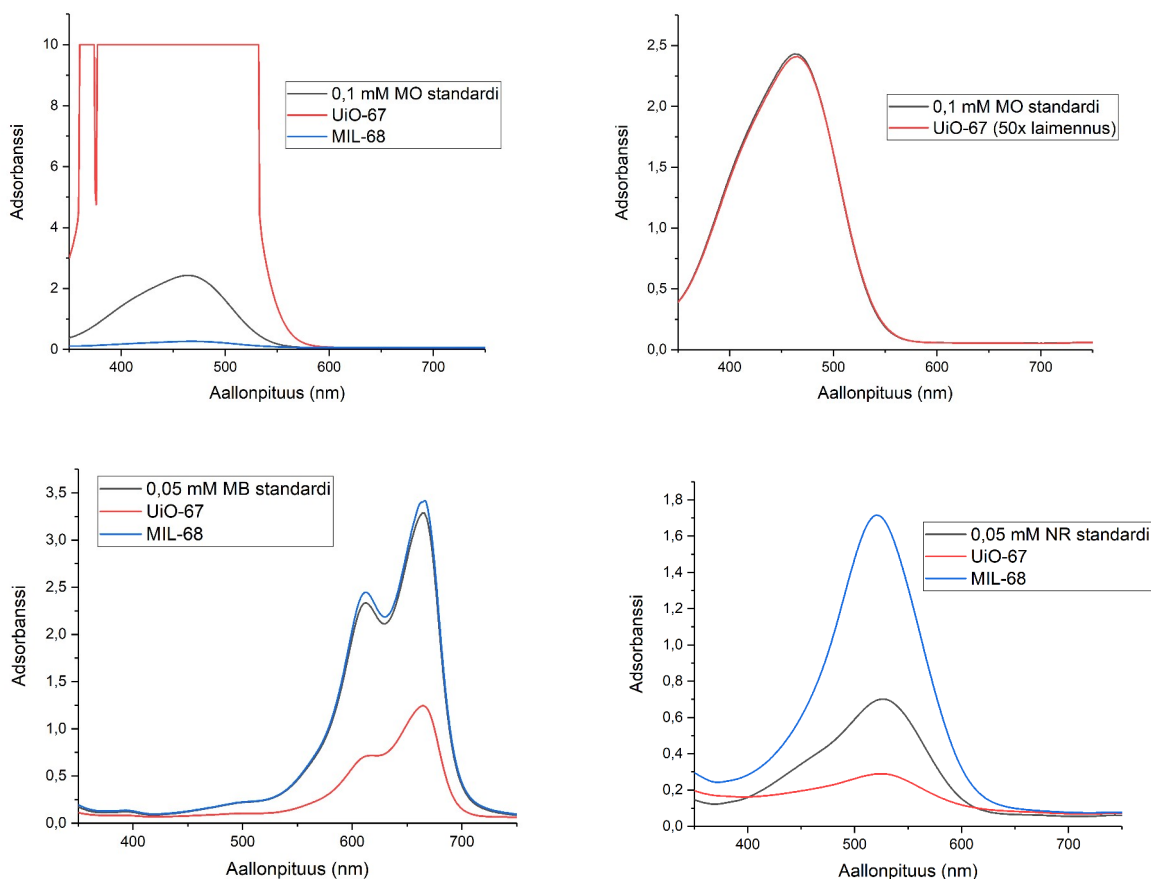
Massat (g)		
	UiO-67	MIL-68
metyylioranssi	0,0200	0,0211
metyleenisininen	0,0191	0,0220
neutraalipunainen	0,0200	0,0219

10x väriainepitoisuudesta huolimatta UiO-67 ja konsentroitunut metyylioranssiluos oli käytetyssä adsorptioajassa muuttunut täysin värittömäksi, osoittaen kvantitatiivista väriaineen adsorptiota adsorbenttiin. adsorptiotesti tehtiin uudestaan, mutta käyttäen 10 mM metyylioranssipitoisuutta. Muutaman vuorokauden jälkeen 10 mM väriainepitoisuudella kaikissa testiliuoksissa oli vielä melko intensiivinen väri jäljellä, joten UV-vis mittauksia varten mittausliuokset oli laimennettava 1:10. UV-vis mittausten tulokset on esitetty kuvassa 32. Mittauksissa havaittiin UiO-67 ja metyylioranssi kombinaation olevan edelleen liian konsentroitunut adsorbanssien ollessa mittausalueen ulkopuolella, joten tätä näytettä laimennettiin edelleen viidenteen osaan, kokonaislaimennoksen ollessa näin ollen 1:50.

UV-vis mittausten tulosten perusteella laskettiin adsorptiotestiliuosten väriainepitoisuus ja siitä kuinka paljon väriainetta oli adsorpoitunut MOF-materiaaleihin. MOF:ien adsorptiokapasiteetit väriainekohtaisesti on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. UiO-67 ja MIL-68 adsorbenteille määritetyt adsorptiokapasiteetit.

Adsorptio kapasiteetti (mg/g)		
	UiO-67	MIL-68
metyylioranssi	412	69
metyleenisininen	71	35
neutraalipunainen	57	(-15)



Kuva 32. Adsorptiokapasiteettitestien UV-vis mittaukset

Taulukossa 3 esitetjen adsorptiokapasiteettien perusteella voidaan havaita, että metyylioranssin adsorptio UiO-67 adsorbentilla vaikuttaa monikertaiselta muihin adsorbentti-väriaine kombinaatioihin verrattuna. Adsorptiotestien perusteella UiO-67:llä voisi olla merkittävää potentiaalia anionisten väriaineiden talteenotossa. Tämä sopii yhteen kirjallisuudessa esitettyjen tulosten kanssa, joissa UiO-67:n adsorptiokykyä oli tutkittu toisella anionisella väriaineella; happo oranssi 7:llä.⁴⁷ Toinen selkeä havainto tuloksista on neutraalipunaisen adsorptio MIL-68:lla. Adsorptiokapasiteetin ollessa negatiivinen, voidaan päätellä, että MIL-68 adsorbentti ei käytännössä adsorboi neutraalipunaista väriainetta ollenkaan. Aiemmat mittaukset viittaavat siihen, että jonkin verran ainetta kuitenkin adsorptoituu, mutta adsorptoituneen aineen määrä vaikuttaa hyvin vähäiseltä.

Muita havaittavia trendejä ovat UiO-67 suurempi adsorptiokapasiteetti kaikilla väriaineilla ja väriaineiden erot niiden adsorptiossa. UiO-67:n adsorptiokapasiteetti on kaikilla väriaineilla suurempi kuin MIL-68:lla. Tulkinta osaltaan tukee aiemmissa mittauksessa tehtyjä havaintoa UiO-67:n nopeammasta ja täydellisemmästä adsorptiosta väriaineille. Väriaineiden välille

havaitaan myöskin eroa niiden adsorptiossa. Molemmilla MOF:lla havaittiin adsorptiokapasiteeteille järjestys metyylioranssi>metyleenisininen>neutraalipunainen. Tämä viittaisi testattujen MOF adsorbenttien soveltuvan paremmin varaukselliselle ja erityisesti anionisille väriaineille. Tämähän havainto on linjassa aiemman tutkimustiedon valossa ja aiheutuu todennäköisesti väriaineen ioni-ioni vuorovaikutuksesta MOF:n varautuneiden osien erityisesti näissä tapauksissa korkeanvalenssin metallikeskusten kanssa.

11. Yhteenveto

Työssä syntetisoitiin UiO-67, MIL-68 ja ZrTz-68 MOF yhdisteisiin perustuvia adsorbenttimateriaaleja, joista UiO-67 ja MIL-68 tuotteiden synteesit onnistuivat ja tuotteet oli karakterisoitavissa PXRD:n avulla. ZrTz-68:n osalta työssä käytetyt vaihtoehtoiset synteesimenetelmät eivät tuottaneet puhdasta yhdistettä riittävästi, jotta sitä olisi voitu käyttää väriaineiden adsorptiotesteissä. Valmistetuilla adsorbenteilla havaittiin myös odotetunlaisia adsorptio-ominaisuuksia väriaineiden kanssa. Kaikilla MOF adsorbenteilla havaittiin adsorptiota metyylioranssille ja UiO-67 ja MIL-68 MOF:lle havaittiin lähes kvantitatiivinen väriaineen adsorptio jo muutaman minuutin kuluessa testin käynnistyksestä. Mitattaessa MOF:ien maksimi adsorptiokapasiteetteja suurin adsorptiokapasiteetti määritettiin UiO-67:lle anionisen metyylioranssin adsorptiolla, kapasiteetin ollessa 412 mg/g adsorbenttia. Toisena ääripäänä havaittiin, että MIL-68 adsorbentti ei adsorboi lainkaan neutraalipunaista väriainetta. Muut mitatut adsorbentti väriaineyhdistelmät tuottivat kapasiteetteja 40-70 mg/g välillä. Näiden tulosten perusteella tutkimusta voitaisiin jatkaa tutkimalla toistuvatko saadut adsorptio-ominaisuudet muilla samankaltaisilla ionisilla väriaineilla.

Väriaineiden adsorptiotestien yhteydessä todettiin, että jauhemaiset adsorbentit hankaloittavat jossain määrin testien toistettavuutta, joten jatkotutkimuksien osalta adsorbenttien valmistusta esim. 3D-printattuina kappaleina olisi hyvä tutkia. MOF adsorbenttien 3D-tulostus huokoiseen polymeerimatriisiin voisi edesauttaa myös väriaineiden diffuusiota adsorbenttikerrokseen.

12. Kirjallisuusluettelo

1. Christie, R. M., *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2001**.
2. Drumond Chequer, F. M.; de Oliveira, G. A. R.; Anastacio Ferraz, E. R.; Carvalho, J.; Boldrin Zanoni, M. V. ja de Oliveir, D. P., *Textile Dyes: Dyeing Process and*

- Environmental Impact. Teoksessa: *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, InTech, **2013**.
3. Clark, M., *Handbook of Textile and Industrial Dyeing : Principles, Processes and Types of Dyes*, Woodhead Publishing Limited, **2011**.
 4. Ghourchian, F.; Motakef-Kazemi, N.; Ghasemi, E. ja Ziyadi, H., Zn-based MOF-chitosan-Fe₃O₄ nanocomposite as an effective nano-catalyst for azo dye degradation, *J Environ Chem Eng*, **2021**, *9*, 106388.
 5. Nguyen, T. A. ja Juang, R. S., Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, *219*, 109–117.
 6. Hassaan, M. A. ja Nemr, A. El, Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review, <http://www.sciencepublishinggroup.com>, **2017**, *1*, 64.
 7. Global Dyes Market Outlook to 2022 - By Type (Reactive Dyes, Disperse Dyes, Direct Dyes, Vat Dyes, Acid Dyes and Others) and By Application (Textiles, Leather, Paper, Printing Inks and Others), https://www.researchandmarkets.com/research/114f8h/global_dyes?w=5 (15.9.2022).
 8. World Trade Statistical Review 2021.
 9. Wesenberg, D.; Kyriakides, I. ja Agathos, S. N., White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents, *Biotechnol Adv*, Elsevier Inc., **2003**, 161–187.
 10. Investing in water and sanitation: Increasing access, reducing inequalities GLAAS 2014 findings — Highlights for the Eastern Mediterranean region, WHO, 2015
O_FWC_WSH_15.08_eng-annotated
 11. Rojas, S. ja Horcajada, P., Metal-Organic Frameworks for the Removal of Emerging Organic Contaminants in Water, *Chem Rev*, **2020**, *120*, 8378–8415.
 12. Sharma, S. K., *Green chemistry for dyes removal from wastewater: research trends and applications*, Scrivener Publishing, Salem, Massachusetts; Hoboken, New Jersey, **2015**.
 13. Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A. ja El Harfi, A., Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, *Heliyon*, **2019**, *5*, e02711.
 14. Sharmin, F. Z. E., *Metal-Organic Frameworks*, IntechOpen, **2016**.
 15. (ed), L. R. M., *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, John Wiley & Sons, Incorporated, **2010**.
 16. Kalmutzki, M. J.; Hanikel, N. ja Yaghi, O. M., Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs, *Sci Adv*, **2018**, *4*, eaat9180.

17. Mon, M.; Bruno, R.; Tiburcio, E.; Casteran, P. E.; Ferrando-Soria, J.; Armentano, D. ja Pardo, E., Efficient Capture of Organic Dyes and Crystallographic Snapshots by a Highly Crystalline Amino-Acid-Derived Metal–Organic Framework, *Chemistry - A European Journal*, **2018**, *24*, 17712–17718.
18. Song, L.; Zhang, J.; Sun, L.; Xu, F.; Li, F.; Zhang, H.; Si, X.; Jiao, C.; Li, Z.; Liu, S.; Liu, Y.; Zhou, H.; Sun, D.; Du, Y.; Cao, Z. ja Gabelica, Z., Mesoporous metal-organic frameworks: Design and applications, *Energy Environ Sci*, **2012**, *5*, 7508–7520.
19. Wang, X. Sen; Ma, S.; Sun, D.; Parkin, S. ja Zhou, H. C., A mesoporous metal-organic framework with permanent porosity, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 16474–16475.
20. Hu, Y. Q.; Li, M. Q.; Li, T.; Wang, Y. Y.; Zheng, Z. ja Zheng, Y. Z., An alkali-ion insertion approach to structurally transform metal-organic frameworks, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 7680–7684.
21. Karge, H. G. ja Weitkamp, J., *Adsorption and Diffusion*, 1. painos, Springer, **2008**.
22. Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Ashri, W. M. ja Daud, W., A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption, *The Science of the Total Environment*, **2020**, *707*, 135090.
23. Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T. ja Farha, O. K., Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks, *Nat Rev Mater*, **2016**, *1*, 1-15.
24. Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Burrelly, S.; Llewellyn, P. L. ja Latroche, M., MIL-96, a porous aluminum trimesate 3D structure constructed from a hexagonal network of 18-membered rings and mu₃-oxo-centered trinuclear units, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 10223–10230.
25. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T. ja Férey, G., A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration, *Chemistry - A European Journal*, **2004**, *10*, 1373–1382.
26. Liu, J.; Zhang, F.; Zou, X.; Yu, G.; Zhao, N.; Fan, S. ja Zhu, G., Environmentally friendly synthesis of highly hydrophobic and stable MIL-53 MOF nanomaterials † ChemComm COMMUNICATION, *Chem. Commun*, **2013**, *49*, 7430.
27. Chen, Y.; Wang, B.; Wang, X.; Xie, L.-H.; Li, J.; Xie, Y. ja Li, J.-R., A Copper(II)-Paddlewheel Metal–Organic Framework with Exceptional Hydrolytic Stability and Selective Adsorption and Detection Ability of Aniline in Water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 27027-27035.

28. Wang, S. ja Serre, C., Toward Green Production of Water-Stable Metal-Organic Frameworks Based on High-Valence Metals with Low Toxicities, *ACS Sustain Chem Eng*, **2019**, 7, 11911–11927.
29. Cadiau, A.; Lee, J. S.; Borges, D.; Fabry, P.; Devic, T.; Wharmby, M. T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Jun, C.-H.; Hwang, Y. K.; Stock, N.; De Lange, M. F.; Kapteijn, F.; Gascon, J.; Maurin, G.; Chang, J.-S.; Serre, C.; Cadiau, A.; Fabry, + P.; Devic, T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Serre, C.; Lee, J. S.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Jun, C.-H.; Damasceno-Borges, D.; Maurin, G.; De Lange, M. F.; Kapteijn, F. ja Gascon, J., Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation, *Advanced Materials (Weinheim)*, **2015**, 27, 4775-4780.
30. Ermyakova, A.; Skrylnyk, O.; Courbon, E.; Affram, M.; Wang, S.; Lee, J U-Hwang; Valekar, A. H.; Faridn, J; Mouchaham, G.; Devic, T.; De Weireld, G.; Chang, J.-S.; Steunou, N.; Frre, M. ja Serre, C., Synthesis Optimization, Shaping, and Heat Reallocation Evaluation of the Hydrophilic Metal-Organic Framework MIL-160(Al), *ChemSusChem* 10, **2017**, 1419-1426.
31. Wang, S.; Kitao, T.; Guillou, N.; Wahiduzzaman, M.; Martineau-Corcos, C.; Nouar, F.; Tissot, A.; Binet, L.; Ramsahye, N.; Devautour-Vinot, S.; Kitagawa, S.; Seki, S.; Tsutsui, Y.; Briois, V.; Steunou, N.; Maurin, G.; Uemura, T. ja Serre, C., A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction, *Nature Communications*, **2018**, 9, 1660-9
32. Sharma, S. K. ja Sanghi, Rashmi., *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**.
33. Órfão, J. J. M.; Silva, A. I. M.; Pereira, J. C. V.; Barata, S. A.; Fonseca, I. M.; Faria, P. C. C. ja Pereira, M. F. R., Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH, *J Colloid Interface Sci*, **2006**, 296, 480–489.
34. Liu, Y.; Li, C.; Lou, Z.; Zhou, C.; Yang, K. ja Xu, X., Antimony removal from textile wastewater by combining PFS&PAC coagulation: Enhanced Sb(V) removal with presence of dispersive dye, *Sep Purif Technol*, **2021**, 275, [119037](#).
35. Chaari, I.; Medhioub, M.; Jamoussi, F. ja Hamzaoui, A. H., Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism, *J Mol Struct*, **2020**, 1223, 128944.
36. Mohan, S. V.; Rao, N. C. ja Karthikeyan, J., Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study, *J Hazard Mater*, **2002**, 90, 189-204.

37. Mittal, A.; Malviya, A.; Kaur, D.; Mittal, J. ja Kurup, L., Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials, *J Hazard Mater*, **2007**, *148*, 229–240.
38. Başar, C. A., Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *J Hazard Mater*, **2006**, *135*, 232–241.
39. Kinoshita, Y.; Shimoyama, Y.; Masui, Y.; Kawahara, Y.; Arai, K.; Motohashi, T.; Noda, Y. ja Uchida, S., Amorphous High-Surface-Area Aluminum Hydroxide-Bicarbonates for Highly Efficient Methyl Orange Removal from Water, *Langmuir*, **2020**, *36*, 6277–6285.
40. Khamparia, S. ja Jaspal, D. K., Adsorption in combination with ozonation for the treatment of textile waste water: a critical review, *Front Environ Sci Eng*, **2017**, *11*, 17–34.
41. Orge, C. A.; Sousa, J. P. S.; Gonçalves, F.; Freire, C.; Órfão, J. J. M. ja Pereira, M. F. R., Development of novel mesoporous carbon materials for the catalytic ozonation of organic pollutants, *Catal Letters*, **2009**, *132*, 1–9.
42. Wang, H.; Xu, W.; Song, S.; Feng, L.; Song, A. ja Hao, J., Hydrogels facilitated by monovalent cations and their use as efficient dye adsorbents, *Journal of Physical Chemistry B*, **2014**, *118*, 4693–4701.
43. Okesola, B. O. ja Smith, D. K., Versatile supramolecular pH-tolerant hydrogels which demonstrate pH-dependent selective adsorption of dyes from aqueous solution, *Chemical Communications*, **2013**, *49*, 11164–11166.
44. Okesola, B. O. ja Smith, D. K., Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting-self-assembled gels as smart materials for pollutant removal, *Chem Soc Rev*, **2016**, *45*, 4226–4251.
45. Martinez Joaristi, A.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F. ja Gascon, J., Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks, *Cryst Growth Des*, **2012**, *12*, 3489–3498.
46. Souza, B. E.; Möslin, A. F.; Titov, K.; Taylor, J. D.; Rudić, S. ja Tan, J. C., Green Reconstruction of MIL-100 (Fe) in Water for High Crystallinity and Enhanced Guest Encapsulation, *ACS Sustain Chem Eng*, **2020**, *8*, 8247–8255.
47. Fang, Y.; Yang, Z.; Li, H. ja Liu, X., MIL-100(Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination, *Environmental Science and Pollution Research*, **2020**, *27*, 4703–4724.

48. Zhan, X. Q.; Tsai, F. C.; Xie, L.; Zhang, K. D.; Liu, H. L.; Ma, N.; Shi, D. ja Jiang, T., Ligands-coordinated Zr-based MOF for wastewater treatment, *Nanomaterials*, **2018**, *8*, 655.
49. Zhang, T.; Wei, J. Z.; Sun, X. J.; Zhao, X. J.; Tang, H. L.; Yan, H. ja Zhang, F. M., Continuous and Rapid Synthesis of UiO-67 by Electrochemical Methods for the Electrochemical Detection of Hydroquinone, *Inorg Chem*, **2020**, *59*, 8827–8835.
50. Chavan, S.; Vitillo, J. G.; Gianolio, D.; Zavorotynska, O.; Civalleri, B.; Jakobsen, S.; Nilsen, M. H.; Valenzano, L.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. ja Bordiga, S., H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2012**, *14*, 1614–1626.
51. Tehrani, M. S. ja Zare-Dorabei, R., Competitive removal of hazardous dyes from aqueous solution by MIL-68(Al): Derivative spectrophotometric method and response surface methodology approach, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **2016**, *160*, 8–18.
52. So, P. B.; Tang, P. H.; Liao, B. S.; Sathishkumar, N.; Chen, H. T. ja Lin, C. H., Sustainable scale-up synthesis of MIL-68(Al) using IPA as solvent for acetic acid capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2021**, *316*, 110943.
53. Sarker, M.; Shin, S.; Jeong, J. H. ja Jhung, S. H., Mesoporous metal-organic framework PCN-222(Fe): Promising adsorbent for removal of big anionic and cationic dyes from water, *Chemical Engineering Journal*, **2019**, *371*, 252–259.
54. Feng, D.; Gu, Z. Y.; Li, J. R.; Jiang, H. L.; Wei, Z. ja Zhou, H. C., Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts, *Angewandte Chemie - International Edition*, **2012**, *51*, 10307–10310.
55. Carrasco, S.; Sanz-Marco, A. ja Martín-Matute, B., Fast and Robust Synthesis of Metalated PCN-222 and Their Catalytic Performance in Cycloaddition Reactions with CO₂, *Organometallics*, **2019**, *38*, 3429–3435.
56. Li, Y.; Yuan, H. H.; Li, C. P. ja Li, J., A 2D Zn(II) metal-organic framework to show selective removal of Neutral Red (NR) from water, *Inorg Chem Commun*, **2017**, *80*, 36–40.
57. Nguyen, K. D.; Ho, P. H.; Vu, P. D.; Pham, T. L. D.; Trens, P.; Di Renzo, F.; Phan, N. T. S. ja Le, H. V., Efficient Removal of Chromium(VI) Anionic Species and Dye Anions from Water Using MOF-808 Materials Synthesized with the Assistance of Formic Acid, *Nanomaterials (Basel)*, **2021**, *11*, 1398.

58. D. Nguyen, K.; T. Vo, N.; M. Le, K. T.; V. Ho, K.; S. Phan, N. T.; H. Ho, P. ja V. Le, H., Defect-engineered metal–organic frameworks (MOF-808) towards the improved adsorptive removal of organic dyes and chromium (vi) species from water, *New Journal of Chemistry*, **2023**, 47, 6433-6447.
59. Zhang, S.; Lu, X.; Liu, X.; Fang, K.; Gong, J.; Si, J.; Gao, W. ja Liu, D., In Situ Generated UiO-66/Cotton Fabric Easily Recyclable for Reactive Dye Adsorption, *Langmuir*, **2022**, 38, 12095–12102.
60. Salazar-Aguilar, A. D.; Quintanilla, A.; Vega-Díaz, S. M.; Casas, J. A.; Miranzo, P.; Osendi, M. I. ja Belmonte, M., Iron-based metal-organic frameworks integrated into 3D printed ceramic architectures, *Open Ceramics*, **2021**, 5, 100047.
61. Ting, H.; Chi, H. Y.; Lam, C. H.; Chan, K. Y. ja Kang, D. Y., High-permeance metal-organic framework-based membrane adsorber for the removal of dye molecules in aqueous phase, *Environ Sci Nano*, **2017**, 4, 2205–2214.
62. Xue, J.; Xu, M.; Gao, J.; Zong, Y.; Wang, M. ja Ma, S., Multifunctional porphyrinic Zr-MOF composite membrane for high-performance oil-in-water separation and organic dye adsorption/photocatalysis, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, **2021**, 628, 127288.
63. Pei, R.; Fan, L.; Zhao, F.; Xiao, J.; Yang, Y.; Lai, A.; Zhou, S. F. ja Zhan, G., 3D-Printed metal-organic frameworks within biocompatible polymers as excellent adsorbents for organic dyes removal, *J Hazard Mater*, **2020**, 384, 121418.
64. Far, H. S.; Najafi, M.; Hasanzadeh, M. ja Rahimi, R., A 3D-printed hierarchical porous architecture of MOF@clay composite for rapid and highly efficient dye scavenging, *New Journal of Chemistry*, **2022**, 46, 23351–23360.
65. Thakkar, H.; Eastman, S.; Al-Naddaf, Q.; Rownaghi, A. A. ja Rezaei, F., 3D-Printed Metal–Organic Framework Monoliths for Gas Adsorption Processes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 35908-35916.
66. Kearns, E. R.; Gillespie, R. ja D’Alessandro, D. M., 3D printing of metal-organic framework composite materials for clean energy and environmental applications, *J Mater Chem A Mater*, **2021**, 9, 27252–27270.
67. Kreider, M. C.; Sefa, M.; Fedchak, J. A.; Scherschligt, J.; Bible, M.; Natarajan, B.; Klimov, N. N.; Miller, A. E.; Ahmed, Z. ja Hartings, M. R., Toward 3D printed hydrogen storage materials made with ABS-MOF composites, *Polym Adv Technol*, **2018**, 29, 867–873.
68. Li, R.; Yuan, S.; Zhang, W.; Zheng, H.; Zhu, W.; Li, B.; Zhou, M.; Wing-Keung Law, A. ja Zhou, K., 3D Printing of Mixed Matrix Films Based on Metal-Organic

- Frameworks and Thermoplastic Polyamide 12 by Selective Laser Sintering for Water Applications, *ACS Appl Mater Interfaces*, **2019**, *11*, 40564–40574.
69. Smyth, M. S. ja Martin, J. H. J., x Ray crystallography, *Molecular Pathology*, **2000**, *53*, 8.
70. Altomare, A.; Cuocci, C.; Gatta, G. D.; Moliterni, A. ja Rizzi, R., Methods of crystallography: Powder x-ray diffraction, *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, **2017**, *19*, 79–138.
71. Mansa, R. ja Zou, S., Thermogravimetric analysis of microplastics: A mini review, *Environmental Advances*, **2021**, *5*, 100117.
72. Zhao, Z., Physical Methods in Chemistry and Nano Science, Connexions, **2012**.
73. Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K. ja Lim, D.-W., Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev*, **2012**, *112*, 782–835.
74. Wang, T. C.; Bury, W.; Go, D. A.; Vermeulen, N. A.; Mondloch, J. E.; Deria, P.; Zhang, K.; Moghadam, P. Z.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Fraser Stoddart, J.; Hupp, J. T. ja Farha, O. K., Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory, *J. Am. Chem. Soc*, **2015**, *137*, 3585-3591.
75. Maes, K. J. ja Willems, J. M., *Photochemistry: UV/VIS Spectroscopy, Photochemical Reactions and Photosynthesis*, Nova, **2011**.
76. Vinothkumar, K.; Shivanna Jyothi, M.; Lavanya, C.; Sakar, M.; Valiyaveetil, S. ja Balakrishna, R. G., Strongly co-ordinated MOF-PSF matrix for selective adsorption, separation and photodegradation of dyes, *Chemical Engineering Journal*, **2022**, *428*, 132561.
77. Vinu, M.; Sivasankar, K.; Prabu, S.; Han, J. L.; Lin, C. H.; Yang, C. C. ja Demel, J., Tetrazine-Based Metal-Organic Frameworks as Scaffolds for Post-Synthetic Modification by the Click Reaction, *Eur J Inorg Chem*, *2020*, **2020**, *1*, 461–466.
78. Pankajakshan, A.; Sinha, M.; Ojha, A. A. ja Mandal, S., Water-Stable Nanoscale Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks for the Effective Removal of Glyphosate from Aqueous Media, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 7832–7839.
79. Gutov, O. V.; Molina, S.; Escudero-Adán, E. C. ja Shafir, A., Modulation by Amino Acids: Toward Superior Control in the Synthesis of Zirconium Metal-Organic Frameworks, *Chemistry - A European Journal*, **2016**, *22*, 13582–13587.
80. Lerma-Berlanga, B.; R. Ganivet, C.; Almora-Barrios, N.; Tatay, S.; Peng, Y.; Albero, J.; Fabelo, O.; González-Platas, J.; García, H.; M. Padial, N. ja Martí-Gastaldo, C., Effect of Linker Distribution in the Photocatalytic Activity of Multivariate Mesoporous Crystals, *J Am Chem Soc*, **2021**, *143*, 1798–1806.

82. Nickerl, G.; Leistner, M.; Helten, S.; Bon, V.; Senkowska, I. ja Kaskel, S., Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H₂S removal, *Inorg Chem Front*, **2014**, 1, 325–330.
83. Liu, Z.; Li, Q.; Zhu, H.; Lin, K.; Deng, J.; Chen, J. ja Xing, X., 3D negative thermal expansion in orthorhombic MIL-68(In), *Chem Commun (Camb)*, **2018**, 54, 5712–5715.
84. Lerma-Berlanga, B.; R. Ganivet, C.; Almora-Barrios, N.; Tatay, S.; Peng, Y.; Albero, J.; Fabelo, O.; González-Platas, J.; García, H.; M. Padial, N. and Martí-Gastaldo, C., Effect of Linker Distribution in the Photocatalytic Activity of Multivariate Mesoporous Crystals, *J Am Chem Soc*, **2021**, 143, 1798–1806.