

**Hiilidioksidista vihreäksi metanoliksi metalliorganisiin
adsorbentteihin perustuvilla talteenotto- ja konversiomenetelmillä**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Emma Karjalainen

7.5.2024

Tiivistelmä

Tässä Pro gradu -tutkielmassa käsitellään ensin kirjallisessa osassa hiilidioksidia ja sen vaikutuksia ilmastonmuutokseen ja -lämpenemiseen. Tämän jälkeen siirrytään tarkastelemaan ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden nopean kasvun syitä ja keinoja pitoisuuden madaltamiseksi päästövähennyksillä sekä erilaisilla hiilidioksidin talteenottomenetelmillä. Talteenottomenetelmistä käsitellään nykyisin käytössä olevia menetelmiä sekä uusia sorbenttimateriaaleja ja tuodaan esiin näiden molempien etuja ja heikkouksia. Erityisesti keskitytään metalliorgaanisiin verkkorakenteisiin (*Metal Organic Framework*, MOF), jotka vastaavat sorbenttimateriaaleilta vaadittuihin kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. MOF:ien osalta käydään läpi niiden rakenne, synteesimenetelmät, karakterisointi sekä toiminta talteenottomateriaalina. Lisäksi käydään läpi zeoliittiset imidatsolaatti verkkorakenteet (*Zeolitic Imidazolate Framework*, ZIF), jotka kuuluvat MOF:ien alaluokkaan. Kirjallisen osan lopuksi keskitytään vielä tarkastelemaan hiilidioksidin talteenottoa sekä MOF-syntesejä elinkaariarvioinnin ja vihreän kemian näkökulmasta.

Kokeellisessa osassa syntetisoitiin tunnettuja kupari(II)imidatsolaatti- ja ZIF-8-yhdisteitä. Kupari(II)imidatsolaattiyhdisteiden syntetisoinnissa kiinnitettiin huomiota reaktio-olosuhteisiin ja pyrittiin saavuttamaan kirjallisuudessa aiemmin syntetisoituja rakenteita. ZIF-8:a valmistettiin kolmella erilaisella synteesireitillä, joista kahdessa liuottimena käytettiin vettä. Kaikille valmistetuille materiaaleille tehtiin termistä kestävyyttä mittaavat analyysit sekä rakenteen selvittämistä varten PXRD-analyysit (*Powder X-Ray Diffraction*). ZIF-8-yhdisteille tehtiin lisäksi jälkisynteettisiä muokkauksia kolmella erilaisella menetelmällä. Näiden jälkisynteettisesti muokattujen yhdisteiden ominaisuuksia tutkittiin hiilidioksidin talteenotossa sekä hiilidioksidin konversiossa metanoliksi.

Esipuhe

Tämä Pro gradu -tutkielma toteutettiin Jyväskylän yliopistossa epäorgaanisen kemian osastolla ohjaajani yliopistonlehtori Manu Lahtisen tutkimusryhmässä. Kirjallisen osan kirjoittaminen alkoi huhtikuussa 2023, jonka jälkeen touko- ja elokuun välisenä aikana suoritettiin tutkielman kokeellisen osan laboratoriotyöt. Kokeellisen osuuden jälkeen kirjallisuusosan kirjoittaminen sekä kokeellisen osan raportointi jatkuivat aina helmikuun 2024 loppuun. Tutkielman aineistohakuun käytettiin pääasiassa Web of Science -tietokantaa ja tämän lisäksi myös Google Scholar:ia.

Haluan osoittaa kiitokseni ohjaajalleni Manu Lahtiselle saamastani avusta, lukuisista keskusteluistamme sekä mielenkiintoisesta tutkielman aiheesta. Lisäksi haluan kiittää väitöskirjatutkijoita Iida Ulaskaa ja Antti Marttista sekä tutkijatohtori Samu Forsblomia ohjauksesta ja avusta laboratoriotöideni onnistumiseksi. Erityiskiitokset osoitan opiskelukavereilleni, ystäväilleni sekä läheisilleni, joiden antaman tuen ja kannustuksen ansiosta kirjoitan nyt tätä esipuhetta valmiille tutkielmalleni.

Jyväskylässä 7.5.2024

Emma Karjalainen

Sisällys	
Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat	vii
1. Johdanto	1
2. Hiilidioksidi	3
2.1 Hiilidioksidin talteenotto	4
2.1.1 Amiinipohjaiset liuokset	6
2.1.2 Kiinteät sorbenttimateriaalit	7
2.2 Hiilidioksidin jatkokäsittely	8
3. Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF)	10
3.1 MOF:ien rakenne	10
3.2 ZIF:it, zeoliittiset imidatsolaatti verkkorakenteet	12
3.3 MOF:ien syntetiikka	14
3.4 Postsynteettinen muokkaaminen	16
3.5 Syntetiikan skaalaus	19
4. Rakenteiden analytiikka	21
4.1 Jauhe- ja yksikideröntgendiffraktometria	21
4.2 Termogravimetria	22
4.3 FTIR-spektroskopia	23
5. MOF:it hiilidioksidin talteenotossa	23
5.1 Hiilidioksidin sitoutuminen MOF-rakenteeseen	24
5.2 MOF:it talteenottomateriaaleina	26
5.3 Zeoliittiset imidatsolaatti huokosrakenteet hiilidioksidin talteenotossa	27
6. Hiilidioksidin konversiomenetelmiä	28
6.1 Konversio orgaanisiksi yhdisteiksi	29
6.2 Fotokatalyyttinen pelkistäminen	31
6.3 Termokatalyyttiset prosessit	33
7. Metanoli	34
7.1 CO ₂ konversio metanoliksi	35
8. Vihreät prosessit ja elinkaariarviointi	37
8.1 MOF-yhdisteet: elinkaariarviointi ja vihreämmät synteetit	38
9. Yhteenveto	41
10 Kokeellinen osa	42
11. Yhdisteiden synteetit	43

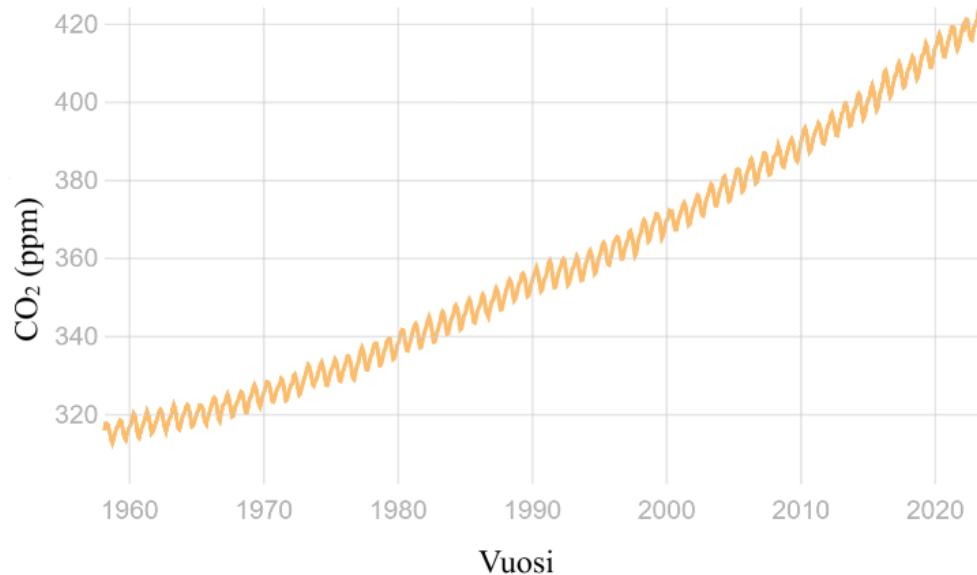
11.1 Kupari(II)imidatsoli yhdisteiden synteesit _____	45
11.2 Zeoliittisten imidatsolaattirakenteiden (ZIF-8) synteesit _____	48
11.2.1 ZIF-8 jälkisynteettinen modifiointi _____	49
12. Jauheröntgendiffraktioanalyysit _____	50
12.1 Kupari(II)imidatsolaattien karakterisointi _____	51
12.2 ZIF-8 rakenteiden karakterisoinnit _____	53
13. Termogravimetriset mittaukset ja CO ₂ sorptiomittaukset _____	58
13.1 Kupari(II)imidatsolaattiyhdisteiden termoanalyysit _____	58
13.2 ZIF-8-yhdisteiden termogravimetriset analyysit _____	63
13.3 Sorptiomittaukset _____	67
14. ZnO/ZIF-8 ja Cu-ZIF-8 yhdisteiden konversiotestit _____	72
15. Yhteenveto _____	74
Kirjallisuusluettelo _____	76
Liitteet _____	84

Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

CCS	Hiilidioksidin talteenotto ja pitkäaikaissäilytys (<i>Carbon Capture and storage</i>)
CCU	Hiilidioksidin talteenotto ja hyödyntäminen (<i>Carbon Capture and Utilization</i>)
CSD	Cambridgen rakennetietokanta (<i>Cambridge Structural Database</i>)
DAC	Talteenotto suoraan ilmasta (<i>Direct Air Capture</i>)
DEA	Dietanoliamiini
DMF	Dimetyyliformamidi
FTIR	Infrapunaspektroskopia (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HOMO	Korkein miehitetty molekyyliorbitaali (<i>Highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	Matalin ei-miehitetty molekyyliorbitaali (<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MOF	Metalliorgaaninen verkkorakenne (<i>Metal-organic Framework</i>)
MEA	Monoetanoliamiini
MMM	Sekamatriisikalvo (<i>Mixed matrix membrane</i>)
PSM	Postsynteettinen modifiointi (<i>Post Synthetic Modification</i>)
PXRD	Jauheröntgendiffraktio (<i>Powder X-ray Diffraction</i>)
SBU	Sekundäärinen rakenneyksikkö (<i>Secondary Building Unit</i>)
SCXRD	Yksikideröntgendiffraktio (<i>Single Crystal X-ray Diffraction</i>)
TGA	Termogravimetrinen analyysi
ZIF	Zeoliittinen imidatsolaatti verkkorakenne (<i>Zeolitic imidazolate framework</i>)

1. Johdanto

Viimeisten vuosikymmenien aikana kasvihuonekaasujen, erityisesti hiilidioksidin, määrä ilmakehässä on kasvanut rajusti (Kuva 1). Tällä hetkellä ilmakehän hiilidioksidimäärä on korkeampi kuin koskaan aiemmin pitoisuuden ollessa 423 ppm.¹ Nopea pitoisuuden kasvu on seurausta pääasiassa fossiilisten energialähteiden, kuten hiilen ja maakaasun käytöstä energiantuotantolaitoksissa, teollisuudessa sekä polttoaineena. Maapallon ilmasto on pysynyt hyvin pitkään suhteellisen muuttumattomana, mutta muutosta on tapahtunut teollisesta vallankumouksesta lähtien (1700–1800 lukujen taitteesta), ja erityisesti viimeisten vuosikymmenten aikana maapallon keskilämpötila on noussut selkeästi. Kasvihuoneilmiö on välttämätön nykyisen kaltaiselle elämälle maapallolla, ja se pitää maapallon pintalämpötilan suotuisana normaaleissa olosuhteissa. Lisääntynyt kasvihuonekaasujen, pääasiassa hiilidioksidin, metaanin, CFC-yhdisteiden (kloorifluorihilivedyt) ja typen oksidien, määrä estää kuitenkin auringon lämpösäteilyn normaalia heijastumista takaisin avaruuteen. Erityisesti hiilidioksidi absorboi auringosta peräisin olevaa sekä Maan pinnalta heijastuvaa infrapunasäteilyä luovuttaen sitä hiljalleen takaisin ilmakehään, mikä kiihdyttää lämpenemistä ja voimistaa kasvihuoneilmiötä.²



Kuva 1. Hiilidioksidipitoisuuden kehittyminen 1960-luvulta tähän päivään¹.

Ilmastonmuutoksella tarkoitetaan pitkän aikavälin muutoksia keskimääräisiin ilmasto- ja sääolosuhteisiin, jotka ovat alueittain pysyneet pitkään suhteellisen muuttumattomina ennen viime vuosikymmenten aikaisia muutoksia. Ilmaston lämpenemisellä puolestaan tarkoitetaan pitkällä

aikavälillä tapahtuvaa Maan pinnan ja ilmaston lämpenemistä, joka on seurausta ihmisen toiminnasta maapallolla. Ilmastomuutoksen aiheuttamia tapahtumia havainnoidaan ja tutkitaan tarkkailemalla maan pinnalla, ilmakehässä ja avaruudessa tapahtuvia muutoksia tietokonemallinnusten ohella. Näiden lähteiden perusteella tuotetusta datasta saadaan tallennettua kiistatonta tietoa ilmastomuutoksen avainindikaattoreista, kuten meren lämpötilasta, ilmaston lämpötilasta ja napajäätiköiden sulamisesta.¹

Lämpötilan nousu on merkittävä ilmastomuutosta ajava tekijä. Maanpinnan keskilämpötila on noussut noin 1,4 °C sen jälkeen, kun säännöllistä kirjanpitoa on ylläpidetty 1880-luvulta alkaen.¹ Ilmastomuutoksen ja lämpenemisen seurauksena muun muassa äärimmäiset paikalliset sääolosuhteet kärjistyvät, luonnonkatastrofit voimistuvat ja niiden määrä lisääntyy, meren pinta nousee ja luonnon monimuotoisuus kapenee. Laajat merialueet ovat toimineet tehokkaana lämmönsäätelijänä, sillä ne sitovat ylimääräistä lämpöä veteen tehokkaasti veden korkean ominaislämpökapasiteetin takia. Mereen sitoutuu ja liukenee myös hiilidioksidia, ja lämpenemisen lisäksi ongelmana on myös merien happamoituminen, kun niihin liukenee yhä enenevässä määrin hiilidioksidia. Hiilidioksidi reagoi veden kanssa muodostaen hiilihappoa, joka edelleen muodostaa karbonaatti- sekä bikarbonaatti-ioneja. Nämä reaktiot vapauttavat veteen vetyioneja, jotka alentavat veden pH:ta ja näin ollen vesi happamoituu. Happamoitumisesta kärsivät monet meressä elävät lajit, joiden elinympäristöt pienenevät tai pahimmassa tapauksessa katoavat kokonaan. Nämä kaikki muutokset ovat yhteydessä toisiinsa ja ovat suuri uhka nykyisen kaltaiselle elämälle maapallolla ja vaativat nopeita toimia.^{3,4}

Yksi merkittävä tekijä hiilidioksidin pitoisuuden nousuun on myös metsien hävittäminen, joka johtaa tärkeiden hiilinielujen katoamiseen. Hiilinielu on systeemi, joka sitoo hiilidioksidia enemmän kuin se päästää ilmakehään. Metsiä raivataan kasvavissa määrin pääasiassa viljelymaaksi, karjan laidunmaaksi sekä kaivosalueiksi. Metsien hävittämistä lisää jatkuvasti kasvavat kuluttajien vaatimukset, kulutustottumusten muuttuminen ja yleisesti näihin liittyvien teollisuudenalojen puupohjaisten tuotteiden tuotantarpeet.⁴ Metsät sitovat valtavan osan ilmakehän hiilidioksidista ja näiden hiilinielujen hävittäminen vaikeuttaa ilmastomuutosta entisestään. Metsien suhteen tärkeä huomioon otettava asia on, että puiden kasvu vaatii kuitenkin kymmenien vuosien ajanjakson toimiakseen maksimaalisesti hiilinieluna. Näin ollen uuden metsän kasvattaminen ei tarjoa ratkaisua ongelmaan, vaikka metsien riittävästä määrästä ja monimuotoisuudesta on kokonaisuudessaan pidettävä huolta.⁴

Tärkein keino ilmastomuutoksen hillitsemiseksi on pysyvästi vähentää hiilidioksidipäästöjen määrää muun muassa siirtymällä fossiilisten polttoaineiden käytöstä uusiutuviin energiamuotoihin.

Tähän pyrkiessä on kuitenkin otettava realistisesti huomioon, että fossiiliset polttoaineet tulevat olemaan vielä suhteellisen pitkään pääasiallinen energianlähde siirtymän ollessa hidas prosessi. Siirtyminen uusiutuviin energiamuotoihin tulee vaatimaan merkittäviä muutoksia nykyiseen energiantuotantoverkostoon ja näin ollen edellyttää vielä lukuisan määrän suuria investointiratkaisuja pitkälle tulevaisuuteen. Vaikka uusiutuvan energian hyödyntäminen on lisääntynyt, on samalla myös fossiilisten polttoaineiden käyttö lisääntynyt vastaamaan jatkuvasti kasvavaa maailmanlaajuisia energiantarvetta. Uusiutuvan energian hyödyntämisessä on omat ongelmansa, joista suurimmat ovat tällä hetkellä häiriöttömän energiantuotannon ja –varastoinnin varmistaminen sekä kapasiteettien merkittävä lisääminen. Fossiilisia polttoaineita on ollut helppoa suosia haitoista huolimatta, sillä niitä pystytään hyödyntämään monipuolisesti ja kustannustehokkaasti eri energiantuotantolaitoksissa ja niitä on ollut helposti sekä jatkuvasti saatavilla maailmanlaajuisesti.^{5,6}

2. Hiilidioksidi

Kasvihuonekaasuista nimenomaan hiilidioksidilla on molekyyliarakenteensa takia suuri kapasiteetti absorboida lämpöä, minkä vuoksi sillä on kasvihuonekaasuista suurin vaikutus ilmaston lämpenemiseen. Myös muilla kasvihuonekaasuilla, kuten typen oksideilla ja erityisesti metaanilla on lämpöä absorboiva rakenne, mutta hiilidioksidin osuus on yli 50 % kaikkien kaasujen yhteenlasketusta kasvihuoneilmiötä edistävästä vaikutuksesta.⁷ Metaanin elinkaari on atmosfäärissä vain noin 7–12 vuotta, kun taas hiilidioksidin yli satoja vuosia. Tästä syystä hiilidioksidi on keskiössä, kun maailmanlaajuisia ilmastotoimia koskevia sopimuksia ja tavoitteita asetetaan.

Hiilineutraalisuus on yksi puhutuimmista aiheista tänä päivänä ja se tarkoittaa käytännössä sitä, että päästäisiin tilanteeseen, jossa CO₂-päästöjä tuotettaisiin maksimissaan vastaava määrä, kun niitä voidaan sitoa ilmakehästä. Euroopan unionin aiemmin asettama tavoite hiilineutraaliudesta vuoteen 2050 mennessä kirjattiin vuonna 2021 uuteen ilmastolakiin, joka muutti tavoitteen sitovaksi velvoitteeksi. Lisäksi lakiin on kirjattu tavoite 55 % päästövähennyksistä vuoteen 2030 mennessä (vertauskohtana vuosi 1990).⁸ Vaz *et al.* nostivat artikkelissaan⁷ esiin, että suurimmat hiilidioksidin päästölähteet ovat tällä hetkellä energiantuotanto fossiilisista polttoaineista (hiili, maakaasu, öljy), liikenne, maatalous sekä teollisuus. Yksittäisenä merkittävänä haitallisten kaasupäästöjen lähteenä mainittiin myös kemianteollisuus. Suomessa Kemianteollisuus ry on asettanut tavoitteeksi koko kemianteollisuudenalan hiilineutraaliuden vuoteen 2045 mennessä ja tämä tavoite pitää sisällään välitavoitteita, jotka tukevat Suomen linjausta hiilineutraalisuudesta vuoteen 2035 mennessä.⁹

Koska hiilidioksidin pitoisuus kasvaa jatkuvasti ilmakehässä, se ei poistu tarvittavan nopeasti hiilen normaalissa kierrossa. Hiilineutraalius on tärkeä tavoite saavuttaa maailmanlaajuisesti, mutta tämänhetkisen hiilidioksidipitoisuuden madaltaminen vaatisi ennemminkin pitkään jatkuvan hiilinegatiivisen tilan. Hiilen luonnollinen kierto on hidas prosessi ja ilmassa tällä hetkellä oleva CO₂-pitoisuus pysyisi ilman toimenpiteitä lähes muuttumattomana hyvin pitkään, vaikka päästöjä ei tulisi enää yhtään lisää. Tämä tarkoittaa, että hiilidioksidia on tällä hetkellä ilmakehässä niin paljon, että vaikka hiilineutraalius saavutettaisiin nyt, veisi vielä satoja vuosia ennen kuin pitoisuus lähtisi luonnolliseen laskuun. Tämän takia on tärkeää, että jo olemassa olevaa hiilidioksidia pystyttäisiin myös poistamaan aktiivisesti tehokkailla talteenottomenetelmillä päästöjen vähentämisen rinnakkaisena toimenä. Hiilidioksidin talteenotto ja sen säilytysratkaisut (*carbon capture and storage, CCS*) sekä jatkokäyttömahdollisuudet (*carbon capture and utilization, CCU*) tulevatkin olemaan merkittävässä roolissa ratkaistaessa hiilidioksidiin liittyviä ongelmia.^{3,5}

2.1 Hiilidioksidin talteenotto

Hiilidioksidin talteenottoa on jo pitkään tehty erilaisin menetelmin ja erilaisista lähteistä. Nykyisin käytössä olevat menetelmät keskittyvät usein polttoprosesseista syntyvien hiilidioksidipäästöjen talteenottoon. Hiilidioksidia itsessään käytetään myös lähtöaineena tai apukaasuna teollisuuden tarpeisiin ja sitä valmistetaan pääasiassa fossiilisia polttoaineita käyttäen. Erilaisilla menetelmillä on jo pitkään pyritty saavuttamaan tilanne, jossa teollisuuden tarpeisiin käytettävä hiilidioksidi olisi peräisin jo olemassa olevasta hiilidioksidista, eikä sitä tarvitsisi erikseen valmistaa. Tällöin hiilidioksidin lähteenä voitaisiin käyttää esimerkiksi teollisuuden CO₂-päästöjä ja sivuvirtoja. Nykyään kehitteillä on myös menetelmiä, joiden avulla hiilidioksidia voidaan ottaa talteen suoraan ympäröivästä ilmasta. Suurimmat tekniset haasteet kehitteillä olevilla menetelmillä tällä hetkellä ovat mm. niiden skaalaus, sorbentti- eli talteenottomateriaalien kehittäminen sopivaksi sekä hiilidioksidin jatkokäyttö tai sijoittaminen pitkäaikaissäilöön.¹⁰

Lähes kaikissa tällä hetkellä käytössä olevissa menetelmissä on vielä kuitenkin kehitettävää muun muassa energiatehokkuuden ja kustannusten näkökulmasta. Tällä hetkellä kaikkien talteenottolaitosten yhteenlaskettu kapasiteetti pystyy parhaimmillaankin vastaamaan vain hyvin pieneen osaan teollisuuden ja energiantuotannon tuottamista hiilidioksidipäästöistä. Hiilidioksidin talteenottomateriaalien optimoinnin lisäksi menetelmiä valittaessa ja kehitettäessä täytyy ottaa huomioon koko hiilidioksidin käsittelyprosessin energian sekä raaka-aineiden tarve, jotta prosessilla olisi lopulta todellinen ympäristöä hyödyttävä vaikutus. Suuressa mittaluokassa toimiakseen

materiaalien valmistus vaatii kuitenkin usein paljon raaka-aineita, kuljetusta sekä laajoja maa-alueita ja vettä.¹¹

Nykyiset ns. pistelähteissä (mm. poltto- ja voimalaitosten savukaasut) käytettävät talteenottomenetelmät voidaan jaotella eri ryhmiin sen mukaan, missä vaiheessa polttoprosessia CO₂:n talteenotto toteutetaan. Se voidaan tehdä ennen polttoa, polton aikana tai polton jälkeen. Ennen polttoa tapahtuvissa talteenottoprosesseissa hiilidioksidi erotetaan fossiilisen polttoaineen ilman tai hapen välisellä reaktiolla. Reaktiossa syntyy kaasuseos, joka sisältää pääosin hiilimonoksidia ja vetykaasua. Tästä seoksesta muodostetaan edelleen hiilidioksidia lisäämällä kaasuseokseen vesihöyryä, joka reagoi CO:n kanssa tuottaen CO₂:a ja vetykaasua. Polton aikana tapahtuvassa talteenotossa hyödynnetään puhdasta happikaasua. Puhtaan hapen tuottaminen ilmasta on kuitenkin kallis prosessi, jonka seurauksena polton aikaista CO₂-talteenottoa ei yleisesti suosita. Sinänsä prosessin etuna olisi, että puhdasta happea käytettäessä reaktioiden tuottamat kaasumaiset polttotuotteet ovat lähinnä vettä ja hiilidioksidia sisältäen vain 5–10 % happea sekä typpikaasua ja lisäksi pieniä määriä SO₂ ja NO_x. Nämä on kuitenkin helppo erottaa toisistaan, jolloin hiilidioksidi saadaan talteen suhteellisen vaivattomasti. Polton jälkeen tapahtuvaa talteenottoa käytetään esimerkiksi puhdistettaessa lämpövoimaloiden savukaasuja. Suurin osa tänä päivänä käytetyistä talteenottomenetelmistä keskittyy nimenomaan näihin suuriin pistemäisiin päästölähteisiin ja polton jälkeiseen talteenottoon.^{12,13} Päästölähteiden erilaisuus vaikuttaa siihen, millaista talteenottoteknologiaa ja materiaaleja voidaan käyttää. Eri teknologiat asettavat myös materiaaleille olosuhteiden vaihtelevuuden vuoksi toisistaan poikkeavia erityisvaatimuksia, jolloin ns. universaalien kaikille päästölähteille soveltuvan teknologisen ratkaisun löytäminen lienee ainakin toistaiseksi mahdotonta.

Kuten aiemmin on jo todettu, pistelähteiden lisäksi hiilidioksidia voidaan ottaa talteen suoraan ilmasta (*direct air capture*, DAC). Tämä menetelmä mahdollistaa hiilidioksidin talteenoton missä tahansa ja on periaatteessa riippuvainen vain siitä, mihin tarvittava talteenottolaitteisto voidaan asentaa. Suoraan ilmasta tapahtuvan talteenoton haasteena on pistelähteisiin verrattuna ilmakehän merkittävästi alhaisempi CO₂-pitoisuus, vaikka sen määrä ilmakehässä onkin suuri. Sorbenttimateriaalilta vaaditaan DAC-olosuhteissa erityisen suurta selektiivisyyttä hiilidioksidia kohtaan myös pienissä pitoisuuksissa. Nykyisin kehittyneimmät DAC-menetelmällä toimivat sorbentit erottavat hiilidioksidin ilmakehän muista kaasuista adsorptioon tai absorptioon perustuvilla menetelmillä. Hiilidioksidia absorboivat menetelmät perustuvat usein erilaisiin hydroksidiliuoksiin, kuten alkali- ja maa-alkalimetallien hydroksidien vesiliuoksiin. Näiden menetelmien etuina ovat usein edulliset raaka-aineet, mutta alkalisten vesiliuoksien haittapuolena on niiden regenerointiin kuluva suuri

energiämäärä, joka merkittävin osin aiheutuu veden korkeasta ominaislämpökapasiteetista. Adsorptioon perustuvissa menetelmissä voidaan puolestaan käyttää monenlaisia kiinteitä sorptiomateriaaleja, kuten kiinteitä orgaanisia materiaaleja, erilaisia amiinifunktionalisoituja oksidihdisteitä tai metalliorgaanisia verkkorakenteita (*metal organic framework*, MOF).¹¹

DAC-teknologiaa hyödynnetään tänä päivänä jo jonkin verran akateemista tutkimusta laajemmassa skaalassa, mutta nykyiset talteenottolaitokset ovat vielä pääsääntöisesti pilotointi tasolla. Climeworks on ollut maailman ensimmäinen DAC-teknologiaa hyödyntävä kaupallinen yritys, jonka teknologiaa käytetään hiilidioksidin suoraan ilmasta talteenottoon. Climeworksin laitteistossa hyödynnetään filttäreitä, joihin laitteen läpi kulkevan ilman hiilidioksidimolekyylit tarttuvat. Talteen otettu hiilidioksidi kerätään täysistä filttäreistä nostamalla lämpötilaa noin 100 °C:een, jonka jälkeen hiilidioksidi voidaan säilöä pitkäaikaisesti maan alle. Climeworks otti vuonna 2021 käyttöön ensimmäisen ja suurimman DAC-teknologiaan perustuvan hiilidioksidin talteenottolaitoksen Orcan (Islanti), jolla on 500 tonnin vuosittainen talteenottokapasiteetti.¹⁴ Orca-laitoksen talteen ottama hiilidioksidi käsitellään Carbfix¹⁵ nimisen startup-yrityksen menetelmällä, jossa hiilidioksidi liuotetaan ensin veteen, jonka jälkeen se syötetään maaperään. Maaperässä hiilidioksidipitoinen vesi reagoi maaperän mineraalien kanssa muodostaen hitaassa geologisessa prosessissa karbonaatteja mineraalien huokosiin. Karbonaatit (mm. kalkkikivi) ovat maaperässä pysyviä jopa tuhansien vuosien ajan ja tästä syystä menetelmää voidaan pitää pitkäaikaisena säilytysratkaisuna.

2.1.1 Amiinipohjaiset liuokset

Amiinipohjaiset liuokset ovat tällä hetkellä yksi käytetyimmistä menetelmistä polton jälkeen tapahtuvassa talteenotossa ja niitä käytetään erityisesti erottamaan hiilidioksidi savukaasuista isoissa teollisissa prosesseissa. Kyseistä menetelmää (*amine scrubbing*, *amine gas treating*) on käytetty hiilidioksidin erottamiseen jo useiden kymmenien vuosien ajan. Talteenotto perustuu amiinien, erityisesti mono- ja dietanoliamiinien (MEA, DEA) vesiliuoksiin, joiden amiiniryhmät kykenevät sitomaan tehokkaasti ja selektiivisesti hiilidioksidia. Myös tertiääristä metyyli-dietanoliamiinia (MDEA) käytetään jonkin verran. Primäärisiä sekä sekundäärisiä amiineja käytettäessä tarvitaan kaksi amiinimolekyyliä yhtä hiilidioksidimolekyyliä kohden ja tertiääristen amiinien kohdalla suhde on 1:1. Vaikka tertiääristä amiinia tarvitaan suhteessa vähemmän, niiden reaktiivisuus on heikompi kuin primääristen ja sekundääristen amiinien. Amiiniliuosten käyttöä on suosittu hiilidioksidin talteenotossa, sillä prosessin toiminta tunnetaan hyvin ja menetelmän käyttö on helppoa. Lisäksi kuten, edellä mainittu, amiinit sitovat hiilidioksidia tehokkaasti ja absorptio on nopeaa.¹⁶

Talteenotossa merkittävä tekijä absorptiokapasiteetin lisäksi on käytetyn materiaalin regeneraatiokyky, ja amiiniliuosten kohdalla nämä tekijät eivät ole energieettisesti tehokkaassa suhteessa. Hiilidioksidin vapauttaminen amiinipohjaisista vesiliuoksista tapahtuu lämmittämällä, mikä vaatii paljon energiaa veden korkean ominaislämpökapasiteetin takia. Energiaa kuluu veden lämmittämisen lisäksi amiinien ja hiilidioksidin välisessä vuorovaikutuksessa muodostuneen kemiallisen C-N-sidoksen katkaisuun. Amiinipitoisuus on talteenottoliuoksissa vain noin 20–30 %, sillä liuokset ovat hyvin syövyttäviä. Amiinit kykenevät sitomaan hiilidioksidia varsin tehokkaasti, mutta talteenottotehokkuutta heikentää tämä liuosten suhteellisen matala amiinipitoisuus sekä huono lämmönsietokyky. Kun liuosta ei pystytä käyttämään regeneraation kannalta tarpeeksi lämpimissä olosuhteissa, hiilidioksidia kertyy materiaaliin ja tämä heikentää absorptiotehokkuutta jokaisen käyttösyklin myötä.¹⁷

Hiilidioksidin talteenotossa käytettynä alkoholiamiineilla on myös ympäristönäkökulmasta riskejä. Amiineja pääsee aina jonkin verran karkaamaan atmosfääriin joko vesipisaroiden absorboimana tai suoraan kaasumuodossa. Tutkimuksissa on osoitettu, että etanoliamiinit (MEA) reagoivat atmosfäärissä muodostaen haitallista isosyaanihappoa sekä karsinogeenisiä nitrosoamiineja. Lisäksi amiineilla on kyky neutralisoida happoja, joka voi atmosfäärissä johtaa puolihaihtuvien yhdisteiden neutralisointiin sekä aerosolien muodostumiseen ja partikkelien koon kasvuun.¹⁶ Näiden edellä mainittujen epäedullisten ominaisuuksien takia amiinipohjaisille talteenottomateriaaleille on pyritty löytämään korvaajia.

2.1.2 Kiinteät sorbenttimateriaalit

Huokoisista adsorbenttimateriaaleista erityisesti zeoliitit sekä silikat ovat kiinnostaneet tutkijoita niiden huokoisen rakenteen takia ja niiden soveltuvuutta toimia esimerkiksi katalyytteinä, kaasujen talteenottajana ja kemiallisina sensoreina on tutkittu paljon.¹⁸ Näiden kiinteiden ja huokoisten adsorbenttimateriaalien käyttöä CO₂ talteenotossa on myös nostettu esiin potentiaalisena vaihtoehtona niiden pienemmän lämpökapasiteetin sekä vähäisemmän regenerointienergian tarpeen ansiosta. Zeoliiteilla on havaittu olevan hyvä kaasujen adsorptiokyky ja niiden mikrohuokosten (0,3–1,5 nm) on todettu toimivan erityisesti erikokoisten molekyylien erottelussa. Tutkimuksissa on raportoitu^{17,19}, että verrattuna amiinipohjaisiin liuoksiin zeoliitit adsorboivat hiilidioksidia tietyissä olosuhteissa nopeammin ja sorptioprosessin energiatase on parempi. Zeoliitit ovat kuitenkin hyvin alttiita vedelle ja ne saturoituvat nopeasti vesihöyryn läsnä ollessa ja näin ollen niiden talteenottoa heikkenee liian nopeasti. Zeoliitit muodostuvat tetraedrisistä alumiinisilikaateista ja näiden rakenteellinen metallikoordinaatio rajoittaa rakennevariaatioiden määrää sekä niiden kemiallista

jälkimuokkausta.^{12,17} Silikamateriaalien huokoskoko on zeoliitteihin verrattuna hieman suurempi ja niiden käyttökohteet ovat keskittyneet enemmän esimerkiksi lääkeaineiden kuljetukseen, energian talteenottoon ja konversioon sekä katalyysihin. Silikapohjaisten materiaalien rakenteellisessa variaatiossa on myös samankaltaisia haasteita kuin zeoliiteilläkin.

Huokoisista materiaaleista metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF:it) ovat nousseet mielenkiinnon kohteeksi niiden ainutlaatuisen talteenottoon soveltuvien ominaisuuksien takia. Erityisesti suurempi aktiivinen huokospinta-ala verrattuna muihin huokosmateriaaleihin on kiinnostanut tutkijoita. MOF:ien huokoskokoon sekä rakenteen geometriaan pystytään synteesisuunnittelulla sekä lähtöainevalinnoilla vaikuttamaan helpommin kuin zeoliittien ja silikojen kohdalla, mikä on osaltaan tarjonnut laajemmat mahdollisuudet hyödyntää MOF-materiaaleja useammassa käyttökohteissa.¹⁸

Viime vuosina talteenottomenetelmien tutkimuksissa on kiinnitetty yhä enemmän huomiota koko prosessista aiheutuviin päästöihin ja prosessien energiavaatimuksiin. Muun muassa MOF-materiaalien soveltuvuutta suoraan ilmasta tapahtuvaan CO₂ talteenottoon on tutkittu paljon ja lupaavia materiaaleja on löydetty tutkimusten edistämiseksi.¹¹ Erilaisia MOF-rakenteita on valmistettu kymmeniä tuhansia²⁰ ja näiden rakenteiden jälkisynteettiset muokkaamismahdollisuudet ovat lisänneet tiettyjen materiaalien potentiaalia olla merkittävässä roolissa tulevaisuuden hiilidioksidin talteenottomenetelmien kehitystyössä kohti kaupallista ja teollista mittakaavaa.¹⁷ Muutamia MOF-adsorbentteihin perustuvia pilotointi-tason laitteistoja on jo raportoitu, kuten vuonna 2020 Sadiq *et al.* kehittämä²¹ siirrettävä Airthena-talteenottolaitteisto, jossa CO₂:n talteenotossa hyödynnetään MOF-adsorbentteja. AirthenaTM hyödyntää MOF-rakenteita pienen mittakaavan CO₂ talteenottolaitteissaan.²² Tällä hetkellä AirthenaTM-laitteistot voisivat vastata pienten yritysten CO₂-tarpeisiin, kuten virvoitusjuomien hiilihapottamiseen tai teollisuussiivoukseen. Tällöin hiilidioksidia ei tarvitsisi kuljettaa pitkiä matkoja tai tuottaa paikallisesti maakaasua polttamalla. Laitteiston talteenottokapasiteetiksi vuositasolla on luvattu n. 2000 kg hiilidioksidia, mikä sinänsä ei ole merkittävässä roolissa ilmakehän CO₂-pitoisuuden laskemisessa, mutta se voisi tarjota yrityksille kestävämmän hiilidioksidilähteen ja olla askel kohti hiilineutraalisuutta.²²

2.2 Hiilidioksidin jatkokäsittely

Hiilidioksidin talteenoton lisäksi on keskeistä löytää menetelmiä sen jatkokäyttöä tai varastointia varten. Menetelmien pitäisi olla niin ikään kestäviä sekä hiilineutraalisuustavoitteiden mukaisia, jotta niistä olisi todellista hyötyä pitkällä aikavälillä. Hiilidioksidin talteenotosta ja säilömisestä käytetään kirjallisuudessa lyhennettä CCS (*carbon capture and storage*). Hiilidioksidin pysyvään varastointiin on esitetty erilaisia tapoja, mutta useissa tapauksissa pysyvään CO₂:n varastointiin

soveltuvien kohteiden soveltuvuus ja käyttömahdollisuudet ovat rajalliset, eivätkä ne parhaimmillaankaan tarjoa lopullista ratkaisua ongelmaan. Yhä enemmän kiinnostusta ovat herättäneet erilaiset mahdollisuudet konvertoida eli muuntaa hiilidioksidia kemikaaleiksi, joita voitaisiin edelleen hyödyntää esimerkiksi teollisten prosessien raaka-aineina tai esimerkiksi liikenteen polttoaineena. Hiilidioksidin talteenotosta ja sen hyötykäytöstä käytetään lyhennettä CCU (*carbon capture and utilization*). Tässä kappaleessa käydään läpi pitkäaikaissäilytyksen mahdollisuuksia ja niihin liittyviä ongelmia. Konversiomenetelmiin palataan ja syvennyttään lisää myöhemmässä vaiheessa luvussa 6.

Hiilidioksidia voitaisiin periaatteessa säilöä pitkäaikaisesti kahdessa paikassa: joko meren syvyyksissä tai maan alaisissa geologisissa muodostumissa. Jo aiemmin kappaleessa 2.1 mainittiin hiilidioksidin säilöminen mineraalimaahan muodostamalla karbonaatteja. Sekä mereen että maan alaisiin geologisiin muodostumiin säilöittäessä pätee samat neljä vaihetta, jotka ovat hiilidioksidin talteenotto, hiilidioksidin paineistaminen nestemäiseen olomuotoon, kuljetus haluttuun kohteeseen ja lopuksi hiilidioksidin pumppaaminen valittuun säilöntäväliaineeseen. Usein hiilidioksidin talteenottopaikka ei kuitenkaan sijaitse samassa paikassa kuin säilytyspaikka. Kuljetukseen voitaisiin käyttää putkistolinjoja, tankkeja tai aluksia. Geologisia muodostumia, joihin CO₂ olisi mahdollista säilöä, ovat esimerkiksi tyhjennetyt öljy- ja kaasuesiintymät sekä maan alla sijaitsevat suolavesikerrostumat. Todellisesta säilytyskapasiteetista ei ole varmuutta, mutta on arvioitu, että tällaisiin muodostumiin voitaisiin mahdollisesti säilöä 900–1200 miljardia tonnia hiilidioksidia. Näissä säilytyspaikoissa CO₂ voisi säilyä jopa miljoonia vuosia.^{13,23}

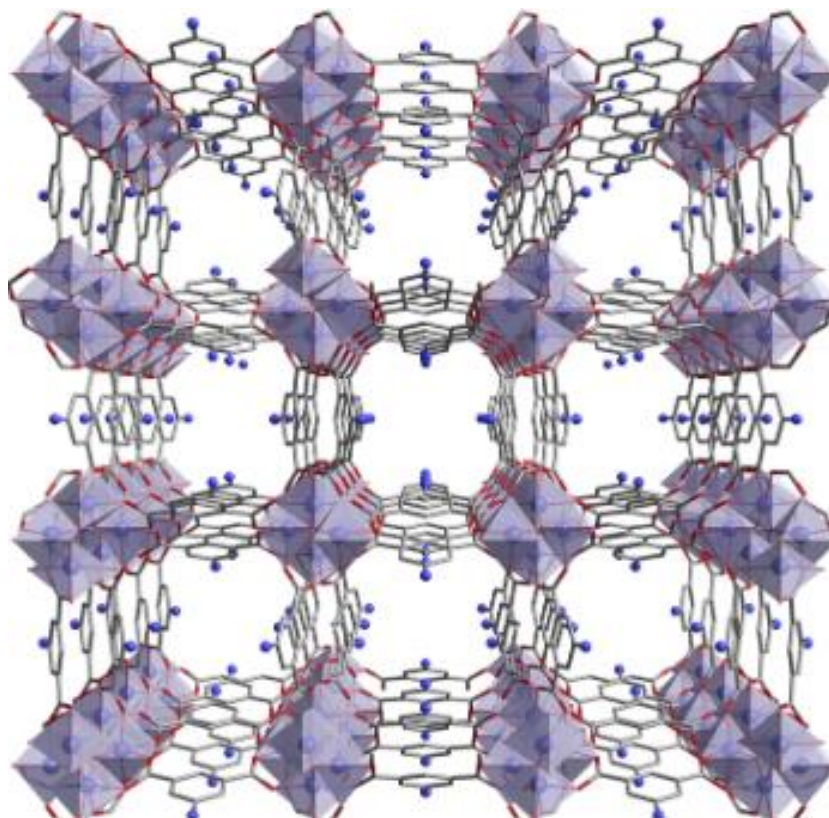
Meriin säilömisessä on erilaisia vaihtoehtoja, joita on tutkittu. Mereen 1000–3000 m syvyyteen säilöittäessä hiilidioksidi säilyisi mahdollisesti sadoista tuhansiin vuosiin ja päätyisi lopulta takaisin ilmakehään luonnollisen veden liikkeen myötä. Toinen vaihtoehto on viedä hiilidioksidi lähelle meren pohjaa, jossa paine on niin suuri, että hiilidioksidista voisi muodostaa ikään kuin nestemäisiä CO₂-altaita. Meriin keskittyvissä menetelmissä huolta on herättänyt epävarmuus siitä, mitkä ovat hiilidioksidin biologiset vaikutukset merten ekosysteemiin. On myös olemassa riski, että hiilidioksidia pääsee vapautumaan takaisin ilmakehään prosessoinnin ja kuljetuksen yhteydessä merkittäviä määriä. Lisäksi, jos hiilidioksidi alkaa liueta säilytyspaikoista meriin, se happamoittaa meriä entisestään. Hiilidioksidi voi myös lopulta vapautua loppusijoituspaikoista takaisin ilmakehään, jolloin pitkän aikajänteen varastoinnilla ei saavutettaisikaan toivottua pysyvää vaikutusta.^{13,23}

3. Metalliorgaaniset verkkorakenteet (MOF)

Metalliorgaaniset verkkorakenteet (*metal organic framework*, MOF) ovat huokosmateriaaleja, jotka koostuvat orgaanisista ligandeista ja epäorgaanisista metalleista. Nämä metalliorgaaniset verkkorakenteet, MOF:it, ovat olleet suuren kiinnostuksen kohteena viimeisten vuosikymmenten aikana niiden ainutlaatuisten ominaisuuksien ansiosta. Näillä polymeerisillä kiderakenteilla on suuri aktiivinen pinta-ala, kiteinen ja säännöllinen huokosrakenne sekä tyypillisesti hyvä terminen ja kemiallinen kestävyys. MOF-materiaaleja on tähän mennessä valmistettu ja hyödynnetty moniin erilaisiin käyttökohteisiin, kuten katalyysihin, kaasujen talteenottoon ja erotteluun sekä vedyn tuotantoon.^{24,25} MOF:ien rakenteiden monipuolisuus sekä useat erilaiset synteessivariaatiot ovat mahdollistaneet ympäristöystävällisempien prosessien kehittämisen. Tässä luvussa käsitellään yleisesti MOF:ien rakennetta ja synteessireittejä, jotta voidaan paremmin ymmärtää, miksi juuri MOF:it voisivat tarjota tulevaisuudessa ratkaisuja muun muassa hiilidioksidipitoisuuden laskemiseksi sorbenttimateriaalina.

3.1 MOF:ien rakenne

Metalliorgaaniset verkkorakenteen muodostuvat epäorgaanisista metallikationeista- tai klustereista sekä näitä yhdistävistä orgaanisista ligandeista, jotka yhdessä muodostavat hyvin säännöllisen ja huokoisen kiderakenteen (Kuva 2). Pysyvän huokoisuuden määritelmänä on, että rakenne ei hajoa, vaikka huokosten sisältä poistettaisiin mahdolliset vierasmolekyylit esimerkiksi vakumoinnin ja tai lämmityksen avulla.²⁶ MOF:it muodostuvat itsejärjestymisen kautta eri komponenttien vuorovaikutusten ohjaamina. Metallit toimivat rakenteessa solmukohtina, noodeina, joihin ligandit liittyvät kovalenttisilla koordinaatiosidoksilla. Metallikomponenttina käytetään usein siirtymämetalleja, mutta myös maa-alkalimetalleja ja lantanoideja voidaan käyttää MOF-materiaaleissa. Siirtymämetalleista lähes kaikkia voidaan käyttää verkkorakenteen noodimetallina, sillä niiden elektronirakenteen vajaa d-kuori mahdollistaa aktiivisen sidoksen muodostamisen. Lisäksi näillä metalleilla on myös paljon erilaisia hapetus- ja koordinaatiolukuja.²⁷ Ligandilta vaaditaan, että se pystyy koordinoitumaan vähintään kahdesta kohdasta noodimetalliin, jotta jatkuva verkkorakenne voi muodostua.

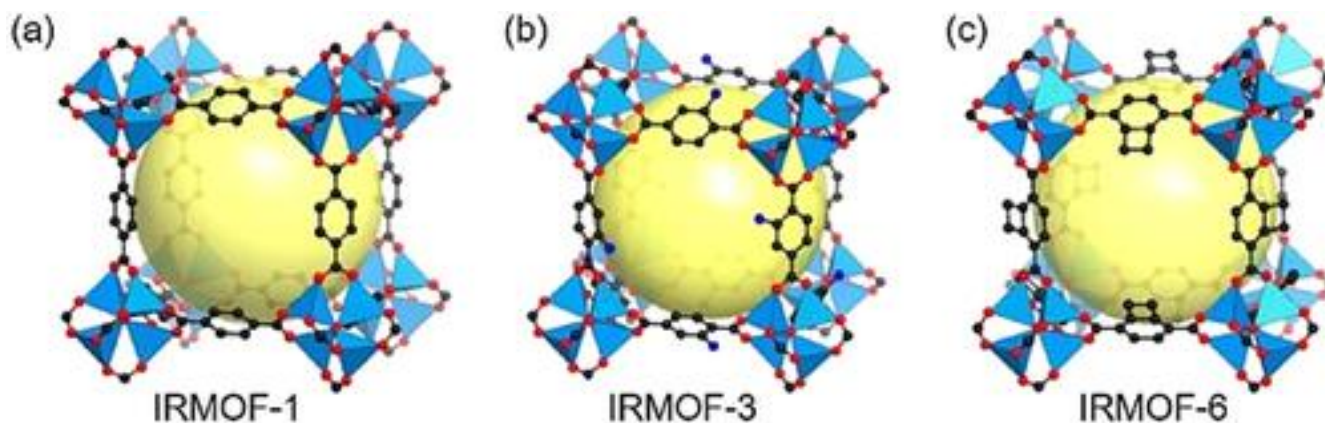


Kuva 2. MIL-208 MOF:in rakenne kuvattuna c -akselin suunnasta.²⁸

MOF:ien konsepti raportoitiin ensimmäistä kertaa vuonna 1995, kun Yaghi *et al.* syntetisoivat nykyisin nimellä MOF-5 tunnetun rakenteen.²⁹ Tässä rakenteessa solmukohtina toimivat ZnO_4 -yksiköt, jotka yhdessä happiin koordinoituneiden ligandien avulla muodostavat jatkuvan verkkorakenteen. Näitä MOF-rakenteiden solmukohtia voidaan kutsua sekundäärisiksi rakenneyksiköiksi (*secondary building units*, SBUs). SBU-käsite sisältää noodina toimivan metallin tai klusterin ja ligandien välisen sidosgeometrian ja koordinaatioympäristön.

Noodimetallin hapetusaste sekä koordinaatioluku vaikuttavat merkittävästi muodostuvan rakenteen topologiaan ja geometriaan. Vaihtamalla solmukohtien välissä olevia ligandeja voidaan luoda rakennesarjoja, joiden SBU-yksikkö ja siten topologia pysyvät samoina, mutta ligandin funktionaalisuus tai rakenteen huokoskoko muuttuvat. Tällä tavoin muunneltuja MOF:eja kutsutaan isoretikulaarisiksi MOF:eiksi, eli IRMOF:eiksi. Juuri MOF-5 (IRMOF-1) rakenteelle tehty isoretikulaarinen sarja on ensimmäisiä IRMOF-rakennesarjoja, joita on raportoitu.²⁶ Kuvassa 3 on esitettyä MOF-5:n, eli IRMOF-1, rakenteen kaksi muuta isoretikulaarista MOF:ia. Näiden isoretikulaaristen kiderakennesarjojen etuna on, että samaa SBU-yksikköä käyttämällä uusien rakenteiden suunnittelu ja synteesit voivat helpottua, jos aiemmin syntetisoitujen yhdisteiden

järjestymisen ja synteesimenetelmät tunnetaan. Näin ligandin funktionaalisuutta muuttamalla voidaan pyrkiä haluttuihin ominaisuuksiin esimerkiksi molekyyliaffiniteetin tai huokoskoon osalta.



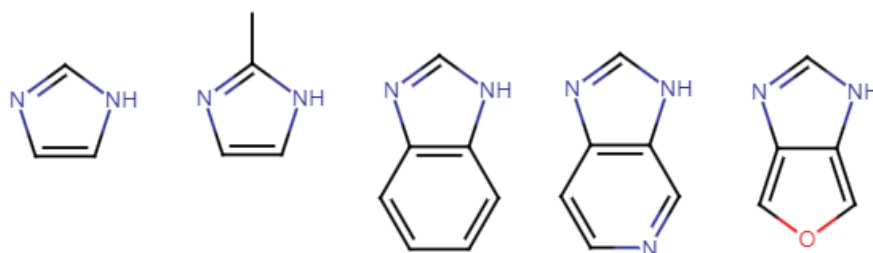
Kuva 3. MOF-5:n, eli IRMOF-1, isoretikulaarista sarjaa, joissa samojen SBU-yksiköiden välillä on käytetty funktionaalisuudeltaan erilaisia ligandeja.³⁰

Rakenteen koon kasvattaminen ligandien avulla voi kuitenkin johtaa myös epäedullisiin muutoksiin. Yksi yleisimmistä tavatuista ongelmista on rakenteiden sisäkkäin kasvaminen (*interpenetration*), jota esiintyy tietyillä topologioilla toisia helpommin. Tämä johtaa aktiivisen pinta-alan pienentymiseen ja vapaiden koordinaatiopaikkojen vähenemiseen. Erityisesti käyttökohteissa, joissa molekyylit ovat suurempia, kuten kaasujen talteenotossa ja erotuksessa, lääkaineiden kuljetuksessa sekä katalyysissä, tämä vaikuttaa rakenteen tehokkuuteen negatiivisesti. Rakenteet voivat muutosten myötä myös heikentyä niin, että ne eivät enää pysy koossa synteesissä käytettyjen liuotinmolekyylien poiston jälkeen vaan luhistuvat toimintakelvottomiksi.²⁶ Toisaalta on myös tapauksia, joissa sisäkkäin kasvamista on hyödynnetty tarkoituksen mukaisesti huokoskoon säätelyssä esimerkiksi juuri talteenottomateriaaleissa. Näissä tilanteissa huokoskokoa on esimerkiksi pienennetty siten, että vain adsorboitava molekyyli mahtuu kanavistoon ja muut molekyylit jäävät rakenteen ulkopuolelle.²⁷

3.2 ZIF:it, zeoliittiset imidatsolaatti verkkorakenteet

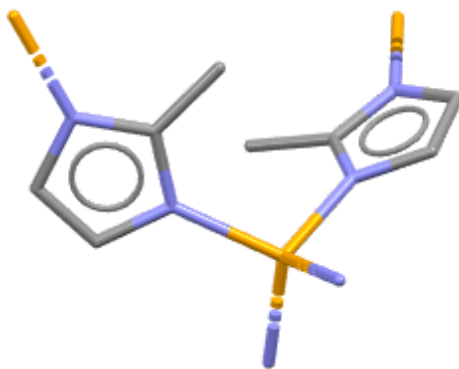
ZIF-verkkorakenteet ovat MOF:ien alaryhmä, joita kutsutaan nimellä zeoliittiset imidatsolaatti verkkorakenteet (*zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs*). ZIF:it ovat topologialtaan tetraedrisiä rakenteita, joissa metalli koordinoituu neljään ligandiin. Näissä rakenteissa siirtymämetallit (Zn tai Co) korvaavat zeoliiteissa yleensä tetraedrisesti koordinoituneet atomit, kuten piiatomit. Vastaavasti ligandina rakenteessa toimivat imidatsolaatit ja sen johdannaiset korvaavat zeoliiteissa olevat

happisillat. ZIF:eissä metalli-imidatsoli-metalli kulma on vastaavanlainen kuin zeoliiteissä tavattava pii-happi-pii-sidoksen kulma, joten ZIF:it ovat topologialtaan zeoliittirakenteiden kaltaisia. ZIF:eissä usein käytettyjä imidatsolijohdannaisia ovat muun muassa 2-metyyli-imidatsoli, 2-etyyli-imidatsoli sekä erilaiset bentseenijohdannaiset, kuten bentsimidatsoli. Kuvassa 4 on esitettyinä yleisesti käytössä olevia ligandeja, joita käytetään ZIF:ien syntetisoinnissa. ZIF-rakenteilla on MOF-rakenteita vastaavia ominaisuuksia, kuten mahdollisuus muokata huokoskokoa ja kemiallista funktionaalisuutta sekä synteesivaiheessa että jälkisynteettisin menetelmin. Ne ovat myös MOF:ien tavoin polymeerisiä ja huokoisia materiaaleja ^{31,32}



Kuva 4. Joitakin ZIF:ien syntetisoinnissa käytettävien ligandien rakenteita.

ZIF-rakenteet ovat olleet MOF-ryhmän yhdisteistä erityisen mielenkiinnon kohteena, sillä niitä on suhteellisen helppo valmistaa, monet rakenteet ovat hyvin stabiileja ja ne ovat osoittautuneet toimiviksi materiaaleiksi esimerkiksi molekyylien erottelussa ja vierasmolekyylien talteenotossa. Monien MOF-yhdisteiden ohella ZIF:eistä muun muassa ZIF-8:lla on suuri aktiivinen pinta-ala ja huokoisuus sekä hyvä terminen ja kemiallinen kestävyys. ZIF-8:n soveltuvuutta on tutkittu intensiivisesti muun muassa hiilidioksidin talteenottoon erilaisista kaasuseoksista. Kyseistä rakennetta on tutkittu hiilidioksidin erotteluun ja talteenottoon erilaisista kaasuseoksista.³³ Lisäksi rakenteella on huomattu olevan myös katalyyttisiä ominaisuuksia, kun sitä on jälkimodifioitu esimerkiksi lisäämällä rakenteeseen kuparia tai sinkkioksidia, jotka edesauttavat materiaalin soveltumista sorptiomateriaaliksi sekä hiilidioksidin talteenotossa että katalyyttinä esim. Erilaisissa konversioreaktioissa.³⁴ ZIF-8 rakenteessa sinkkiatomi on koordinoitunut tetraedrisesti (kuva 5) neljään 2-metyyli-imidatsolaattiin muodostaen näin kolmiulotteisen ja jatkuvan verkkorakenteen.



Kuva 5. Osa ZIF-8 rakenteesta. Oranssi väri kuvastaa sinkkiatomeita, sininen typpi-atomeita ja harmaa hiiliatomeita. CSD-koodi VELVOY³⁵.

3.3 MOF:iien syntetiikka

MOF:iien syntetiikassa on käytössä monia erilaisia menetelmiä. Kuten rakenneyksikkövalinnat, myös synteessimenetelmät vaikuttavat synteessissä muodostuvan kiderakenteen luonteeseen. Kiteiden muodostumisnopeuteen, rakenteen pysyvyyteen sekä esimerkiksi sorptio-ominaisuuksiin voidaan osaltaan vaikuttaa synteesiolosuhteiden ja -parametrien valinnalla. Näitä parametrejä ovat muun muassa reaktiolämpötila, aika, liuotin, pH sekä lähtöaineiden määrä, stoikiometria ja konsentraatio. Näihin olosuhteisiin on kiinnitettävä erityistä huomiota, kun etsitään mahdollisimman energiatehokasta ja ympäristöystävällistä synteesiä MOF:iien valmistamiseksi suuremmassa skaalassa. Erityisesti suuremmassa tuotantoskaalassa reaktio-olosuhteiden optimointi sekä prosessin mahdolliset ympäristövaikutukset nousevat merkittäviksi tekijöiksi. Reaktioiden olosuhdeoptimoinnilla pyritään saavuttamaan mahdollisimman suuri saanto.^{36,37} Kemiallinen reaktio vaatii monissa tilanteissa ulkoisen energianlähteen ja MOF:iien synteeseissä lähteinä voidaan käyttää muun muassa lämpöä, mekaanista voimaa, mikroaaltoja tai ultraääntä.³⁰

Solvo- ja hydrotermiset synteessimenetelmät ovat varsin suoraviivaisia ja paljon käytettyjä MOF:iien syntetiikassa. Näissä menetelmissä halutut komponentit, kuten metallisuola, ligandi ja mahdolliset apuaineet, liuotetaan reaktioliuokseen ja sekoitetaan keskenään, jonka jälkeen seos laitetaan joko uuniin tai sitä lämmitetään lämpölevyllä vesi- tai öljyhautteessa tyypillisesti 12–48 tunnin ajan. Hydrotermisessä synteessissä liuottimena käytetään vettä, kun taas solvotermisissä reaktioissa käytössä on usein jokin polaarinen orgaaninen liuotin, kuten dimetyyliformamidi (DMF) tai etanoli. Synteeseissä, jotka tehdään uunissa lämmittämällä, käytetään erikseen tähän tarkoitukseen sopivaa

paineastiaa. Autoklaavi (Kuva 6) on metallinen astia, jonka sisällä on yleensä teflonista valmistettu sisäästia, jossa reagenssit ovat. Astia paineistuu lämmityksen seurauksena reaktiolämpötilan ylittäessä reaktioliuottimen kiehumispisteen tilavuuden pysyessä vakiona. Menetelmää käytetään, kun reaktion eteneminen ja komponenttien liukeneminen vaatii normaalia ilmanpainetta sekä huoneenlämpötilaa vaativammat olosuhteet. Vastaavasti ei-solvotermiset synteesit kattavat menetelmät, joissa reaktio tapahtuu reaktioliuoksen kiehumispistettä alemmassa lämpötilassa tai refluksointilämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa. Tällöin lämmittäminen tapahtuu useimmiten lämpölevyn tai -hauteen avulla. Molemmilla näillä menetelmillä voidaan saavuttaa haluttuja kiderakenteita ja usein MOF-rakenne alkaa kiteytyä kontrolloidun jäähtyksen tai esimerkiksi liuottimen haihduttamisen yhteydessä.^{30,37}



Kuva 6. Metallinen autoklaavi ja teflonista valmistettu sisäästia.

Näiden perinteisempien valmistustapojen lisäksi MOF:eja voidaan syntetisoida myös muilla synteesimenetelmillä, joissa energiaa tuodaan reaktioon pääsääntöisesti jollain muulla tavalla, kun suoralla lämmittämisellä. Ultraääntä voidaan käyttää reaktion nopeuttamiseksi tai puhtaasti synteesin ulkoisena energian lähteenä. Tällöin yhdisteen lämmittämiseen käytetään ultraääntä, jonka taajuusalue on 20 kHz-10 MHz. Ultraääntä hyödynnetään yleensä vesihauteessa, jolloin se aiheuttaa paikallisia paine-eroja, jotka synnyttävät ns. kuumia kuplia. Kuplien koon vaihdellessa paineen takia, ne lopulta hajoavat ja voivat nostaa kohdan lämpötilaa hetkellisesti hyvin korkeisiin lukemiin (jopa ~ 4700 °C). Ultraääntä voidaan myös hyödyntää reagenssien liuottamisen nopeuttamisessa esimerkiksi ennen solvotermistä synteesiä.^{27,30} Li *et al.* syntetisoivat³⁸ ensimmäisenä ultraäänellä eli

sonokemiallisin menetelmin HKUST-1 MOF-rakenteen. Solvotermiseen synteisiin verrattuna tällä menetelmällä saatiin lyhennettyä reaktioaikaa vuorokaudesta alle tuntiin. Toinen merkittävä ero oli rakenteen huomattavasti pienempi huokoskoko verrattuna solvotermisesti syntetisoituun MOF:iin, mutta tämä ei vaikuttanut rakenteen muihin fysikaaliskemiallisiin ominaisuuksiin.

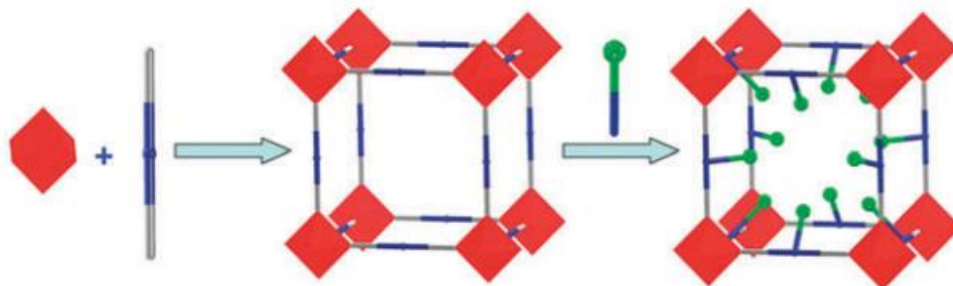
Myös mikroaalloilla voidaan nopeuttaa reaktioita ja käynnissä olevia synteesejä. Mikroaallot saavat aikaan nestefaasin nopeaa kuumenemistä, joka on seurausta molekyylien rotaatiosta ja liikkeestä. Kuten sonokemiallisten menetelmien, myös mikroaaltoavusteisten synteisien eduksi voidaan lukea huomattavasti lyhyemmät reaktioajat. Puolestaan sähkökemiallisessa synteisissä reaktiossa tarvittava energia tulee ulkoisesta energian lähteestä jännitteen avulla ja yleisesti MOF-synteeseissä käytettävien metallisuolojen sijaan hyödynnetään metallisesta anodimateriaalista irtoavia metallioneja. Katodielektrodi suojataan synteisin ajaksi, jotta anodilta irtoavat metalli-ionit eivät kerry katodille vaan ne muodostavat synteisissä halutun tuotteen.^{30,36}

Muista synteesimenetelmistä poiketen mekaaniskemiallisessa synteisissä ei käytetä liuottimia. Tässä menetelmässä energia tuodaan reaktioon esimerkiksi ravistamalla, jauhamalla tai puristamalla jauhemaista reaktioseosta. Mekaaninen voima aiheuttaa lähtöaineiden molekyylinisisäisten sidosten katkeamisen, jolloin MOF-rakenne voi syntyä kemiallisesti muuntuneiden lähtöaineiden vuorovaikutuksien ohjaamana. Tämä synteesimenetelmä on herättänyt kiinnostusta etenkin ympäristön näkökulmasta reaktion ollessa liuotinvapaa. Kuten aiemmin mainituilla vaihtoehtoisilla synteesireiteillä, myös mekaaniskemiallisella menetelmällä voidaan saada reaktioaikoja lyhennettyä merkittävästi, niiden ollessa tyypillisesti noin 10–60 minuuttia.^{27,30}

3.4 Postsynteettinen muokkaaminen

Yksi metalliorganisten verkkorakenteiden kiinnostavimmista ominaisuuksista on niiden suhteellisen helppo postsynteettinen, eli jälkisynteettinen, muokkaaminen (*post synthetic modification*, PSM). Muokkaamalla alkuperäistä syntetisoitua rakennetta voidaan saada aikaiseksi laaja valikoima MOF-derivaatteja, joiden tavoitteena on ollut saada yhdisteiden ominaisuuksia muutetuksi merkittävästi alkuperäistä paremmaksi.¹⁸ MOF:ien verkkorakennetta voidaan muokata jälkikäteen tuomalla siihen uusia funktionaalisia ryhmiä, muokkaamalla jo olemassa olevia ryhmiä tai esimerkiksi muodostamalla noodimetalleihin vapaita koordinaatiopaikkoja. Jälkisynteettisin menetelmin tämä on mahdollista ilman, että rakenteen pysyvyys kärsii. Erilaiset funktionaaliset ryhmät voivat lisätä esimerkiksi MOF:in affiniteettiä haluttua molekyyliä kohtaan tai vastaavasti estää joitakin molekyyliä sitoutumasta rakenteeseen. Jälkisynteettinen muokkaaminen on yksi merkittävistä kemiallisen muokkauksen menetelmistä erityisesti tilanteissa, joissa haluttuja ominaisuuksia ja

funktionaalisia ryhmiä on vaikeaa tai mahdotonta saada rakenteeseen perinteisillä synteessimenetelmillä.²⁷ Kuvassa 7 on esitettyä yksinkertainen kaavakuva huokoisten MOF-materiaalien synteesisistä sekä jälkisynteettisestä muokkaamisesta.

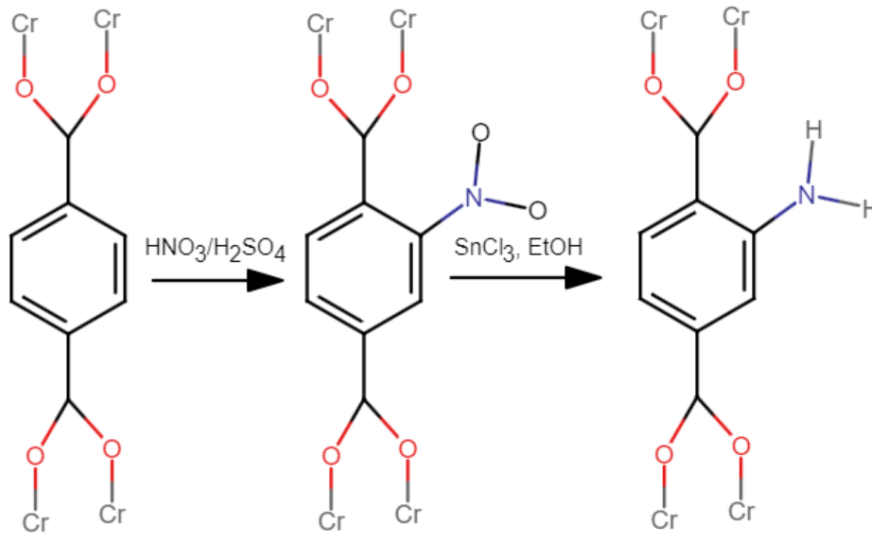


Kuva 7. MOF-rakenteen jälkisynteettistä muokkaamista kuvaava yleinen kaavakuva.³⁹

Tyypillisimpiä MOF-rakenteiden funktionalisointimenetelmiä ovat kemialliset reaktiot, joissa pyritään muokkaamaan rakenteessa olevien ligandien kovalenttisia sidoksia tai metallinoodin ja ligandin välisiä kovalenttisia koordinaatiosidoksia. Näiden lisäksi voidaan käyttää menetelmiä, jotka poistavat MOF-rakenteessa mahdollisesti olevia niin sanottuja suojaavia ryhmiä aktivoiden varsinaisessa MOF-synteesissä suojatun liian reaktiivisen kemiallisen ryhmän.⁴⁰ Metalliorgaanisten materiaalien huokosrakenne mahdollistaa erilaisten katalyyttisten yhdisteiden, kuten metallien tai metallioksidien systemaattisen sijoittumisen rakenteeseen, sillä tietyn MOF:in verkkorakenteen järjestyminen lähtökohtaisesti aina samalla tavalla. Tämä mahdollistaa myös jälkikäteen sijoitettavien ryhmien ohjautumisen huokosrakenteeseen ennalta suunnitelluille paikoille. Muuttamalla systemaattisesti tiettyä rakenteellista yksityiskohtaa verkkorakenteessa, voidaan suhteellisen helposti tutkia erilaisten rakennevarianttien ominaisuuksia ja tarkastella muutosten vaikutuksia erilaisten MOF-varianttien välillä.⁴¹ Tällöin uusien ominaisuuksien saavuttamiseksi riittää joskus vähäisetkin muutokset ilman, että adsorbenttimateriaalin alkuperäistä verkkorakenteen geometriaa tarvitse muuttaa.

Amiinimodifiointi on yksi käytetyimmistä postsynteettisistä menetelmistä MOF:ille, joiden sorptio-ominaisuuksia halutaan muokata. Amiiniryhmiä voi tuoda MOF-rakenteeseen käyttäen esimerkiksi edellä mainittuja suojaavia ryhmiä tai joissain tapauksissa suoraan funktionalisoimalla ryhmän kiinni rakenteeseen. Bernt *et al.* onnistuivat⁴² MIL-101(Cr)-yhdisteen jälkisynteettisessä modifioinnissa

tällä viimeksi mainitulla tavalla funktionalisoimalla amiiniryhmän suoraan kovalenttisella sidoksella bentseenirenkaaseen kuvassa 8 esitetyllä tavalla.⁴³



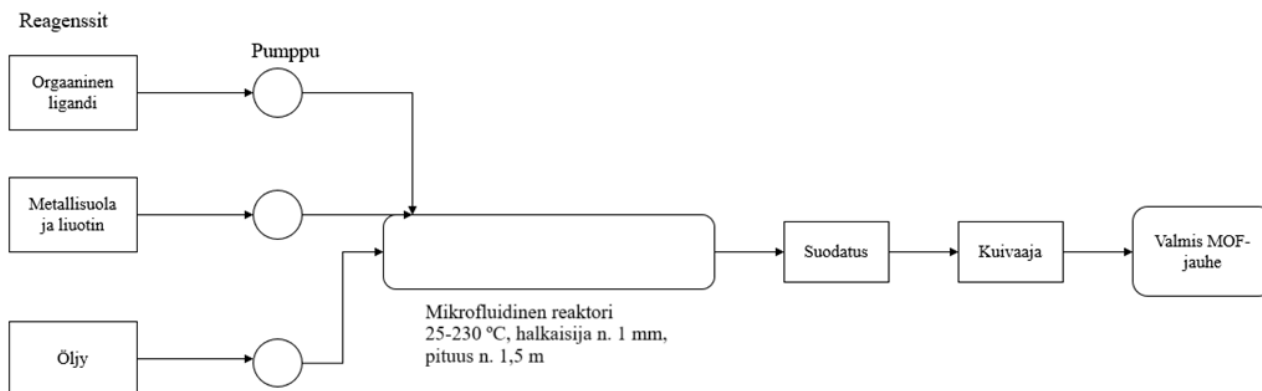
Kuva 8. Esimerkki MIL-101(Cr)-rakenteen jälkisynteettisestä muokkaamisesta NH_2 -MIL-101(Cr)-rakenteeksi. Mukailtu artikkelista.⁴³

Synteeseissä käytetyt liuotinmolekyylit täyttävät syntetisoidun MOF-rakenteen huokokset ja ne poistetaan MOF:in aktivointiprosessissa, jotta rakenne voi toimia sille tarkoitetulla tavalla. Jälkisynteettisistä muokkaamistavoista yleisimpiä ja yksinkertaisimpia on MOF-materiaalin aktivointi, jossa liuotinmolekyylit poistetaan verkkorakenteen huokosista. Aktivointi voidaan tehdä esimerkiksi paineen- tai lämpötilan muutoksella siten, että helposti irtoavat liuotinmolekyylit vapautuvat rakenteesta ja kanavistot täyttyvät vallitsevan atmosfäärin mukaisesti esimerkiksi ilmalla tai typpikaasulla. Aktivointi on välttämätön käsittelyprosessi esimerkiksi talteenottomateriaaleille, jotta yhdiste saavuttaa sille ominaisen parhaan huokostilan ja vapaan ympäristön adsorboituville molekyyleille.²⁷ Korkean kiehumispisteen tai voimakkaasti rakenteeseen sitoutuvien liuotinmolekyyliden, kuten DMF:n, osalta ennen aktivointia voidaan tehdä ns. liuottimen vaihtoreaktio, jossa vaikeammin poistettava liuotin pyritään korvaamaan helpommin haihtuvalla liuottimella, kuten metanolilla, etanolilla tai kloroformilla. Vaihdeavalla liuottimella tulee olla myös suurempi affiniteetti MOF-yhdistettä kohtaan, jotta se pystyy aktiivisesti korvaamaan huokosrakenteessa olevan liuottimen.

3.5 Syntetiikan skaalaus

MOF:ien syntetiikassa on saavutettu paljon edistysaskelia, ja MOF-materiaaleille on löytynyt runsaasti uusia sovellutuksia. Useiden tunnettujen MOF-yhdisteiden synteesimenetelmät ovat vuosien saatossa optimoituneet ja vakiintuneet erityisesti laboratoriomittakaavassa tehtyinä. Suurimpana haasteena MOF:ien laajempaan hyödyntämiseen, erityisesti kaupallistamiseen, ovat synteesien skaalautuvuuden ongelmat niin tarvittavan saannon, käytettyjen reagenssien kuin materiaalien ominaisuuksien säilymisen kannalta. Synteesien skaalautuvuutta tutkitaan paljon eri näkökulmista, joita ovat muun muassa saanto, rakenteen ominaisuudet, prosessoitavuus sekä taloudellisuus ja kestävyys. Esimerkiksi kappaleessa 3.3 esitelty solvoterminen synteesi on laajasti laboratorioissa käytössä oleva menetelmä, jolla saadaan usein syntetisoitua tuotteita milligrammasta grammaskaalaan asti. Laboratoriotyöskentelyssä on myös tavallista, että monet kaupalliset ligandit ja muut reagenssit ovat hyvinkin kalliita ja usein myös ympäristölle haitallisia. Lisäksi monet menetelmät vaativat suhteellisen paljon energiaa ja näistä syistä menetelmien lineaarinen skaalaus suurempiin tuotantomääriin on usein haasteellista tai jopa mahdotonta.⁴⁴

Joitakin menetelmiä synteesien skaalaamiseen on kuitenkin kehitetty sekä teollisuuden aloilla että akateemisessa tutkimustyössä. Paul *et al.* esittelivät artikkelissaan⁴⁴ muutamia uusia menetelmiä synteesien skaalautumiselle. Virtauskemian (*flow chemistry*) menetelmät ovat yksi kiinnostavimmista tavoista materiaalien syntetisoinnissa. Reaktioiden toimintaperiaatteena on lähtöaineiden jatkuva syöttö reaktoriin, joka mahdollistaa reaktion korkean pinta-ala/tilavuus suhteen verrattuna perinteisiin annos-/eräsynteeseihin. Esimerkiksi mikrofluidireaktoreissa (Kuva 9) synteesireaktio tapahtuu hyvin ohuessa putkessa, johon reagenssit syötetään jatkuvana virtana. Reagenssit sekoittuvat putkessa nopeasti ja reaktorissa vallitsee usein solvoteremisille synteeseille ominainen lämpötila. Virtauskemiallisissa menetelmissä voidaan hyödyntää myös putkivirtausreaktoria eli tulppavirtausreaktoria (*plug flow reactor*) sekä jatkuvasekoitesäiliöreaktoria (*continuous stirred tank reactor*). Mikrofluidireaktorilla on mahdollista syntetisoida MOF:ia jatkuvana virtana, jolloin erillisiä yksittäisiä synteesejä ei tarvitse tehdä. Menetelmän heikkoutena on kuitenkin vaadittava korkea lämpötila, mikä lisää prosessin kokonaisenergian kulutusta.



Kuva 9. Kaaviokuva mikrofluidisesta reaktorista ja menetelmään kuuluvasta laitteistosta. Kuva muokattu Paul *et al.* artikkelin⁴⁴ kuvasta.

Edellä mainittujen virtausreaktoreiden lisäksi synteisien skaalaukseen voidaan hyödyntää muun muassa mekaaniskemiallisia menetelmiä. Mekaaniskemiallisilla menetelmillä on saatu valmistettua muun muassa HKUST-1 ja ZIF-8 MOF:eja solvotermistä prosessia suuremmissa tuotantoerissä. Crawford *et al.* esittävät artikkelissaan⁴⁵ HKUST-1 ja ZIF-8 rakenteiden synteesiä mekaaniskemiallisin menetelmin, joiden tavoitteena on ollut vähentää liuottimien käyttöä. Liuottimien käytön minimointi on yksi tärkeistä tekijöistä siirryttäessä MOF:ien synteseissä isompaan skaalaan kestävästi. Crawford *et al.* artikkelissa osoitettiin, että mekaaniskemiallisella kaksoisruuvi/puristusmenetelmällä (*twin screw extruders*) voidaan valmistaa kiteisyydeltään vastaavia HKUST-1 ja ZIF-8 MOF:eja kuin perinteisillä liuosfaasiin perustuvilla synteesimenetelmillä. HKUST-1 osalta liuottimia pystyttiin käyttämään 90 % vähemmän verrattuna muihin menetelmiin ja ZIF-8 osalta synteesi suoritettiin kokonaan ilman liuottimia. Vaikka ympäristöystävällisyyden osalta liuottimien käytön vähäisyys on tavoiteltavaa, on kuitenkin huomattava, että mekaaniskemiallisten reaktioiden reaktiokinetiikka osoittautui huomattavasti hitaammaksi kuin esimerkiksi virtausreaktoreita käytettäessä. Reaktiokinetiikan hitaus voi puolestaan lisätä energiatarvetta, mikä osaltaan voi nostaa synteesin kustannuksia. Lisäksi on huomioitavaa, että vaikka mekaaniskemialliset menetelmät toimivat joillekin MOF:eille hyvin, menetelmiä ei ole vielä kehitetty toimimaan monipuolisesti erilaisille synteseille eikä niitä voida aina pitää parempina vaihtoehtoina suurempia tuotemääriä valmistettaessa.^{44,45}

4. Rakenteiden analytiikka

Synteesituotteiden kemiallisen koostumuksen, puhtauden sekä rakennekemiallisten ominaisuuksien karakterisointi on tärkeä vaihe ennen kuin valmistettujen yhdisteiden fysikaaliskemiallisia ominaisuuksia voidaan tutkia. Vaikka useita aiemmin raportoituja MOF-yhdisteitä voidaan valmistaa jo vakiintunein synteesimenetelmin, muodostuneiden synteesituotteiden kemiallinen ja rakenteellinen koostumus on kuitenkin aina analysoitava, sillä synteesireaktiossa voi tapahtua odottamattomia muutoksia vähäistenkin olosuhdepoikkeamien myötä. MOF:ien karakterisointiin yleisesti käytettyjä analyysitekniikoita ovat muun muassa erilaiset röntgendiffraktioon, termogravimetriaan, FTIR-spektroskopiaan sekä mikroskopiaan perustuvat menetelmät.

4.1 Jauhe- ja yksikideröntgendiffraktometria

Yksi tärkeimmistä MOF:ien rakenneanalytiikassa käytetyistä menetelmistä on yksikideröntgenkristallografia (*single crystal X-Ray diffraction*, SCXRD). Menetelmän käyttö edellyttää kiteisyydeltään laadukkaan, kooltaan n. 100 mikronin, yksittäiskiteen, josta yhdisteen kiderakenne voidaan määrittää. Yksikideröntgenkristallografian avulla saadaan selvitettyä muun muassa kidehila ja alkeiskopin parametrit, atomit sekä atomien väliset sidospituudet ja -kulmat. Menetelmässä yksittäiskide preparoidaan pieneen polymeeriseen näytepidikkeeseen, joka asetetaan diffraktometrissä olevaan goniometriin ja se keskitetään röntgensäteen suhteen siten, että kiteen pyöriessä röntgensäde kulkee kiteen keskuksen läpi. Menetelmä perustuu röntgensäteiden heijastumiseen, eli diffraktioon, atomien elektroneista. Röntgensäde diffraktoituu atomista vain tilanteessa, joissa olosuhteet täyttävät Braggin lain (yhtälö 1).

$$\lambda = 2d\sin\theta, \quad 1$$

jossa λ = mittausaallonpituus, $2d$ = kidetasojen välinen etäisyys, $\sin\theta$ = kohtauskulma. Röntgenfotonin diffraktoituminen tapahtuu ainoastaan, kun yksittäiskiteen kidetasot ovat suuntautuneet juuri oikein suhteessa kohti tulevaan röntgensäteeseen. Voidaan ajatella, että yksittäiskide koostuu useista kidetasoista, jotka kulkevat läpi kiteen kideakseleita eri suuntaisesti poikkileikaten. Kun kidettä pyöritetään mittalaitteessa, röntgensäde voi heijastua tietyistä kidetasosta tietyssä rotaatioasennossa. Mittaus perustuu siihen, että kidettä pyöritetään läpi kaikkien mahdollisten asentojen, jolloin kaikki mahdolliset tasot heijastavat säteitä jossain vaiheessa ja rakenne on mahdollista selvittää.⁴⁶

Jos syntetisoitu yhdiste on hyvin hienoa jauhetta tai yksittäisiä kiteitä ei ole, voidaan yhdisteen kidefaasin tunnistamiseen käyttää jauheröntgendiffraktiota (*powder X-ray diffraction*, PXRD). Tällä menetelmällä voidaan saada tietoa myös näytteen kiteisyydestä ja kidefaasipuhtaudesta. Kiteisten näytteiden osalta voidaan PXRD-menetelmällä saada parhaimmassa tapauksessa selville rakenteen alkeiskoppi ja sitä kautta myös kiderakenne on määritettävissä. Näytteen faasin puhtautta voidaan arvioida vertaamalla mitattua PXRD-kuviota vastaavan yhdisteen yksikidedatasta simuloituihin diffraktiokuvioihin. Vertailua tehdessä tulee kuitenkin muistaa, että simuloitun ja mitatun datan välillä voi olla eroavaisuuksia. PXRD-menetelmässä näyte asetetaan tyypillisesti joko metallista tai yksikidepiistä valmistetulle kuoppalevyille, jossa näytekuopan halkaisija vaihtelee käytettävän näytemäärän mukaisesti noin 10–28 mm välillä. Näytepidike asetetaan mittalaitteeseen, jossa sitä pyöritetään ja näytteestä diffraktoituneet intensiteetit mitataan 2θ kulman funktiona. Yksittäiskiteiden kohdalla todettiin, että kiteen täytyy olla juuri oikeassa asennossa, jotta siihen kohdistuva röntgensäde voi heijastua. Jauhediffraktion osalta lähtökohta diffraktiolle on hieman erilainen, sillä jauhenäyte koostuu mahdollisesti miljoonista kiteistä, jotka ovat orientoituneet jo valmiiksi kaikkiin eri asentoihin ja näin ollen Braggin lain mukaiset diffraktiokulman arvot toteutuvat aina joidenkin kiteiden kautta. Tämä perustuu siihen todennäköisyyteen, että riittävän suuri osuus kiteistä on asettunut niin, että ne täyttävät Braggin lain ja heijastus voi tapahtua.⁴⁶

4.2 Termogravimetria

Adsorbenttina toimivien materiaalien tulee olla kestäviä niin termisesti kuin kemiallisesti. Termogravimetrian avulla saadaan tietoa yhdisteiden termisestä kestävydestä ja käyttökelpoisuudesta sorptiossa vallitsevissa olosuhteissa. Terminen kestävyys voidaan määrittää termogravimetrisellä analyysillä (*thermogravimetric analysis*, TGA). TGA mittauksia varten näytettä punnitaan pieni määrä (~ 4–10 mg) upokkaaseen (usein platina tai Al_2O_3), joka asetetaan laitteistoon. Mittaus perustuu näytteen massahäviöön lämpötilan funktiona, kun näytettä lämmitetään tasaisesti tietyllä nopeudella valitun lämmitysohjelman mukaisesti joko inertissä tai hapettavassa (ilma) kaasukehässä. Lämmitysnopeuden tulee olla sopiva, jotta koko näyte pysyy mahdollisimman tarkasti samassa lämpötilassa mittauksen edetessä, mikä mahdollistaa massan muutoksien havainnoinnin mahdollisimman luotettavasti. Mittauksesta saadun datan perusteella voidaan määrittää muun muassa yhdisteen hajoamislämpötila ja erilaisia lämpötila-alueita, joilla yhdisteestä mahdollisesti poistuu helposti irtoavia liuotinmolekyylejä sekä korkeammassa lämpötilassa termisen hajoamisen seurauksena vapautuvia kaasumaisia komponentteja ja mittauksen päätteeksi jäljelle jäävä hehkutusjännös.⁴⁷

TGA-laitteistolla voidaan mitata myös yhdisteiden sorptio-ominaisuuksia esimerkiksi hiilidioksidin osalta. MOF-yhdisteet aktivoidaan ennen mittausta lämmittämällä niitä termoanalyysin tuloksien perusteella lämpötilaan, jossa kanavistot tyhjäntyvät mahdollisista liuotinmolekyyleistä, mutta eivät ole lähellä hajoamislämpötilaa. Aktivointi tehdään usein N₂-atmosfäärissä. Aktivoinnin jälkeen näytettä lämmitetään valittuun lämpötilaan CO₂-atmosfäärissä ja seurataan massan muutosta, minkä perusteella voidaan havaita lämpötila-alueita, joilla yhdiste sitoo hiilidioksidia itseensä. Tällaista mittausta kutsutaan dynaamiseksi sorptiomittaukseksi. Lämpötila-alueen perusteella voidaan tehdä lisäksi isotermisiä mittauksia, joiden aikana näytettä pidetään vakio-*lämpötilassa*. Tällöin seurataan muuttuuko sitoutuneen hiilidioksidin määrä, kun lämpötilaa ei nosteta mahdollisen optimaalisen talteenottoalueen ohitse, vaan pidetään samassa lämpötilassa tietyn ajanjakson ajan.⁴⁷

4.3 FTIR-spektroskopia

FTIR (*Fourier-Transform infrared spectroscopy*) on infrapunasäteilyyn perustuva spektroskooppinen menetelmä, jossa mitattu spektrin interferogrammi muunnetaan Fourier-muunnoksella spektriksi, joka kuvaa absorption intensiteettiä aaltoluvun funktiona. Tässä yleisesti käytetyssä spektrimuunnoksessa x-akselin arvot ovat aaltolukuina, jotka ovat käänteislukuja mittauksessa käytetystä aallonpituudesta.

IR-spektroskopian avulla voidaan tunnistaa, mitä funktionaalisia ryhmiä mitattu yhdiste sisältää. Mittaus perustuu infrapunasäteilyyn, josta osa kulkee näytteen läpi eli transmittoituu ja osa absorboituu näytteeseen. Kun säteily absorboituu funktionaaliseen ryhmään sille ominaisella aallonpituudella, se alkaa värähdellä, jolloin värähtelyt havaitaan tyypillisinä piikkeinä spektrissä. Funktionaalisten ryhmien värähtely riippuu sidosten luonteesta ja se voi olla symmetristä, epäsymmetristä, tasossa tapahtuvaa taivutusta tai tasosta poikkeavaa taivutusvärähtelyä (kiertyvää tai heiluvaa). Symmetristä värähtelyä ei havaita IR-spektroskopiassa. MOF:ien rakenteiden selvittämisessä IR-spektroskopiaa käytetään esimerkiksi varmistamaan tiettyjen funktionaalisten ryhmien läsnäolo rakenteessa tai saamaan tietoa rakenteen sidostyypeistä.⁴⁸

5. MOF:it hiilidioksidin talteenotossa

Kuten aiemmin on mainittu, metalliorgaanisilla verkkorakenteilla on muihin huokosmateriaaleihin, kuten zeoliitteihin tai silikoihin, verrattuna suurempi aktiivinen pinta-ala. Tämä ominaisuus on avaintekijä, kun halutaan kasvattaa materiaaliin adsorboituvan hiilidioksidin määrää. Affiniteettiä hiilidioksidia kohtaan voidaan lisätä MOF-rakenteisiin esimerkiksi metallien avoimia

koordinaatiopaikkoja (*open metal sites*, OMSs,) lisäämällä tai tuomalla rakenteeseen toiminnallisesti erilaisia kovalenttisesti sitoutuneita funktionaalisia ryhmiä. Nämä tekijät vaikuttavat MOF-materiaalin selektiivisyyteen ja sorptio-ominaisuuksiin. Erityisesti erilaisilla funktionaalisilla variaatioilla voidaan saada aikaiseksi parempi adsorptiokapasiteetti hiilidioksidia kohtaan ja puolestaan vähentää muiden molekyylien, kuten N_2 , CH_4 tai H_2O , adsorboitumista materiaaliin.⁴⁹ Jotta hiilidioksidin talteenotto MOF:eja hyödyntäen olisi kannattavaa, täytyy prosessiin sisältyä tehokkaan talteenoton lisäksi myös toimiva desorptiovaihe, jossa hiilidioksidi vapautetaan rakenteesta tulevaa käyttöä varten. MOF:ien funktionalisoinnilla voidaan vaikuttaa selektiivisyyden lisäksi myös esimerkiksi siihen, kuinka helposti materiaalin regeneraatio tapahtuu.

Regeneraatio tarkoittaa MOF:ien yhteydessä adsorptiomateriaalin syklin vaihetta, jossa siihen voi sitoutua uudelleen talteen otettavia molekyyliä, tässä tapauksessa hiilidioksidia. Käyttökelpoisen MOF-materiaalin tulisi pystyä aina uudelleen sitomaan CO_2 :a ja tämän jälkeen vapauttamaan se seuraavaan käyttötarkoitukseen mahdollisimman pienellä ulkoisella energiantarpeella. Oleellista on myös, että mahdollisimman suuri osa adsorbenttiin sitoutuneesta hiilidioksidista saadaan desorptoitumaan huokosista materiaalin regeneroinnin aikana, jotta adsorboituneen hiilidioksidijäämien kertyminen adsorbenttiin sorptiosykliden myötä olisi mahdollisimman vähäistä. Nykyisin käytetyimpiä menetelmiä hiilidioksidin desorptioon ovat paineen ja lämpötilan muutoksiin perustuvat menetelmät. Näissä menetelmissä prosessin painetta (*pressure/vacuum swing adsorption* PSA/VSA) tai lämpötilaa (*temperature swing adsorption*, TSA) muutetaan siten, että molekyylit irtoavat adsorbenttimateriaalista.⁵⁰

5.1 Hiilidioksidin sitoutuminen MOF-rakenteeseen

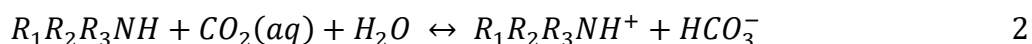
Hiilidioksidi voi sitoutua adsorbenttiin fysisorptiolla, kemisorptiolla tai usein kiinteiden adsorbenttimateriaalien tapauksessa hyödyntäen molempia. Fysisorptioon perustuvissa menetelmissä materiaalin ja sitoutuvan molekyylin välillä ei ole merkittävää selektiivisyyttä, vaan sitoutuminen tapahtuu molekyylien välisillä heikoilla vuorovaikutuksilla. Tästä syystä esimerkiksi vesi kilpailee poolisena molekyylinä hiilidioksidin kanssa samoista adsorptiopaikoista talteenottomateriaaleissa ja veden läsnäolo voi heikentää monien fysisorptisten materiaalien talteenottotehokkuutta. Toisaalta esimerkiksi typpikaasuun verrattuna hiilidioksidilla on suurempi quadrupolimomentti, mikä periaatteessa parantaa fysisorptisten materiaalien selektiivisyyttä juuri hiilidioksidia kohtaan näiden kaasujen läsnä ollessa. Fysisorptiset materiaalit toimivat CO_2 talteenotossa yleensä parhaiten pistelähteissä (savukaasut), joissa CO_2 -pitoisuus on suuri ($\sim 10\%$)⁵¹. Fysisorptisten materiaalien

etuna on yleensä matalampi desorptioon vaadittava energia verrattuna kemisorptiota hyödyntäviin materiaaleihin.⁵⁰

Kemisorptisten materiaalien talteenotto perustuu hiilidioksidin ja adsorbenttien välille muodostuviin kovalenttisiin sidoksiin tai ionisidoksiin. Koska tässä menetelmässä muodostuu kemiallinen sidos vierasmolekyylin ja adsorbenttien välille, voidaan selektiivisyyteen vaikuttaa komponenttivalinnoilla, sillä sidokset ja ioniparit muodostuvat vain sopivien funktionaalisten ryhmien ja hiilidioksidin välille.¹⁰ Hiilidioksidi voi sitoutua rakenteessa joko funktionaalisiin ryhmiin, metallien avoimiin koordinaatiopaikkoihin tai apuligandeihin. Hiilidioksidi on hyvin stabiili molekyyli, joka on geometrialtaan lineaarinen. Sitoutuminen CO₂ ja adsorbenttimateriaalin välillä tapahtuu hiilidioksidin elektrofiilisen hiilen sekä MOF:in nukleofiilisen ryhmän välillä. Sidoksen tulee olla luonteeltaan sellainen, että se on tarpeeksi vahva pitämään hiilidioksidin kiinni materiaalissa, mutta toisaalta suhteellisen helposti katkeava, jotta hiilidioksidin desorptio on mahdollinen ja desorptioon kuuluva energiamäärä ei ole liian korkea. Liian vahvojen sidosten takia materiaaliin voi herkästi kertyä hiilidioksidia jokaisen syklin aikana ja materiaalin käyttöikä lyhenee.^{10,50}

Hiilidioksidin talteenotossa erilaiset amiiniryhmät, erityisesti primääriset amiinit, ovat osoittautuneet toimiviksi funktionaalisiksi ryhmiksi, jopa matalissa CO₂-pitoisuuksissa. Hiilidioksidin ja amiinien välisissä reaktioissa amiinit toimivat Lewisin emäksinä ja hiilidioksidi Lewisin happoina. Polaariset primääriset amiinit vuorovaikuttavat tehokkaasti hiilidioksidin kanssa ja tämä parantaa selektiivisyyttä. Lisäksi on huomattu, että amiinit voivat vaikuttaa positiivisesti myös materiaalin muihin toimintakapasiteetteihin. Esimerkiksi MIL-101(Al) ja vastaavan amiinifunktionalisoidun NH₂-MIL-101(Al) rakenteiden eroa tutkineet Serra-Crespo *et al.* huomasivat⁵², että NH₂-MIL-101(Al) rakenteella on funktionalisoimatonta adsorbenttia korkeampi selektiivisyys sekä kapasiteetti hiilidioksidin talteenotossa. Lisäksi kyseisellä MOF:illa oli nopeampi regeneraatio sykli sekä korkeampi terminen kestävyys kuin MIL-101(Al) MOF:illa²⁷.

Aiemmin fysisorption yhteydessä mainittu polaarinen molekyyli vesi on myös kemisorption yhteydessä hieman ristiriitainen molekyyli. Joissain tilanteissa vesi voi heikentää MOF-materiaalien kemiallista kestävyyttä, mutta toisaalta vesi toimii hiilidioksidin talteenoton mahdollistajana tertiääristen amiinien osalta, jotka eivät voi muodostaa karbamaattisidosta hiilidioksidin kanssa. Tertiääristen amiinien tapauksessa veden läsnä ollessa muodostuu hiilihappoa (H₂CO₃), joka deprotonoituu luovuttaen protonin tertiääriselle amiinille, jolloin amiini kvaternisoituu ja anioniksi jää vetykarbonaatti (HCO₃⁻). Alla olevassa reaktioyhtälössä on kuvattuna kokonaisreaktion tapahtuminen.¹⁶



Primääriset sekä sekundääriset amiinit voivat reagoida vedellisissä olosuhteissa vastaavalla tavalla muodostaen karbamaattia ja veden läsnä ollessa karbamaatin muodostus on näiden amiinien osalta stoikiometrisesti tehokkaampaa, sillä reaktiossa hiilidioksidia ja amiinia kuluu 1:1. Primääriset ja sekundääriset amiinit pystyvät kuitenkin reagoimaan myös kuivissa olosuhteissa. Vedettömissä olosuhteissa primääristen ja sekundääristen amiinien nukleofiilinen tyyppi muodostaa sidoksen hiilidioksidin hiilen kanssa, jolloin muodostuu kahtaisioni. Kahtaisionin amiiniryhmä deprotonoituu toisen amiiniryhmän toimesta, jolloin muodostuu protonoitu amiini ja anionin karbamaatti.⁵⁰

5.2 MOF:it talteenottomateriaaleina

Tehokkaan talteenottomateriaalin yksi tärkeimpiä ominaisuuksia on hyvä adsorptiokapasiteetti. Adsorptiokapasiteettiä voidaan mitata esimerkiksi gravimetrisesti: adsorboidun yhdisteen massa/adsorbentin massa (mg/g) tai tilavuuden perusteella: adsorboitu tilavuus/adsorbentin tilavuus (v/v). MOF:ia voidaan pitää tehokkaana ja kilpailukykyisenä adsorbenttimateriaalina, kun sen kapasiteetti on 3,0 mmol/g tai tätä korkeampi. Talteenottoprosessiin liittyy olennaisesti myös termi adsorptiolämpö (Q_{st}). Termi kuvaa sitoutuneen hiilidioksidin vuorovaikutuksen voimakkuutta materiaalin kanssa ja sitä energiamäärää, joka tarvitaan adsorbenttimateriaalin desorptiovaiheessa, eli adsorbentin regeneraatiossa. Termi on suoraan verrannollinen adsorptiokapasiteettiin sekä hiilidioksidin ja materiaalin väliseen vuorovaikutuksen voimakkuuteen, jolloin korkea adsorptiolämmön arvo tarkoittaa suurta energiavaadetta regeneroinnin yhteydessä. Hiilidioksidin yhteydessä ihanteellinen adsorptiolämmön arvo on 35–50 kJ/mol.⁵³

Toinen merkittävä ominaisuus on talteenottomateriaalin korkea selektiivisyys. Selektiivisyys voidaan määrittellä eri tekijöiden kautta riippuen kaasujen erottelumekanismista. Hiilidioksidin ja adsorbenttimateriaalin funktionaalisten ryhmien välisten kemiallisten vuorovaikutusten lisäksi selektiivisyyttä voidaan saada aikaiseksi muillakin menetelmillä. Kineettinen erottelu perustuu sekä molekyylien että materiaalin kokoon ja muotoon, jolloin huokosrakenteeseen valikoituu spesifisti vain tiettyjä kineettisiä ominaisuuksia omaavat molekyylit. Usein kemisorptisissa menetelmissä hyödynnetään vuorovaikutusten lisäksi juuri kineettistä erottelua. Termodynaaminen erottelu puolestaan perustuu materiaalin fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten quadrupolimomenttiin ja polaarisuuteen, joita hyödynnetään fysisorptisissa menetelmissä.⁵³

Näitä edellä mainittuja sorptio-ominaisuuksia tulee MOF-materiaaleja suunniteltaessa tasapainotella esimerkiksi sen mukaan, onko materiaali suunniteltu adsorboimaan/absorboimaan hiilidioksidia suoraan ilmasta (DAC-menetelmä) vai savukaasuista. DAC-menetelmässä käytettyjen MOF:ien tulee olla erityisen selektiivisiä hiilidioksidia kohtaan hiilidioksidin pitoisuuden ollessa erittäin alhainen (~ 400 ppm) ilman muihin kaasumaisiin komponentteihin verrattuna. Savukaasuissa hiilidioksidin pitoisuus on luonnollisesti suurempi sen ollessa noin 10 % savukaasun koostumuksesta. Selektiivisyyttä ja tehokasta sorptiota tavoiteltaessa on myös otettava huomioon jokaisen funktionaalisuuden niin sanotusti vastakkainen vaikutus toiseen ominaisuuteen. Kun talteenottoa parannetaan lisäämällä hiilidioksidin kanssa tehokkaammin vuorovaikuttavia ryhmiä, lisää se usein desorptioon vaadittavan energian määrää. Myös funktionaalisten ryhmien koko vaikuttaa siihen, kuinka paljon materiaalissa on tilaa läpi kulkevalle kaasuvirralle. Samalla tavalla huokoskoko vaikuttaa CO₂ talteenoton kapasiteettiin siten, että pienemmät huokokset saavat aikaan suuremman aktiivisen pinta-alan, mutta toisaalta pienempiin huokosiin mahtuu vähemmän juuri edellä mainittuja talteenottoa parantavia ryhmiä.¹⁰

Talteenottoon ja desorptioon käytettäviltä MOF:eilta vaaditaan myös hyvää kestävyyttä monesta näkökulmasta. Adsorbentin kemiallista ja mekaanista kestävyyttä vaaditaan monissa hiilidioksidin talteenottoympäristöissä. Materiaalien tulisi kestää happamia kaasuja, kuten typen ja rikin oksideja, sekä lähes aina vettä. Monissa regeneraatioprosesseissa materiaalit altistuvat myös esimerkiksi suurille paineen ja lämpötilan vaihteluille ja on tärkeää, että materiaali pysyy käyttökelpoisena syklistä toiseen. Nämä edellä mainitut olosuhteet vaativat rakenteelta mekaanista sekä termistä kestävyyttä.^{53,54}

5.3 Zeoliittiset imidatsolaatti huokosrakenteet hiilidioksidin talteenotossa

Metalliorganisten verkkorakenteiden alaryhmänä zeoliittisilla imidatsolaattirakenteilla (ZIF) on paljon vastaavanlaisia ominaisuuksia kuin MOF:eilla ja niitäkin tutkitaan aktiivisesti hiilidioksidin talteenottomateriaaleina. ZIF:it ovat huokoisia ja polymeerisiä rakenteita, joiden rakennetta ja funktionaalisuutta pystytään muokkaamaan. ZIF-materiaalien yksi kiinnostavimmista ominaisuuksista erityisesti hiilidioksidin talteenotossa on niiden hydrofobisuus, sillä CO₂:n talteenotossa ympäristössä on usein vettä läsnä. ZIF-rakenteet voivat toimia kiinteinä adsorbenttimateriaaleina hiilidioksidin talteenotossa ja MOF:ien tavoin myös ZIF:ien sorptiokykyä voidaan optimoida esimerkiksi erilaisilla funktionaalisilla ryhmillä.³² ZIF:ien hiilidioksidin talteenottokyky perustuu pääasiassa adsorbenttimateriaalin termodynaamisiin sekä

fysikaaliskemiallisiin ominaisuuksiin. Matalassa paineessa tapahtuva selektiivinen hiilidioksidin talteenotto perustuu adsorbenttin ja hiilidioksidin väliseen vuorovaikutukseen.³²

ZIF:ien erityisen hyvä kemiallinen sekä terminen kestävyys edesauttavat niiden käyttöä adsorbenttina. Esimerkiksi edellä mainittu ZIF-8-rakenne säilyttää huokoisuuden sekä kiteisyyden, vaikka sitä keitetään vedessä/emäksisissä liuksissa tai refluksoidaan orgaanisessa liuotimessa. Hyvän kemiallisen ja termisen kestävyuden ansiosta ZIF:ien imidatsolaattiligandien funktionaalisuutta voidaan suhteellisen helposti muokata kemiallisesti ilman, että rakenteen topologia muuttuu.⁵⁵

Hiilidioksidin talteenottoa ja kaasujen erottamista ZIF-pohjaisilla materiaaleilla tutkitaan MOF:ien tavoin erittäin intensiivisesti ja rakenteiden optimointi on useiden tutkimusten kohteena. Qian *et al.* esittelivät artikkelissaan⁵⁶ ZIF-302-nanopartikkeleilla modifioidun sekamatriisikalvon (*mixed matrix membranes*, MMMs) ZIF-302/P84, joka toimi CO₂/N₂ kaasujen erottelussa merkittävästi paremmin omaten huomattavasti korkeampia talteenottokapasiteetteja verrattuna modifioimattomaan sekamatriisikalvoon. Erityisesti hydrofobisten ZIF-302-partikkelien ansiosta ZIF-302/P84 säilytti toimintakykynsä myös kosteissa oloissa. Kyseiseen kalvoon oli pakattu 30 painoprosenttia ZIF-302-partikkeleita. Usman *et al.* raportoivat⁵⁷ puolestaan kovalenttisesti funktionalisoidusta ZIF-90-rakenteesta, johon lisättiin jälkisynteettisin menetelmin etanoliamiinia lisäämään CO₂ talteenottokapasiteettia ja CO₂/N₂ kaasujen erottelukykyä. Tutkimuksen perusteella kokonaistalteenottokapasiteetti oli modifioidulla 50-PSM-ZIF-90 pienempi kuin alkuperäisellä ZIF-90:llä, joka saattoi johtua huokoskoon pienenemisestä modifioinnin seurauksena. Matalassa paineessa 50-PSM-ZIF-90 osoitti kuitenkin suurempaa talteenottokapasiteettia rakenteen sisältämien amiiniryhmien seurauksena.⁵⁷

6. Hiilidioksidin konversiomenetelmiä

Heterogeenisten katalyyttien kehittämisessä sekä muokkaamisessa on pitkään hyödynnetty tarkkaan suunniteltuja aktiivisia rajapintoja katalyytin sekä reagoivien aineiden välillä. Näiden rajapintojen moduloinnilla on kehitetty katalyyttejä, jotka sisältävät samanaikaisesti useampia toiminnallisuuksia integroituna samaan rakenteeseen. Tyypillisesti nykykäytössä olevia katalyyttisiä materiaaleja on kuitenkin ollut hankalaa hienosäätää ja kehittää siten, että niiden talteenottokapasiteetti olisi mahdollisimman korkea ja ne sisältäisivät riittävästi funktionalisoitavia kohtia rakenteessa, sillä molekulaariset rakenteet ovat yleensä molekulaarisesti monimutkaisia ja niiden kemiallinen muokkaus on vaikeaa. Metalliorgaaniset verkkorakenteet ovat tarjonneet muokattavuutensa ansiosta

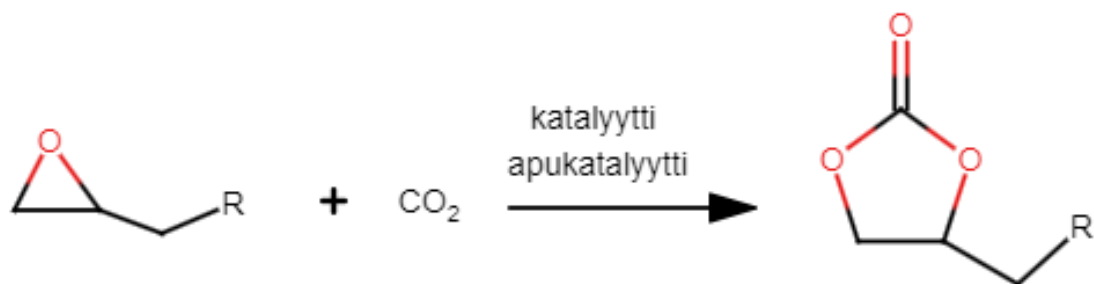
ratkaisuja tähän ongelmaan. MOF-rakenteita voidaan käyttää katalyytteinä, katalyyttien kiinnitysalustana tai esimerkiksi prekursoreina halutuille yhdisteille.⁵⁸ Lähtökohtana MOF-materiaalien suunnittelulle voidaan pitää erilaisia käyttötarkoituksia. Hiilidioksidin talteenotossa ja hyödyntämisessä jatkokäyttöä varten MOF:eja voidaan suunnitella joko toimimaan vain CO₂ talteenottajana tai aktiivisena katalyyttina konversioreaktioissa. Joissain tilanteissa MOF-materiaalin ominaisuudet voivat mahdollistaa molempien reaktioiden tapahtumisen samassa rakenteessa. Näitä sekä adsorptioon että konversioon käytettäviä MOF:eja kutsutaan kaksitoimisiksi MOF-yhdisteiksi (*dual-function MOFs*).

Hiilidioksidi on molekyylinä hyvin stabiili ja sen muuntaminen muiksi aineiksi vaatii aina paljon ulkoista energiaa. Hiilidioksidia on kuitenkin mahdollista muuntaa moniksi hyödyllisiksi kemikaaleiksi, kuten hiilimonoksidiksi, metanoliksi, etyleeniksi tai etanoliksi hyödyntäen katalyyttisiä prosesseja. Erilaisia vaihtoehtoja ovat esimerkiksi foto-, elektro- tai termokatalyyttiset prosessit, joissa MOF:it voivat toimia kemiallisina katalyytteinä.⁵⁹ Hiilidioksidin konversio arvokkaammiksi kemikaaleiksi ja puhtaiksi polttoaineiksi kannattavien katalyyttisten prosessien kautta olisi lupaava keino edesauttaa hiilen kiertotalouden positiivista kehitystä.⁶⁰

6.1 Konversio orgaanisiksi yhdisteiksi

Hiilidioksidin konversioreaktioissa MOF-materiaaleja voidaan käyttää joko katalyytteinä tai katalyytin kiinnitysalustana. Hiilidioksidia voidaan MOF:ien avulla pelkistää esimerkiksi hiilimonoksidiksi, metaaniksi tai metanoliksi. Toinen reitti hiilidioksidin hyödyntämiselle on muut kemialliset konversiot, joissa hiilidioksidi reagoi erilaisten syöttöaineiden kanssa muodostaen orgaanisia yhdisteitä, kuten poly- ja syklokarbonaatteja. Näillä yhdisteillä on laajasti käyttökohteita lääketeollisuudessa esimerkiksi synteesien välituotteina.

Epoksidien ja hiilidioksidin sykloadditioreaktiot ovat paljon tutkittuja ja hyödynnettyjä reaktioita syklisten karbonaattien syntetisoinnissa. Sykloadditioreaktioissa käytetään usein hapanta katalyyttiä, joka koordinoituu epoksidiin johtaen alkoksidin muodostumiseen apukatalyytin nukleofiilisen hyökkäyksen seurauksena. Alkoksidi toimii reaktiossa välituotteena, joka voi reagoida hiilidioksidin kanssa muodostaen syklisten karbonaatin. Reaktiossa apukatalyytti regeneroituu ja sitä voidaan käyttää uudelleen seuraavassa syklistä. Apukatalyyttinä käytetään usein tetraalkyyliammoniumhalideita ja katalyyttinä metalli-ioneita tai protoneita. Kuvan 10 yhtälö kuvastaa epoksidien yleistä sykloaddition kokonaisreaktiota.

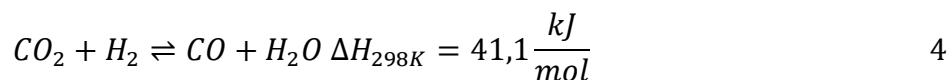
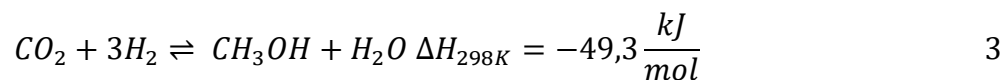


Kuva 10. Yleinen yhtälö epoksidien sykloadditioreaktiosta. R kuvaa epoksidiin substioitua ryhmää.

MOF-yhdisteiden joukossa on useita toiminnallisesti hiilidioksidin konversioon soveltuvia rakenteita, jotka voidaan jaotella sen mukaisesti, miten katalyyttisesti aktiiviset kohdat ovat rakenteeseen sijoittuneet. Katalyyttisesti aktiivisia kohtia voi MOF:issa olla muun muassa sen sekundäärisessä rakenneyksikössä (SBU)/noodimetallissa, funktionaalisissa ryhmissä tai molemmissa yhtäaikaan. Fe-MIL-101 on esimerkki MOF:ista, jonka katalyyttinen aktiivisuus perustuu sen noodimetalleihin. Noodimetallissa on vapaita koordinaatiopaikkoja, jotka toimivat reaktiossa Lewisin happoina aktivoiden epoksidia. Tämän kaltaisilla yhdisteillä ei ole rakenteessaan kokonaisreaktiossa tarvittavaa Lewisin emästä, joten konversioreaktioon on lisättävä myös niin sanottu apukatalyytti. Fe-MIL-101 voi saavuttaa huoneenlämpötilassa ja 8 bar paineessa jopa 93 % konversioasteen. Tämän rakenteen heikkoutena on kuitenkin huokosten tukkeutuminen ja rakenteen osittainen hajoaminen muutamien syklien jälkeen.⁶¹

Hydrogenaatiolla eli hydrauksella voidaan puolestaan muuntaa hiilidioksidia vedyn avulla erilaisiksi hiilivedyiksi ja happipitoisiksi yhdisteiksi, esimerkiksi yhden hiilen sisältäviksi metanoliksi tai metaaniksi. Myös hieman haastavampia kahden tai useamman hiilen sisältäviä yhdisteitä, kuten etanolia tai etaania, on mahdollista valmistaa hydrauksella. Yhtälöstä 3 nähdään, että hiilidioksidin hydraus metanoliksi on eksotermisen reaktio. Reaktioyhtälö itsessään kuvastaa vain kokonaisreaktion tapahtumista, mutta ennen vedyttämistä hiilidioksidi täytyy pelkistää, yleensä hiilimonoksidiksi, jotta metanolia voi muodostua reaktiossa vedyn kanssa. Vastaavasti monet muutkin hydrausreaktiot ovat eksotermisiä, mutta hiilidioksidin C=O-sidoksen katkaisuun tarvitaan kuitenkin suuri määrä energiaa ja tästä syystä reaktiolämpötilojen on oltava suhteellisen korkeat (~240–300 °C). Kahden tai useamman hiilen tapauksissa yleensä vaaditaan myös korkeaa reaktiopainetta, jotta C-C-sidos saadaan muodostumaan.⁶⁰ Reaktiolämpötilan nostaminen suosii kilpailevan vesikaasun siirtoreaktion (*water gas shift reaction*, WGSR) tapahtumista, sillä kyseinen

reaktio on endoterminen. Tarvittava reaktiolämpötila saa siis aikaan kilpailevan reaktion (yhtälö 4), jossa muodostuu hiilimonoksidia.



Hiilimonoksidin muodostuminen on yksi suurimmista ongelmista nykyisin metanolin valmistuksessa käytettävillä Cu/ZnO/Al₂O katalyyteillä. MOF:ien katalyyttisiä ominaisuuksia on pyritty kehittämään myös tätä ongelmaa silmällä pitäen. Esimerkiksi Rungtaweevoranit *et al.* raportoivat artikkelissaan⁶² zirkoniuumpohjaisesta UiO-66 MOF:ista, johon liitettiin ensimmäistä kertaa Cu-nanopartikkeleita suoraan verkkorakenteen sisälle sen sijaan, että ne olisivat sen pinnalla. Tutkimuksessa vertailtiin syntetisoidun Cu@UiO-66 sekä Cu/ZnO/Al₂O katalyyttien eroja metanolin tuotannossa eri lämpötiloissa ja tarkkailtiin hiilimonoksidin muodostumista. Cu@UiO-66 oli tutkimuksen perusteella katalyyttisesti aktiivisempi kuin Cu/ZnO/Al₂O ja reaktiossa ei muodostunut lainkaan hiilimonoksidia missään mittauslämpötilassa (175, 200, 225 ja 250 °C). UiO-66 osoittautui artikkelissa tutkituista yhdisteistä parhaaksi promoottoriksi kuparikatalyytin toiminnalle.⁶²

6.2 Fotokatalyyttinen pelkistäminen

Fotokatalyyttinen reaktio tapahtuu valosta saatavan energian avulla ja on yksi tutkituimmista katalyysireiteistä CO₂ pelkistämiseksi. Auringon valo on kiinnostava energianlähde reaktioille, sillä sitä hyödyntämällä voitaisiin saavuttaa hiilineutraali tilanne, jossa kaikki ylimääräinen tuotettu hiilidioksidi saataisiin jatkokäyttöön hyödyllisiksi aineiksi. Fotokatalyyttinä käytettävässä materiaalissa tulee olla jokin valon energiasta virittyvä komponentti. Reaktiomekanismi on valokatalysoiduissa reaktioissa monimutkainen protoniavusteinen monielektronireaktio ja sen perusajatus vastaa luonnollista fotosynteesiä. Fotokatalyyttiset reaktiot ovat herättäneet mielenkiintoa, sillä ne voivat olla kokonaisuudessaan ympäristöystävällisiä ja ne tarvitsevat vain vähän ulkoista energiaa.⁶³

Hiilidioksidin pelkistäminen CO₂⁻-muotoon on käytännössä mahdotonta, sillä reaktion pelkistyspotentiaali on hyvin negatiivinen (-1,9 V). Tämän reaktion toteuttaminen vaatisi sen, että katalyytin pelkistyspotentiaali olisi vielä negatiivisempi. Tämän reaktion sijasta useampien

elektronien ja protonien avustamat pelkistyspuolireaktiot ovat paljon käyttökelpoisempia, sillä niiden pelkistyspotentiaalit (Taulukko 1) ovat pienempiä ja siten helpommin toteutettavissa.

Taulukko 1. Erilaisten reaktioiden pelkistyspotentiaaleja.

Yhtälö	E (V)
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-1,9
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
$\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24

Fotokatalyydin ensimmäiseksi vaiheeksi voidaan MOF:ien kohdalla katsoa hiilidioksidin adsorboituminen materiaaliin ja sen vuorovaikutus aktiivisten kohtien kanssa. Fotokatalyydin pääperiaatteen mukaisesti MOF-materiaalissa on oltava jokin valoa absorboiva osa, joka johtaa elektronin virittymiseen ja varauksen siirron muodostumiseen. Virittyminen mahdollistaa elektroninsiirron ja virittyneet elektronit siirtyvät katalyytin aktiivisiin kohtiin jättäen vapaita aukkoja valenssivyölle. Siirtyvät elektronit pelkistävät hiilidioksidia katalyytin aktiivisissa kohdissa ja vastaavasti syntyneet aukot hapettuvat esimerkiksi veden vaikutuksesta synnyttäen protoneita. Elektronin ja aukon välisen potentiaalın on oltava tarpeeksi negatiivinen pelkistysreaktiota varten, mutta tarpeeksi positiivinen tapahtuvaa hapetuspuolireaktiota varten. Eli virittymisessä syntyvän HOMO:n (*highest occupied molecular orbital*) ja LUMO:n (*lowest unoccupied molecular orbital*) välinen energiaero ei saa olla liian suuri, jotta elektroninsiirto on mahdollinen, mutta toisaalta se ei saa olla liian pieni, jotta yhdisteen omat elektronit eivät täytä syntyneitä aukkoja. Juuri HOMO:n ja LUMO:n välisen energiaeron optimointi on tärkeässä roolissa tuotteen selektiivisyyden kontrolloinnissa.^{34,64}

Yleisesti fotokatalyyteinä käytettyjen puolijohdemateriaalien, kuten metallioksidien, heikkouksia ovat valenssivyön vapaiden aukkojen ja yhdisteen omien elektronien rekombinaatiot, jotka estävät tarkoituksenmukaisen katalyydsireaktion tapahtumista, sekä huono CO₂ adsorptiokapasiteetti. MOF-materiaalien hyvä adsorptiokapasiteetti onkin yksi syistä, minkä takia niitä on alettu tutkia enemmänkin fotokatalyydin yhteydessä. Kokeellisissa tutkimuksissa on näytetty, että MOF-pohjaisilla fotokatalyyteillä on saatu pelkistettyä hiilidioksidia muun muassa orgaanisiksi yhdisteiksi. MOF:ien etuna on niiden tarkka ja hyvin tunnettu rakenne, jota voidaan muokata fotokatalyytiin

sopivaksi HOMO-LUMO-energiaeroa säätelemällä. Hyviä fotokatalyyttejä on valmistettu hyödyntämällä esimerkiksi fotosensitiivisiä, elektronirikkaita tai amiinimodifioituja funktionaalisia ligandeja.⁶⁴

6.3 Termokatalyyttiset prosessit

Yleisesti termokatalyyttiset prosessit perustuvat ulkoiseen lämpöön, joka tuodaan prosessiin kemiallisten reaktioiden tapahtumiseksi. Reaktioastian lämmittäminen on varsin suoraviivainen ja yksinkertainen tapa saada tuotua reaktioon energiaa. Menetelmän heikkouksia ovat kuitenkin muun muassa suuri energian tarve sekä korkea lämpötila, joka aiheuttaa usein heikentää katalyytin elinikää toistuvissa prosesseissa. Termokatalyyttisillä menetelmillä voidaan tehdä esimerkiksi orgaanisten yhdisteiden hapettamista heterogeenisillä katalyyteillä, mikä on menetelmänä orgaanisessa synteetikemialla tärkeä. Kyseisessä menetelmässä törmätään kuitenkin usein MOF:ien kohdalla heikkoon kemialliseen kestävyYTEEN joissain orgaanisissa liuotimissa, mikä johtaa noodimetallin huuhtoutumiseen rakenteesta. MOF:ien funktionalisoinnilla voidaan kuitenkin saavuttaa tehokkaitakin materiaaleja, joilla on parempi kestävyys sekä korkeampi katalyyttinen aktiivisuus.⁶⁵

Toinen yleinen termokatalyyttinen menetelmä on selektiivinen pelkistäminen, joka on noussut kiinnostavaksi menetelmäksi kemianteollisuudessa ja lääketieteellisuudessa, kun suurta selektiivisyyttä on alettu painottaa yhä enemmän synteesituotteiden osalta. Katalyyttien osalta erityisesti kokoselektiivinen katalyyysi ja polaaristen ei-saturoitujen ryhmien pelkistäminen ovat kaksi paljon tutkittua menetelmää. Yleisimpiä ongelmia näissä katalyyseissä on selektiivisyyden heikko sääntely sekä metallien huuhtoutuminen ja sitä myötä aktiivisuuden laskeminen. MOF:it, joita on modifioitu metallisilla nanopartikkeleilla (MNP@MOFs, *metal nanoparticles on MOFs*), ovat yksi tällä hetkellä tutkituimmista MOF-rakenteista tähän menetelmään.⁶⁵

Foto-terminen katalyyysi on terminä vielä toistaiseksi vakiintumaton ja sillä saatetaan kirjallisuudessa tarkoittaa kahta eri asiaa. Yhä useammin termillä pyritään tarkoittamaan tilannetta, jossa katalyyssissä käytetään sekä foto- että termokatalyyysiä siten, että valon ohjaaminen prosessiin lämmittää systeemiä itsessään eli ulkoista lämmitystä ei käytetä. Kuitenkin joissain tilanteissa termiin saattaa törmätä tilanteissa, joissa ulkoista lämpöä on käytetty yhdessä valonlähteen kanssa. Yksi menetelmän käyttökohteista on arvokkaampien kemikaalien tuotanto hiilidioksidista pelkistämällä. Näitä samoja kemikaaleja (CO, CH₄ ja CH₃OH) on käsitelty myös muiden konversioreaktioiden yhteydessä.⁶⁶ Zhang *et al.* julkaisivat tiettävästi ensimmäisen tutkimuksen⁶⁷, jossa oli tutkittu hiilidioksidin hydrausta metanoliksi foto-terminisellä katalyyssillä. Tutkimuksessa oli käytetty ZIF-8-rakennetta, johon oli lisätty kulta- sekä platinan nanopartikkeleita (Au@Pt@ZIF-8). Tutkimuksessa oli havaittu,

että paras tulos saavutettiin 150 °C lämpötilassa ja valon läsnä ollessa eli molempia katalyysimenetelmiä yhtä aikaa käyttämällä. Foto-termisellä katalyysillä oli tutkimuksen mukaan yli kymmenkertainen metanolisaanto verrattuna pelkästään termokatalyysillä saatuun saantoon. Tutkimuksen lopputuloksena todettiin, että kyseisellä katalyytillä hiilidioksidin hydrausreaktioon tarvittavaa lämpötilaa saatiin alennettua.

7. Metanoli

Metanoli on tärkeä raaka-aine kemianteollisuudessa ja sitä voidaan käyttää muun muassa liuottimena erilaisissa prosesseissa, teollisuuden jätevesien puhdistamisessa, maalien, muovien ja kankaiden valmistuksessa sekä polttoaineena. Kuluttajatuotteissa metanolia käytetään esimerkiksi tuulilasipesunesteissä ja jäänpoistonesteissä. Metanolia tarvitaan teollisuudessa valtavia määriä ja sitä valmistetaan hiilipohjaisista raaka-aineista, minkä takia sen valmistuksessa pyritään siirtymään kestävämpiin ja vihreämpiin vaihtoehtoihin. Erityisesti vihreän metanolin tuotantoa pidetään mahdollisena vaihtoehtona vedyn varastoinnille sekä samalla jo olemassa olevan hiilidioksidin hyötykäytölle ja konversiolle. Esimerkiksi hiilidioksidin hydrausreaktioissa tämä tarkoittaisi, että käytetyn vedyn tulisi olla tuotettu vihreillä tai vähintäänkin vihreämmillä menetelmillä eli käyttäen uusiutuvaa energiaa. Vihreää vetyä voidaan pääasiassa valmistaa veden halkaisureaktioissa elektrolyytisesti tai valokatalyysillä, joihin johdettu energia on tuotettu uusiutuvista lähteistä. Valmistettaessa metanolia hiilidioksidista ja vihreästä vedystä voi metanoli olla yksi avaintekijä siirryttäessä pois fossiilisista polttoaineista sen helpon säilytyksen ja energiatihedyn ansiosta.⁵ Vihreän metanolin valmistaminen on kuitenkin riippuvaista uusiutuvasta energiasta, jonka vakaan tuotannon haasteita ovat muuttuvat sääolosuhteet ja vielä toistaiseksi riittämätön määrä voimaloita.

Metanoli voidaan luokitella sen valmistustavan mukaan ruskeaan, harmaaseen, siniseen, e-metanoliin ja biometanoliin. Ruskea metanoli valmistetaan uusiutumattomasta raaka-aineesta, kivihiilestä, ja tämän tuotantotavan hiilidioksidivaikutukset ovat kaikista mainituista luokista suurimmat. Harmaa metanoli tuotetaan maakaasusta, joka on myös uusiutumaton raaka-aine. Suurin osa tällä hetkellä tuotetusta metanolista valmistetaan tällä menetelmällä. Sinisen metanolin valmistuksessa hyödynnetään hiilen talteenotto- ja säilytysmenetelmiä, joiden avulla voidaan vähentää prosessissa syntyvien kasvihuonekaasujen määrää. E-metanolin valmistuksessa käytetään vihreää vetyä, joka on tuotettu uusiutuvien energiamuotojen avulla. Tässä menetelmässä hyödynnetään myös hiilidioksidin talteenottoa, jolloin yhdistettynä vihreän vedyn käyttöön, tämä menetelmä tuottaa vihreää metanolia. Biometanoli puolestaan tuotetaan uusiutuvasta maakaasusta, jonka lähteenä voivat olla

kaatopaikkajätteet tai esimerkiksi jätevesilaitokset. Järjestyksessään ruskeasta metanolista biometanoliin tuotantotapojen hiilidioksidivaikutukset pienenevät.⁶⁸

Kiertotalous on noussut monien teollisuuden yritysten keskuudessa tärkeäksi arvoksi ja innoittanut yrityksiä investoimaan tehokkaaseen raaka-aineiden käyttöön ja jalostukseen. Lähivuosien aikana etenkin Eurooppaan ja Yhdysvaltoihin on valmistumassa useita biometanolia tuottavia jalostuslaitoksia, joista yksi suurimmista on valmistumassa Suomeen Metsä Fibren Äänekosken tehtaan yhteyteen yhteistyössä Veolian kanssa. Tulevassa laitoksessa biometanolia jalostetaan sellunvalmistusprosessista syntyvästä raakametanolista. Biometanolia voidaan käyttää raaka-aineena kemianteollisuudessa tai esimerkiksi biopolttoaineena ja vähentää fossiilista lähteistä tuotetun metanolin tarvetta.^{69,70}

7.1 CO₂ konversio metanoliksi

Hiilidioksidin hydraus metanoliksi on muiden kemiallisten konversioreaktioiden ohella yksi tutkituimmista menetelmistä hiilidioksidin hyötykäytölle. Menetelmät voisivat tarjota reitin tuottaa teollisuuden paljon tarvitsemaa metanolia sekä potentiaalisen keinon ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi, jos tuotannossa hyödynnettäisiin hiilidioksidia joko suoraan ilmasta tai lähteistä, joista se päätyisi muuten ilmakehään. Ylimääräisten tuotannollisten hiilidioksidipäästöjen välttämiseksi hydraukseen voitaisiin käyttää vetyä, joka on tuotettu vihreillä metodeilla eli uusiutuvan energian avulla. Pystyäkseen tuottamaan metanolia suuremmissa skaaloissa, katalyyttisten prosessien tehokkuutta sekä selektiivisyyttä tulee vielä kehittää, mutta parannuksia on saavutettu muun muassa kehittämällä fotokatalyyttistä veden halkaisureaktiota sekä CO₂ talteenottoa.^{71,72} Tällä hetkellä käytetyimmät menetelmät hiilidioksidin konversioon metanoliksi ovat elektro- ja fotokatalyyttiset menetelmät sekä termokatalyyttiset prosessit.⁵⁹

Nykyisin merkittävä osa CO₂ konversiosta metanoliksi tehdään käyttäen yhteissaostettuja kuparipohjaisia kolmiosaista katalyyttejä (Cu/ZnO/Al₂O₃). Näitä katalyyttejä käytetään pääasiassa metanolin valmistamiseen synteetisistä raaka-aineista, jotka sisältävät usein hiilimonoksidia (CO), hiilidioksidia sekä vetykaasua (H₂) ja niitä käytetään usein korkeissa lämpötiloissa (210–300 °C) sekä paineissa (50–80 bar). Vaikka näillä katalyyteillä on saatu tuotettua metanolia, niiden käytössä on monia niiden suorituskykyä heikentäviä tekijöitä. Katalyytin deaktivoinnin yhteydessä on huomattu, että ZnO sekä Al₂O₃ siirtyvät eri faasiin kuparin aktiivisista koordinaatiopaikoista. Tämän takia selektiivinen metanolin tuotanto kärsii ja sivutuotteena syntyy usein hiilimonoksidia. Toinen merkittävä katalyytin aktiivisuutta heikentävä tekijä on, että sinkin on todettu reagoivan alumiinioksidin kanssa muodostaen sinkkioksideja.^{73,74} Erilaisia monimetallisia systeemejä on

kokeiltu korvaamaan edellä mainittua Cu/ZnO/Al₂O₃-pohjaista katalyyttiä ja parantamaan sen käytössä kohdattuja konversion kannalta epäedullisia ominaisuuksia. Esimerkiksi CuO/ZrO₂, CuO/ZnO/ZrO₂ sekä CuO/ZnO/Ga₂O₃ -pohjaiset katalyytit pystyvät konvertoimaan hiilidioksidia metanoliksi korkealla selektiivisyydellä reagenssivirran ollessa matala, mutta syöttökaasujen määrän noustessa metanolin selektiivisyys kärsii.⁷¹

Näiden syiden vuoksi MOF:eista on pyritty löytämään ratkaisua tehokkaampaan ja selektiivisempään konversioon. MOF:it tarjoavat rakenteensa ansiosta lähtökohdan, johon voidaan lisätä tasaisesti aktiivisia komponentteja ja koordinaatiopaikkoja. Heterogeenisenä katalyyttinä MOF:it voidaan myös erottaa helposti reaktioseoksesta ja näin ollen käyttää uudelleen seuraavassa sykliissä. Myös MOF:ien yhteydessä on tutkittu erilaisia rakenteita, jotka sisältävät edellä mainittuja Cu, ZnO, Al₂O₃, tai ZrO-partikkeleita erilaisilla variaatioilla. Niiden tehokkuutta CO₂ talteenotossa ja katalyyttisessä konversiossa tutkitaan jatkuvasti ja joitakin lupaavia yhdistelmiä on löydetty, joskin katalyyttien potentiaalin valjastaminen laajemman skaalan käyttöä varten on edelleen suuri haaste.^{73,74}

Esimerkiksi Zhang *et al.* esittelivät tutkimuksessaan⁴¹ Zr-pohjaisia MOF-rakenteita, joihin oli istutettu ZnO-komponentteja aktiivisen katalyytin saavuttamiseksi hiilidioksidin hydraukseen. Aiemmin oli huomattu, että ZrO₂ kantajaan lisättyä ZnO toimi aktiivisesti hiilidioksidin hydrauksessa metanoliksi. Verrattuna ZrO₂:iin Zr-pohjaisella MOF-rakenteella on kuitenkin selkeämmin määriteltävä rakenne sen pinnalla. Kantajana Zhang *et al.* tutkimuksen katalyytissä toimi Zr₁₂-bpdc (bpdc, bifenyyl-4,4'-dikarboksyylihappo), johon lisättiin postsynteettisesti erilaisin reaktioin ZnO-komponentteja MOF-pohjan pinnalle. He vertailivat tutkimuksessaan tätä ZnO/Zr₁₂-bpdc-katalyyttiä muihin raportoituihin⁷⁵⁻⁷⁹ Zr/Zn katalyytteihin ja saivat hyviä tuloksia erityisesti selektiivisyyden osalta. Taulukossa 2 on esitettyä joitakin artikkelissa verrattuja tutkimustuloksia reaktio-olosuhteiden ja katalyyttisen toimintakyvyn osalta.

Taulukko 2. ZnO/Zr₁₂-bpdc-katalyytin vertailua muihin Zr/Zn katalyytteihin Zhang *et al.* artikkelin⁴¹ pohjalta.

Katalyytti	Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	Konversio (%)	MeOH selektiivisyys	STY (mg/(g h))
ae-ZnO-ZrO	340	4,0	10,0	70,9	493,3
ZnO-ZrO ₂	340	3,0	6,0	<50	138,9
ZnO-ZrO ₂	320	3,0	5,7	70	246,2
15ZnZr-600	300	2,0	5,5	75,1	106,0
ZnZr	290	4,5	2,1	80,5	58,7
ZnO/Zr ₁₂ -bpdc	250	4,0	7,5	>95	110,0

ZnO/Zr₁₂-bpdc-katalyytin metanoliselektiivisyyden todettiin olevan > 95 %, kun muiden raportoitujen katalyyttien kohdalla selektiivisyys jäi lähes poikkeuksetta alle 80 %. Reaktiolämpötilat olivat kaikkien vertailtujen katalyyttien kohdalla suhteellisen korkeat, mutta ZnO/Zr₁₂-bpdc reaktiolämpötila oli silti matalampi (250 °C) kuin muiden katalyyttien kohdalla aiemmin raportoidut yli 300 °C reaktiolämpötilat. Heidän tuloksensa nostivat esiin MOF:ien soveltuvuuden potentiaalisina kantajamateriaaleina erilaisille metallikatalyyteille.

8. Vihreät prosessit ja elinkaariarviointi

Jos puhutaan täysin vihreästä CO₂ talteenotto-prosessista ja edelleen hiilidioksidin jatkokäytöstä, täytyy sen saavuttamiseksi huomioida kokonaisvaltaisesti tarkasteltavan prosessin energian kulutus ja sen lähteet, sorbenttimateriaalin valmistus, talteenottolaitoksien rakentamisen päästöt, materiaalit ja muun muassa veden kulutus. Tästä syystä kokonaan vihreiden prosessien saavuttaminen on todellinen haaste eikä välttämättä koskaan täysin mahdollista ja siksi onkin ehkä mielekkäämpää keskittyä minimoimaan päästöjä aina yksi prosessin osa kerrallaan ja kohdistaa kehitystyö kaikista merkittävimpiin energian kulutuksen ja haittavaikutusten minimointiin. Vihreän tuotannon määrittely voi siis olla hyvinkin vaikeaa ja useissa tapauksissa puhutaankin vihreämmästä prosessista täysin vihreän sijaan.

Prosessien vihreyden ja hiilijalanjälkien selvittämisen monimutkaisuudesta saa hyvän mielikuvan Sarah Deutzin ja André Bardowin artikkelista.¹¹ He kartoittivat artikkelissaan elinkaariarviointia (*Life-cycle assessment, LCA*) hyödyntäen hiilidioksidin talteenoton ja säilömisestä kokonaisympäristövaikutuksia jo aiemmin kappaleessa 2.1 mainitun Climeworks yrityksen DAC-

prosessissa. Elinkaariarvioinnissa voidaan ottaa huomioon kaikki vaiheet muun muassa tuotteen raaka-aineiden valmistuksesta, louhinnasta, kuljetuksesta ja syntetisoinnista huomioiden myös kunkin osa-alueen energiankulutuksen. Lisäksi LCA-analyysiin voi sisältyä esimerkiksi tuotantolaitosten rakennus, materiaalit, kierrätettävyyden sekä jätteet. Tämä tekee elinkaariarvioinnista erittäin haastavaa, sillä joskus voi olla vaikeaa määrittää, mihin raja vedetään sen suhteen, mitkä vaiheet kuuluvat arvioinnin piiriin.

Deutz ja Bardow mainitsivat artikkelissaan, että DAC-teknologian laajemmassa käyttöönotossa väittelyn ja keskustelun aiheina ovat nykyisin olleet sekä niiden vaatimien maa-alueiden ja vesimäärien käyttö että sorbenttimateriaalien valmistuksen materiaali- ja energiantarve. He nostivat kuitenkin esille, että kokonaisvaltaista arviointia DAC-teknologian todellisista ympäristövaikutuksista ei olla vielä tehty. Elinkaariarvioinnissa otettiin huomioon kaikki energiavirrat sekä materiaalit, joita ympäristön kanssa vaihdettiin koko niiden elinkaaren ajalta. Arvioinnissa hyödynnettiin Climeworksin tuottamaa hiilijalanjälkidataa käytössä olevista DAC-laitoksista, laitosten valmistusmateriaaleista ja valmistamisesta sekä adsorbenttimateriaaleista. Esimerkiksi materiaalien ja vihreän energian tarvetta suhteutettiin siihen, kuinka paljon niitä tällä hetkellä kuluu maapallolla. Elinkaariarvio tehtiin sillä perusteella, että näillä DAC-laitoksilla voitaisiin ottaa talteen 1 % maailman kaikesta vuotuisesta CO₂ päästöistä ja laskettiin, kuinka paljon materiaalia kuluisi tarvittavien laitosten rakentamiseksi ja ylläpitämiseksi. Tulosten perusteella todettiin, että DAC voisi olla hiilinegatiivinen jo tällä hetkellä yhdistettynä tehokkaaseen hiilidioksidin varastointiin. Tämä vaatisi yhteensä 3683 DAC-laitosta, joilla kaikilla olisi 100 000 tonnin vuotuinen CO₂ talteenottokapasiteetti ja heidän laskelmiensa mukaan tämä laajennus olisi mahdollinen energia- ja materiaalivaateiden puitteissa.¹¹

8.1 MOF-yhdisteet: elinkaariarviointi ja vihreämmät synteesit

MOF:ien osalta tutkimukset ovat suurimmalta osin keskittyneet potentiaalisten yhdisteiden löytämiseen, arviointiin ja kehittämiseen erilaisia käyttökohteita ajatellen. Näiden yhdisteiden osalta esimerkiksi synteesien todellisia ympäristövaikutuksia ei vielä ole laajasti tutkittu, mikä johtuu osaltaan siitä, että laboratorioskaalassa tehtävät grammaskaalaiset synteesit ovat huomattavan erilaisia verrattuna mahdollisesti suuremman mittakaavan MOF-materiaalien tuotannossa. Laboratoriomittakaavan synteesityö rajautuu usein pieniin ainemääriin tutkimuksen tavoitteiden ollessa usein ensisijaisesti uusien yhdisteiden syntetisoinnissa ja niiden rakennekemiallisten ominaisuuksien karakterisoinnissa bulkkimäärien valmistamisen sijasta. Tuotemäärän kasvaessa synteesioptimoinnin rooli korostuu hyvinkin nopeasti. Elinkaariarviointia voidaan hyödyntää myös

MOF:ien yhteydessä arvioimaan esimerkiksi synteisiin vaadittujen tekijöiden ympäristövaikutuksia kokonaisuudessaan.

Hu *et al.* raportoivat artikkelissaan⁸⁰ CCS tarkoitukseen käytettyjen MOF:ien ympäristövaikutuksista elinkaariarvioinnin ja molekyyli-simulaation avulla. He vertasivat tuloksia ympäristöystävällisyyden kannalta amiinipohjaisella liuoksella (MEA) tehtyyn hiilidioksidin talteenottoon. Aiemmissä tutkimuksissa⁸¹ on osoitettu, että savukaasujen tapauksessa MOF:ien avulla hiilidioksidin talteenotossa kuluvaa energian määrää voidaan vähentää jopa 30 % verrattuna talteenottoon amiinipohjaisilla liuoksilla. Kuitenkin on otettava huomioon, että tutkimuksissa on usein keskitytty pääasiassa vain talteenotto-prosessien energiatarpeeseen, eikä esimerkiksi MOF:ien synteesissä kuluvaan energiaan tai liuottimien vaikutukseen. Hu *et al.* tekemän tutkimuksen tulokset osoittivat, että liuottimiin liittyvillä valinnoilla on monissa tapauksissa kaikkein suurin merkitys synteesiprosessin ympäristövaikutuksiin. Liuottimien valinnassa oleellisia tekijöitä ovat muun muassa liuottimien määrä ja tyyppi. Vihreämpiä prosesseja tavoiteltaessa ympäristöystävällisten vaihtoehtojen käyttäminen sekä liuottimien kierrätys sekä uudelleenkäyttö ovat keskeisiä tekijöitä. Verrattaessa MOF:ien elinkaariarviota MEA-liuokseen, tutkimuksessa todettiin, että juuri liuottimien kierrätyksellä sekä veden käyttämisellä liuottimena päästiin MOF:ien osalta kokonaisuudessaan pienempiin ympäristövaikutuksiin, vaikka jotkin yksittäiset osatekijät olivatkin niin sanotusti ympäristöä kuormittavampia MOF:ien osalta.⁸⁰

Grande *et al.* vertailivat puolestaan artikkelissaan⁸² neljää eri synteesireittiä MOF-74 (CPO-27-Ni) valmistuksessa elinkaariarvioinnin avulla. Tutkimuksessa oletettiin, että synteesiskaalan muuttuessa laboratorioskaalasta 1-kilogrammaan tuotteen ominaisuudet ja valmistuksen vaatimukset pysyvät lineaarisesti samana. LCA suoritettiin näin ollen laskennallisesti 1 kilogrammalle tuotetta kertomalla fyysisestä synteesistä saadut tulokset ja parametrit vastaamaan suurempaa skaalaa. Taulukossa 3 on esitettyinä LCA laskuihin ja arviointiin käytetyt kemikaalien määrät sekä synteesistä aiheutuvien hiilidioksidipäästöjen määrät. Synteesit suoritettiin mukaillen aiemmin kirjallisuudessa esitetyt synteesireittejä, joita ei pyritty optimoimaan tätä tutkimusta varten esimerkiksi liuotinmäärien osalta.

Taulukko 3. LCA arviointiin käytetyt kemikaalien määrät ja prosessissa vapautuneen hiilidioksidin kokonaismäärä valmistettaessa 1 kg tuotetta indikaattorina ilmastonmuutos

	Ni-prekursori	Prekursorin määrä (kg)	Ligandin määrä (kg)	Synteessiliuotin (l)	Pesuliuotin (l)	Vapautuneen CO ₂ määrä (kg)*
1	Ni(II)-nitraatti·6H ₂ O	4,25	0,854	DMF (119) EtOH (119) H ₂ O (119)	MeOH (1071)	~1100
2	Ni(II)-asetaatti·4H ₂ O	2,51	0,999	THF (16,8) H ₂ O (16,8)	H ₂ O (126)	~80
3	Ni(II)-asetaatti·4H ₂ O	2,51	0,999	H ₂ O (33,6)	THF (42) H ₂ O (84)	~230
4	Ni(II)-asetaatti·4H ₂ O	2,59	1,029	H ₂ O (33,6)	H ₂ O (130)	< 30

*Määrät arvioitu artikkelissa⁸² esitetyn graafisen pylväskuvaajan perusteella

Taulukosta 3 huomataan, että ensimmäisessä synteessireitissä on käytetty suuri määrä liuottimia ja tuloksista käy ilmi, että synteessireitillä 1 ympäristövaikutukset ovat huomattavasti suuremmat kuin muilla menetelmillä. Synteessien 2–4 kohdalla tuloksien vertailu keskenään on mielekkäämpää, sillä käytettyjen liuottimien määrät ovat suhteellisen samanlaiset. On huomioitavaa, että tulokset selvästi osoittavat ympäristövaikutuksen pienenevän merkittävästi, kun synteesi- ja pesuliuottimena käytetään vettä orgaanisten liuottimien sijasta. Indikaattorina tässä tuloksessa käytettiin vapautuneen hiilidioksidin kokonaismäärää, kun tuotetta valmistetaan 1 kilogramma. Grande *et al.* sekä Hu *et al.* osoittivat molemmat tutkimuksissaan, että liuottimilla on suuri rooli siirryttäessä kohti ympäristöystävällisempiä synteesejä.^{80,82}

Elinkaariarvioinnissa täytyy MOF:ien kohdalla kiinnittää huomiota erityisesti siihen, että laboratorioskaalaisten synteessiohjeiden perusteella lasketut kerrannaistulokset eivät aina ole käyttökelpoisia sellaisenaan ilman optimointia. Synteessireittejä, jotka toimivat grammaskaalassa laboratoriossa, ei ole läheskään aina edes mahdollista toteuttaa vastaavanlaisena isommassa skaalassa puhumattakaan siitä, että se olisi millään tasolla kannattavaa. Tästä syystä uusien menetelmien kehittäminen ja olemassa olevien synteessireittien optimointi olisi tärkeää, ennen kuin elinkaariarvioinneista tehdään liian isoja johtopäätöksiä. Edellä mainitut tutkimukset antavat

kuitenkin arvokasta tietoa niistä tekijöistä, joihin huomio tulee kiinnittää suunniteltaessa vihreämpiä synteeseireittejä.

Kuten edellä nostettiin esiin, haitallisten liuottimien käyttö on yksi merkittävimmistä ympäristöön vaikuttavasta tekijästä MOF:ien syntetiikassa. On kuitenkin monia syitä, miksi tiettyjä liuottimia on suosittu MOF-synteeseissä. Liuotin vaikuttaa usein huomattavan paljon syntyvän MOF:in rakenteeseen sekä siihen, miten noodimetalli koordinoituu ligandeihin. Eri liuottimia käyttämällä voidaan esimerkiksi vaikuttaa ligandin protonoitumisasteeseen ja sitä kautta vaikuttaa syntyvään tuotteeseen.⁸³ Vesipohjaiset synteetit ovat yksi lupaava vaihtoehto vihreämmille synteeseille, koska vettä käyttämällä voitaisiin välttää kokonaan orgaanisista liuottimista aiheutuvat haitat. Orgaaniset liuottimet ovat tavallisesti kalliita, herkästi syttyviä sekä, kuten jo aiemmin todettu, ympäristölle haitallisia. Veden lisäksi myös muun muassa superkriittisiä nesteitä sekä ioninesteitä on alettu tutkia liuotinvaihtoehtona synteeseille. Superkriittisistä nesteistä superkriittinen hiilidioksidi on yksi mielenkiintoisimmista, sillä sitä on suhteellisen helposti saatavilla ja se on edullista. Lisäksi superkriittisen hiilidioksidin ominaisuudet mahdollistavat orgaanisten ligandien tehokkaan liukenemisen. Ioninesteet ovat puolestaan kiinnostavia liuottimina, sillä ne eivät haihdu ja ne ovat usein nestemäisiä jo hyvin matalissa lämpötiloissa.⁸³

9. Yhteenveto

Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden alentaminen sekä tulevaisuudessa hiilinegatiivisen taseen saavuttaminen ovat välttämättömiä tavoitteita ilmastonmuutoksen ja siitä aiheutuvien koko ajan voimistuvien haittavaikutusten pysäyttämiseksi. Päästövähennysten lisäksi erilaiset hiilidioksidin talteenottomenetelmät tulevat olemaan ratkaisevassa asemassa näiden tavoitteiden saavuttamiseksi. Hiilidioksidin talteenottoa on tehty jo pitkään, mutta nykyisin käytössä olevien tekniikoiden rinnalle tarvitaan täysin uusia talteenottomenetelmiä, jotka voisivat lisätä tekniikoiden energiatehokkuutta ja ovat aiempia ympäristöystävällisempiä. Hiilidioksidin talteenotossa täytyy myös huomioida, että prosessin tulee sitoa hiilidioksidia enemmän kuin mitä prosessin aikaansaamiseksi syntyy, jotta siitä saatavat hyödyt olisivat haittoja suuremmat. Elinkaariarvioinnin avulla voidaan saada tietoa siitä, kuinka suuria määriä hiilidioksidia muodostuu esimerkiksi koko talteenotto-prosessissa adsorbentin valmistuksesta ja materiaalien kuljetuksesta aina talteenottolaitoksen valmistamiseen. Todellisuudessa täysin hiilineutraalia tai hiilinegatiivista prosessia on luultavasti mahdotonta saavuttaa ennen kuin uusiutuvan energian tuotantoa on enemmän. Siksi täytyy keskittyä tarkastelemaan pienempiä osuuksia ja tehdä parannuksia askel kerrallaan kohti vihreämpää tulevaisuutta.

MOF-yhdisteet ovat kiinnostaneet tutkijoita useamman vuosikymmenen ajan niiden ainutlaatuisten rakennekemiallisten ominaisuuksien takia. Monet MOF-yhdisteet ovat osoittaneet hyvää termistä ja kemiallista kestävyyttä, jotka ovat adsorbenttimateriaalien oleellisia ominaisuuksia vaihtelevissa päästölähteissä. Lisäksi MOF:ien säännöllinen huokosrakenne, adsorptiokyky ja katalyyttisen ominaisuudet voisivat tarjota mahdollisuuden sekä hiilidioksidin talteenottoon, että konversioon arvokkaammiksi käyttökemikaaleiksi, kuten metanoliksi. MOF-yhdisteiden joukosta on löydetty useita hiilidioksidin talteenottoon soveltuvia rakenteita ja näiden kehittäminen aktiivisen huokospinta-alan, synteesimenetelmien sekä funktionaalisuuden osalta antavat jatkuvasti lisää tietoa MOF-materiaalien mahdollisuuksista.

10 Kokeellinen osa

Tämän tutkielman kokeellisessa osuudessa keskityttiin kupari(II)imidatsolaatteihin sekä ZIF-rakenteisiin ja niiden mahdollisiin valokatalyyttisiin ominaisuuksiin. Valittujen yhdisteiden osalta testattiin myös hiilidioksidin talteenottokapasiteettia. Työssä valmistettiin useita kirjallisuudessaakin raportoituja metalliorgaanisia huokosrakenteita käyttäen erilaisia synteesimenetelmiä ja joiden synteesiolosuhteiden variaatioiden vaikutuksia tarkasteltiin muodostuvien synteesituotteiden määrän, puhtauden ja muiden rakennekemiallisten ominaisuuksien suhteen. Tutkimukseen valikoitui joukko MOF-yhdisteitä, joille on raportoitu olevan valokatalyyttisiä ominaisuuksia ja tätä ominaisuutta pyrittiin kokeellisin järjestelmin tarkastelemaan. Syntetisoidut yhdisteet karakterisoitiin jauheröntgendiffraktiomenetelmällä ja termisiä ominaisuuksia tarkasteltiin termogravimetrinen analyysin avulla. Hiilidioksidin talteenotto- ja konversiotestauksiin valittiin ZIF-8 MOF ja siitä valmistetut johdannaiset perustuen kirjallisuudessa raportoituihin lupaaviin tuloksiin kyseenomaisen yhdisteryhmän soveltuvuudesta hiilidioksidin konversioreaktioihin.⁸⁴ Työssä valmistettujen yhdisteiden synteesitiedot on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Synteesinumerointi, yhdisteen selite sekä yhdistenumerointi.

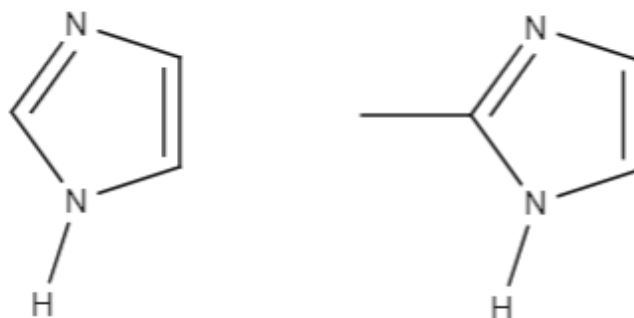
Synteesinumerointi	Selite	Yhdisteen numero
EBO-010	Cu(II)imidatsolaatti, pinkki	1
EBO-011	Cu(II)imidatsolaatti, vihreä, huoneenlämmössä	2
EBO-012	Cu(II)imidatsolaatti, sininen	3
EBO-013	Cu(II)imidatsolaatti vihreä, uunissa	4
EBO-014	Cu(II)imidatsolaatti, vihreä huoneenlämmössä uusi erä	5
EBO-015	ZIF-8, emäksisissä oloissa	6
EBO-016	ZIF-8, vedessä 30 min	7
EBO-017	ZIF-8, vedessä 7 vrk	8
EBO-018	ZIF-8, Cu modifikaatio	9
EBO-019	ZIF-8, amiinimodifikaatio	10
EBO-020	ZIF-8, uusi erä emäksisissä oloissa	11
EBO-021	ZnO/ZIF-8	12

11. Yhdisteiden synteesit

Työssä valmistettiin kuparipohjaisia kupari(II)imidatsolaattiyhdisteitä sekä sinkkipohjaisia ZIF-8 MOF-yhdisteitä mukailten kirjallisuudessa esitettyjä ohjeita. Cu(II)imidatsolaatteja valmistettiin erilaisissa reaktio-olosuhteissa käyttäen lähtöaineina erilaisia kuparisuoloja ja kahta erilaista imidatsolipohjaista ligandia (Kuva 11). Cu(II)imidatsolaattisynteesit tehtiin mukailten Li *et al.* artikkelia³¹, joka käsitteli rakenteiden fotokatalyyttisiä ominaisuuksia.

Työssä valmistettiin myös jo aiemmin tutkittuja ZIF-8 MOF-yhdisteitä erilaisia synteesimenetelmiä ja -olosuhteita hyödyntäen. Synteseissä käytettiin noodimetallin lähteenä sinkkisuoloja ja ligandina 2-metyyli-imidatsolia (Kuva 11). Kirjallisuuden perusteella ZIF-8-materiaaleilla on sopivan kokoinen huokosrakenne hiilidioksidin erotteluun ja niillä tiedetään olevan myös fotokatalyyttisiä ominaisuuksia. Synteesit mukailivat Khan *et al.*⁸⁵ sekä Pan *et al.*⁸⁶ raportoimaa tutkimusta, jonka tavoitteena oli saavuttaa ympäristöystävällisemmällä synteesillä pienemmän kokoluokan ZIF-8-

rakenteita. Tutkimuksen mukaan syntetisoiduilla ZIF-8 rakenteilla on hyvä terminen kestävyys sekä paranneltu huokoskoko ja hyvät hiilidioksidin desorptio-ominaisuudet.⁸⁵



Kuva 11. Vasemmalla imidatsolin rakenne ja oikealla 2-metyyli-imidatsolin rakenne.

Rakenteiden syntetisoinnin lisäksi ZIF-8-yhdisteelle tehtiin erilaisia jälkisynteettisiä modifiointeja. Synteeseissä käytettiin reagensseja, jotka olivat puhtaudeltaan vähintään pro analysis -laatua. Synteeseissä ja testeissä käytetyt lähtöaineet ja reagenssit on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Työssä käytetyt lähtöaineet ja niiden perustiedot.

Yhdiste	CAS	Kemiallinen kaava	Valmistaja	Puhtaus
Ammoniakki	7664-41-7	NH ₃	VWR	
Imidatsoli	288-32-4	C ₃ H ₄ N ₂	fluorochem	99 %
Kupari(II)nitraatti trihydraatti	10031-43-3	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Merck	
Kupari(II)sulfaatti pentahydraatti	7758-99-8	CuSO ₄ ·5H ₂ O		
Natriumhydroksidi	1310-73-2	NaOH	J.T. Baker	>98 %
Natriumsulfiitti	7757-83-7	Na ₂ SO ₃	Merck	>97 %
Natriumvetykarbonaatti	144-55-8	NaHCO ₃	J.T. Baker	99,7 %
2-metyyli-imidatsoli	693-98-1	C ₄ H ₆ N ₂	BASF	
Sinkkinitraatti tetrahydraatti	19154-63-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Merck	
Sinkkinitraatti heksahydraatti	10196-18-6	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Merck	
Trietyyliamiini (TEA)	121-44-8	C ₆ H ₁₅ N	Merck	>99 %

11.1 Kupari(II)imidatsoli yhdisteiden synteetit

Kupari(II)imidatsolaatti verkkorakenteita syntetisoitiin edellisten tutkimusten perusteella kolmella eri tavalla tarkoituksena saavuttaa vastaavanlaisia rakenteita kuin aiemmissa tutkimuksissa.^{31,87} Cu(II)imidatsolaatit **1-5** on syntetisoitu hieman toisistaan poikkeavin menetelmin ja lähtöaineina käytettiin eri kuparisuoloista. Cu(II)-imidatsolaatti **1** oli Li *et al.* tutkimuksissa nimetty vaaleanpunaiseksi modifikaatioksi tunnusomaisen värinsä perusteella. Yhdiste **1** syntetisoitiin liuottamalla 2,0085 g (29,4 mmol) imidatsolia 50 ml:aan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M liuosta. Kupariliuos valmistettiin punnitsemalla ensin 0,6944 g (2,5 mmol) kidevedellistä kuparinitraattia, joka liuotettiin pieneen määrään ionivaihdettua vettä 50 ml mittapullossa, ja täytettiin merkkiin vedellä. Kun imidatsoli oli sekoitettu kuparinitraattiliuokseen, liuokseen lisättiin tipoitain 0,01 M NaOH:ia niin kauan, kunnes tuote saostui. Syntynyt saostuma suodatettiin imusuodatuksella ja pestiin etanolilla (10 ml) kolme kertaa. Pesun jälkeen tuote siirrettiin kuivumaan uuniin (80 °C) 18 tunnin ajaksi. Tuote oli väriltään tumman vaaleanpunaista (kuva 12).



Kuva 12. Syntetisoidut kupari(II)imidatsolaatit **1** ja **3**. Vasemmalla vaaleanpunainen modifikaatio ja oikealla sininen modifikaatio.

Yhdiste **2** (kirjallisuudessa raportoitu vihreänä modifikaationa) syntetisoitiin liuottamalla ensin 0,2601 g (3,67 mmol) imidatsolia 15 ml:aan vettä. Kuparisuolaa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ punnittiin 0,5000 g (2 mmol) ja se liuotettiin ensin 3 ml:aan vettä, jonka jälkeen liuokseen lisättiin 4 M NH_3 -liuosta 25 ml:an tilavuuteen saakka. Valmistetut liuokset sekoitettiin keskenään, jonka seurauksena ruskea tuote

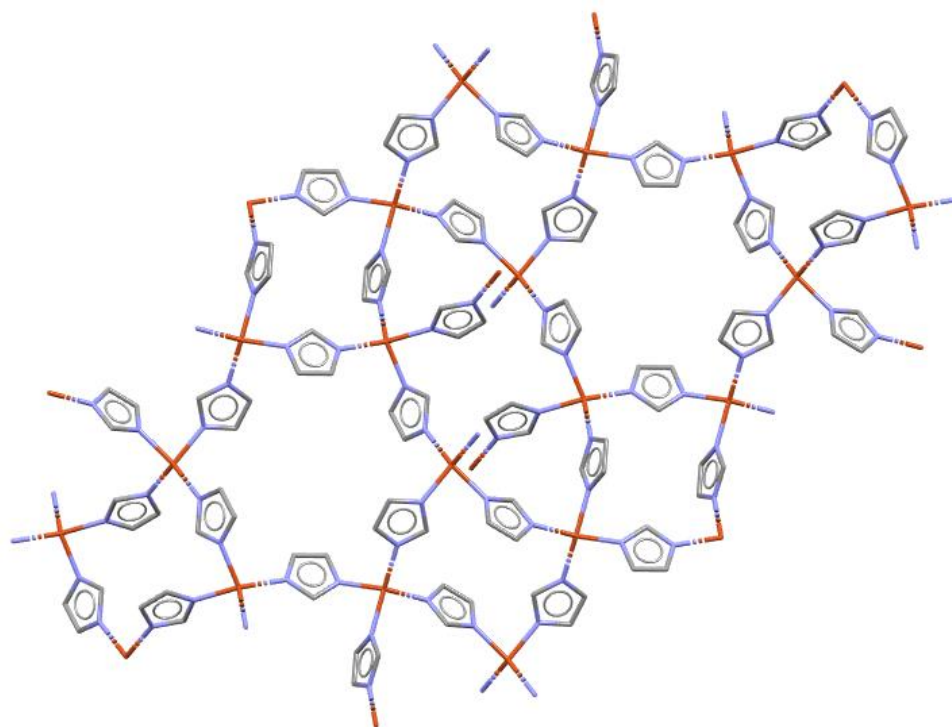
saostui lyhyessä ajassa liuosten yhdistämisen jälkeen. Tuote jätettiin seisomaan yön yli. Synteesi toistettiin (yhdiste **5**, EBO-013), sillä aiemmissa tutkimuksissa raportoitua raakatuotteen värinmuutosta ei seisottamisen tuloksena havaittu. Yhdiste **5** valmistettiin samalla tavalla kuin yhdiste **2**, mutta imidatsolia punnittiin 0,2597 g (3,81 mmol) ja $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:a 0,5216 g (2,08 mmol). Tuotteen havaittiin jäävän molemmissa synteeseissä ruskeaksi (kuva 13), kun taas aiemmissa tutkimuksissa oli raportoitu tumman vihreä väri, kun tuote oli seisonut reaktioastiassa yön yli. Molemmat yhdisteet suodatettiin imussa, pestiin vedellä ja siirrettiin eksikaattoriin kuivumaan kolmen vuorokauden ajaksi. Yhdisteen **2** massaksi punnittiin 0,1001 g ja yhdisteen **5** 0,1333 g.

Yhdisteitä **2** ja **5** vastaavaa vihreää modifikaatiota pyrittiin syntetisoimaan myös solvotermisesti (yhdiste **4**). Synteesin aluksi liuotettiin 0,2565 g (3,77 mmol) imidatsolia 10 ml:aan vettä ja $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:a 0,5234 g (2,09 mmol) ensin 3 ml:aan vettä, jonka jälkeen liuokseen lisättiin 4 M NH_3 liuosta 17 ml:aan saakka. Liuokset sekoitettiin ja ruskea saostuma muodostui heti liuosten yhdistyessä, kuten havaittiin myös yhdisteiden **2** ja **5** synteesien aikana. Seos siirrettiin teflonvuorattuun teräksiseen autoklaaviin (edempänä reaktori), joka laitettiin lämpökaappiin 40 tunnin ajaksi 110 °C lämpötilaan. Reaktion lopuksi reaktorin annettiin jäähtyä passiivisesti huoneenlämpötilaan 5 tunnin ajan. Kiteytynyt saostuma suodatettiin imussa ja pestiin kolme kertaa vedellä, jonka jälkeen tuote siirrettiin kuivumaan eksikaattoriin 3 vuorokauden ajaksi. Väriltään lähes mustan jauhemaisen tuotteen saanto oli 1,7103 g.



Kuva 13. Syntetisoidut kupari(II)imidatsoliyhdisteet **4** ja **5**. Vasemmalla vihreä modifikaatio **4**, joka syntetisoitiin solvotermisin menetelmin ja oikealla vihreä modifikaatio **5**, joka syntetisoitiin huoneenlämpötilassa sekoittaen. Väriltään vihreää tuotetta ei saavutettu kummassakaan tapauksessa.

Yhdiste **3** (sininen modifikaatio) syntetisoitiin liuottamalla imidatsolia 1,3622 g (20 mmol) sekä NaHCO_3 :a 6,6129 g (78,56 mmol) 50 ml:aan vettä. Liuosta lämmitettiin öljyhauteessa 80 °C:ssa 3 tunnin ajan, jonka jälkeen kuumaan liuokseen lisättiin tipoitain kuparisulfaattiliuos (valmistus: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:a liuotettiin 2,5090 g (10,1 mmol) 12,5 ml:aan vettä). Kuparisulfaattiliuoksen lisäyksen jälkeen seosta pidettiin vielä 2 tuntia 80 °C lämpöhauteessa. Sininen tuote (kuva 12) suodatettiin jäähtymisen jälkeen imusuodatuksella ja pestiin kolme kertaa vedellä. Tuote jätettiin kuivumaan kellolasille eksikaattoriin 7 päivän ajaksi. Yhdisteille **3** ja **4** tehtyjen PXRD-mittausten perusteella havaittiin, että nämä rakenteet olivat keskenään samanlaisia, huolimatta siitä, että lähtöaineet sekä synteosisuhteet poikkesivat toisistaan. Yhdisteitä **3** ja **4** vastaava kiderakenne on esitetty kuvassa 14 (rakenteen CSD-rakennetietokannan tunniste: CUIMDZ01⁸⁷).



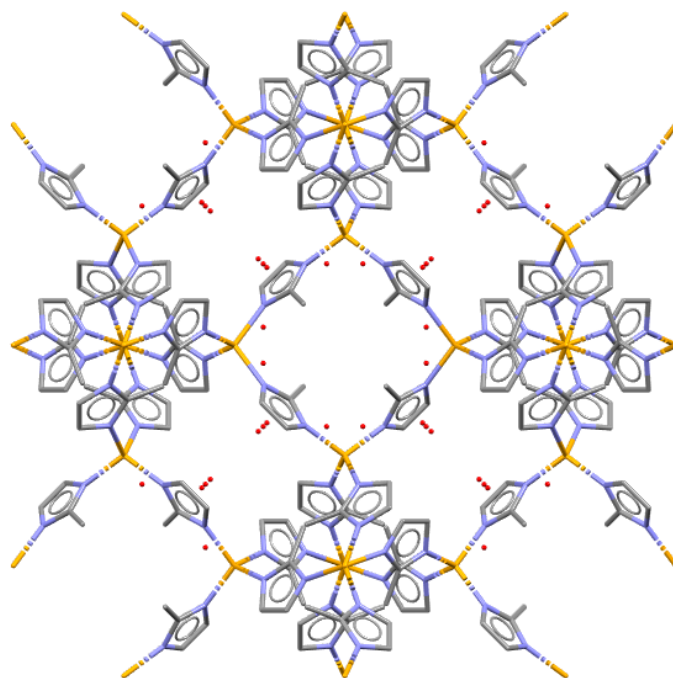
Kuva 14. Kupari(II)imidatsolaattiyhdisteiden **3** ja **4** kiderakennetta kuvattuna hieman vinosti *c*-kideakselin suunnasta. Tummalla oranssilla kuvataan kupariatomeita, sinisellä typpi-atomeita ja harmaalla hiili-atomeita. Vedyt on jätetty kuvasta esittämättä selkeyden vuoksi.

11.2 Zeoliittisten imidatsolaattirakenteiden (ZIF-8) synteetit

ZIF-8-rakenteita syntetisoitiin kolmella eri menetelmällä. Ensimmäinen tuote valmistettiin emäksisissä olosuhteissa ja kaksi muuta vedessä. Vedessä tehtyjen synteetit tehokkuuden ja tuoteselektiivisyyden parantaminen on ollut aiemmin raportoiduissa tutkimuksissa päämääränä, jotta saavutettaisiin kestävämpiä ja ympäristöystävällisempiä synteetireittejä.⁸⁵ Ensimmäinen ZIF-8 rakenne, yhdiste **6** (EBO-015), syntetisoitiin liuottamalla 6,5018 g (79,18 mmol) 2-metyyliimidatsolia 100 ml:aan vettä. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:a punnittiin 2,9533 g (11,29 mmol) ja liuotettiin 100 ml:aan vettä. Liuoksen pH säädettiin emäksiseksi lisäämällä liuokseen 5 ml trietyyliamiinia (TEA). Lisäyksen jälkeen edellä valmistetut liuokset yhdistettiin ja seosta sekoitettiin 40 minuutin ajan huoneen lämpötilassa. Heti sekoituksen jälkeen havaittiin valkoinen maitomainen seos. Sekoituksen jälkeen tuote suodatettiin imussa ja pestiin vedellä. Tuote kuivattiin uunissa 100 °C lämpötilassa 20 h ajan. Tuotteen saanto kuivauksen jälkeen oli 3,022 g. Tällä samalla menetelmällä valmistettiin myös toinen tuote-erä, jonka tunniste on yhdiste **11**. Tähän synteettiin punnittiin 6,5242 g (79,4 mmol) 2-metyyliimidatsolia sekä 2,9522 g (11,2 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:a. Synteesituotetta kuivattiin 60 °C lämpötilassa 20 tunnin ajan, jonka jälkeen saannoksi punnittiin 2,8282 g. Uusi erä valmistettiin varmuuden vuoksi, jotta tuotetta olisi riittävästi jälkisynteettisiä modifiointeja varten. Yhdiste **11** jäi kuitenkin lopulta ylimääräiseksi eikä yhdisteelle suoritettu rakenteen analyysyä.

ZIF-8 yhdisteet **7** ja **8** valmistettiin vedessä, mutta toinen tuotteista kerättiin pian sekoituksen jälkeen ja toisen reaktion annettiin seisoa reaktioastiassa useamman vuorokauden ajan. Yhdisteen **7** synteetiä varten liuotettiin 1,1714 g (4,47 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:a 8 millilitraan vettä. 2-metyyliimidatsolia liuotettiin 6,4785 g (78,89 mmol) 60 ml:aan vettä. Liuokset sekoitettiin keskenään ja seosta sekoitettiin 15 minuutin ajan. Tämän jälkeen tuote suodatettiin imussa ja pestiin vedellä. Saatu tuote oli tahmeaa ja sen annettiin kuivua vetokaapissa kellolasin päällä vuorokauden ajan ennen siirtoa tuotepurkkiin.

Yhdiste **8** valmistettiin noudattamalla yhdisteen **7** synteetiohjetta sillä poikkeuksella, että synteetiaika oli huomattavasti pidempi. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:a punnittiin 1,1726 g (4,47 mmol) ja liuotettiin 8 ml:aan vettä ja 2-metyyliimidatsolia punnittiin 3,2999 g (40,18 mmol) ja liuotettiin 40 millilitraan vettä. Liuokset sekoitettiin keskenään ja 15 minuutin sekoittamisen jälkeen seos jätettiin huoneenlämpöön 6 vuorokauden ajaksi seisomaan. Tuote suodatettiin tämän jälkeen imussa ja jätettiin kuivumaan vetokaappiin vuorokauden ajaksi. Yhdisteet **7** ja **8** kuivattiin uunissa 100 °C lämpötilassa 20 h ajan, jonka jälkeen niistä mitattiin jauheröntgendiffraktiokuviot. ZIF-8-yhdisteen kiderakenne on esitetty kuvassa 15 (CSD tunniste: VELVOY³⁵).



Kuva 15. ZIF-8-yhdisteen rakenne esitettynä *a*-kideakselin suunnasta (CSD tunniste: VELVOY³⁵).

Oranssi kuvastaa koordinoituneita sinkkiatomeita, sininen typpi-atomeita ja harmaa hiiliatomeita.

Vedyt on jätetty kuvasta esittämättä selkeyden vuoksi.

11.2.1 ZIF-8 jälkisynteettinen modifiointi

Yhdisteelle **6** tehtiin kolme erilaista jälkisynteettistä modifikaatiota. Ensimmäisenä tehtiin amiinimodifikaatio NH_4OH :lla ja toisena tehtiin kuparilisäys myös ammoniumhydroksidiliuoksessa. Tarkoituksena oli tarkastella kuparilisäyksen vaikutusta fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin ja amiinimodifikaation vaikutusta hiilidioksidin talteenottokapasiteettiin. Amiinimodifioituun ZIF-8-yhdisteeseen viitataan jatkossa tekstissä numerolla **10** ja kuparimodifioituun ZIF-8-yhdisteeseen numerolla **9**. Lisäksi yhdisteelle **6** tehtiin ZnO-modifikaatio, jota käytettiin myös fotokatalyyttisten ominaisuuksien tarkasteluun. Tähän ZnO/ZIF-8-yhdisteeseen viitataan tekstissä numerolla **12**.

Kuparimodifikaatio tehtiin liuottamalla ensin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:a 0,4994 grammaa (2,00 mmol) 20 ml:aan vettä. Tähän kuparisulfaattiliuokseen lisättiin ammoniumhydroksidia 0,150 ml. Aiemmin valmistettua ZIF-8 yhdistettä, **6**, punnittiin 0,9198 g ja sekoitettiin 20 ml:aan vettä, jonka jälkeen liuokset sekoitettiin keskenään. Seos siirrettiin reaktoriin ja laitettiin lämpökaappiin 110 °C lämpötilaan 48 tunniksi, jonka jälkeen reaktori jäähdytettiin huoneen lämpötilaan ja reaktioliuokseen muodostunut saostuma suodatettiin imusuodatuksella ja kuivattiin 6 h ajan uunissa 70 °C lämpötilassa.

Amiinimodifiointia varten punnittiin 0,5033 g ZIF-8 yhdistettä **6** ja sekoitettiin ammoniumhydroksidin ja veden liuokseen (12,5 ml NH₄OH ja 5 ml vettä). Seosta pidettiin sonikaattorissa 30 minuuttia, jonka jälkeen sitä sekoitettiin 24 tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Sekoituksen jälkeen tuote suodatettiin imusuodatuksella ja kuivattiin uunissa 100 °C lämpötilassa 24 tunnin ajan.

Yhdisteelle **6** tehtiin ZnO-modifikaatio jälkisynteettisesti Yang *et al.*⁸⁸ sekä Ostad *et al.*⁸⁴ artikkelien ohjeita mukaillen. Synteesiin valittiin reagenssien määrät artikkelien perusteella siten, että ne olisivat optimaaliset fotokatalyyttiseen hiilidioksidin pelkistämiseen. Modifikaatiota varten punnittiin 0,2272 g (1,3 mmol) AgNO₃:a, joka liuotettiin liuokseen, jossa oli 40 ml etanolia sekä 4 ml ionivaihdettua vettä. Tähän liuokseen lisättiin 1,0087 g aiemmin valmistettua ZIF-8-yhdistettä **6** samalla sekoittaen. Sekoitusta jatkettiin 2 tunnin ajan, jonka jälkeen muodostunut yhdiste (**12**) suodatettiin imusuodatuksella. Tuote pestiin etanolilla kolme kertaa, jotta Ag⁺ saatiin huuhdeltua pois ZIF-8 rakenteesta. Tämän jälkeen yhdiste kuivattiin lämpökaapissa 50 °C lämpötilassa 24 tunnin ajan. Eksikaattoriin varastoidun tuotteen saannoksi punnittiin 0,8508 g.

12. Jauheröntgendiffraktioanalyysit

Syntetisoitujen tuotteiden kiderakenteiden tunnistamiseksi käytettiin jauheröntgendiffraktiomenetelmää (*Powder X-ray diffraction*, PXRD). Mitattujen yhdisteiden PXRD-kuvioita vertailtiin HighScore Plus-ohjelman sisältämän ICDD PDF4+-tietokannan referenssirakenteiden kuvioihin tai CSD-tietokannasta löytyneisiin vastaavien yhdisteiden yksikidedatasta simuloituihin diffraktiokuvioihin. Yksikidedatasta simuloituihin kuvioihin verrattaessa täytyy ottaa huomioon, että ne mitataan yleensä huomattavasti alhaisemmissa lämpötiloissa (~-100°C– -150°C) kuin jauhediffraktiokuviot, jotka mitataan pääsääntöisesti huoneenlämpötilassa. Tästä syystä saman rakenteen diffraktiokuvioiden piikkien paikat ja muodot voivat poiketa toisistaan lämpölaajenemisen seurauksena.

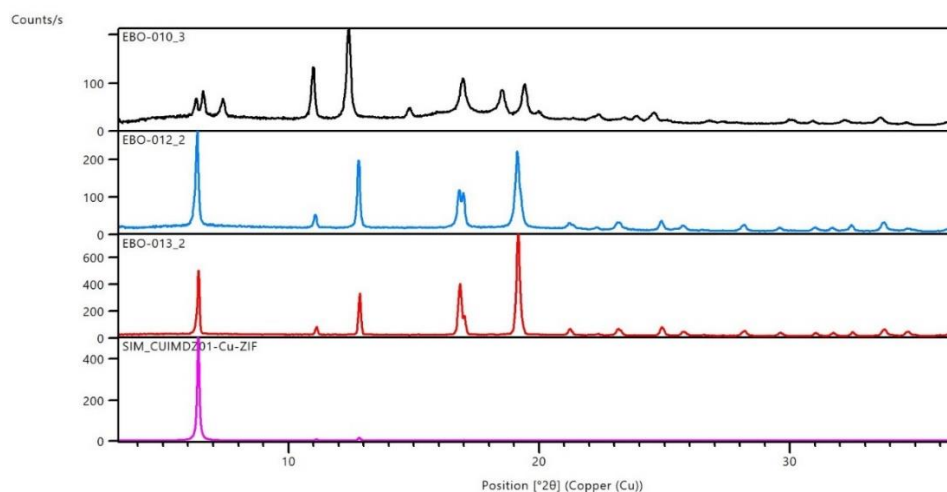
Mittauksissa käytettiin piilevyä, jonka päälle näytettä preparoitiin ohut ja tasainen kerros. Mittauslaitteena oli PANalytical X'pert Pro Alpha 1 MPD jauheröntgendiffraktiolaite. Kaikki mittaukset suoritettiin taulukossa 6 esitettyjä parametrejä käyttäen.

Taulukko 6. PXRD-mittauksissa käytetyt parametrit.

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

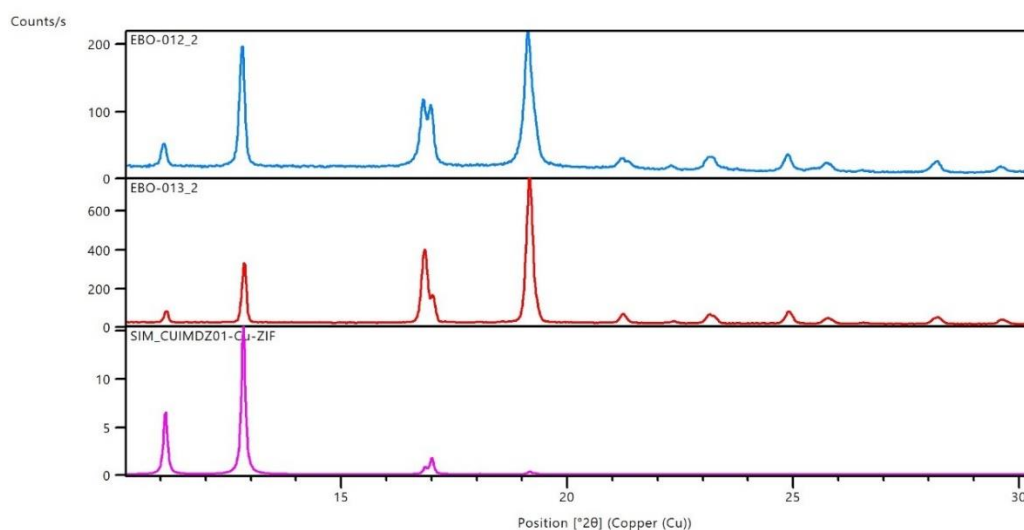
12.1 Kupari(II)imidatsolaattien karakterisointi

Yhdisteiden **1**, **3** ja **4** PXRD-kuviot on esitetty kuvassa 16. Yhdisteelle **1** mitatun PXRD-kuvion perusteella ei saatu selvitettyä yhdisteen tarkkaa rakennetta, sillä rakennevastaavuutta PXRD-kuviolle ei yksikidetietokannasta löytynyt. Synteesin ohjeena käytetyssä artikkelissakaan³¹ ei vastaavuuksia kyseiselle rakenteelle löytynyt. Verrattaessa yhdisteiden **3** ja **4** kuvioihin, voidaan havaita, että monet yhdisteen **1** piikit esiintyvät 2θ -alueilla, joissa toisilla yhdisteillä ei diffraktiopiikkejä esiinny. Rakenteen PXRD-kuvio vastaa silmämääräisesti lähdetietona käytetyssä artikkelissa esitettyä PXRD-kuviota.



Kuva 16. Yhdisteiden **1** (EBO-010), **3** (EBO-012) ja **4** (EBO-013) jauhediffraktiokuviot sekä yhdisteitä **3** ja **4** vastaava yksikidetietokannasta löytynyt simuloitu diffraktiokuvio (alin PXRD-kuvio).

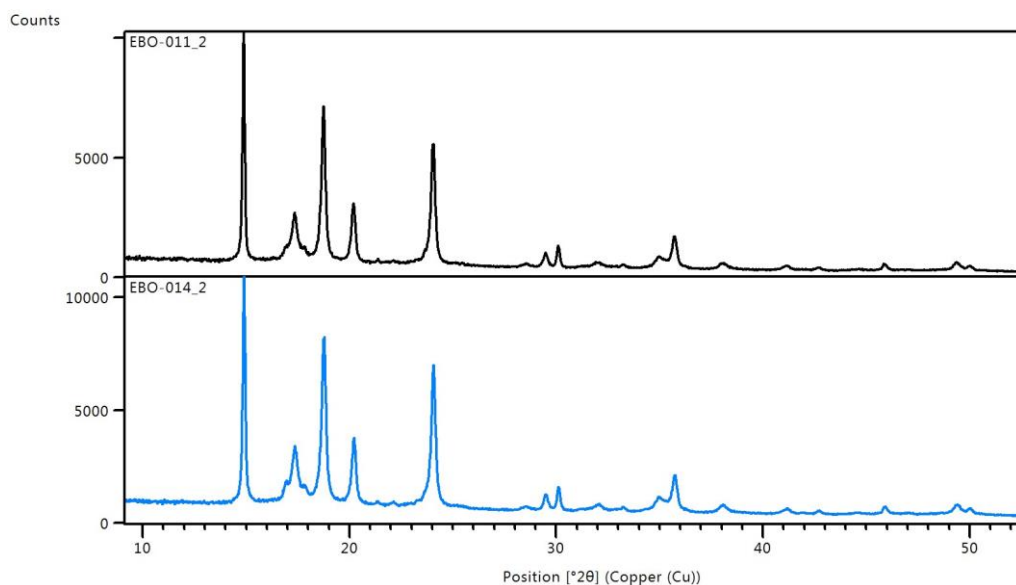
Yhdisteiden **3** ja **4** osalta voidaan havaita, että ensimmäinen ja intensiteetiltään voimakkain piikki on noin kulman arvolla $6,5^\circ 2\theta$. Vastaava piikki voidaan havaita myös simuloidussa kuvassa. Simuloidun kuvan intensiteetiltään pienemmät piikit eivät erotu lainkaan tai kovin selkeästi kuvassa 16 esitetyllä 2θ -kulma-alueella. Kuvassa 17 on esitetty kulma-alue, josta voimakas matalan kulma-alueen piikki on jätetty pois, jolloin nähdään, että simuloidun kuvan piikit vastaavat mitattujen yhdisteiden **3** ja **4** piikkejä ja yhdisteet tunnistettiin rakenteeltaan samankaltaisiksi. Alun perin synteesituotteiden **3** ja **4** oli tarkoitus olla rakenteeltaan keskenään erilaisia. Molemmat yhdisteet valmistettiin kuitenkin lämmittämällä reaktioseosta, joten lämmittämällä voi olla vaikutusta juuri kyseisen rakenteen muodostumiselle riippumatta muutoin poikkeavista olosuhteista. Molemmat rakenteet vastaavat Li *et al.* tutkimuksessa³¹ syntetisoitua ”sinistä” modifikaatiota, vaikka yhdisteen **4** oli tarkoitus olla rakenteeltaan toisenlainen. PXRD-kuvioista nähdään myös, että molemmat syntetisoidut yhdisteet ovat ominaisuuksiltaan hyvinkin kiteisiä, sillä piikit erottuvat hyvin ja pohjaviivassa ei ole pienillä kulman arvoilla ylimääräistä nousua, mikä viittaisi näytteen amorfisuuteen.



Kuva 17. Yhdisteiden **3** (EBO-012) ja **4** (EBO-013) jauhediffraktiokuviot ja yksikidetietokannasta löytnyt vastaava simuloitu PXRD-kuvio (CSD-koodi CUIMDZ01).

Yhdisteet **2** ja **5** syntetisoitiin samanlaisilla menetelmillä. PXRD-kuvioista (Kuva 18) voidaan havaita, että yhdisteet vastaavat toisiaan lähes täydellisesti, mutta toisaalta yhdisteille ei löytynyt vastaavuuksia tietokannoista. Ensimmäinen ja intensiteetiltään suurin piikki havaittiin molempien

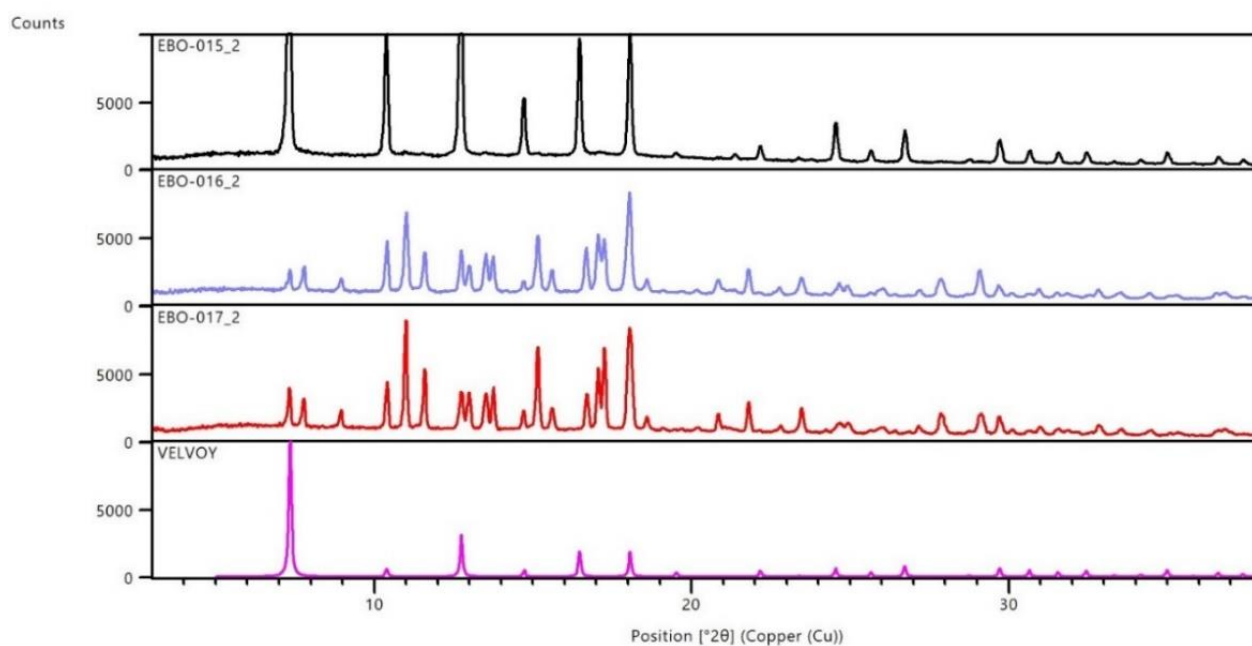
yhdisteiden kuvioissa kulman arvolla $\sim 14,5^\circ 2\theta$. Muihin yhdisteisiin verrattuna ei yhdisteiden **2** ja **5** kuvista löytynyt yhdenmukaisuutta, eikä yhdisteille tehty enempää rakenneanalyysijä.



Kuva 18. Yhdisteiden **2** (EBO-011) ja **5** (EBO-014) jauhediffraktiokuviot.

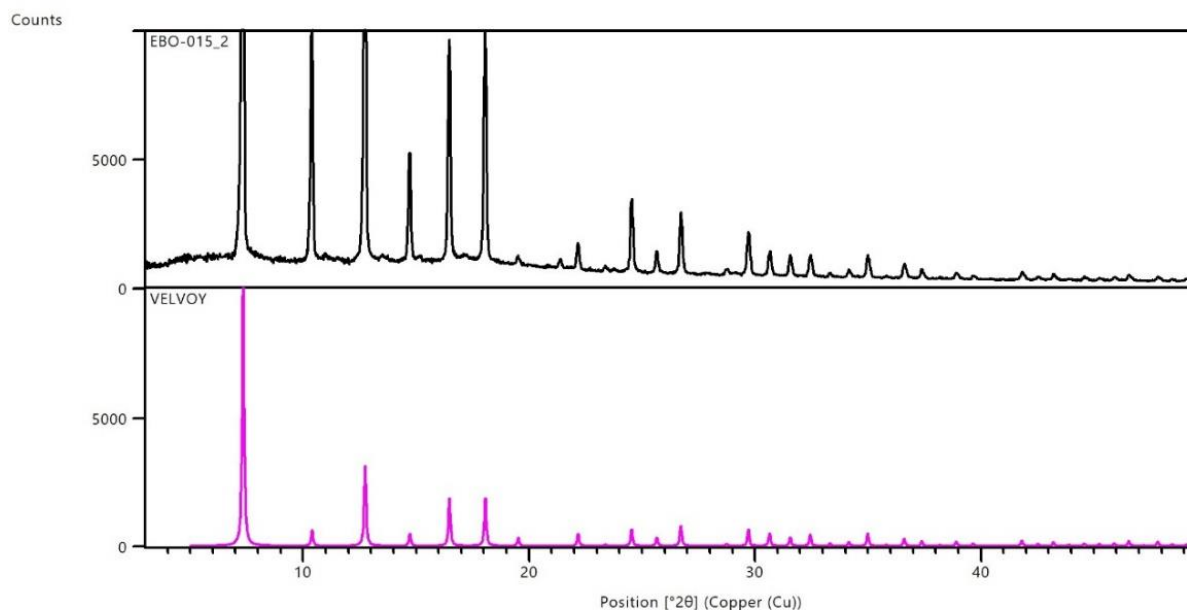
12.2 ZIF-8 rakenteiden karakterisoinnit

Yhdiste **6** (kuvassa EBO-015) syntetisoitiin emäksisissä oloissa ja yhdisteet **7** (kuvassa EBO-016) ja **8** (kuvassa EBO-017) syntetisoitiin vedessä. Yhdisteistä mitatuista PXRD-kuvioista (Kuva 19) voidaan havaita, että yhdiste **6** oli vedessä syntetisoituihin yhdisteisiin verrattuna kiteisempää ja puhtaampaa. Simuloidun kuvion (CSD-koodi VELVOY) vastaavat piikit löytyvät myös yhdisteiden **7** ja **8** kuvioista, mutta syntetisoiduissa erissä on luultavasti lisäksi muita yhdisteitä epäpuhtautena. Tämä näkyy yhdisteiden **7** ja **8** kuvioissa simuloituun kuvioon verrattuna ylimääräisinä piikkeinä. Epäpuhtaudet voivat olla peräisin reagoimattomasta 2-metyyli-imidatsolista, mutta varmuutta tähän ei tehtyjen analyysien perusteella saatu. Lisäksi synteesissä on voinut syntyä täysin eri yhdistettä ZIF-8:n lisäksi. Kuvioiden perusteella voidaan sanoa, että erät **7** ja **8** sisältävät luultavimmin ZIF-8:a sekä jotain muuta yhdistettä. Aikaisemmissa artikkeleissa tehdyissä kokeissa ZIF-8-rakenteen syntetisointi on onnistunut tuottamaan puhdasta ja kiteistä yhdistettä myös vedessä, joten tämän työn kokeessa on voinut olla jotain eroavaisuuksia reaktio-olosuhteissa, jotka ovat vaikuttaneet synteesin kulkuun. Yhdisteille **7** ja **8** ei tehty jatkoanalyysijä eikä niitä käytetty myöhemmissä vaiheissa jälkimodifiointiin.



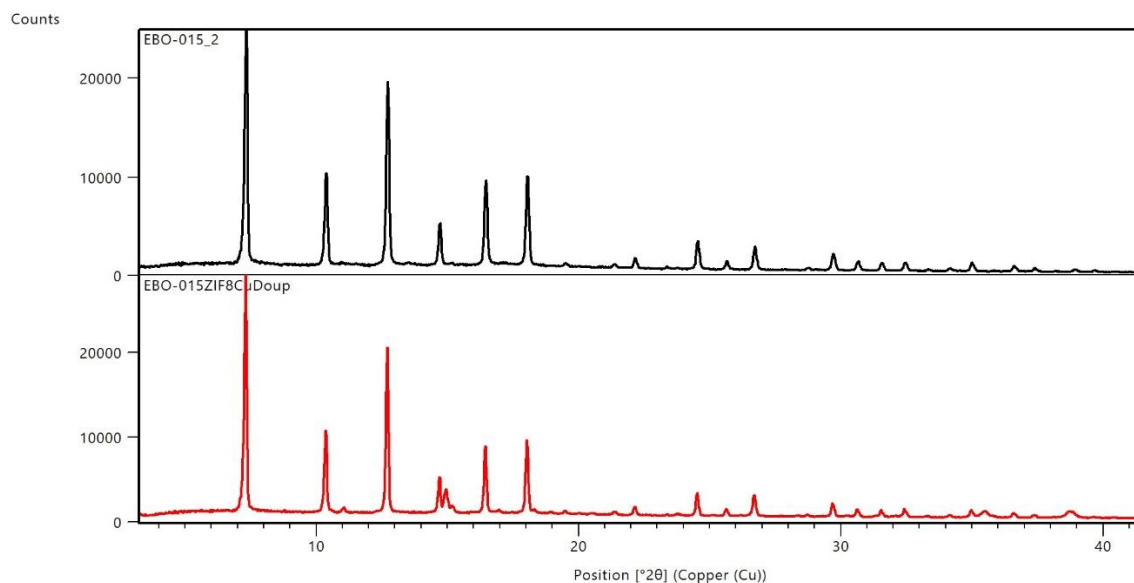
Kuva 19. Yhdisteiden **6** (EBO-015), **7** (EBO-016) ja **8** (EBO-017) PXRDKuviot sekä yksikidetiokannasta löytenyt vastaava simuloitu PXRDKuvio (CSD-koodi VELVOY).

Yhdisteen **6** (kuvassa EBO-015) ensimmäinen merkittävä piikki havaitaan kulman arvolla $\sim 7,5^\circ 2\theta$ ja tämä on intensiteetiltään suurin piikki. Yhdisteen **6** piikit ovat intensiteetiltään hyvin korkeat aina kulman arvolle $\sim 18^\circ 2\theta$ saakka. Yksikidetiokannasta löydetyssä simuloidussa kuviossa (CSD-koodi VELVOY) ensimmäinen piikki kulman arvolla $\sim 7,5^\circ 2\theta$ on intensiteetiltään erittäin suuri verrattuna kuvion muihin piikkeihin, joten pienimmät piikit erottuvat kuvassa hieman heikommin. Paremmin rajatussa kuvassa 20 piikit erottuvat selkeämmin. Yhdisteen **6** PXRDKuvion merkittävät piikit löytyvät kaikki simuloidusta kuvasta ja ylimääräisiä piikkejä ei kuviossa havaita verrattuna simuloituun kuvaan. Rakenteen oikeellisuudesta voidaan kuvion perusteella varmistua ja todeta, että yhdiste **6** on ZIF-8:a.



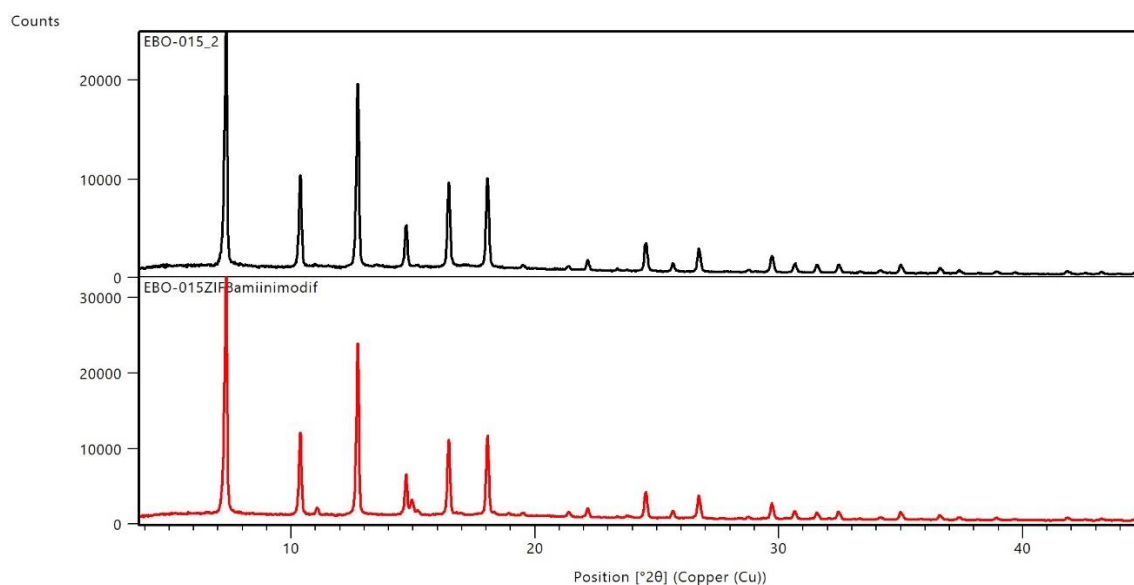
Kuva 20. Yhdisteen **6** (EBO-015) PXRD-kuvio sekä yksikidetietokannasta löytynyt vastaava simuloitu PXRD-kuvio.

Yhdisteille **9**, **10** ja **12** mitattiin myös PXRD-kuviot. Mittauksilla haluttiin varmistaa, että ZIF-8 MOF:in rakenne on tunnistettavissa myös jälkisynteettisten toimenpiteiden jälkeen. Alla olevassa kuvassa (Kuva 21) on esitettyä ZIF-8 yhdiste **6** ja sille tehdyn kuparimodifioinnin tuotteen PXRD-kuvio. Kuviot ovat huomattavan samanlaisia, vaikka yhdisteen **9** kuviossa näkyy satunnaisia ylimääräisiä piikkejä esimerkiksi kulman arvoilla $\sim 11^\circ 2\theta$ sekä $\sim 15^\circ 2\theta$. Varmuutta piikkien alkuperästä ei saatu. Yhdisteet voitiin kuitenkin kuvioiden perusteella edelleen päätellä samaksi yhdisteeksi.



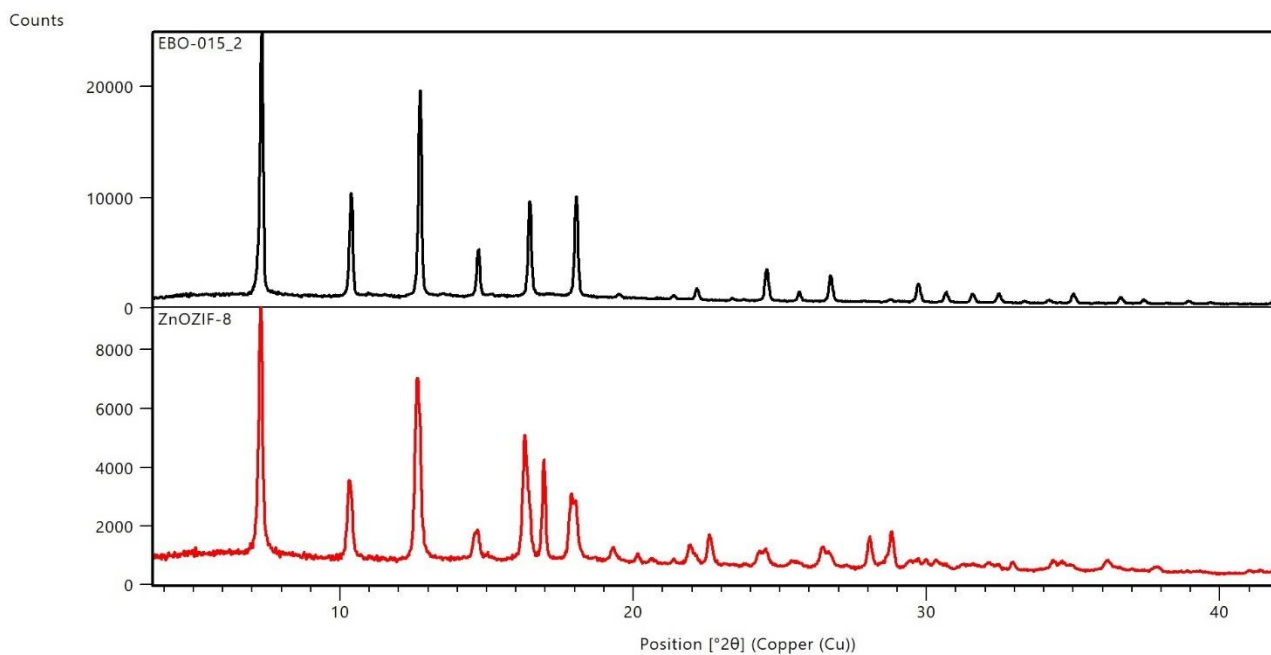
Kuva 21. Yhdisteiden **6** ja **9** PXRD-kuviot.

Amiinimodifioidun yhdisteen **10** sekä alkuperäisen ZIF-8-yhdisteen **6** PXRD-kuviot on esitetty kuvassa 22. Yhdisteen **10** kuviossa voidaan havaita muutamia ylimääräisiä diffraktiopiikkejä, kuten edellä yhdisteen **9** tapauksessa. Yhdisteet voidaan kuitenkin tunnistaa kuvioiden perusteella samaksi yhdisteeksi, jossa modifioinnin jälkeen on tapahtunut jokin pieni muutos rakenteeseen.



Kuva 22. Yhdisteiden **6** ja **10** PXRD-kuviot.

Kuvassa 23 on esitettyä ZnO/ZIF-modifioinnin (yhdiste **12**) sekä alkuperäisen ZIF-8:n (**6**) PXRD-kuviot. Tämän modifioinnin kohdalla voidaan huomata, että pohjaviiva on hieman kohonnut verrattuna yhdisteeseen **6**, mutta diffraktiopiikit ovat silti suhteellisen teräviä. Lisäksi yhdisteen **12** kuviossa on yhdisteiden **9** ja **10** kuvioihin verrattuna huomattavasti enemmän muutoksia. ZnO/ZIF-8-modifioinnissa oli tarkoituksena saada ZIF-8-rakenteeseen muodostumaan ZnO:a, joten voi olla mahdollista, että jotkin muutoksista viittaavat näihin rakenteellisiin muutoksiin. Yhdisteen **12** kuviosta on kuitenkin tunnistettavissa samat piikit, kuin yhdisteen **6** PXRD-kuviosta löytyy.



Kuva 23. Yhdisteiden **6** ja **12** PXRD-kuviot.

13. Termogravimetriset mittaukset ja CO₂ sorptiomittaukset

Yhdisteille **1–6**, **9**, **10** ja **12** tehtiin termogravimetriset analyysit, joiden perusteella selvitettiin yhdisteiden termistä kestävyyttä. Yhdisteille **7** ja **8** ei suoritettu termoanalyysiä, sillä yhdisteet tulkittiin PXRD-mittausten perusteella epäpuhtaiksi. Yhdisteelle **11** ei suoritettu analyysijä, sillä yhdistettä ei lopulta käytetty jälkimodifioinnissa. Mittaukset tehtiin TG/DSC-laitteella (Perkin Elmer STA 6000 TG/ DSC). Mittaukset tehtiin ilma-atmosfäärissä virtausnopeudella 40 ml/min ja mitattava näyte punnittiin joko Al₂O₃ tai platinaupokkaaseen. Näytemäärät vaihtelivat n. 3–10 mg välillä. Kaikissa lämmitysprosesseissa näytettä pidettiin 1 minuutin ajan lämpötilassa 22 °C, jonka jälkeen yhdistettä lämmitettiin tasaisella joko 10 °C/min tai 15 °C/min nopeudella 600 asteeseen saakka. Analyysi perustuu massan sekä lämpövirran muutokseen, joista muodostuu lämmityksen aikana erilliset signaalikäyrät lämpötilan funktiona. Käyrien muodostamasta kuvaajasta voidaan karkeasti määrittää alueet, joilla yhdisteestä poistuu esimerkiksi helposti irtoavia liuotin molekyylejä sekä lämpötila, jossa yhdiste alkaa hajoamaan. Massanmuutos kuvataan tässä työssä kaikissa tapauksissa massaprosentteina.

Samalla TG/DSC-laitteella mitattiin myös hiilidioksidin talteenottoa. Näissä sorptiomittauksissa yhdisteet ensin aktivoidaan eli huokosrakenteesta pyritään poistamaan esimerkiksi liuotinmolekyylit lämmittämällä näytettä tiettyyn lämpötilaan typpikaasuatmosfäärissä (virtausnopeus 40 ml/min). Tämä tehdään, jotta hiilidioksidille on rakenteessa mahdollinen tila adsorboitua. Lämpötila valitaan termoanalyysin perusteella siten, että yhdiste ei ole lähellä hajoamislämpötilaa, mutta lämpötila on riittävä kanaviston tyhjentymiselle. Lämmityksen alussa näytettä pidetään 1 minuutin ajan 22 °C lämpötilassa, jonka jälkeen tapauskohtaisesti valitaan lämmitysnopeus (10–20 °C/min) ja mahdolliset lämmitysjakso. Aktivoinnin jälkeen yhdistettä lämmitetään hiilidioksidikaasuatmosfäärissä tiettyyn lämpötilaan ja pyritään selvittämään yhdisteen mahdollinen CO₂-absorption lämpötila-alue. Kun lämpötila-alue on määritetty, suoritetaan vielä erikseen isoterminen mittaus kyseisen lämpötilan lähialueella maksimaalisen adsorptiokapasiteetin määrittämiseksi. Absorptio havaitaan näytteen massan muutoksena lämpötilan tai ajan funktiona.

13.1 Kupari(II)imidatsolaattiyhdisteiden termoanalyysit

Yhdisteen **1** termoanalyysistä voidaan havaita, että kyseisen yhdisteen massahäviöt tapahtuvat useammassa osassa (Kuva 24 ja Taulukko 7). Yhdisteellä havaitaan ensimmäinen merkittävämpi massahäviö lämpötilassa 197 °C, jonka jälkeen yhdisteestä häviää pienin notkahduksin massaa lämpötilavälillä 234–401 °C. Ensimmäisen massahäviön (2,38 %) voidaan tulkita olevan yhdisteen

kanavistosta poistuvia molekyyliä, kuten vettä. Li *et al.* tekemässä vastaavassa termoanalyysissä³¹ yhdiste hajosi hieman suoraviivaisemmin lähtien lämpötilasta 250 °C ilman, että hajoamista edelsi yhdisteelle **1** tulkittua kanaviston tyhjentymistä. Yhdisteelle **1** tehdyn analyysin perusteella hajoamisen alkuketkeksi ekstrapoloitiin lämpötila 242 °C, joka on samansuuntainen tulos, kuin Li *et al.* tekemässä TG-analyysissä³¹ vastaavalle yhdisteelle. Jäännösmassaksi jäi 37,58 %, jonka voidaan tulkita olevan kuparioksidiä ja muita yhdisteitä.

Taulukko 7. Yhdisteille määritetyt massahäviöt, lämpötila-alueet, jäännösmassat ja ekstrapoloitu hajoamisen alkulämpötila.

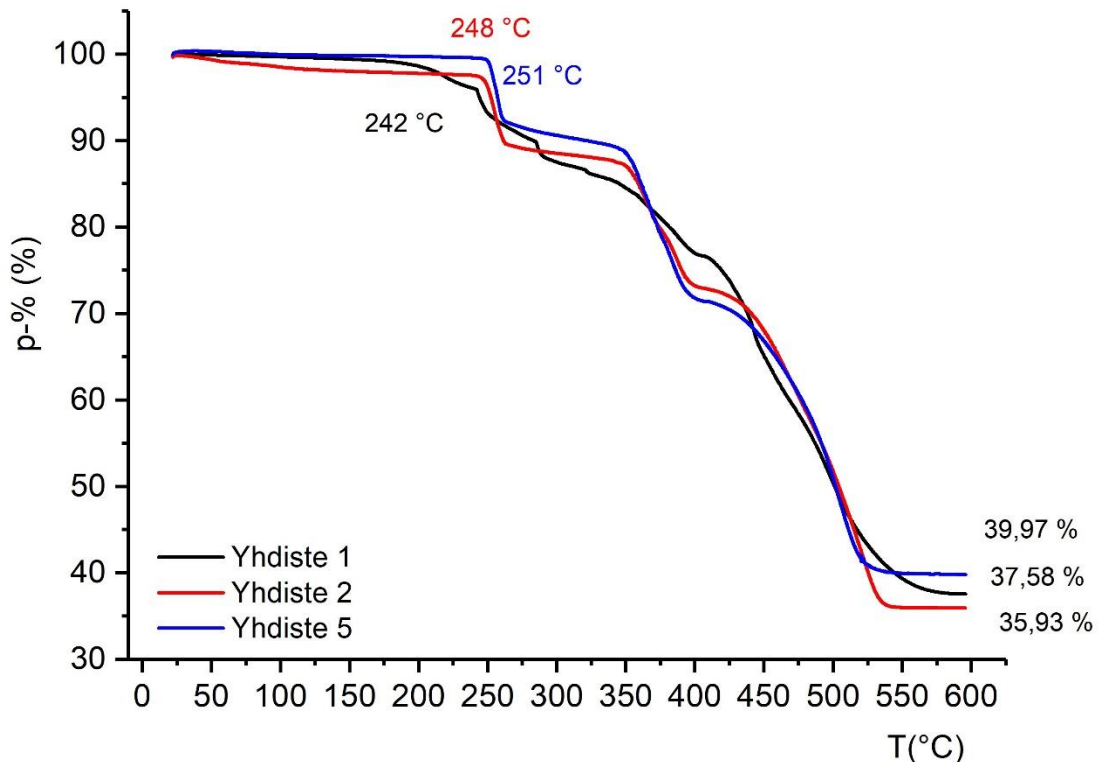
Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	T _d (°C)
	p.-%, (T-alue) (%), (°C)	p.-%, (T) (%), (°C)	
1	2,38 (197–234)		242
	19,31 (234–401)		
	11,60 (401–449)		
	27,58 (449–587)	37,58	
2	7,94 (238–263)		248
	7,10 (346–373)		
	7,27 (373–406)		
	13,46 (406–478)		
	23,55 (478–596)	35,93	
5	8,15 (248–280)		251
	18,30 (331–408)		
	31,44 (408–548)	39,97	

T_d= termisen hajoamisen ekstrapoloitu alkulämpötila

Yhdiste **2** on analyysin perusteella termisesti hyvin pysyvää alle ~250 °C lämpötilassa. Lämpötilan 248 °C jälkeen havaitaan 7,94 % massahäviö, joka voi olla peräisin rakenteen huokosista poistuvista molekyyleistä tai vaihtoehtoisesti yhdisteen osittainen hajoaminen käynnistyy jo tässä lämpötilassa. Rakenteen termisen hajoamisen alkua puoltaa se, että havaittu massahäviö tapahtuu suhteellisen korkeassa lämpötilassa. Seuraava suurempi massahäviö havaitaan lähellä lämpötilaa 345 °C. Lämpötilavälillä 345–406 °C näytteestä poistuva massahäviö on noin 14 % prosenttia ja tämä massahäviö voidaan tulkita aiheutuvan yhdisteen rakenteen hajoamisesta. Viimeinen 37 %

massahäviö havaitaan lämpötila-alueella 406–596 °C, jonka jälkeen jäännösmassaksi jäi 35,93 % (Kuva 24 ja Taulukko 7). Tämä jäljelle jäänyt massa on todennäköisimmin kuparioksideja sekä muita yhdisteitä, jotka ovat syntyneet näytteen palamisen lopputuotteina.

Yhdisteet **2** ja **5** tulkittiin PXRD-kuvioiden perusteella samoiksi yhdisteiksi, vaikka niille ei löytynyt rakenteellisia vastaavuuksia tietokannoista ja rakenteesta ei saatu varmuutta. Yhdisteiden termogravimetrinen analyysi perusteella yhdisteet käyttäytyvät termisesti myös toisiaan vastaavasti. Yhdisteen **5** ensimmäinen massahäviö tapahtuu lämpötilavälillä 248–280 °C, jonka aikana yhdisteestä hajoaa tai poistuu 8,15 %. Hajoamislämpötilaksi ekstrapoloitiin 251 °C, joka on hyvin lähellä yhdisteen **2** hajoamislämpötilaa 248 °C. Kuten edellä yhdisteen **2** kohdalla, tämä massahäviö voi olla peräisin joko huokosista poistuvista molekyyleistä tai rakenteen termisen hajoamisen alkuvaiheesta. Suhteellisen korkea lämpötila ja terävästi tapahtuva massan muutos kuitenkin puoltavat enemmän rakenteellista muutosta. Yhdisteen **5** jäännösmassaksi jäi 39,97 % (Kuva 24 ja Taulukko 7).



Kuva 24. Yhdisteiden **1**, **2** ja **5** TG-käyrät lämpötilan funktiona. Kuvassa ilmoitettuna värikoodeittain ekstrapoloitujen hajoamisen alkulämpötilat sekä jäännösmassat.

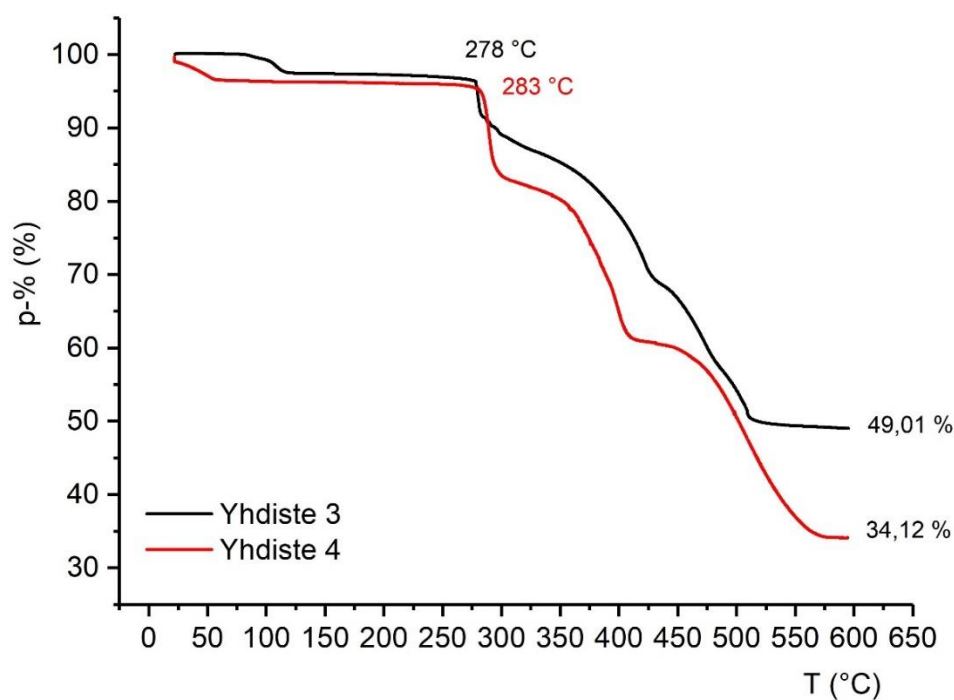
Termoanalyysin perusteella yhdisteen **3** rakenteesta poistuu helposti irtoavia molekyyliä lämpötilavälillä 76–123 °C (massahäviö 2,58 %). Tämän jälkeen yhdiste on lämpötilaan 278 °C saakka termisesti hyvin stabiili, eikä massahäviöitä tapahdu (Kuva 25). Lämpötilassa 278 °C yhdisteen hajoamisen voidaan tulkita alkavan ja hajoaminen voidaan erottaa useammalle lämpötila-alueelle, jotka on eritelty taulukkoon 8. Ensimmäisen rakenteelliseksi hajoamiseksi tulkitun massanmuutoksen aikana massahäviötä syntyy 5,18 % välillä 273–286 °C. Hajoamisen ekstrapoloitu alkulämpötila on linjassa Li *et al.* tutkimuksen³¹ tuloksien kanssa, sillä heidän TG-analyysissä tulkittiin hajoamisen alkavan lähes samalla lämpötila-alueella kyseisen yhdisteen kohdalla. Seuraavat massahäviöt tapahtuvat lähes heti peräkkäin, mutta massaprocentin käyrässä havaitaan kuitenkin pieniä notkahduksia, joiden perusteella hajoamista on jaettu osiin, kuten taulukosta 8 ja kuvasta 25 voidaan havaita. Lämpötilan 331 °C jälkeen yhdisteestä hajoaa suurin osa ja lämpötilavälillä 330–436 °C tapahtuu suurin massahäviö 17,98 %. Näytteestä jäi jäännösmassana jäljelle lähes puolet lähtömassasta (49,01 %). Samoin, kuten edellä aiempien yhdisteiden analyyseissä, voidaan tämäkin jäännösmassa tulkita kuparioksideiksi tai muiksi yhdisteiksi, joita palamisen aikana on muodostunut.

Taulukko 8. Yhdisteille määritetyt massahäviöt, lämpötila-alueet, jäännösmassat ja ekstrapoloitu hajoamisen alkulämpötila.

Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	T _d
	p.-%, (T-alue) (%), (°C)	p.-%, (T) (%), (°C)	(°C)
3	2,58 (75–123)		278
	5,18 (273–286)		
	4,69 (286–331)		
	17,98 (331–436)		
	11,24 (436–485)		
	8,45 (485–595)	49,01	
4	2,47 (23–62)		283
	12,79 (273–307)		
	21,86 (307–417)		
	26,90 (417–595)	34,12	

T_d= Termisen hajoamisen ekstrapoloitu alkulämpötila

Kuten yhdisteiden karakterisoinnin yhteydessä todettiin, yhdisteet **3** ja **4** ovat rakenteellisesti samanlaisia ja termooanalyysien perusteella ne käyttäytyvät myös termisesti toistensa kaltaisesti. Yhdisteestä **4** poistuu helposti irtoavia molekyylejä matalassa lämpötilassa (23–62 °C) 2,58 %, jonka jälkeen se on termisesti hyvin stabiili aina lämpötilaan 283 °C asti. Tämä ekstrapoloitu hajoamisen alkulämpötila on hyvin lähellä yhdisteen **3** vastaavaa hajoamislämpötilaa (278 °C). Yhdiste **4** hajoaa tämän lämpötilan jälkeen karkeasti jaoteltuna kolmella eri lämpötila-alueella. Ensimmäinen hajoamiseen liittyvä massahäviö (12,79 %) havaitaan alueella 273–307 °C, jota seuraa vielä kaksi merkittävää massahäviötä 21,86 % ja 26,90 % lämpötila-alueilla 307–417 °C sekä 417–595 °C järjestyksessään. Massahäviön prosentuaalisessa muutoksessa nähdään yhdisteen **4** kohdalla hieman selkeämmin tasaisia (vaakasuoria) vaihteita, jolloin hajoaminen on hidastunut verrattuna yhdisteeseen **3**. Massahäviöiden kuvaajat ovat keskenään hyvin samankaltaisia ja vähäiset erot voivat johtua näytteiden sattumanvaraisesta erilaisesta koostumuksesta tai muista pienistä eroista. Yhdisteen **4** jäännösmassaksi jäi 34,12 %. Yhdisteiden **3** ja **4** jäännösmassojen perusteella yhdisteen **3** metallipitoisuus on yhdistettä **4** huomattavasti suurempi. Yhdisteiden PXRD-kuvioiden (Kuva 17) korkeampaa 2 θ kulma-aluetta tarkasteltaessa voidaan tehdä päätelmä, että kuparioksidia on epäpuhtautena yhdisteessä **3** suurempi määrä verrattuna yhdisteeseen **4**.



Kuva 25. Yhdisteiden **3** ja **4** TG-käyrät lämpötilan funktiona, ekstrapoloidut hajoamisen alkulämpötilat sekä jäännösmassat.

13.2 ZIF-8-yhdisteiden termogravimetriset analyysit

Yhdisteen **6** (ZIF-8) termoanalyysistä (Kuva 26) voidaan tulkita, että näytteestä poistuu pieni määrä (3,99 %) siihen koordinoituneita liuotinmolekyylejä lämpötila-alueella 22–197 °C. Näytteen hajoamislämpötilaksi ekstrapoloitiin 233 °C, mikä on suhteellisen matala lämpötila verrattuna aiempaan kirjallisuuteen. Esimerkiksi Kalauni *et al.* tutkimuksessa³² ZIF-8 rakenteen hajoamislämpötila on lähempänä 400 °C:tta (ilma-atmosfäärissä). Toisaalta Khan *et al.* tekemässä TG-analyysissä⁸⁵ huomattiin, että ZIF-8 synteesissä käytetyn TEA:n määrä voi vaikuttaa yhdisteen termiseen kestävyys ja joissain tilanteissa aiheuttaa yllättävän hajoamisen jo matalammissa lämpötiloissa (~ 250 °C). Heidän tekemien TG-analyysien kuvaajat vastasivat paremmin yhdisteen **6** TG-kuvaajaa ja tämän perusteella voidaan tulkita, että TEA saattaa vaikuttaa kestävyys yhdisteen **6** kohdalla. Kuvaajasta tulkitun viimeisen hajoamisvaiheen aikana näyte palaa nopeasti, jonka seurauksena näyte kuumenee liian nopeasti asetettuun lämmitysnopeuteen verrattuna, minkä takia kuvaajassa (Kuva 23) nähdään pieni notkahdus taaksepäin. Lämpötilavälillä 355–552 °C yhdisteestä hajoaa suurin osa (47,21 %). Jäännösmassaksi näytteestä jäi 28,22 %. Yhdisteen **6** massahäviöt, jäännösmassat sekä hajoamisen alkulämpötila löytyvät taulukosta 9.

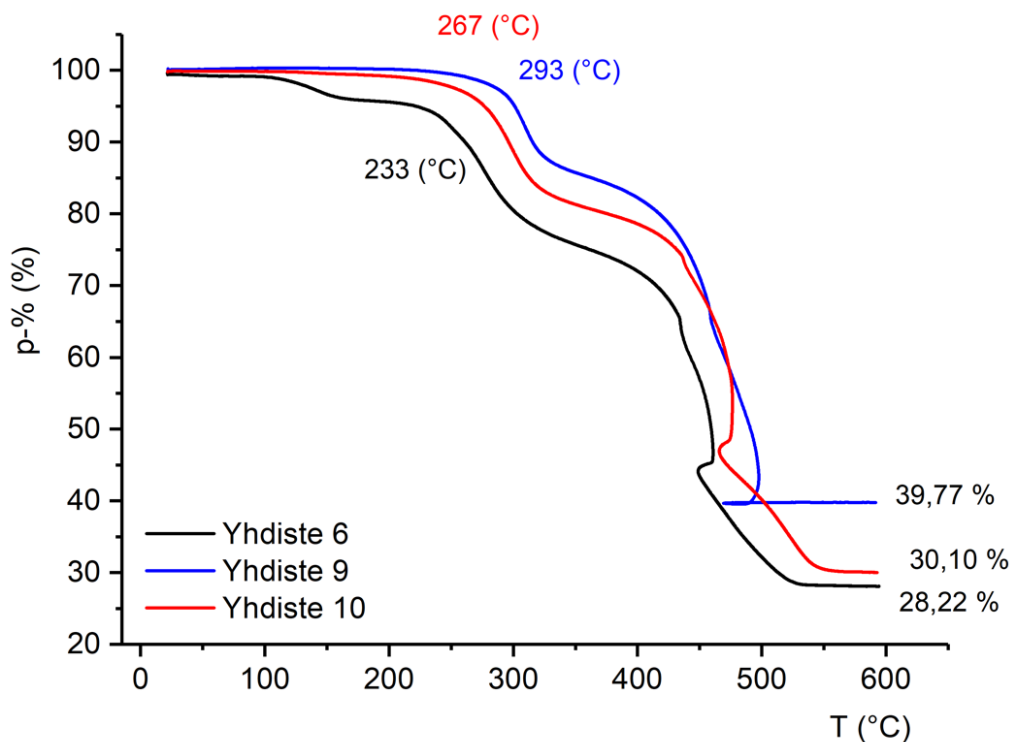
Taulukko 9. Yhdisteille määritetyt massahäviöt, lämpötila-alueet, jäännösmassat ja ekstrapoloitu hajoamisen alkulämpötila.

Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	T _d (°C)
	p.-%, (T-alue) (%), (°C)	p.-%, (T) (%), (°C)	
6	3,99 (22–197)		233
	20,17 (197–355)		
	47,21 (355–552)	28,22	
9	15,78 (253–385)		293
	43,78 (386–505)	39,77	
10	17,16 (228–347)		267
	51,35 (348–575)	30,10	

T_d=Termisen hajoamisen ekstrapoloitu alkulämpötila

Yhdiste **9** on yhdisteelle **6** tehty kuparimodifikaatio. Yhdisteen **9** termianalyysissä ei havaita samanlaista kanaviston tyhjentymistä kuin yhdisteen **6** analyysissä. Tämä voi olla seurausta siitä, että yhdisteen kanavistoon ei mahdu koordinoitumaan esimerkiksi vettä tai muita liuotinmolekyylejä tai yhdisteen kanavistot ovat jo tyhjentyneet kuivaamisen yhteydessä. Yhdiste **9** on termisesti selvästi pysyvämpi kuin muokkaamaton ZIF-8. Hajoamislämpötilaksi määritettiin 293 °C (Taulukko 9), joka on selvästi korkeampi kuin yhdisteen **6** (233 °C). Ensimmäisessä hajoamisvaiheessa lämpötilavälillä 253–385 °C havaittiin 15,78 % massahäviö ja toisessa hajoamisvaiheessa 43,78 % massahäviö lämpötilavälillä 386–505 °C. Yhdisteen **9** TG-käyrästä voidaan havaita näytteen ylikuumeneminen lähellä lämpötilaa 500 °C näytteen orgaanisen aineksen palaessa nopeasti pois ja tämän eksotermisen reaktion yllilämmittäessä näytettä hetkellisesti. Jäännösmassaksi jäi 39,77 %, mikä vahvistaa osaltaan kuparin läsnäolon rakenteessa, sillä jäännösmassa on merkittävästi suurempi kuin alkuperäisen yhdisteen **6** (28,22 %).

Yhdiste **10** on puolestaan ZIF-8:lle tehty amiinimodifikaatio. Massahäviön kuvaaja on muodoltaan hyvin samanlainen kuin ZIF-8:n (yhdiste **6**), mutta TG-kuvaajan perusteella myöskään yhdisteestä **10** ei poistu liuotinmolekyylejä vastaavasti kuin yhdisteellä **6**. Tämä voi viitata siihen, että muutoksia on jälkisynteettisesti saatu aikaan ja huokosrakenteeseen ei enää mahdu liuotinmolekyylejä tai ne ovat poistuneet kuivauksen yhteydessä. Yhdisteen **10** ensimmäinen hajoaminen tapahtuu hieman korkeammassa lämpötilassa (268 °C) kuin yhdisteen **6** (233 °C) ja 17,16 % massahäviö tapahtuu lämpötilavälillä 228–347 °C (Taulukko 9). Kuten yhdisteillä **6** ja **9**, myös yhdisteen **10** suurin 51,53 % massahäviö tapahtuu viimeisessä hajoamisvaiheessa lämpötilavälillä 348–575 °C. Jäännösmassaksi yhdisteestä **10** jäi 30,10 %, joka on hieman suurempi kuin muokkaamattoman yhdisteen **6** (28,22 %).



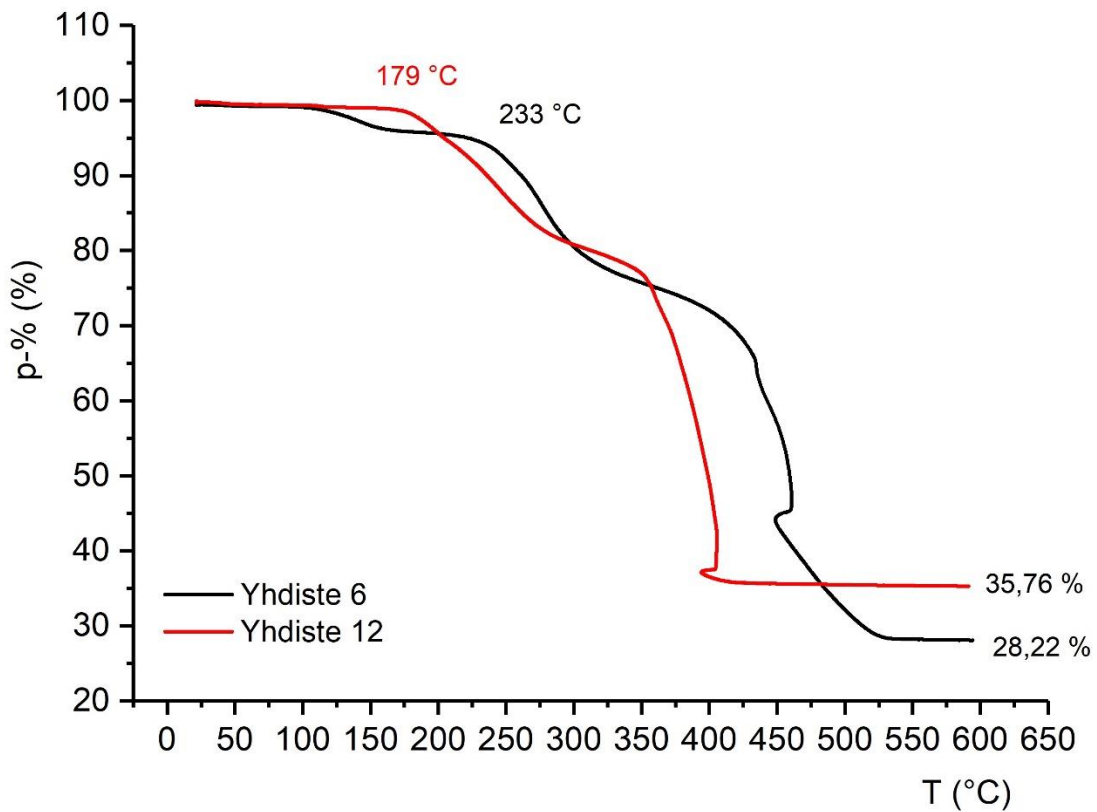
Kuva 26. Yhdisteiden **6**, **9** ja **10** TG-käyrät lämpötilan funktiona, ekstrapoloitujen hajoamisen alkulämpötilat sekä jäännösmassat.

Yhdiste **12** on ZnO/ZIF-8-modifikaatio. Toisin kuin amiini- ja kuparimodifikaatioiden termoaalyseissa, yhdisteen **12** ekstrapoloitu hajoamislämpötila (179 °C) on matalampi kuin alkuperäisen ZIF-8 yhdisteen **6** (233 °C). Kuten kuvasta 27 on nähtävissä, ensimmäinen 17,66 % massahäviö havaitaan lämpötilavälillä 164–294 °C ja toinen selkeästi suurempi 45,35 % massahäviö lämpötilavälillä 295–419 °C. Hajoamisen loppuvaiheella havaitaan myös tämän yhdisteen kohdalla ylikuumentuminen, joka näkyy kuvaajassa TG-käyrän mutkitteluna noin 400 °C kohdalla. Tämän jälkeen yhdisteestä ei korkeammissa lämpötiloissa enää poistu kaasumaisia komponentteja ja näytteen hehkutusjäännökseksi jäi 35,76 %. Suurempi hehkutusjäännös verrattuna yhdisteeseen **6** (28,22 %) vahvistaa tulkintaa siitä, että jälkimodifioinnin yhteydessä rakenteeseen on tullut lisää metallikomponentteja. Yhdisteen termoaalyysistä saadut tulokset ovat taulukossa 10. Kuvasta 27 voidaan havaita, että vaikka yhdisteiden **6** ja **12** hajoamislämpötilat ja lämpötilavälit hieman vaihtelevat, ovat kuvaajat muodoltaan hyvin samankaltaisia.

Taulukko 10. Yhdisteelle **12** määritetyt massahäviöt, lämpötila-alueet, jäännösmassa ja ekstrapoloitu hajoamisen alkulämpötila.

Yhdiste	Massahäviöt	Jäännösmassa	T_d
	p.-%, (T -alue) (%), (°C)	p.-%, (T) (%), (°C)	(°C)
12	17,66 (164–294)	35,76	179
	45,35 (295–419)		

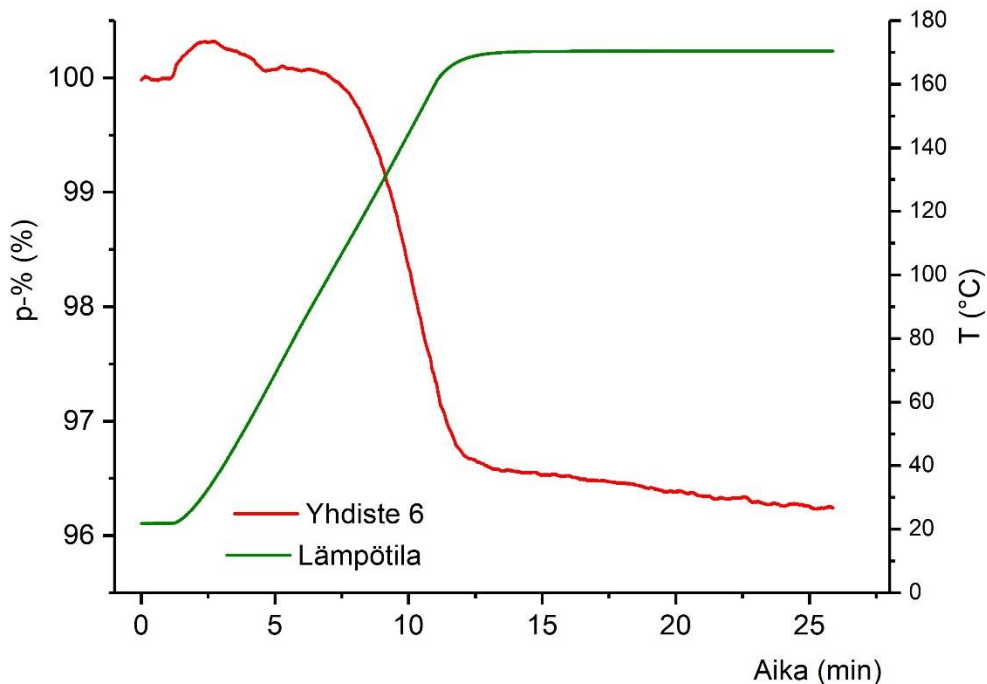
T_d =Termisen hajoamisen ekstrapoloitu alkulämpötila



Kuva 27. Yhdisteiden **6** ja **12** TG-käyrät lämpötilan funktiona, ekstrapoloidut hajoamisen alkulämpötilat sekä jäännösmassat.

13.3 Sorptiomittaukset

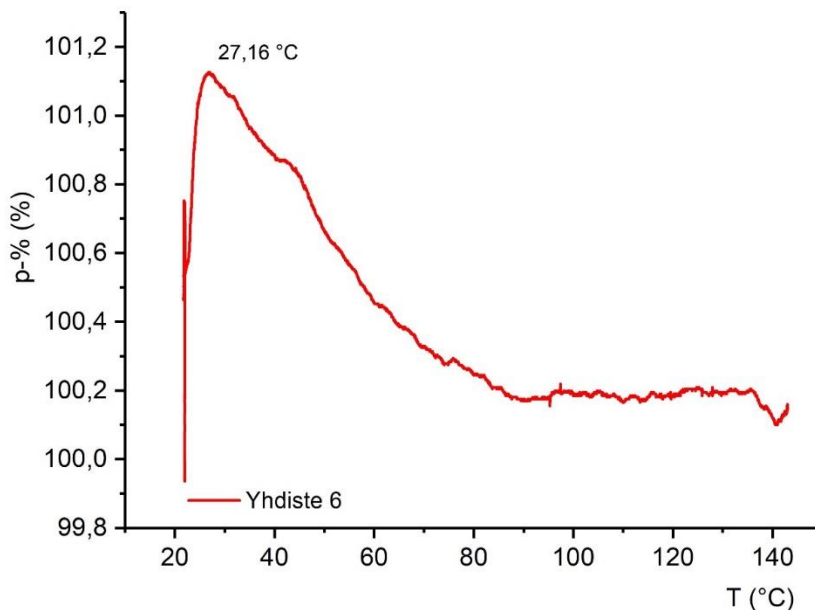
Syntetisoiduille yhdisteille termogravimetrisesti tehtyihin hiilidioksidin sorptiotesteihin valittiin yhdisteet **6**, **9** ja **10**, jotka edustavat ZIF-8 MOF-rakennetta (**6**) ja siitä postsynteettisesti valmistettuja kupari- ja amiinimodifioituja rakenteita (**9** ja **10**, vastaavasti). Yhdisteelle **6** tehtiin aktivointi (Kuva 28) lämmittämällä sitä TG-laitteessa typpikaasun alaisuudessa 170 °C lämpötilaan nopeudella 15 °C/min. Lämpötilaa ylläpidettiin lämmityksen jälkeen 15 minuutin ajan. Amiinimodifioidulle ZIF-8 yhdisteelle **10** (EBO-019) tehdyssä aktivoinnissa yhdistettä lämmitettiin typpikaasun alaisuudessa lämpötilaan 200 °C nopeudella 20 °C/min, jonka jälkeen yhdistettä pidettiin kyseisessä lämpötilassa 30 minuutin ajan. Massaa hävisi näytteestä vielä 30 minuutin kohdalla, joten aktivointi toistettiin uudelleen samalla lämmitysnopeudella, mutta lämpötilaa ylläpidettiin 40 minuuttia. Kuparimodifikaatiolle **9** aktivointi tehtiin lämpötilassa 150 °C typpikaasun alaisuudessa. Yhdistettä lämmitettiin nopeudella 20 °C/min, jonka jälkeen sitä pidettiin kyseisessä lämpötilassa 30 minuutin ajan.



Kuva 28. Esimerkkinä yhdisteen **6** TG-käyrä hiilidioksidin sorptiotestiä edeltävästä aktivointivaiheesta, jossa liuotin on poistettu lämmittämällä näyte typpiatmosfäärissä yhdistekohtaiseen maksimilämpötilaan.

Aktivointien jälkeen yhdisteille suoritettiin sorptiomittaukset puhtaan CO₂-kaasun alaisuudessa (99,99 %, 40 ml/min). Ensin mitattiin hiilidioksidin adsorptiokykyä lämmittämällä yhdistettä tiettyyn lämpötilaan, jolloin voitiin seurata massan muutosta lämpötilan funktiona (dynaaminen mittaus). Tämän mittauksen perusteella pystyttiin havaitsemaan lämpötila, jossa hiilidioksidin talteenottokapasiteetti on suurin, minkä perusteella yhdisteille tehtiin vielä isotermit mittaukset kyseisessä lämpötilassa.

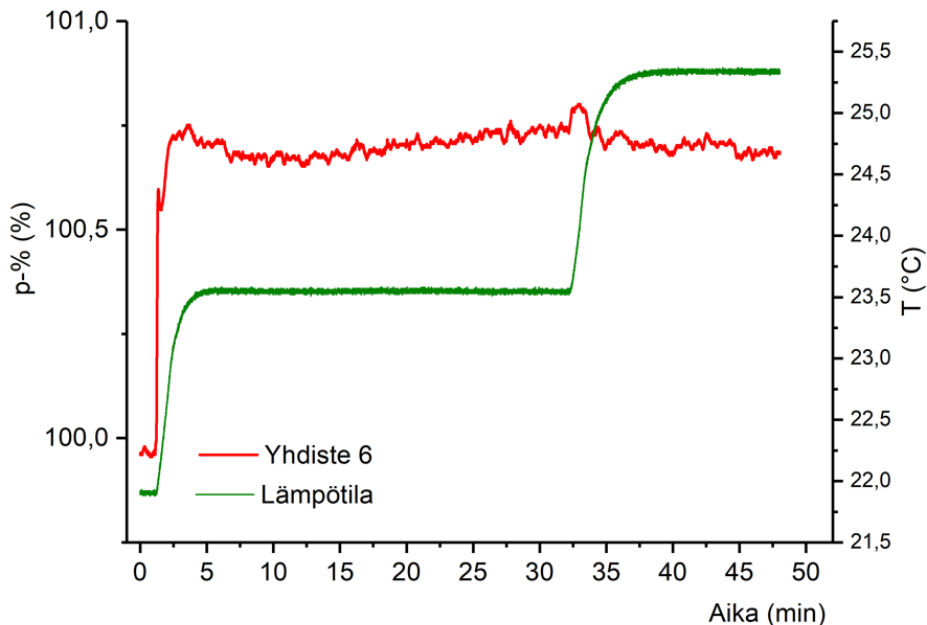
Yhdisteen **6** hiilidioksidin sorptiokykyä mitattiin ensin dynaamisella mittauksella. Yhdistettä pidettiin 1 minuutin ajan 22 °C lämpötilassa, jonka jälkeen samassa lämpötilassa 5 minuutin aikana vaihdettiin atmosfääri typpikaasusta hiilidioksidiin. Tämän jälkeen yhdistettä lämmitettiin nopeudella 10 °C/min lämpötilaan 150 °C. Kuvaajasta (Kuva 29) huomataan, että hiilidioksidin talteenotto on parhaimmillaan lämpötilassa 27,16 °C, mutta hiilidioksidi desorptoituu nopeasti adsorptiomaksimilämpötilan yläpuolella saavuttaen lähtötilanteen jo noin 100 °C lämpötilassa. Suurin massanmuutos oli mittauksessa 1,13 %.



Kuva 29. Yhdisteen **6** dynaaminen CO₂:n sorptiomittaus. Kuvassa merkattuna lämpötila, jossa massanmuutos sai suurimman arvonsa.

Yhdisteelle **6** tehtiin optimaalisen lämpötila-alueen mukaisesti isoterminen sorptiomittaus pitämällä yhdistettä kahdessa valitussa lämpötilassa tietyn ajan. Ensin yhdiste lämmitettiin kaasunvaihdon jälkeen lämpötilaan 24 °C, jossa suurin massanmuutos lähtötilanteeseen verrattuna oli 0,79 %.

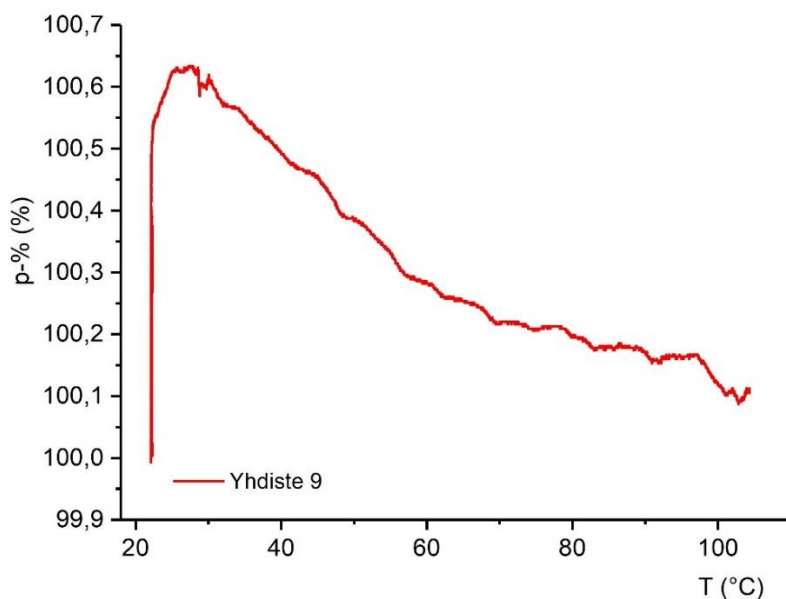
Lämpötilaa ylläpidettiin 30 minuutin ajan, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin vielä 26 °C:seen. Tämän lämmityksen aikana kuvaajassa (Kuva 30) havaitaan pieni nousu, joka kuitenkin tasoittuu nopeasti lämpötilan tasaannuttua. Hiilidioksidipitoisuus näyttää kuvaajan mukaan pysyvän suhteellisen vakaalla tasolla koko mittauksen ajan.



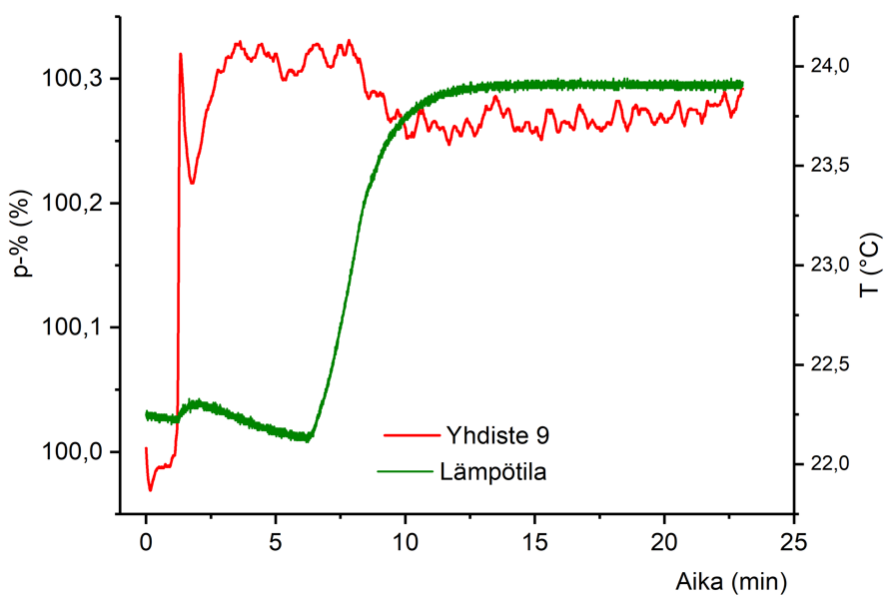
Kuva 30. Yhdisteen 6 isoterminen CO₂:n sorptiomittaus.

Yhdisteelle 9 tehdyssä ensimmäisessä mittauksessa yhdistettä pidettiin ensin typpikaasussa 1 minuutin ajan lämpötilassa 22 °C, jonka jälkeen kaasu vaihdettiin hiilidioksidiin 5 minuutin aikana samassa lämpötilassa. Yhdistettä lämmitettiin lämpötilaan 110 °C nopeudella 10 °C/min. Tämän mittauksen perusteella todettiin, että yhdiste 9 adsorboi hiilidioksidia parhaiten alle 30 °C lämpötiloissa, sillä kuvaajan käyrä (Kuva 31) lähtee laskuun nopeasti 30 °C:en yläpuolella ja noin 100 °C:en yläpuolella CO₂ on poistunut adsorbentista kokonaan. Suurimmillaan painoprosentti kasvoi alkuperäisestä 0,56 % mittauksen aikana lämpötilavälillä 22–27 °C.

Yhdisteelle 9 tehtiin vielä isoterminen mittaus, jonka alussa näytettä pidettiin ensin 22 °C lämpötilassa 5 minuutin ajan, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 24 °C:een. TG-käyrässä (Kuva 32) voidaan havaita pieni notkahdus lämmityksen seurauksena, mutta painoprosentin käyrä pysyy suhteellisen tasaisena lämmityksen jälkeen, eikä se lähde jatkuvaan laskuun. Tämän mittauksen perusteella yhdisteen 9 paras adsorptiokyky on lähellä huoneenlämpötilaa (~ 22 °C), mutta suurin massanmuutos oli kuitenkin suhteellisen pieni, vain 0,33 %.



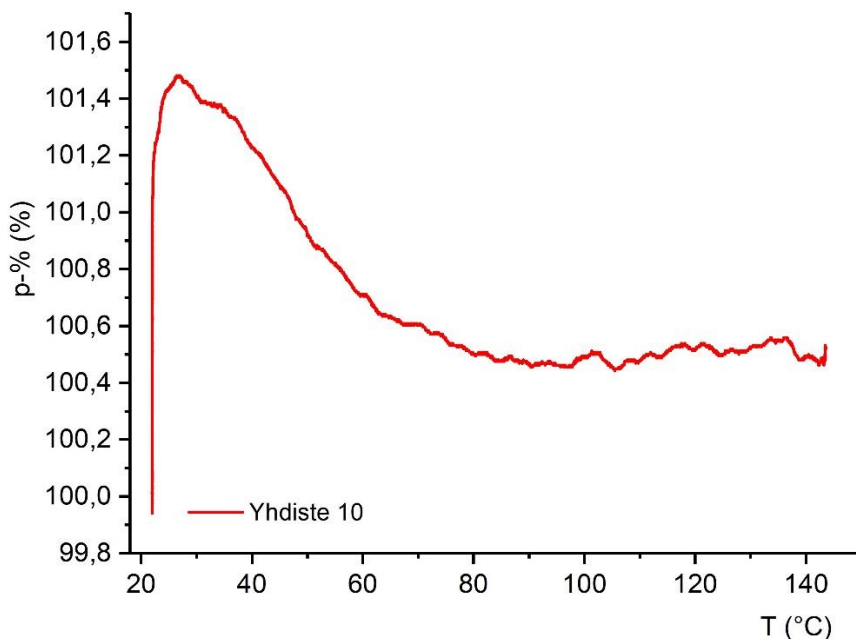
Kuva 31. Cu-modifioidun yhdisteen **9** dynaaminen CO₂:n sorptiomittaus.



Kuva 32. Yhdisteen **9** isoterminen CO₂:n sorptiomittaus.

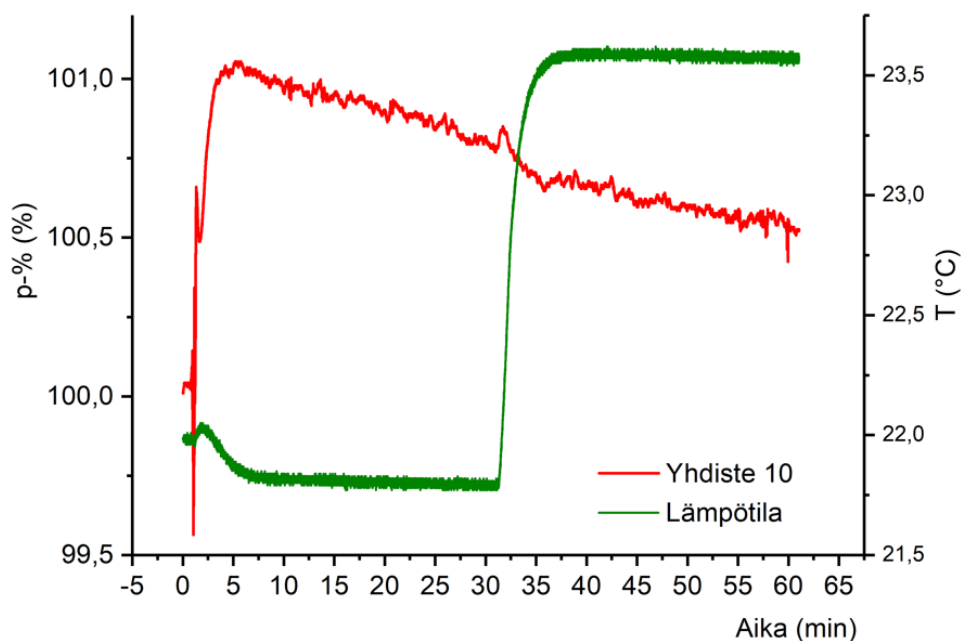
Yhdisteen **10** dynaamisessa sorptiomittauksessa yhdistettä pidettiin ensin typikaasussa 1 minuutin ajan, jonka jälkeen tehtiin kaasunvaihto hiilidioksidiin edelleen 22 °C lämpötilassa. Tämän jälkeen yhdistettä lämmitettiin 150 °C lämpötilaan nopeudella 10 °C/min. Kuten yhdisteillä **6** ja **9**, myös

yhdisteellä **10** paras adsorptiokyky on lähellä huoneenlämpötilaa. Painoprosentti saavuttaa suurimman arvonsa lämpötilassa 26,87 °C, jonka jälkeen käyrä laskee nopeasti lämpötilan noustessa (Kuva 33). Suurin massanmuutoksen arvo oli 1,5 % verrattuna lähtötilanteeseen.



Kuva 33. Amiinimodifioidun yhdisteen (**10**) dynaaminen CO₂:n sorptiomittaus.

Yhdisteen **10** isoterminen mittaus tehtiin myös kahdessa eri lämpötilassa. Yhdistettä pidettiin ensin 30 minuutin ajan 22 °C lämpötilassa, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 24 °C asti, jossa sitä pidettiin 30 minuutin ajan. Lyhyen lämmityksen yhteydessä voidaan kuvaajassa huomata ajanhetkellä $t = \sim 30$ min, että painoprosentti hetkellisesti nousee hieman. Suurin massanmuutos havaitaan jo mittauksen alkuvaiheilla, kun muutoksen suurin arvo oli 1,049 %. Nopeasti adsorptiomaksimin jälkeen painonmuutos muuttui kuitenkin hitaasti laskevaksi indikoiden, että vaikka mittaus tapahtui isotermissä, ei materiaali kykene sitomaan hiilidioksidia pitkäaikaisesti, vaan sen pitoisuus vähenee mittauksen edetessä. Tämä tulos eroaa yhdisteen **6** sorptiomittauksesta, jossa painoprosentti näytti pysyvän lähes muuttumattomana adsorptiomaksimin saavutettuaan. Muutos korostuu 30 minuutin kohdalla, jossa sorptiolämpötilaa nostettiin kahdella asteella (22 → 24 °C).



Kuva 34. Amiinimodifioidun yhdisteen **10** isoterminen CO₂:n sorptiomittaus 22 °C ja 24 °C lämpötiloissa.

14. ZnO/ZIF-8 ja Cu-ZIF-8 yhdisteiden konversiotestit

Konversiotestit suoritettiin hyödyntäen aiemmin kirjallisuudessa^{31,84,88} esitettyjä mittausjärjestelyjä. Mittaukset suoritettiin kuparimodifioidulle Cu-ZIF-8 yhdisteelle sekä ZnO/ZIF-8 yhdisteelle. Mittauksia tehtiin molemmille ZIF:eille siten, että ensimmäiset mittaukset suoritettiin hiilidioksidilla kyllästetyllä vedellä ja toisissa mittauksissa käytettiin Na₂SO₃ ja NaOH 2 M pitoista CO₂-kyllästettyä vesiliuosta.

Vesiliuoksessa tehtyjä mittauksia varten punnittiin seuraavat määrät katalyyttejä näyteastioihin: Cu-ZIF-8 0,0100 g, ZnO/ZIF-8 0,0101 g. Näyteastioihin lisättiin katalyytin lisäksi magneettisekoittajat ja 10 ml hiilidioksidilla kyllästettyä vettä. Na₂SO₃/NaOH-vesiliuos valmistettiin suoraan hiilidioksidilla kyllästettyyn veteen liuottamalla 0,2527 g (2,00 mmol) Na₂SO₃:a sekä 0,0810 g (2,00 mmol) NaOH:a 20 ml:aan vettä. Tämä liuos jaettiin näyteastioihin tasan kahdelle näytteelle. Na₂SO₃/NaOH sisältäviin liuoksiin lisättiin 0,0109 g Cu-ZIF-8 ja 0,0103 g ZnO/ZIF-8 adsorbentteja.

Vesi kyllästettiin hiilidioksidilla käyttäen kuvan 35 mukaista kaksikaulaista kolvia, jonka toisesta kaulasta laitettiin ilmapallolla ja neulalla hiilidioksidia noin viikon ajan silikonisen korkin läpi. Saman korkin läpi otettiin myös neulalla tarvittavat määrät hiilidioksidilla kyllästettyä vettä näytteitä

varten. Kun näytteet oli valmistettu, niihin kuplitettiin vielä hiilidioksidia sisältävällä ilmapallolla silikonisen korkin läpi, jotta varmistuttiin mahdollisimman suuresta hiilidioksidipitoisuudesta.



Kuva 35. Veden kyllästys hiilidioksidilla.

Jokaista näytettä valotettiin lampun alla (250 W, 24 V, HLX) 1 h ajan samalla sekoittaen magneettisekoittajalla. Tämän jälkeen näytteistä mitattiin metanolipitoisuutta kaasukromatografilla muutaman päivän sisällä. Mittauksista saadut tulokset ovat esitettynä taulukossa 11.

Taulukko 11. Kaasukromatografilla mitatut metanolin pitoisuudet eri näyteliuksissa.

Yhdiste	Metanolin pitoisuus CO ₂ kyllästetyssä vedessä (ppm)	Metanolin pitoisuus CO ₂ kyllästetyssä Na ₂ SO ₃ +NaOH (2M) vesiliuoksessa (ppm)
Cu-ZIF-8	0,5	1,2
ZnO/ZIF-8	1,5	2,4

Tuloksien perusteella ZnO/ZIF-8-näytteissä muodostui enemmän metanolia molemmissa liuoksissa Cu-ZIF-8-näytteiden metanolipitoisuuksien jäädessä pienemmäksi myös Na₂SO₃:n kanssa. Tämä tulos oli odotettavissa myös aiempien tutkimusten perusteella, sillä ZnO/ZIF-8 on osoittautunut metanolin saannon osalta paremmaksi katalyytiksi, kuin Cu-ZIF-8. Ostad *et al.* kirjoittamassa artikkelissa⁸⁴ arvioitiin, että ZnO/ZIF-8-katalyytissä olevat vapaat happikohdat toimivat potentiaaliuoppina, jotka edistävät varauksensiirtoa, jolloin yhdisteen fotokatalyyttiset ominaisuudet parantuvat. Na₂SO₃/NaOH-liuoksella on myös tämän kokeellisen osan tutkimuksen perusteella katalyyysiä edistävä vaikutus, sillä molempien testattujen yhdisteiden kanssa metanolin pitoisuus oli suurempi, kuin pelkästään vedessä tehdyissä testeissä.

15. Yhteenveto

Kokeellisessa osassa syntetisoitiin yhteensä viisi kupari(II)imidatsolaatti MOF-yhdistettä sekä seitsemän ZIF-8 MOF-yhdistettä. Kupari(II)imidatsolaattiyhdisteiden osalta tarkasteltiin synteisien toimivuutta ja todettiin, että erilaisilla synteesiolosuhteilla on suuri vaikutus siihen, millainen yhdiste lähtöaineista muodostuu. Näistä yhdisteistä kolme tunnistettiin PXRD-kuvioiden perusteella aiemminkin tunnistetuiksi yhdisteiksi ja havaittiin, että sama yhdiste saatiin aikaiseksi eri lähtöaineista eri synteesiolosuhteissa. ZIF-8-yhdisteistä kiteisyyden osalta parhaaksi sekä puhtaimmaksi yhdisteeksi osoittautui emäksisissä olosuhteissa syntetisoitu yhdiste **6**. Vedessä syntetisoidut ZIF-8-yhdisteet **7** ja **8** eivät olleet PXRD-kuvioiden perusteella yhtä puhtaita, vaan sisälsivät luultavasti ZIF-8 MOF-rakenteen lisäksi epäpuhtauksia tai yhdisteet olivat muodostuneet väärin. Vedessä tehdyistä synteeseistä oli aiemman kirjallisuuden perusteella saatu myös puhdasta ZIF-8:a. Tämän perusteella on mahdollista, että vedessä tehty synteesi on hyvin herkkä joillekin olosuhteille ja siitä johtuen puhdasta tuotetta ei tässä työssä saatu syntetisoitua.

ZIF-8-yhdisteelle **6** tehtiin erilaisia jälkisynteettisiä modifikaatioita, joille suoritettiin CO₂-sorptiomittauksia sekä fotokatalyyttisiä konversiotestejä. Alkuperäiselle ZIF-8-yhdisteelle sekä kupari- ja amiinimodifioituille ZIF-8-yhdisteille **9** ja **10** tehtiin sekä dynaamiset että isotermiset sorptiomittaukset. Yhdisteet **6** ja **10** osoittivat dynaamisessa mittauksessa parempaa sorptiokykyä kuin yhdiste **9**. Isotermisissä mittauksissa puolestaan yhdisteet **6** ja **9** näyttivät pitävän hiilidioksidipitoisuuden vakaampana, kuin yhdiste **10**. Näiden kaikkien sorptiomittausten perusteella kaikkien yhdisteiden voidaan todeta kykenevän adsorptioon. Mittauksissa huomattiin, että kaikki yhdisteet adsorboivat hiilidioksidia parhaiten matalissa lämpötiloissa (22–27 °C).

Kuparimodifioidulle ZIF-8:lle sekä ZnO/ZIF-8-yhdisteelle **12** suoritettiin hiilidioksidin konversiotesti tavoitteena CO₂:n konversio metanoliksi. Mittaukset tehtiin molemmille yhdisteille sekä vedessä että Na₂SO₃/NaOH-liuoksessa. Tulosten perusteella ZnO/ZIF-8 toimi molemmissa mittausolosuhteissa paremmin ja metanolia oli katalyysireaktion jälkeen näyteliuoksissa 1,5 ppm (vedessä) ja 2,4 ppm (Na₂SO₃/NaOH). Cu-ZIF-8-yhdisteen vastaavat pitoisuudet olivat 0,5 ppm ja 1,2 ppm. Kummassakin tapauksessa parempi tulos saavutettiin Na₂SO₃/NaOH-vesiliuoksessa.

Kirjallisuusluettelo

- (1) Change, N. G. C. *Carbon Dioxide Concentration | NASA Global Climate Change*. Climate Change: Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide> (29.1.2024).
- (2) Sonowal, K.; Saikia, L. Metal–Organic Frameworks and Their Composites for Fuel and Chemical Production via CO₂ Conversion and Water Splitting. *RSC Adv.* **2022**, *12* (19), 11686–11707
- (3) *Mitä ilmastonmuutos on? | Ilmasto-opas*. <https://www.ilmasto-opas.fi/mita-ilmastonmuutos-on> (23.1.2024).
- (4) Shivanna, K. R. Climate Change and Its Impact on Biodiversity and Human Welfare. *Proc.Indian Natl. Sci. Acad.* **2022**, *88* (2), 160–171.
- (5) Gutterød, E. S.; Lazzarini, A.; Fjermestad, T.; Kaur, G.; Manzoli, M.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K. P.; Skúlason, E.; Øien-Ødegaard, S.; Nova, A.; Olsbye, U. Hydrogenation of CO₂ to Methanol by Pt Nanoparticles Encapsulated in UiO-67: Deciphering the Role of the Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (2), 999–1009.
- (6) *The role of CCUS in low-carbon power systems – Analysis*. IEA. <https://www.iea.org/reports/the-role-of-ccus-in-low-carbon-power-systems> (23.1.2024).
- (7) Vaz, S.; Rodrigues de Souza, A. P.; Lobo Baeta, B. E. Technologies for Carbon Dioxide Capture: A Review Applied to Energy Sectors. *Cleaner Engineering and Technology* **2022**, *8*,
- (8) *Ilmastolaki: EU-parlamentti hyväksyi ilmastoneutraaliuden vuoteen 2050 mennessä | Ajankohtaista | Euroopan parlamentti*. <https://www.europarl.europa.eu/news/fi/press-room/20210621IPR06627/ilmastolaki-eu-parlamentti-hyvaksyi-ilmastoneutraaliuden-vuoteen-2050-mennessa> (23.1.2024).
- (9) *Kemianteollisuus*. <https://www.kemianteollisuus.fi/> (23.1.2024).
- (10) Patel, H. A.; Byun, J.; Yavuz, C. T. Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods. *ChemSusChem* **2017**, *10* (7), 1303–1317.
- (11) Deutz, S.; Bardow, A. Life-Cycle Assessment of an Industrial Direct Air Capture Process Based on Temperature–Vacuum Swing Adsorption. *Nat Energy* **2021**, *6* (2), 203–213.
- (12) Darunte, L. A.; Oetomo, A. D.; Walton, K. S.; Sholl, D. S.; Jones, C. W. Direct Air Capture of CO₂ Using Amine Functionalized MIL-101(Cr). *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5761–5768.

- (13) Benson, S. M.; Surles, T. Carbon Dioxide Capture and Storage: An Overview With Emphasis on Capture and Storage in Deep Geological Formations. *Proceedings of the IEEE* **2006**, *94* (10), 1795–1805.
- (14) *Journey toward net zero with Climeworks' carbon removal service*. Climeworks. <https://climeworks.com> (23.1.2024).
- (15) *Carbfix*. <https://www.carbfix.com/> (23.1.2024).
- (16) Meng, F.; Meng, Y.; Ju, T.; Han, S.; Lin, L.; Jiang, J. Research Progress of Aqueous Amine Solution for CO₂ Capture: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *168*, 112902.
- (17) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724–781.
- (18) Chen, Y.-Z.; Zhang, R.; Jiao, L.; Jiang, H.-L. Metal–Organic Framework-Derived Porous Materials for Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *362*, 1–23.
- (19) Zhang, J.; Webley, P. A.; Xiao, P. Effect of Process Parameters on Power Requirements of Vacuum Swing Adsorption Technology for CO₂ Capture from Flue Gas. *Energy Conversion and Management* **2008**, *49* (2), 346–356.
- (20) *CSD MOF Collection | CCDC*. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/free-products/csd-mof-collection/> (17.2.2024).
- (21) Sadiq, M. M.; Batten, M. P.; Mulet, X.; Freeman, C.; Konstas, K.; Mardel, J. I.; Tanner, J.; Ng, D.; Wang, X.; Howard, S.; Hill, M. R.; Thornton, A. W. A Pilot-Scale Demonstration of Mobile Direct Air Capture Using Metal-Organic Frameworks. *Advanced Sustainable Systems* **2020**, *4* (12), 2000101.
- (22) CSIRO. *Airthena™: capturing carbon dioxide from the atmosphere*. <https://www.csiro.au/en/work-with-us/industries/manufacturing/airthena> (23.1.2024).
- (23) Tan, Y.; Nookuea, W.; Li, H.; Thorin, E.; Yan, J. Property Impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) Processes: A Review. *Energy Conversion and Management* **2016**, *118*, 204–222.
- (24) Deng, Y.; Wu, Y.; Chen, G.; Zheng, X.; Dai, M.; Peng, C. Metal-Organic Framework Membranes: Recent Development in the Synthesis Strategies and Their Application in Oil-Water Separation - ScienceDirect. **2020**.
- (25) Gomes Silva, C.; Luz, I.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; García, H. Water Stable Zr–Benzenedicarboxylate Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (36), 11133–11138.

- (26) Kirchon, A.; Feng, L.; Drake, H. F.; Joseph, E. A.; Zhou, H.-C. From Fundamentals to Applications: A Toolbox for Robust and Multifunctional MOF Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (23), 8611–8638.
- (27) Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Wan Daud. A Review on Production of Metal Organic Frameworks (MOF) for CO₂ Adsorption - ScienceDirect. **2019**.
- (28) Wang, S.; Cabrero-Antonino, M.; Navalón, S. A Robust Titanium Isophthalate Metal-Organic Framework for Visible-Light Photocatalytic CO₂ Methanation - ScienceDirect. **2020**
- (29) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework. *Nature* **1995**, *378* (6558), 703–706.
- (30) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 933–969.
- (31) Li, J.; Luo, D.; Yang, C.; He, S.; Chen, S.; Lin, J.; Zhu, L.; Li, X. Copper(II) Imidazolate Frameworks as Highly Efficient Photocatalysts for Reduction of CO₂ into Methanol under Visible Light Irradiation. *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, *203*, 154–159.
- (32) Kalauni, K.; Vedrtnam, A.; Wdowin, M.; Chaturvedi, S. ZIF for CO₂ Capture: Structure, Mechanism, Optimization, and Modeling. *Processes* **2022**, *10* (12), 2689.
- (33) Gong, X.; Wang, Y.; Kuang, T. ZIF-8-Based Membranes for Carbon Dioxide Capture and Separation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (12), 11204–11214.
- (34) Goyal, S.; Shaharun, M. S.; Kait, C. F.; Abdullah, B.; Ameen, M.; Photoreduction of Carbon Dioxide to Methanol over Copper Based Zeolitic Imidazolate Framework-8: A New Generation Photocatalyst. *Catalysts* **2018**, *8* (12), 581.
- (35) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (27), 10186–10191.
- (36) Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (9), 1667–1680.
- (37) Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (1), 26–39.
- (38) Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X. Ultrasonic Synthesis of the Microporous Metal–Organic Framework Cu₃(BTC)₂ at Ambient Temperature and Pressure: An Efficient and Environmentally Friendly Method. *Materials Letters* **2009**, *63* (1), 78–80.
- (39) Wang, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1315–1329.

- (40) Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks—a Progress Report. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 498–519.
- (41) Zhang, J.; An, B.; Cao, Y.; Li, Z.; Chen, J.; He, X.; Wang, C. ZnO Supported on a Zr-Based Metal–Organic Framework for Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (12), 13567–13574.
- (42) Bernt, S.; Guillerm, V.; Serre, C.; Stock, N. Direct Covalent Post-Synthetic Chemical Modification of Cr-MIL-101 Using Nitrating Acid. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (10), 2838–2840.
- (43) Lin, Y.; Kong, C.; Chen, L. Amine-Functionalized Metal–Organic Frameworks: Structure, Synthesis and Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (39), 32598–32614.
- (44) Paul, T.; Juma, A.; Alqerem, R.; Karanikolos, G.; Arafat, H. A.; Dumée, L. F. Scale-up of Metal–Organic Frameworks Production: Engineering Strategies and Prospects towards Sustainable Manufacturing. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11* (5), 111112.
- (45) Crawford, D.; Casaban, J.; Haydon, R.; Giri, N.; McNally, T.; James, S. L. Synthesis by Extrusion: Continuous, Large-Scale Preparation of MOFs Using Little or No Solvent. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (3), 1645–1649.
- (46) *What is Powder Diffraction?* <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/powintro/powdiff.htm> (29.2.2024).
- (47) Haines, P. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*; Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002.
- (48) *FTIR: Principle, Instrumentation, Applications, Advantages*,. <https://scienceinfo.com/ftir-principle-instrumentation-applications/> (19.2.2024).
- (49) Ding, M.; Flaig, R. W.; Jiang, H.-L.; Yaghi, O. M. Carbon Capture and Conversion Using Metal–Organic Frameworks and MOF-Based Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (10), 2783–2828.
- (50) Trickett, C. A.; Helal, A.; Al-Maythaly, B. A.; Yamani, Z. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. The Chemistry of Metal–Organic Frameworks for CO₂ Capture, Regeneration and Conversion. *Nat Rev Mater* **2017**, *2* (8), 1–16.
- (51) Badgett, A.; Feise, A.; Star, A. Optimizing Utilization of Point Source and Atmospheric Carbon Dioxide as a Feedstock in Electrochemical CO₂ Reduction. *iScience* **2022**, *25* (5), 104270.
- (52) Serra-Crespo, P.; Ramos-Fernandez, E. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (10), 2565–2572.
- (53) Pettinari, C.; Tombesi, A. Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture. *MRS Energy & Sustainability* **2020**, *7* (1), 35.

- (54) Dao, X.-Y.; Sun, W.-Y. Single- and Mixed-Metal–Organic Framework Photocatalysts for Carbon Dioxide Reduction. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8* (13), 3178–3204.
- (55) Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (1), 58–67.
- (56) Qian, J.; Song, E.; Lian, H.; Jiang, J.; Wang, C.; Pan, Y. High-Performance ZIF-302 Mixed-Matrix Membranes for Efficient CO₂ Capture. *Korean J. Chem. Eng.* **2022**, *39* (4), 1020–1027.
- (57) Usman, M.; Khan, M. Y.; Anjum, T.; Khan, A. L.; Hoque, B.; Helal, A.; Hakeem, A. S.; Al-Maythaly, B. A. Controlled Covalent Functionalization of ZIF-90 for Selective CO₂ Capture & Separation. *Membranes* **2022**, *12* (11)
- (58) Cui, W.-G.; Zhang, Q.; Zhou, L.; Zheng-Chang, W.; Lei, Y. Hybrid MOF Template-Directed Construction of Hollow-Structured In₂O₃@ZrO₂ Heterostructure for Enhancing Hydrogenation of CO₂ to Methanol - Cui - 2023 - Small - Wiley Online Library. **2022**.
- (59) Xiao, J.; Zhang, T.; Wang, Q. Metal–Organic Framework Derived Single-Atom Catalysts for CO₂ Conversion to Methanol. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2022**, *37*, 100660.
- (60) Zhang, Q.; Wang, S.; Dong, M.; Fan, W. CO₂ Hydrogenation on Metal-Organic Frameworks-Based Catalysts: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry* **2022**, *10*.
- (61) Beyzavi, M. H.; Stephenson, C. J.; Liu, Y.; Karagiari, O.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Metal–Organic Framework-Based Catalysts: Chemical Fixation of CO₂ with Epoxides Leading to Cyclic Organic Carbonates. *Frontiers in Energy Research* **2015**, *2*.
- (62) Rungtaweeworanit, B.; Baek, J.; Araujo, J. R.; Archanjo, B. S.; Choi, K. M.; Yaghi, O. M.; Somorjai, G. A. Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-Based Metal–Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7645–7649.
- (63) Ramyashree, M. S.; Shanmuga, P.; Freudenberg, N. C.; Sudhakar, K.; Tahir, M. Metal-Organic Framework-Based Photocatalysts for Carbon Dioxide Reduction to Methanol: A Review on Progress and Application - ScienceDirect. **2020**.
- (64) Li, D.; Kassymova, M.; Cai, X.; Zang, S.-Q.; Jiang, H.-L. Photocatalytic CO₂ Reduction over Metal-Organic Framework-Based Materials. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *412*, 213262.
- (65) Zhang, Y.; Lu, G.; Zhao, D.; Huang, X. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Metal–Organic Framework/Covalent Organic Framework Composites. *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7* (20), 4782–4809.

- (66) Khan, S.; Garzon-Tovar, L.; Mateo, D.; Gascon, J. Metal-Organic-Frameworks and Their Derived Materials in Photo-Thermal Catalysis - Khan - 2022 - European Journal of Inorganic Chemistry - Wiley Online Library. **2022**.
- (67) Zhang, W.; Wang, L.; Wang, K.; Khan, M. U.; Wang, M.; Li, H.; Zeng, J. Integration of Photothermal Effect and Heat Insulation to Efficiently Reduce Reaction Temperature of CO₂ Hydrogenation. *Small* **2017**, *13* (7), 1602583
- (68) *How Methanol is Produced*. Methanex. <https://www.methanex.com/about-methanol/how-methanol-is-produced/> (29.1.2024).
- (69) *Renewable Methanol*. Methanol Institute. <https://www.methanol.org/renewable/> (29.1.2024)
- (70) *Metsä Fibre ja Veolia pitkäaikaiseen kumppanuuteen Äänekosken biotuotetehtaan biometanolin jalostuksesta*. Metsä Fibre. <https://www.metsagroup.com/fi/metsafibre/uutiset-ja-julkaisut/uutiset/2022/metsa-fibre-ja-veolia-pitkaaikaiseen-kumppanuuteen-aanekosken-biotuotetehtaan-biometanolin-jalostuksesta/> (29.1.2024).
- (71) Pustovarenko, A.; Dikhtiarenko, A.; Bavykina, A.; Gevers, L.; Ramírez, A.; Russkikh, A.; Telalovic, S.; Aguilar, A.; Hazemann, J.-L.; Ould-Chikh, S.; Gascon, J. Metal–Organic Framework-Derived Synthesis of Cobalt Indium Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *ACS Catal.* **2020**, *10* (9), 5064–5076.
- (72) San, X.; Gong, X.; Hu, Y.; Hu, Y.; Wang, G.; Qi, J.; Meng, D.; Jin, Q. Highly Dispersed Cu/Graphene Nanocatalyst Guided by MOF Structure: Application to Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *ChemistrySelect* **2021**, *6* (24), 6115–6118.
- (73) Duma, Z. G.; Moma, J.; Langmi, H. W.; Benoit, L.; Parkhomenko, K.; Musyoka, N. M. Towards High CO₂ Conversions Using Cu/Zn Catalysts Supported on Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework for Methanol Synthesis. *Catalysts* **2022**, *12* (10), 1104.
- (74) Qi, T.; Zhao, Y.; Chen, S.; Li, W.; Zhang, Y.; Song, C. Bimetallic Metal Organic Framework-Templated Synthesis of a Cu-ZnO/Al₂O₃ Catalyst with Superior Methanol Selectivity for CO₂ Hydrogenation - ScienceDirect. **2021**.
- (75) Zhou, C.; Shi, J.; Zhou, W.; Cheng, K. Highly Active ZnO-ZrO₂ Aerogels Integrated with H-ZSM-5 for Aromatics Synthesis from Carbon Dioxide | ACS Catalysis. **2019**.
- (76) Zhang, X.; Zhang, A.; Jiang, X.; Zhu, J.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, G.; Song, C.; Guo, X. Utilization of CO₂ for Aromatics Production over ZnO/ZrO₂-ZSM-5 Tandem Catalyst. *Journal of CO₂ Utilization* **2019**, *29*, 140–145.
- (77) Li, W.; Wang, K.; Huang, J.; Liu, X.; Fu, D.; Huang, J.; Li, Q.; Zhan, G. M_xO_y-ZrO₂ (M = Zn, Co, Cu) Solid Solutions Derived from Schiff Base-Bridged UiO-66 Composites as High-

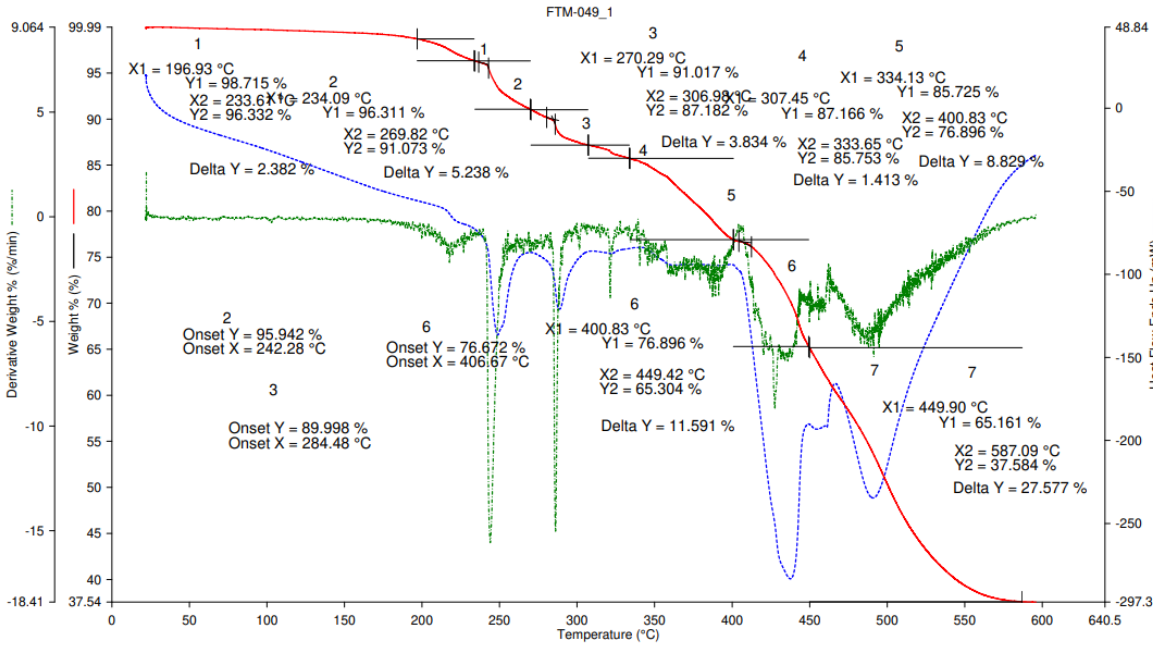
- Performance Catalysts for CO₂ Hydrogenation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (36), 33263–33272.
- (78) Temvuttirojn, C.; Poo-arporn, Y.; Chanlek, N.; Cheng, C. K.; Chong, C. C.; Limtrakul, J.; Witoon, T. Role of Calcination Temperatures of ZrO₂ Support on Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation at High Reaction Temperatures over ZnOx/ZrO₂ Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (13), 5525–5535.
- (79) Xu, D.; Hong, X.; Liu, G. Highly Dispersed Metal Doping to ZnZr Oxide Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol: Insight into Hydrogen Spillover. *Journal of Catalysis* **2021**, 393, 207–214.
- (80) Hu, J.; Gu, X.; Lin, L.-C.; Bakshi, B. R. Toward Sustainable Metal–Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Capture by Life Cycle Assessment and Molecular Simulation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9* (36), 12132–12141.
- (81) Huck, J. M.; Lin, L.-C.; Berger, A. H.; Shahrak, M. N.; Martin, R. L.; Bhowan, A. S.; Haranczyk, M.; Reuter, K.; Smit, B. Evaluating Different Classes of Porous Materials for Carbon Capture. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (12), 4132–4146.
- (82) Grande, C. A.; Blom, R.; Spjelkavik, A.; Moreau, V.; Payet, J. Life-Cycle Assessment as a Tool for Eco-Design of Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Sustainable Materials and Technologies* **2017**, *14*, 11–18.
- (83) Al Obeidli, A.; Ben Salah, H.; Al Murisi, M.; Sabouni, R. Recent Advancements in MOFs Synthesis and Their Green Applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47* (4), 2561–2593.
- (84) Izadpanah Ostad, M.; Niknam Shahrak, M.; Galli, F. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction to Methanol Catalyzed by ZnO, Pt, Au, and Cu Nanoparticles Decorated Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, *43*, 101373.
- (85) Khan, I. U.; Othman, M. H. D.; Jilani, A.; Ismail, A. F.; Hashim, H.; Jaafar, J.; Rahman, M. A.; Rehman, G. U. Economical, Environmental Friendly Synthesis, Characterization for the Production of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanoparticles with Enhanced CO₂ Adsorption. *Arabian Journal of Chemistry* **2018**, *11* (7), 1072–1083.
- (86) Pan, Y.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhao, L.; Lai, Z. Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (7), 2071–2073.
- (87) Masciocchi, N.; Bruni, S.; Cariati, E.; Cariati, F.; Galli, S.; Sironi, A. Extended Polymorphism in Copper(II) Imidazolate Polymers: A Spectroscopic and XRPD Structural Study. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (23), 5897–5905.

- (88) Yang, X.; Wen, Z.; Wu, Z.; Luo, X. Synthesis of ZnO/ZIF-8 Hybrid Photocatalysts Derived from ZIF-8 with Enhanced Photocatalytic Activity. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, 5 (3), 687–693.

Liitteet

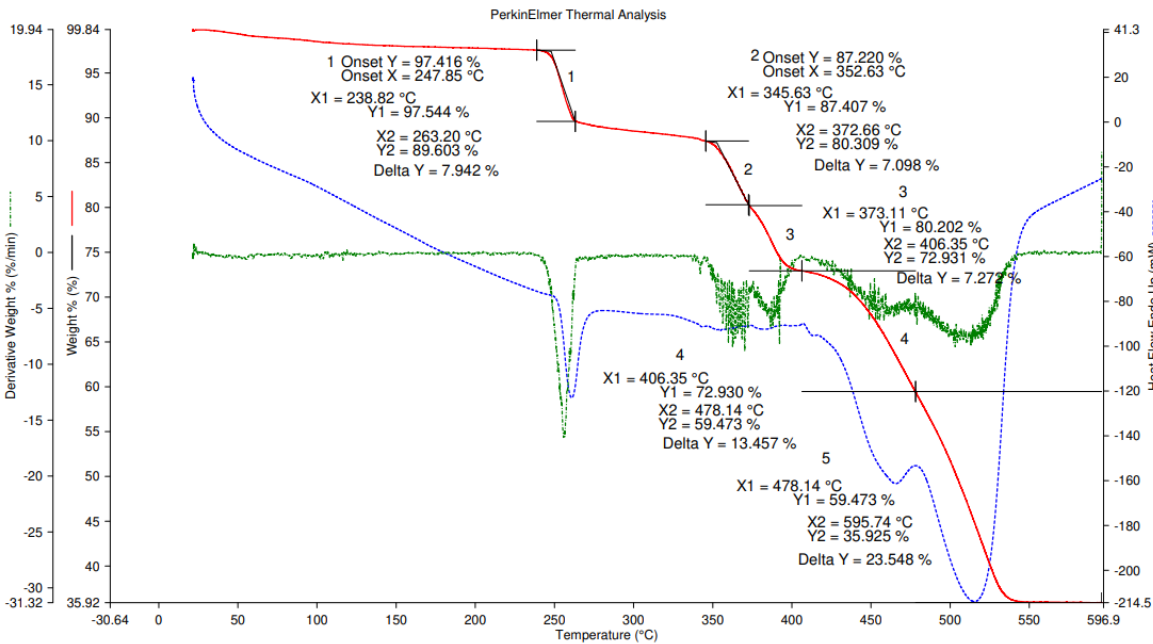
1. Yhdisteen **1** termogravimetrinen analyysi
2. Yhdisteen **2** termogravimetrinen analyysi
3. Yhdisteen **3** termogravimetrinen analyysi
4. Yhdisteen **4** termogravimetrinen analyysi
5. Yhdisteen **5** termogravimetrinen analyysi
6. Yhdisteen **6** termogravimetrinen analyysi
7. Yhdisteen **9** termogravimetrinen analyysi
8. Yhdisteen **10** termogravimetrinen analyysi
9. Yhdisteen **12** termogravimetrinen analyysi
10. Yhdisteen **6** aktivointi
11. Yhdisteen **6** dynaaminen sorptiomittaus
12. Yhdisteen **6** isoterminen sorptiomittaus
13. Yhdisteen **9** dynaaminen sorptiomittaus
14. Yhdisteen **9** isoterminen sorptiomittaus
15. Yhdisteen **10** dynaaminen sorptiomittaus
16. Yhdisteen **10** isoterminen sorptiomittaus

Filename: C:\Data\Karjalaine...EBO010Cu(II)imid.stad
 Operator ID:
 Sample ID:
 Sample Weight: 9.808 mg
 Comment: #885, 40 mL/min Air, Al2O3



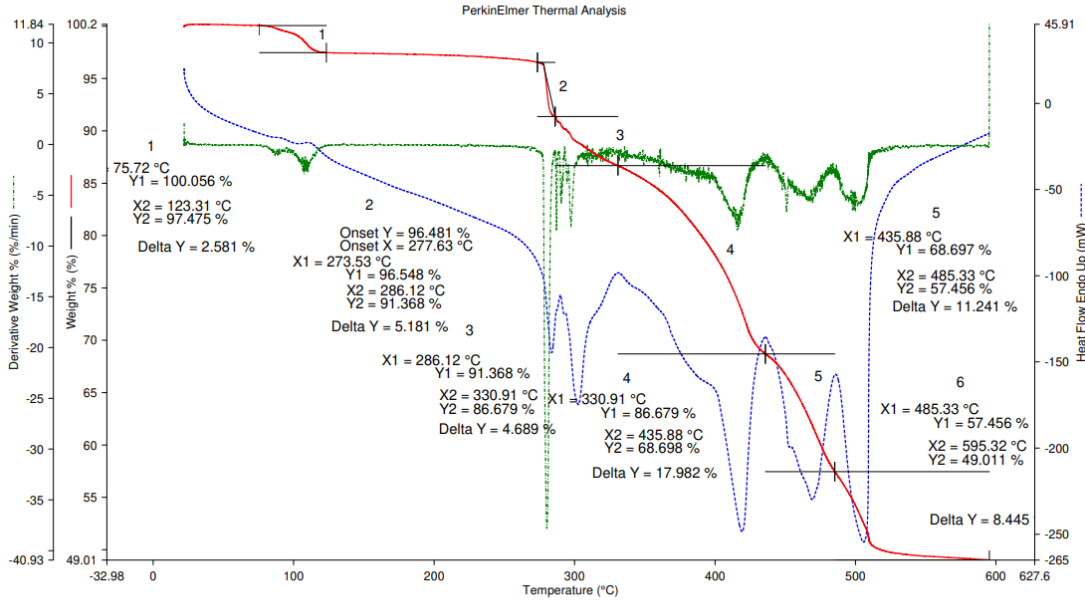
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min
 18/08/2023 11:42:53

Filename: C:\Data\Karjalaine...EBO011Cu(II)imid.stad
 Operator ID:
 Sample ID:
 Sample Weight: 5.528 mg
 Comment: #886, 40 mL/min Air, Al2O3



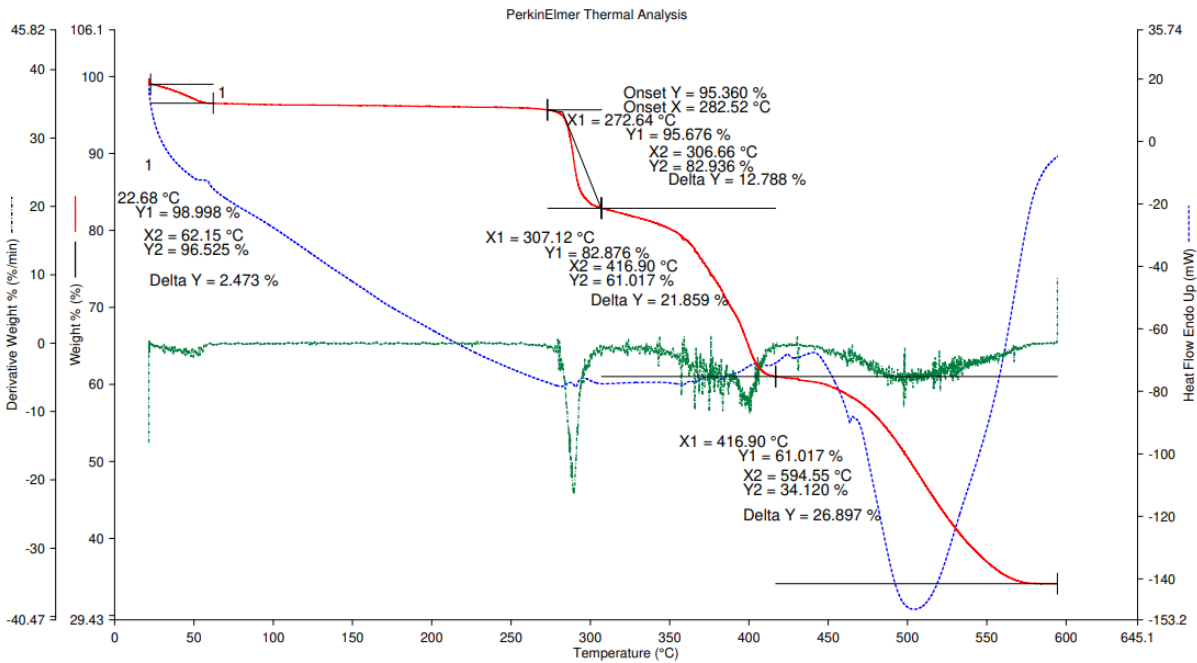
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min
 24/05/2023 11:38:11

Filename: C:\Data\Karjalaine...\EBO012Cu(II)imid.stad
 Operator ID:
 Sample ID:
 Sample Weight: 10.029 mg
 Comment: #887, 40 mL/min Air, Al2O3



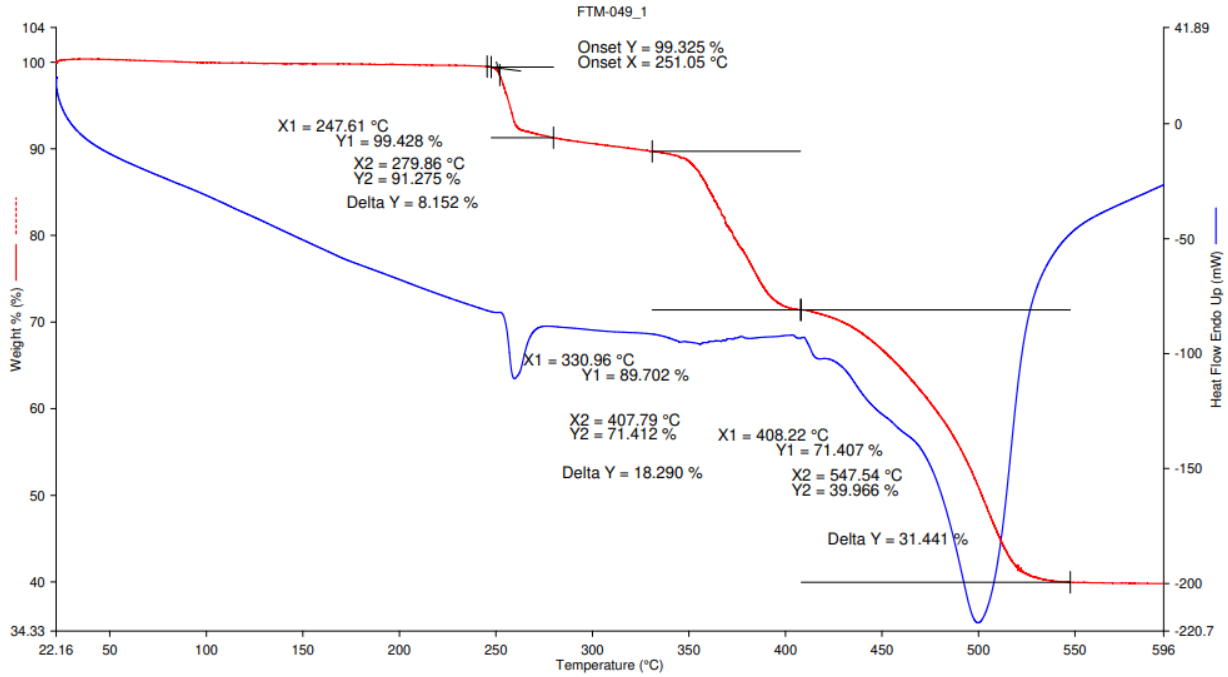
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min

Filename: C:\Data\Karjalaine...\EBO013Cu(II)imid.stad
 Operator ID:
 Sample ID:
 Sample Weight: 5.156 mg
 Comment: #888, 40 mL/min Air, Al2O3



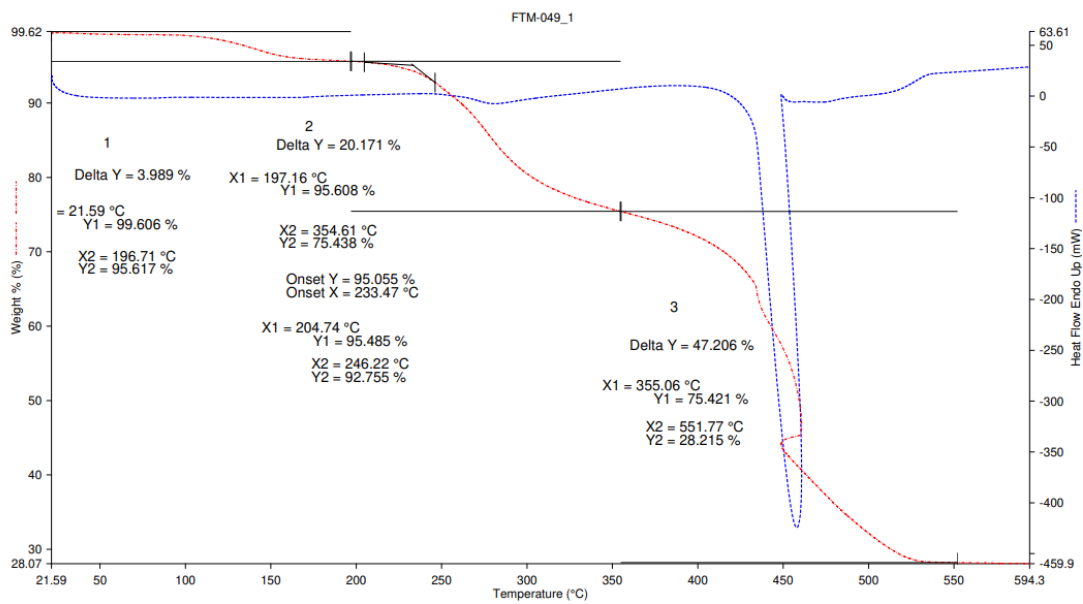
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min

Filename: c:\data\karjalaine...ebo014cu(ii)imid.stad
 Operator ID:
 Sample ID:
 Sample Weight: 4.720 mg
 Comment: #889, 40 mL/min Air, Al2O3



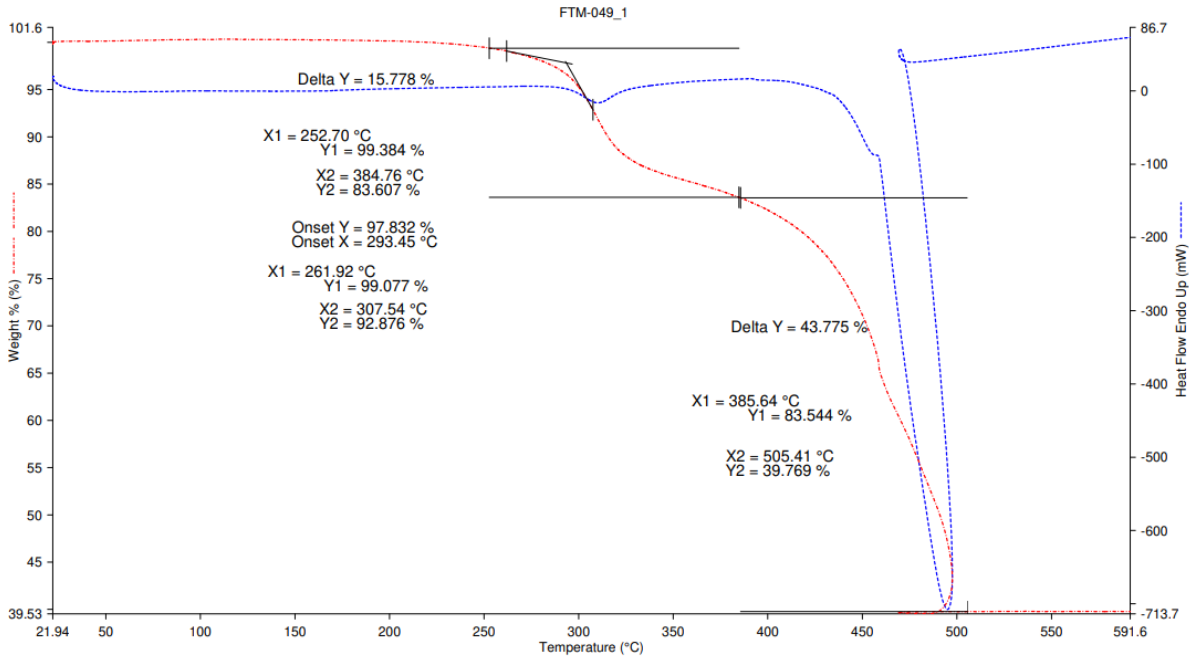
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min
 12/09/2023 11:45:38

Filename: C:\Data\Karjalainen\E\BO015ZIF8.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBO015ZIF8
 Sample Weight: 4.897 mg
 Comment: #966, 40 ml/min, air, Al2O3



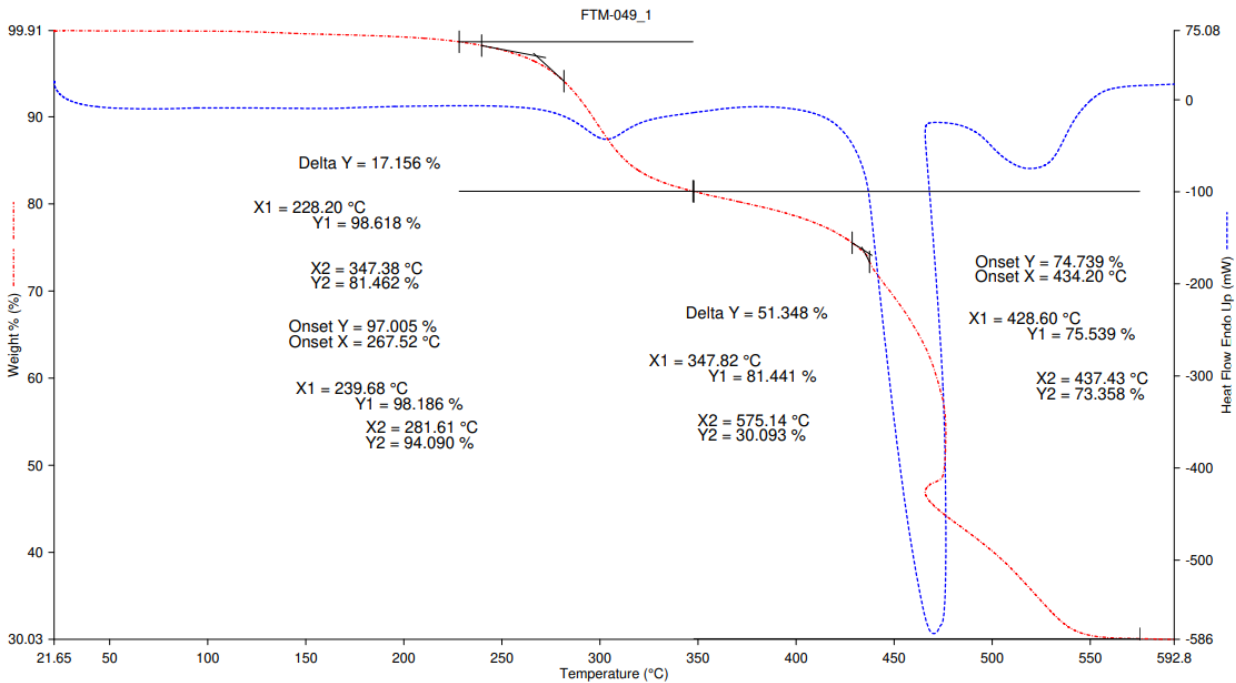
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C
 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min
 06/07/2023 11:11:05

Filename: C:\Data\Karjalaine...\EBO015ZIF8CuDoup.stad
 Operator ID: ML
 Sample ID: EBO015ZIF8CuDoup
 Sample Weight: 5.585 mg
 Comment: #967, 40 ml/min, air, Al2O3



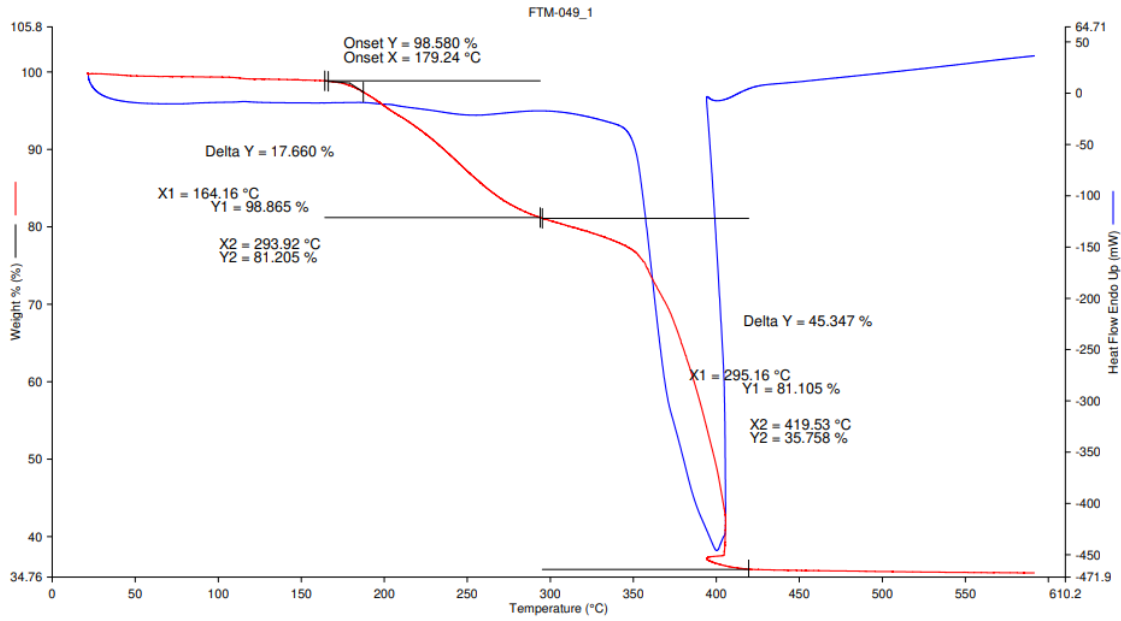
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 10.00°C/min 06/07/2023 11:15:47

Filename: C:\Data\Karja...\EBO015ZIF8amiiniimodif.stad
 Operator ID: EK
 Sample ID: EBO015ZIF8amiiniimodif
 Sample Weight: 8.137 mg
 Comment: #971, 40 ml/min, Air, Pt



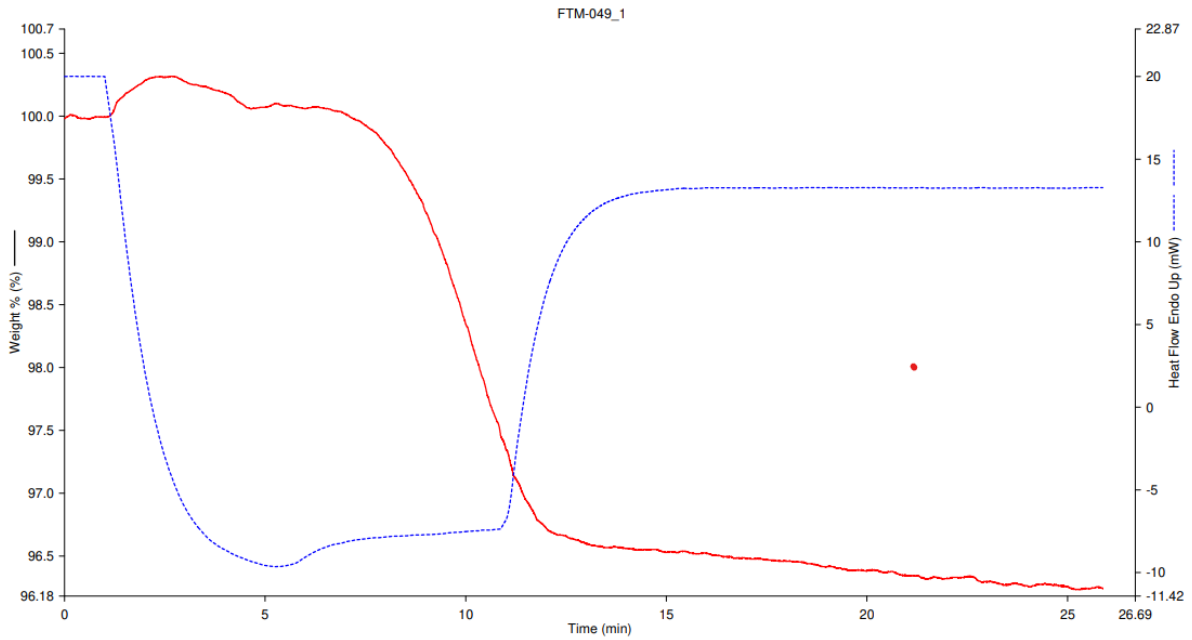
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min 06/07/2023 11:20:06

Filename: C:\Data\KarjalainenE\ZnOZIF8.stad
Operator ID: EK
Sample ID: ZnOZIF8
Sample Weight: 5.541 mg
Comment:



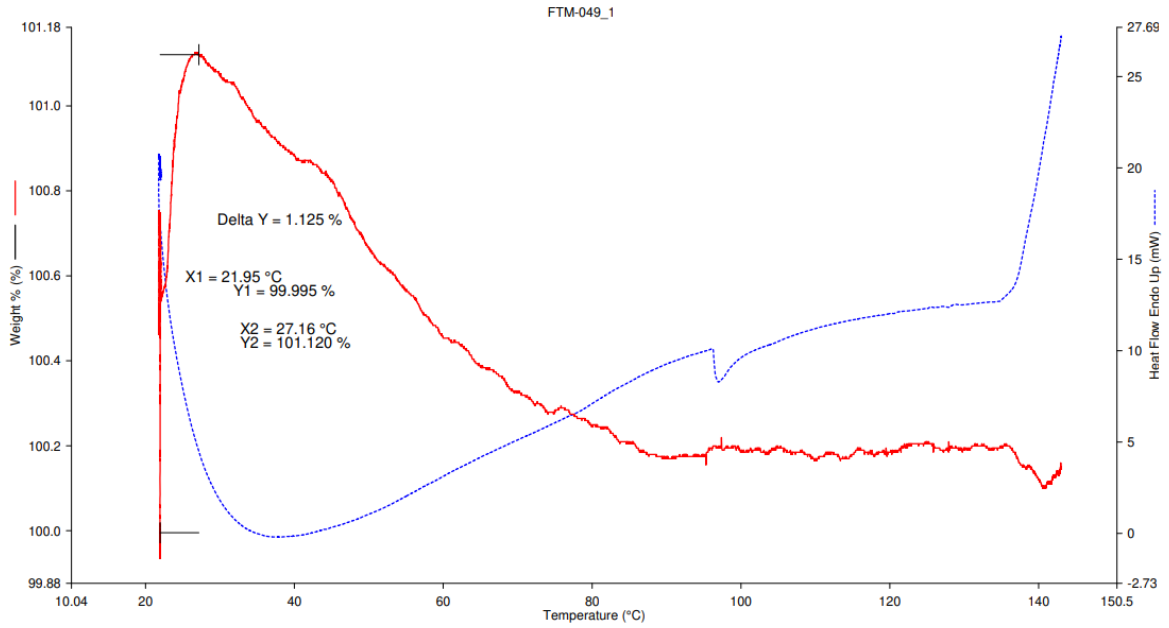
1) Hold for 1.0 min at 22.00°C 2) Heat from 22.00°C to 600.00°C at 15.00°C/min

Filename: C:\Data\Karja...\EBO015ZIF8aktivointi1.stad
Operator ID: EK
Sample ID: EBO015ZIF8aktivointi1
Sample Weight: 4.384 mg
Comment: #985, 40 ml/min, N2, Pt



1) Hold for 1.0 min at 22.00°C 2) Heat from 22.00°C to 170.00°C at 15.00°C/min 3) Hold for 15.0 min at 170.00°C

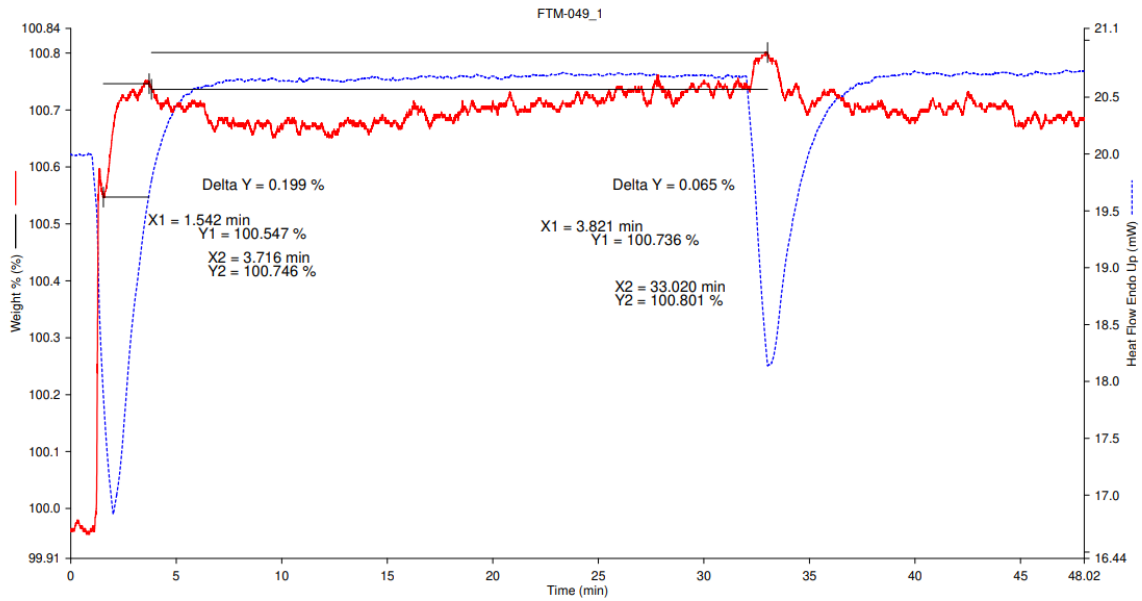
Filename: C:\Data\Karjalainen...\EBO015ZIF8CO2_1.stad
 Operator ID: EK
 Sample ID: EBO015ZIF8aktivointi1
 Sample Weight: 4.170 mg
 Comment: #986, 40 ml/min, N2, Pt



29/02/2024 11:32:45

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1) Hold for 1.0 min at 22.00°C | 3) Heat from 22.00°C to 150.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Hold for 5.0 min at 22.00°C | 4) Hold for 2.0 min at 150.00°C |

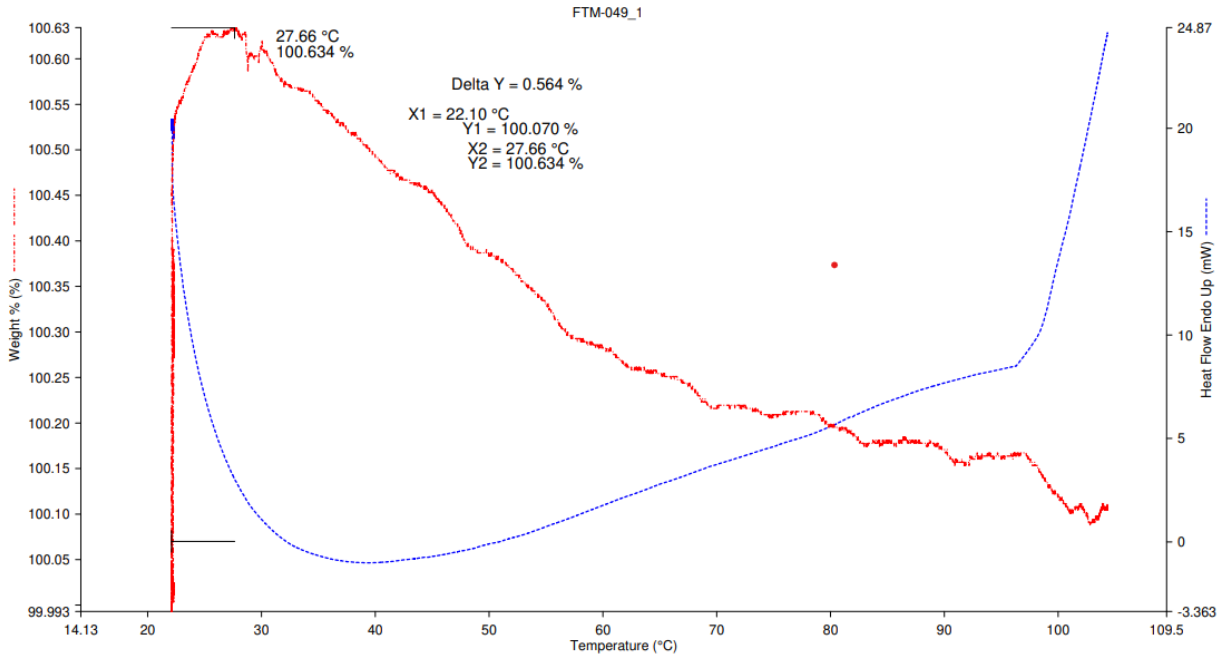
Filename: C:\Data\Karjalainen...\EBO015ZIF8CO2_3.stad
 Operator ID: EK
 Sample ID: EBO015ZIF8CO2_3
 Sample Weight: 4.169 mg
 Comment: #988, 40 ml/min, N2, Pt



29/02/2024 11:37:11

- | | |
|---|---|
| 1) Hold for 1.0 min at 22.00°C | 4) Heat from 24.00°C to 26.00°C at 2.00°C/min |
| 2) Heat from 22.00°C to 24.00°C at 2.00°C/min | 5) Hold for 15.0 min at 26.00°C |
| 3) Hold for 30.0 min at 24.00°C | |

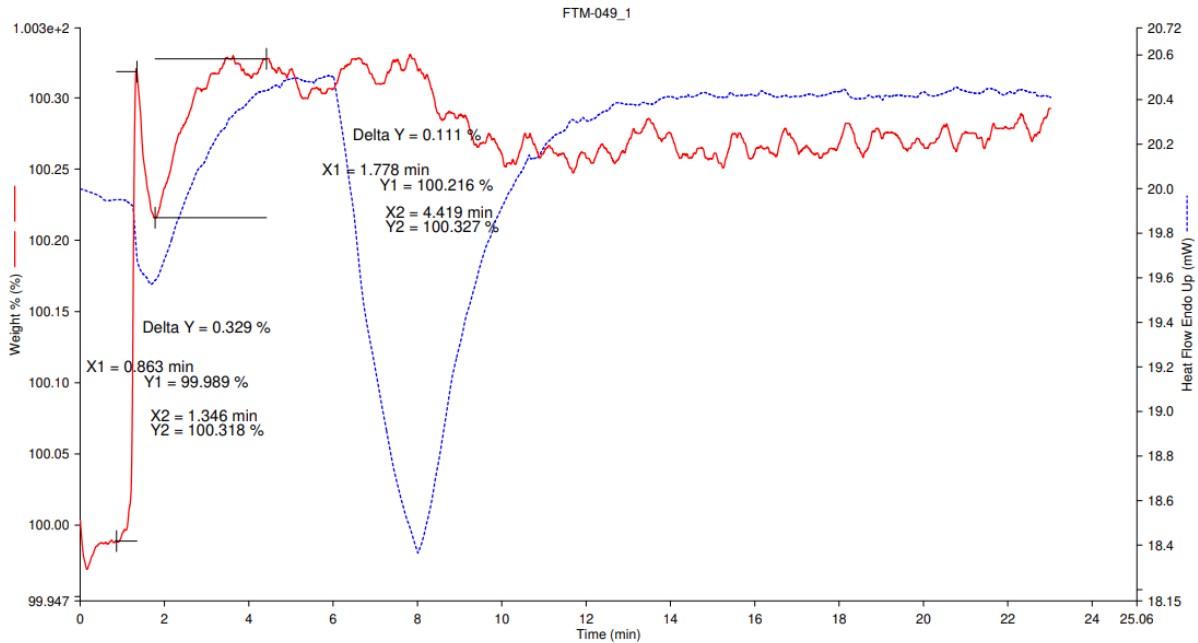
Filename: C:\Data\Karjalain...\EBO018ZIF8CuCO2_1.stad
 Operator ID: EK
 Sample ID: EBO015ZIF8CuCO2_1
 Sample Weight: 5.956 mg
 Comment: #991, 40 ml/min, N2, Pt



19/01/2024 10:38:59

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1) Hold for 1.0 min at 22.00°C | 3) Heat from 22.00°C to 110.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Hold for 5.0 min at 22.00°C | 4) Hold for 2.0 min at 110.00°C |

Filename: C:\Data\Karjalain...\EBO018ZIF8CuCO2_3.stad
 Operator ID: EK
 Sample ID: EBO018ZIF8CuCO2_3
 Sample Weight: 5.962 mg
 Comment: #993, 40 ml/min, N2, Pt



19/01/2024 10:51:13

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1) Hold for 1.0 min at 22.00°C | 3) Heat from 22.00°C to 24.00°C at 1.00°C/min |
| 2) Hold for 5.0 min at 22.00°C | 4) Hold for 15.0 min at 24.00°C |

