

東 海 大 學

環 境 科 學 與 工 程 學 系 研 究 所

碩 士 學 位 論 文

利用液相磊晶法在磁性顆粒上生長金屬有機骨架(HKUST-1)及其環

境應用

**Growth of Metal-Organic Frameworks (HKUST-1) on Magnetic
Particles Using Liquid Phase Epitaxy for Environmental Application**

研究生：劉怡妙 撰

Yi-Miao Liu

指導教授：張瓊芬 博士

Dr. Chiung-Fen Chang

中華民國 一 百 零 八 年 八 月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系劉怡妙君所提之論文

題目：利用液相磊晶法在磁性顆粒上生長金屬有機骨架(HKUST-1)及其環境應用

Growth of Metal-Organic Frameworks (HKUST-1) on Magnetic Particles Using Liquid Phase Epitaxy for Environmental Application

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 張麗君 (簽章)

108年07月03日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班劉怡妙君所提之論文

題目：利用液相磊晶法在磁性顆粒上生長金屬有機骨架(HKUST-1)
及其環境應用

Growth of Metal-Organic Frameworks (HKUST-1) on Magnetic
Particles Using Liquid Phase Epitaxy for Environmental
Application

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 魏玉麟 (簽章)

委員 秦紹如

張慶芳

中華民國 108 年 07 月 03 日

致謝

感謝恩師 張瓊芬教授在我大學四年以及碩士學程三年的悉心指導，不管是在學習態度和待人處事上都使學生獲益良多。除了學術研究上，在日常的生活中老師更是給予相當的關懷與鼓勵，令學生倍感溫馨，也謝謝老師讓我擔任貴重儀器中心ICP的操作員，讓我在分析樣品和數據處理上更有經驗，您的付出與信任，學生將銘記在心，永不忘懷，在此致上最誠摯的感謝與敬意。同時感謝學生的論文口試委員魏玉麟教授及秦靜如副教授對於論文內容的指正與提供寶貴的意見，使論文內容更臻完善，謹致誠摯謝意。對於曾經授予學生專業知識和待人處事的所有教授們，也在此一併感謝。

求學期間，由衷的感謝系辦的學姐們在學生需要幫忙的時候提供協助，感謝實驗室的姿君、宥里、昱庭學姐讓我熟悉實驗室的儀器設備和技巧，也感謝外籍生奈輝學長、嘉瑋同學、文言學妹和其他實驗室同學和學弟妹在研究及生活上的協助、支持與陪伴，在做實驗閒暇之餘，帶我去不同的娛樂場所放鬆紓壓，謝謝大家。

最後，謹以此論文獻給我最親愛的家人，感謝你們多年來的支持與包容，讓我能無後顧之憂地專心於學業上，並給予信心面對未來的挑戰，讓我能將碩士學位順利完成。

劉怡妙 謹誌

中華民國108年8月

摘要

金屬有機骨架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)是一種嶄新的材料，由不同的無機金屬或金屬團簇和有機配位體結合而成不同種類之三維多孔配位材料，如 HKUST-1 (CuBTC)、MIL、IRMOFs、ZIFs 和 UiO 等，因其優異的物化特性(如體積小、熱穩定性及傳導性良好、可調控性、高比表面積等)使其應用領域廣泛，諸如氣體儲存、吸附、催化及藥物傳遞等方面，為近年來受國際關注的複合性多孔材料，然因 MOFs 應用於水體之污染物去除時，不易進行固液分離，因此若能賦予磁性則可大大的提升性能與其應用領域。本研究即是利用超順磁性奈米顆粒($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM)當作載體，然後進一步改質，使其帶有氨基(-NH₂)和羧基(-COOH)，最終透過超音波震盪進行逐層之液相磊晶法(Layer-by-Layer Liquid Phase Epitaxy, LBL LPE)合成出 HKUST-1，以獲得磁性 MOF-無機基質複合材料，研究 HKUST-1 生長週期和超音波輔助的參數，以評估最佳合成條件。透過 ASAP、TEM、SEM、FTIR、XRD、SQUID 和 TGA 測定所得到的物理化學性質，探討不同層數對表面官能基、晶相結構及比表面積的影響，並初步研究對亞甲基藍(Methylene blue, MB)和 Ni(II)的吸附行為，評價材料之吸附性能。本研究得到的結果證明，此製備方法已經成功開發出磁性 HKUST-1，且具有從溶液中吸附 MB 和 Ni(II)的能力。

關鍵字：金屬有機骨架材料、HKUST-1、超順磁性奈米顆粒、超音波震盪、液相磊晶法

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs), also called porous coordination polymers (PCPs), are novel porous coordination materials that combined inorganic metals ions or metal clusters with organic linkers to form one-dimensional, two-dimensional, or three-dimensional structures, such as HKUST-1 (CuBTC), MIL, IRMOFs, ZIFs, and UiO, etc. Recently, MOFs have attracted great attention due to their excellent physicochemical properties, like small size, thermal stability, tunable properties, high surface-area; therefore, they are widely used for the gas storage and adsorption, catalysis, drug delivery, and so on. However, when MOFs are applied to the removal of pollutants in solution, it is not easy to separate MOFs from solution. In order to greatly improve their performance and application field, the MOFs grown on the magnetic carrier possess high potential for easy control and specific usage. In this research, superparamagnetic nanoparticles ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM) were used as carriers, then further modified to possess functional groups of amine ($-\text{NH}_2$) and carboxylic acid ($-\text{COOH}$), and finally to synthesis HKUST-1 by ultrasound-assisted layer-by-layer liquid phase epitaxy (LBL LPE) to obtain magnetic MOF-inorganic materials. The parameters of growth cycles and ultrasound-assisted period were investigated to evaluate the optimal synthetic condition. Physicochemical properties of obtained materials were determined by ASAP, TEM, SEM, FTIR, XRD, SQUID and TGA. The adsorption behavior of methylene blue (MB) and Ni(II) were investigated to evaluate the adsorption performance of the obtained materials. The resulted obtained in this study indicated that the synthetic route developed in this study have successfully developed the magnetic MOF of HKUST-1 and proven to possess adsorption ability to remove MB and Ni(II) from solution.

Keywords: Metal-organic frameworks, HKUST-1, superparamagnetic nanoparticles, ultrasound-assisted, liquid phase epitaxy

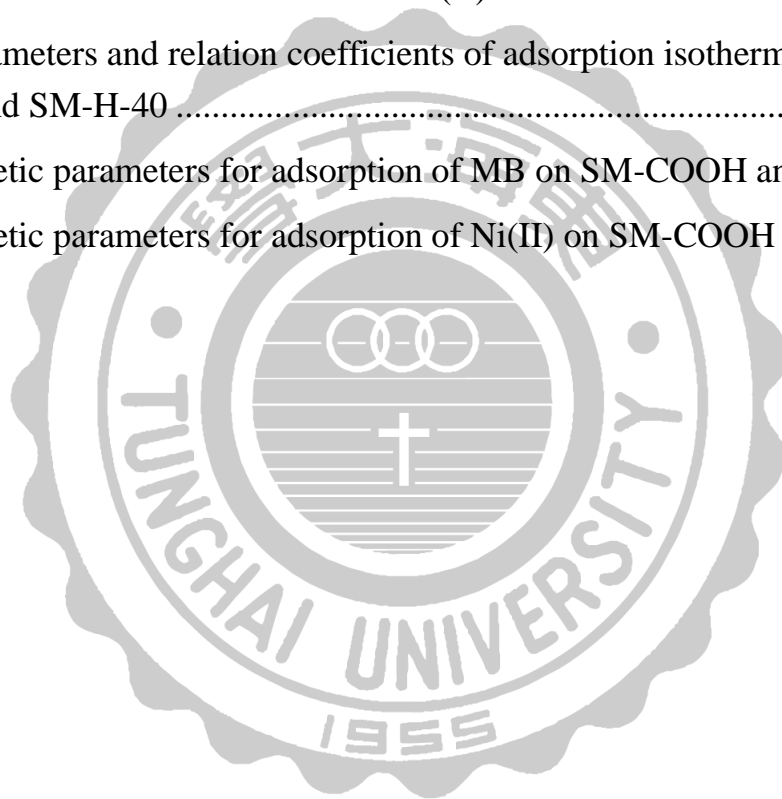
目錄

	頁次
摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	1
1.3 研究流程.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 金屬有機骨架(MOFs)材料之介紹.....	4
2.1.1 MOFs 之結構.....	4
2.1.2 MOFs 之製備.....	11
2.1.3 MOFs 之功能化.....	14
2.1.4 MOFs 複合材料.....	15
2.2 磁性材料之介紹.....	16
2.2.1 磁性 Fe ₃ O ₄ 顆粒之製備與特性.....	17
2.2.2 磁性殼核 SiO ₂ /Fe ₃ O ₄ 顆粒之製備與特性.....	17
2.3 磁性金屬有機骨架(MOFs)材料之介紹.....	17
2.3.1 磁性 MOFs 之介紹.....	17
2.3.2 液相磊晶法.....	18
2.4 吸附總論.....	18
2.4.1 吸附基本理論.....	18
2.4.2 等溫吸附方程式(Adsorption isotherm).....	19

2.4.3 整體動力模式(Global kinetics model).....	21
第三章 實驗材料與方法	25
3.1 實驗藥品	25
3.2 實驗設備	27
3.3 磁性混合材料之合成步驟.....	29
3.3.1 超順磁性載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM)之製備步驟.....	29
3.3.2 磁性載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM)之氟離子吸附測試.....	30
3.3.3 磁性複合材料(G-SM)之製備步驟-嫁接法(grafting)	30
3.3.4 磁性複合材料(SM-COOH)之製備步驟	30
3.3.5 磁性 HKUST-1 之製備步驟.....	31
3.3.6 磁性 HKUST-1 之等溫吸附.....	31
3.3.7 磁性 HKUST-1 之吸附動力學	31
第四章 結果與討論	33
4.1 磁性 MOF-無機基質複合材料之物化鑑定.....	33
4.1.1 磁性 MOF-無機基質複合材料之比表面積分析	33
4.1.2 磁性 MOF-無機基質複合材料之內部及周圍型態觀察	43
4.1.3 磁性 MOF-無機基質複合材料之表面型態觀察	47
4.1.4 磁性 MOF-無機基質複合材料表面官能基之鑑定	51
4.1.5 磁性 MOF-無機基質複合材料之晶相鑑定.....	53
4.1.6 磁性 MOF-無機基質複合材料之飽和磁化強度	56
4.1.7 磁性 MOF-無機基質複合材料之熱重分析.....	59
4.1.8 磁性 MOF-無機基質複合材料之零電荷點(pH_{pzc})	60
4.1.9 磁性 MOF-無機基質複合材料對 MB 吸附行為	62
4.1.10 磁性 MOF-無機基質複合材料對 Ni(II)吸附行為.....	67
第五章 結論與建議.....	73
參考文獻	74

表目錄

Table 4.1 Specific area and porous properties of magnetic materials and HKUST-1 ultrasound-assisted times for 1, 5 and 15 minutes	37
Table 4.2 Specific area and porous properties of SM-COOH and HKUST-1 synthesized for 10, 20, 30 and 40 cycles	38
Table 4.3 Specific area and porous properties of SM-COOH and HKUST-1 synthesized for different concentration of Cu(II) and BTC	39
Table 4.4 Parameters and relation coefficients of adsorption isotherms of MB on SM-COOH and SM-H-40	63
Table 4.5 Kinetic parameters for adsorption of MB on SM-COOH and SM-H-40.	64
Table 4.6 Kinetic parameters for adsorption of Ni(II) on SM-COOH and SM-H...	68



圖目錄

Figure 1.1 Flow diagram in this study.....	3
Figure 2.1 Schematic diagram of (up) primary building unit (PBU), secondary building unit (SBU), and linkers; (down) structure formation. (D’Vries et al., 2012)	5
Figure 2.2 Metal nodes and organic linkers into 1-3D MOFs structures. (Qin, 2016).....	6
Figure 2.3 The extended metal elements (marked in the frame) used to form the SBUs in MOFs.	6
Figure 2.4 Examples of coordination geometries of metal ions. (Kitagawa et al., 2004).....	7
Figure 2.5 Examples of organic ligands used for MOF construction. (Ma, 2011)	7
Figure 2.6 Structure of CPO-27(Ni). (Elsayed et al., 2017)	8
Figure 2.7 Structure of HKUST-1.....	8
Figure 2.8 Structure of MOF-5 (A), IRMOF-6 (B) and IRMOF-8 (C). (Rosi et al., 2003).....	9
Figure 2.9 Structure of MIL-101 and MIL-100. (Bhattacharjee et al., 2014).....	9
Figure 2.10 Scheme of the layer-by-layer liquid phase epitaxy process for SURMOF preparation. (Gulati et al., 2015).....	10
Figure 2.11 Structure of UiO-66.	10
Figure 2.12 Structure of ZIF-8.	11
Figure 2.13 The flow graph of one-pot synthesis of MOFs with functionalized organic and metal nodes.	14
Figure 2.14 The flow graph of post-synthesis modification of MOFs by grafting functionalized groups.	14
Figure 2.15 The flow graph of post-synthesis modification of MOFs.....	15
Figure 2.16 The flow graph of synthesis MOFs by in-situ encapsulation of metal (or metal oxide).	15

Figure 4.1 Adsorption-desorption isotherms of N ₂ at 77.35 K on SM-COOH (○), and SM-H-10 (□), SM-H-10A (△) and SM-H-10B (◇). All symbols are defined the same as in Table 4.1.	40
Figure 4.2 Adsorption-desorption isotherms of N ₂ at 77.35 K on SM-COOH (○), and SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇) and SM-H-40 (▽). All symbols are defined the same as in Table 4.2.	41
Figure 4.3 Adsorption-desorption isotherms of N ₂ at 77.35 K on SM-COOH (○), and SM-H-10C (□), SM-H-10D (△), SM-H-20D (◇), SM-H-30D (▽) and SM-H-40D(▷). All symbols are defined the same as in Table 4.3.....	42
Figure 4.4 TEM images of magnetic materials of (A) SM, (B) G-SM, (C) SM-COOH.....	43
Figure 4.5 TEM images of SM-H-10 (A, B), SM-H-20 (C, D), SM-H-30 (E, F), SM-H-40 (G,H).	44
Figure 4.6 TEM images of SM-H-10A (A, B), SM-H-20A (C, D).	45
Figure 4.7 TEM images of SM-H-10B (A, B), SM-H-20B (C, D).....	46
Figure 4.8 SEM images of (A) SM, (B) G-SM and (C) SM-COOH.	47
Figure 4.9 SEM images of SM-H-10D (A), SM-H-20D (B), SM-H-30D (C) and SM-H-40D (D).	48
Figure 4.10 SEM mapping of SM-H-40D.....	49
Figure 4.11 SEM EDS of SM-H-40D.....	50
Figure 4.12 FT-IR spectra of various materials.	52
Figure 4.13 XRD patterns of various magnetic materials in the angle range of (A) 5° to 20° and (B) 20° to 80°. M: Magnetite	54
Figure 4.14 XRD patterns of various magnetic materials in the angle range of (A) 5° to 20° and (B) 20° to 80°. M: Magnetite	55
Figure 4.15 Saturation magnetization of SM-COOH (○), SM-H-10A (□), SM-H-10B (△) and SM-H-10C (◇).	57
Figure 4.16 Saturation magnetization of S-COOH (○) and SM-H-10 (▽), SM-H-20 (□) and SM-H-40 (◇).....	58

Figure 4.17 Thermogravimetry (TGA) curve of SM-COOH (—), SM-H-40 (---), SM-H-10D (— —) and SM-H-40D (— -).....	59
Figure 4.21 Adsorption isotherms of MB on SM-COOH and SM-H-40. ○: SM-COOH and □: SM-H-40, — :Langmuir equation, : Freundlich equation.	65
Figure 4.22 Adsorption of MB on SM-COOH (hollow) and SM-H-40 (solid). ○ and □: C ₀ of MB are 20 and 30 mg/L; (-): model fittings of SM-COOH, (---): model fittings of SM-H-40. (A) Pseudo-second-order equation and (B) Intraparticle diffusion equation.....	66
Figure 4.23 Adsorption of Ni(II) on SM-COOH (○), SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇), and SM-H-40 (▽). (-): Pseudo-first-order equation model fittings. C ₀ of Ni(II) are 10 mg/L (A), 15 mg/L (B), 20 mg/L (C) and 30 mg/L (D).	70
Figure 4.24 Adsorption of Ni(II) on SM-COOH (○), SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇), and SM-H-40 (▽). (-): Pseudo-second-order equation model fittings. C ₀ of Ni(II) are 10 mg/L (A), 15 mg/L (B), 20 mg/L (C) and 30 mg/L (D).	71
Figure 4.25 Adsorption of Ni(II) on SM-COOH (○), SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇), and SM-H-40 (▽). (-): Elovich rate equation model fittings. C ₀ of Ni(II) are 10 mg/L (A), 15 mg/L (B), 20 mg/L (C) and 30 mg/L (D).....	72

第一章 緒論

1.1 研究背景

金屬有機骨架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)是由不同的無機金屬或金屬團簇和有機配位體結合而成不同種類之三維多孔配位材料，如 HKUST-1 (CuBTC)、MIL、IRMOFs、ZIFs 和 UiO 等，因其優異的物化特性(如可調控的孔道結構、大比表面積、高孔隙率、高熱穩定性、易於功能化等)使其應用領域廣泛，諸如氣體儲存、吸附、催化及藥物傳遞等方面，為近年來受國際關注的複合性多孔材料，然因 MOFs 應用於水體之污染物去除時，不易進行固液分離，因此若能賦予磁性則可大大的提升性能與其應用領域。

本研究透過逐層液相磊晶法(LBL LPE)並利用功能化超順磁性奈米顆粒表面所帶有的官能基與 MOFs 晶體表面進行化學鍵結反應後形成具有雙功能且穩定的磁性金屬有機骨架(Magnetic MOFs, MMOFs)，合成出 HKUST-1(CuBTC)，而磁性奈米顆粒作為液相磊晶法製備中的核心物質與通常使用的二氧化矽或其聚合物之顆粒相比下具有製備簡單、快速分離等優點，因此其應用領域更為廣泛，且化學鍵結之液相磊晶式以可控制之鍵結層數與比表面積及易於功能化而具有優勢，並藉由逐步重複的合成過程中，以實驗次數來控制磁性載體外圍 MOFs 的層數與表面積，進而探討超音波震盪時間與層數對表面積變化的相關性及 MOFs 晶體尺寸大小的影響，並應用於 MB 與 Ni(II)的吸附去除。

1.2 研究目的

本研究目的為開發以超音波震盪液相磊晶法(Liquid Phase Epitaxy, LPE)合成之磁性 HKUST-1 並初步測試於環境污染物之吸附去除，期能提供環境工程師面臨環境變遷所造成之環境污染問題時，一種簡易磁性分離程序回收使用之

吸附劑。同時評估不同製備參數和合成週期 HKUST-1 之穩定性與可行性。本研究之目的，條列敘述如下：

1. 利用嫁接法合成磁性載體 G-SM。
2. 以液相磊晶法製備 HKUST-1，並研究 HKUST-1 超音波輔助的參數和生長週期，以評估最佳合成條件。
3. HKUST-1 之物理化學特性鑑定。
4. 建立 HKUST-1 之吸附動力模式與等溫吸附曲線。
5. 評估 HKUST-1 穩定性與可行性。



1.3 研究流程

本研究之整體流程圖，如 Figure 1.1 所示。

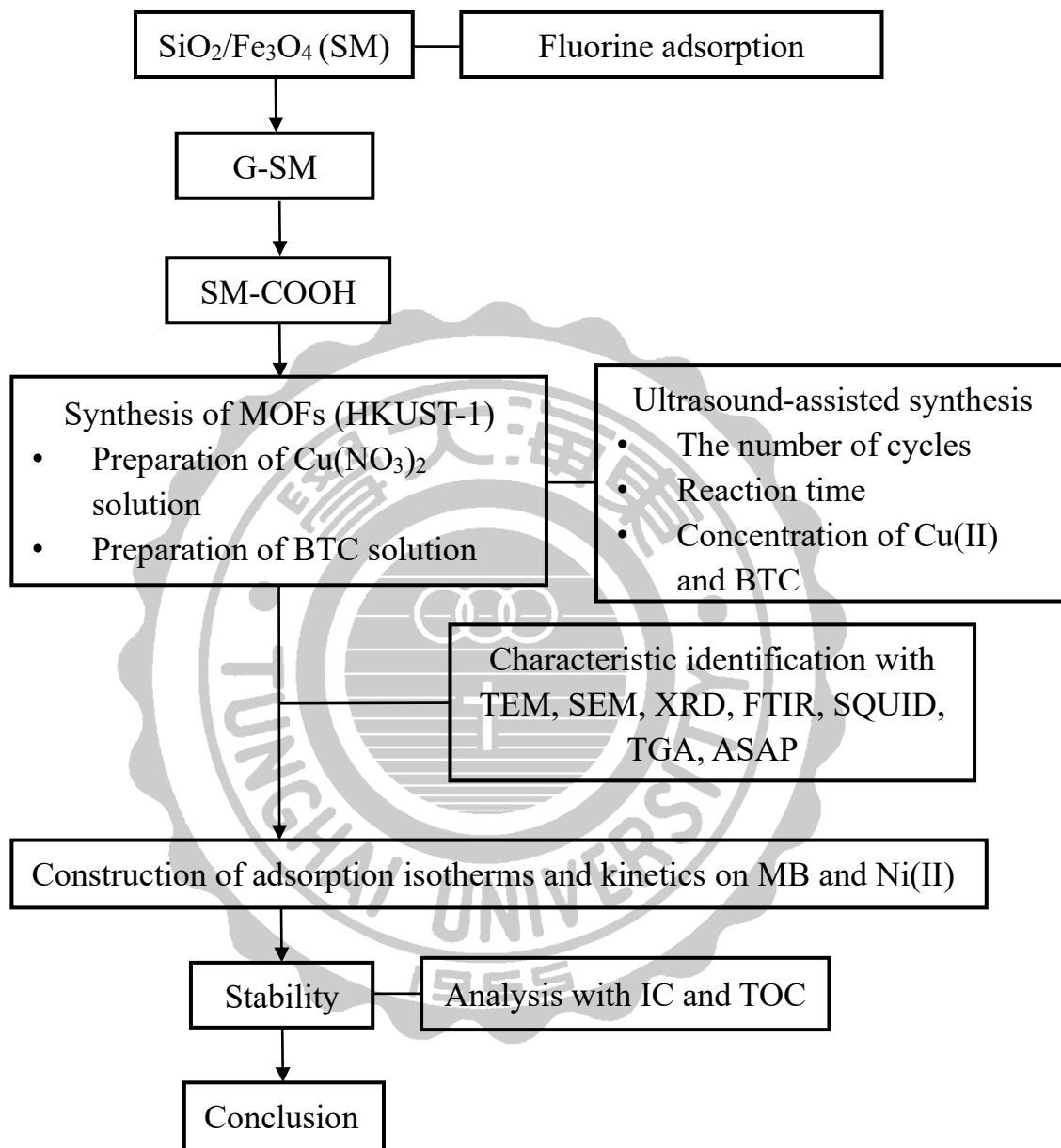


Figure 1.1 Flow diagram in this study.

第二章 文獻回顧

2.1 金屬有機骨架(MOFs)材料之介紹

金屬有機骨架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)也被稱為多孔配位聚合物(Porous coordination polymers, PCPs)(Lee et al., 2012)，在二十年前作為一種新興的結晶材料並被當作吸附劑使用，是由無機金屬或金屬團簇和有機配位體結合而成之固態多孔材料，MOFs 具有高度的結晶性、熱穩定性、比表面積，及可調控的微孔結構(Ferey, 2001)，其性質吸引許多研究員的注意，MOFs 這種材料是在 1959 年由 Kinoshita 等學者提出，但當時並沒有受到重視，直到近年由 Yaghi (1995)等科學家所提出才得到關注，Yaghi 製備出 Cu-BPY 錯合物($\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridyl})1.5 \cdot \text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$)這種高度結晶性的金屬有機骨架，從此之後，這種新穎的混合材料已經在吸附、分離過濾、催化作用、氣體儲存、感應器應用、抗菌活性及藥物載體等展現出顯著的優勢。MOFs 也可從幾種方法進一步改質，透過改變其延伸的活性官能基團、有機配位體、浸漬在適合的活性物質中、離子交換和製造不同的複合材料等。

2.1.1 MOFs 之結構

MOFs 的結構主要取決於基礎構築單元(Primary building units, PBU)、二次構築單元(Secondary building units, SBU)和鏈接器(Linkers)，以形成一維(1D)、二維(2D)或三維(3D)的框架(D'Vries et al., 2012；Qin, 2016)，如 Figure 2.1-2.2 所示。構築 PBU 的金屬種類通常是使用第一列之過渡金屬元素，如 Cr(III)、Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)，如 Figure 2.3 所示，這些過渡金屬的特徵是它們的 d 軌域被部分填充，因此可將孤對電子對(lone pair)填充至 d 軌域中；此外，若是導入陰離子使其電荷平衡，將有利於 MOFs 結構之穩定性。且若是把配位原子看作節點，再以配位分子連接各點，即透過不同金屬離子與有機配體的配位，可以產生不同的幾何結構，如四面體、八面體、平行四邊形等(Kitagawa et al., 2004)，

如 Figure 2.4 所示，通常具有配位能力的官能基如胺基(amine)、羧酸根(carboxylate)、腈(nitrile)、磷酸根(phosphate)、吡啶(pyridyl)或咪唑基(Imidazole) (Ma, 2011)，如 Figure 2.5 所示。因此 MOFs 的種類繁多，MOFs 的命名最早由前述的 Yaghi 學者提出，國際上沒有統一的命名方式，通常是根據發表的方式與組成成分單元進行命名如 CPOs (Coordination Polymers of Oslo)、HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology)、IRMOF (Isorecticular MOFs)、MIL (Materials Institute Lavoisier)、PCNs(Ocket-channel frameworks)、SURMOF (Surface-anchored metal-organic framework)、UiO (University of Oslo)、ZIFs (Zeolitic Imidazolate Framework)等系列。

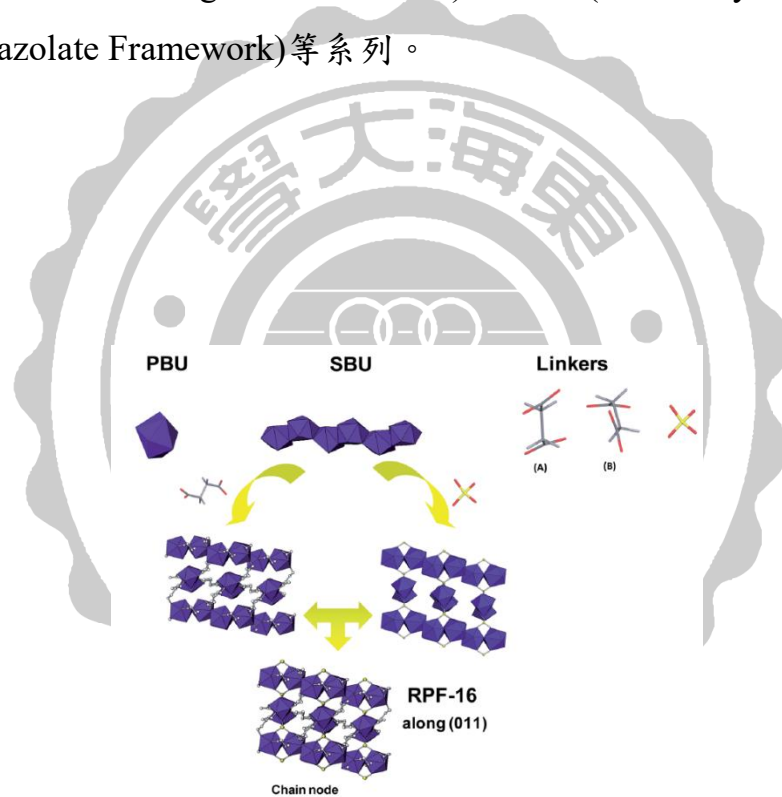


Figure 2.1 Schematic diagram of (up) primary building unit (PBU), secondary building unit (SBU), and linkers; (down) structure formation. (D’Vries et al., 2012)

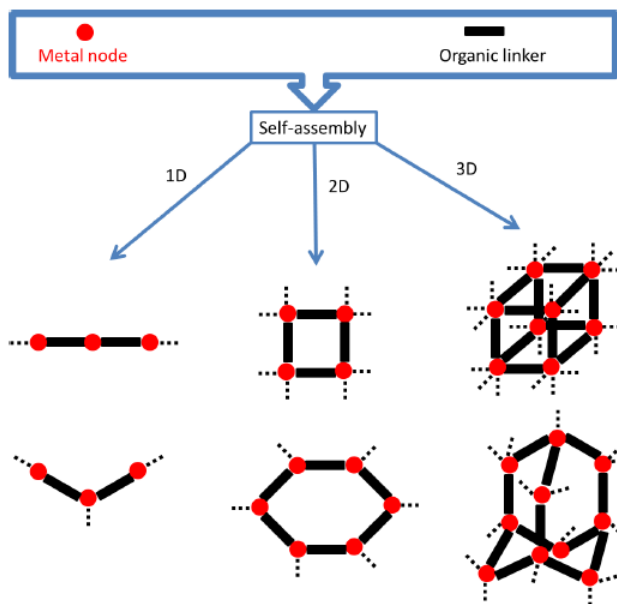


Figure 2.2 Metal nodes and organic linkers into 1-3D MOFs structures. (Qin, 2016)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H 1.008 Hydrogen																	2 He 4.002602 Helium	
3 Li 6.94 Lithium	4 Be 9.012181 Beryllium											5 B 10.81 Boron	6 C 12.011 Carbon	7 N 14.007 Nitrogen	8 O 15.999 Oxygen	9 F 18.99840313 Fluorine	10 Ne 20.1797 Neon	
11 Na 22.98976928 Sodium	12 Mg 24.304 Magnesium											13 Al 26.9815385 Aluminum	14 Si 28.086 Silicon	15 P 30.973761998 Phosphorus	16 S 32.06 Sulfur	17 Cl 35.45 Chlorine	18 Ar 39.948 Argon	
19 K 39.0983 Potassium	20 Ca 40.078 Calcium	21 Sc 44.955908 Scandium	22 Ti 47.867 Titanium	23 V 50.9415 Vanadium	24 Cr 51.9961 Chromium	25 Mn 54.938044 Manganese	26 Fe 55.845 Iron	27 Co 58.933194 Cobalt	28 Ni 58.6934 Nickel	29 Cu 63.546 Copper	30 Zn 65.38 Zinc	31 Ga 69.723 Gallium	32 Ge 72.630 Germanium	33 As 74.921595 Arsenic	34 Se 78.971 Selenium	35 Br 79.904 Bromine	36 Kr 83.798 Krypton	
37 Rb 85.4678 Rubidium	38 Sr 87.62 Strontium	39 Y 88.90584 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.90637 Niobium	42 Mo 95.94 Molybdenum	43 Tc 98 Technetium	44 Ru 101.07 Ruthenium	45 Rh 101.07 Rhodium	46 Pd 106.42 Palladium	47 Ag 107.8682 Silver	48 Cd 112.414 Cadmium	49 In 114.818 Indium	50 Sn 118.710 Tin	51 Sb 121.757 Antimony	52 Te 127.60 Tellurium	53 I 126.90447 Iodine	54 Xe 131.29 Xenon	
55 Cs 132.90545196 Cesium	56 Ba 137.327 Barium	57 La 138.90547 Lanthanum	71 Lu 174.967 Lutetium	72 Hf 178.49 Hafnium	73 Ta 180.94788 Tantalum	74 W 183.84 Tungsten	75 Re 186.207 Rhenium	76 Os 190.23 Osmium	77 Ir 192.222 Iridium	78 Pt 195.084 Platinum	79 Au 196.966569 Gold	80 Hg 200.592 Mercury	81 Tl 204.38 Thallium	82 Pb 207.2 Lead	83 Bi 208.98040 Bismuth	84 Po 209 Polonium	85 At 210 Astatine	86 Rn 222 Radon
87 Fr 223 Francium	88 Ra 226 Radium	89 Ac 227 Actinium	103 Lr 260 Lawrencium	104 Rf 261 Rutherfordium	105 Db 262 Dubnium	106 Sg 263 Seaborgium	107 Bh 264 Bohrium	108 Hs 265 Hassium	109 Mt 266 Meitnerium	110 Ds 267 Darmstadtium	111 Rg 268 Roentgenium	112 Cn 269 Copernicium	113 Nh 270 Nihonium	114 Fl 271 Flerovium	115 Mc 272 Moscovium	116 Lv 273 Livermorium	117 Ts 274 Tennessine	118 Og 274 Oganesson
Lanthanide Series		57 La 138.90547 Lanthanum	58 Ce 140.116 Cerium	59 Pr 140.90766 Praseodymium	60 Nd 144.242 Neodymium	61 Pm 145 Promethium	62 Sm 150.36 Samarium	63 Eu 151.964 Europium	64 Gd 157.25 Gadolinium	65 Tb 158.92535 Terbium	66 Dy 162.502 Dysprosium	67 Ho 164.93033 Holmium	68 Er 167.259 Erbium	69 Tm 168.93422 Thulium	70 Yb 173.054 Ytterbium	71 Lu 174.9668 Lutetium		
Actinide Series		89 Ac 227 Actinium	90 Th 232.0377 Thorium	91 Pa 231.03688 Protactinium	92 U 238.02891 Uranium	93 Np 237 Neptunium	94 Pu 244 Plutonium	95 Am 243 Americium	96 Cm 247 Curium	97 Bk 247 Berkelium	98 Cf 251 Californium	99 Es 252 Einsteinium	100 Fm 257 Fermium	101 Md 288 Mendelevium	102 No 289 Nobelium	103 Lr 260 Lawrencium		

Figure 2.3 The extended metal elements (marked in the frame) used to form the SBUs in MOFs.

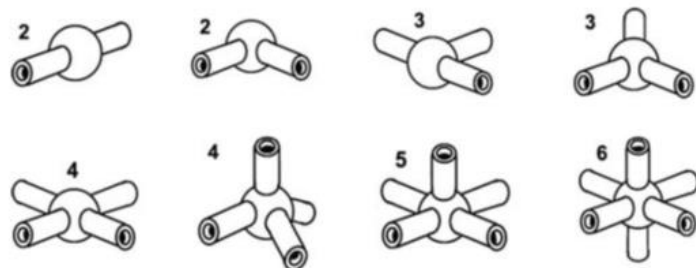
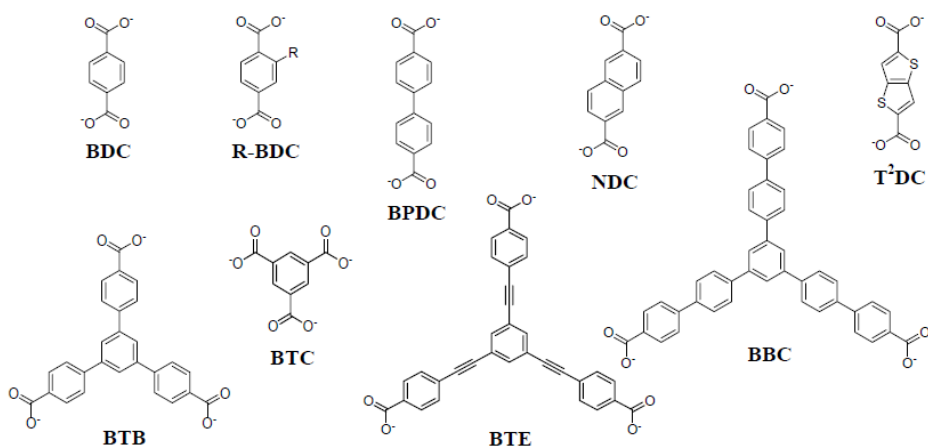
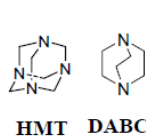


Figure 2.4 Examples of coordination geometries of metal ions. (Kitagawa et al., 2004)

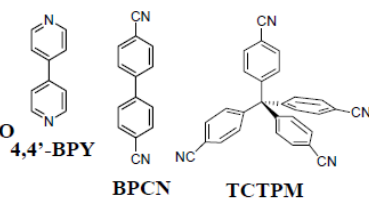
Carboxylate



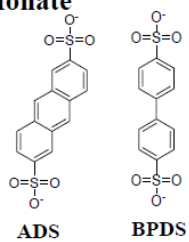
Amine



Nitrile



Sulfonate



Phosphate

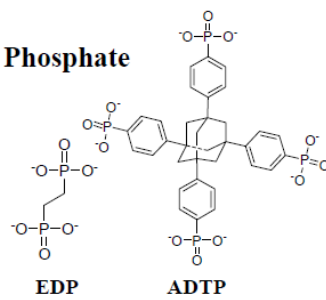


Figure 2.5 Examples of organic ligands used for MOF construction. (Ma, 2011)

(1) CPOs 系列：

CPOs 是由二價金屬離子(Co、Mg、Ni 和 Zn 等)與有機配體 2,5-二羥基對苯二甲酸構成，可以形成二維孔道或三維蜂窩狀的結構，孔徑在 1.1-1.2 nm 之間(Chang et al., 2014)，也被稱為 MOF-74，總孔隙體積約為 $2.3 \times 10^3 \text{ \AA}$ (Elsayed et al., 2017)，結構如 Figure 2.6 所示。

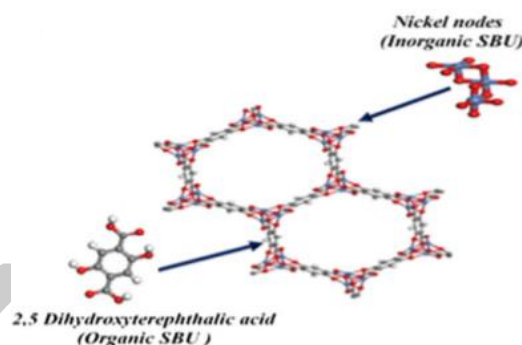


Figure 2.6 Structure of CPO-27(Ni). (Elsayed et al., 2017)

(2) HKUST-1 系列：

HKUST-1 又被稱為 CuBTC 或 MOF-199 (Zhan, 2018)，在 1999 年由 Chui 學者首次發表，是含銅 Cu(II)的前驅物與均苯三甲酸(1,3,5-苯三甲酸)所構成三維面心立方結構，每個銅離子會跟來自 BTC 和水分子的 4 個氧原子結合，孔徑大小約 $9 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$ (Chui et al., 1999)。透過 FE-SEM 得到晶體平均粒徑為 15-20 μm ，氮氣吸脫附曲線是第 I 型等溫線，且具有 BET 比表面積約 $1055 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Lin et al., 2012)，結構如 Figure 2.7 所示。

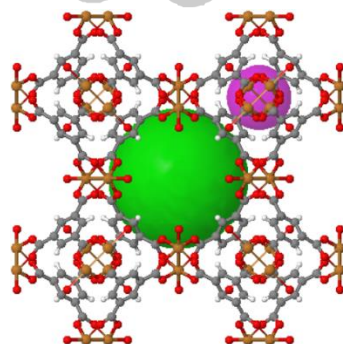


Figure 2.7 Structure of HKUST-1.

(3) IRMOF 系列：

IRMOFs 材料是由金屬團簇 Zn_4O 與有機配體 1,4- 苯二甲酸 (1,4-benzenedicarboxylate, BDC) 所構成，最常見的就是 MOF-5，這種金屬有機骨架具有較大的比表面積，約為 $2500-3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Rosi et al., 2003)，可由熱溶劑法、擴散法等方式合成，屬於立方晶系，結構如 Figure 2.8 所示。

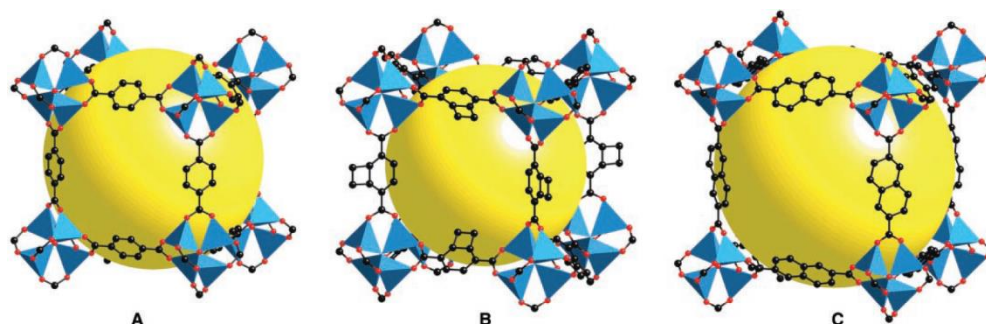


Figure 2.8 Structure of MOF-5 (A), IRMOF-6 (B) and IRMOF-8 (C). (Rosi et al., 2003)

(4) MIL 系列：

MIL 系列最常見的就是 MIL-101，是以八面體金屬團簇三聚鎘 (trimeric chromium (III)) 與 BTC 連接而成的多孔三維結構，孔徑約為 $29-34\text{ \AA}$ ，外觀是綠色粉末狀，比表面積可大於 $3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，是 Férey et al. 於 2004 年發現 (Bhattacharjee et al., 2014)，結構如 Figure 2.9 所示。

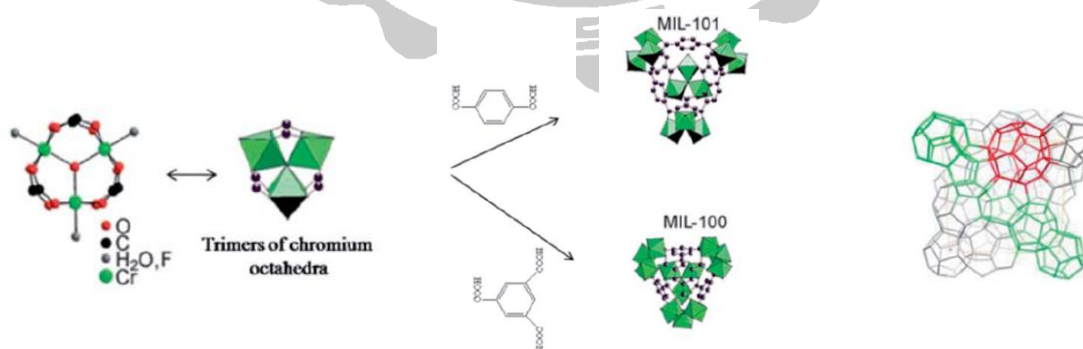


Figure 2.9 Structure of MIL-101 and MIL-100. (Bhattacharjee et al., 2014)

(5) PCNs 系列：

PCNs 是由銅離子或側氧基-簇(OXO-cluster)來當作其金屬節點，然後與三羧酸(tricarboxylic acid)、4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate (H₃TATB)或 s-heptazine tribenzoate (HTB)等有機配體結合而成三維的正交通道，具有尺寸小的通道(Zafar and Sharmin, 2016)。

(6) SURMOF 系列：

將載體以電漿活化後，透過逐層液相磊晶法(layer-by-layer liquid phase epitaxy, LBL LPE)合成 MOFs 至載體上，可以得到一層均勻光滑且高度定向的 SURMOF 層(Gulati et al., 2015)，生長結構如 Figure 2.10 所示。

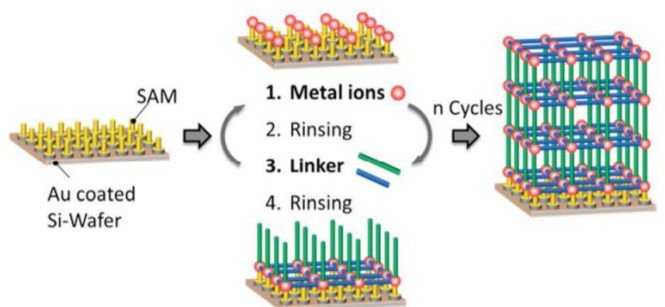


Figure 2.10 Scheme of the layer-by-layer liquid phase epitaxy process for SURMOF preparation. (Gulati et al., 2015)

(7) UiO 系列：

UiO 系列最常見的就是 UiO-66，是由 Zr₆O₄(OH)₄ 金屬團簇與對苯二甲酸連接而成的穩定結構，具有優良的抗水與抗酸性，結構如 Figure 2.11 所示。

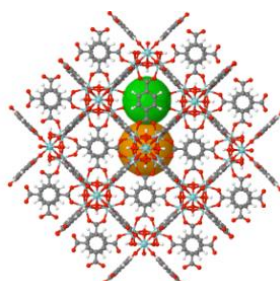


Figure 2.11 Structure of UiO-66.

(8) ZIFs 系列：

是沸石咪唑酯框架，通常是以過渡金屬和咪唑化合物結合而成之三維結構，最常見的就是 ZIF-8，具有可調節性的孔徑和化學功能，並表現出類似於沸石的特性，其孔徑約為 3.4 Å (Song et al., 2012)，結構如 Figure 2.12 所示。

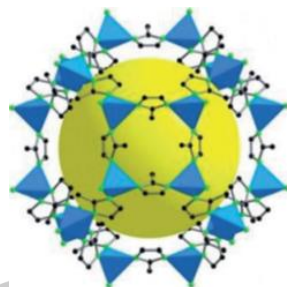


Figure 2.12 Structure of ZIF-8.

2.1.2 MOFs 之製備

目前，MOFs 的製備仍是一個重大的挑戰，其傳統的製備方法有熱溶劑法（水熱法）、微波輔助法、超音波合成法、電化學合成法、分層與擴散法、攪拌合成法等，分述如下：

(1) 熱溶劑法(水熱法)：

通常是合成 MOFs 最經典的方式(Zlotea et al., 2010)，是將金屬離子前驅物與有機物的混合液，於水或有機溶劑(如甲醇或乙醇)中於一定的溫度(100-300 °C)和壓力下，以密閉容器進行反應，可以得到高質量的結晶，具有設備簡單、容易控制晶體顆粒大小等優點，但缺點是反應時間長且不適合製備高質量的 MOFs 層。

(2) 微波輔助法：

利用微波條件，使得帶電顆粒以高速互相碰撞，藉此形成產物，與水熱法相比，其優勢為大幅縮短反應時間和產率，而且可以改善得到的 MOFs 純度。

其實驗條件通常在 100 °C 以上，反應時間 1 小時內即可完成，根據不同反應參數如：溶劑種類、溶劑濃度、莫耳數比、反應時間、反應溫度和微波功率等，便可以得到不同晶型的 MOFs，且微波輻射可以與反應物溶液直接相互作用，是一種非常節能的方法(Stock and Biswas, 2012)。

(3) 超音波合成法：

與微波輔助法相比，只有少數研究專門關注聲化學合成 MOFs，但通常以此種方式合成之化合物，如 MOF-5、MOF-177 (Tranchemontagne et al., 2008) 和 HKUST-1 (Schlesinger et al., 2010)，可以在室溫下得到，所合成之 MOFs 也較均勻且顆粒粒徑尺寸較小(Cui et al., 2013)，與水熱法相比同樣可以減少晶體結晶的時間。Qiu et al. (2008) 是第一次利用超音波合成法製備出含鋅的羧酸鹽 $Zn_3(BTC)_2$ 的學者，以醋酸鋅(Zinc acetate)、 H_3BTC 混合乙醇和水，在室溫下進行反應，唯一的變量參數是反應時間，與水熱法在 140 °C 下反應 24 小時相比，擁有更快的製備效率，雖然只要 30 或 90 分鐘即可完成，但其 MOFs 顆粒為 100-200 nm。Armstrong et al. (2016) 針對使用超音波法及水熱法進行 HKUST-1 材料的合成並進行比較，超音波法是將 12 mL DMF、6 mL 水、300 mg 硝酸銅(II)和 300 mg BTC 置入螺旋蓋小瓶，以功率為 500 W 和 20 kHz 的頻率下超音波震盪 30 分鐘，過濾後以丙酮沖洗即可獲得 HKUST-1；水熱法則是將 7.5 mL DMF (Dimethylformamide)、7.5 mL 乙醇、15 mL 水、500 mg 硝酸銅(II)和 500 mg BTC 於密閉容器中，在溫度 100 °C 下反應 12 小時，研究結果發現以超音波法所製備出的 HKUST-1 結晶大小約為 10 μm ，水熱法則是 30 μm ，在顆粒尺寸上具有顯著的差異。

(4) 電化學合成法：

實驗條件通常是藉由電壓與電流的控制，因此較簡單溫和、容易控制且操作方便，於 2005 年由 Mueller et al. 等學者首次提出。Schlesinger et al. (2010) 利用六種方式合成 $[Cu_2(btc)_3(H_2O)_3]$ ，其中包含電化學合成法，在溫度 40 °C 下用

25 mL H₃BTC 飽和溶液，以電壓 19 V 和電流 1.0-1.3 A 的條件反應 5 分鐘後，再添加去離子水和四丁基氫氧化銨(Tetrabutylammonium hydroxide, TBAH)，最後就可得到藍色的 CuBTC 沉澱物。

(5) 分層與擴散法：

與水熱法合成條件相反，必須在常溫常壓下進行反應，通常是使用在單晶製備或配位基的合成上，按一定比例將前驅物金屬鹽、有機配體和合適的溶劑混合後，放入小玻璃瓶中，再將小玻璃瓶放入含有質子化溶劑的大玻璃瓶中，之後將其密封，在室溫下靜置反應一段時間，即可獲得 MOFs 晶體，合成條件溫和簡單、容易製備出顆粒較大的晶體，但通常花費的時間較長。

(6) 攪拌合成法：

通常在室溫下進行，且操作方便、設備簡單，可以快速製備 MOFs。Li et al. (2009) 的研究針對三種方式進行 MOF-5 之合成，包含攪拌合成法、擴散法和水熱法。攪拌合成法乃採用 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 H₂BDC (1,4-benzenedicarboxylic acid) 溶解在 DMF 中，在攪拌狀態下將 TEA (Triethylamine) 添加至溶液後，將系統密封並在室溫下攪拌 2 小時，透過離心收集白色產物，再使用 DMF 清洗並在 100 °C 下乾燥 3-4 小時；擴散法則是將 Zn(NO₃)₂·6H₂O、H₂BDC 和 DMF 放置於大燒杯中，TEA 則是另置於小燒杯，最後再以一個大燒杯將兩個燒杯裝起來密封，並在室溫下反應 2 天，離心後再使用 DMF 清洗並在 100 °C 下乾燥 3-4 小時；水熱法則是將 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 H₂BDC 溶解於 DMF 中，在 100 °C 下於密閉系統中反應 24 小時，離心後再使用 DMF 清洗並在室溫下乾燥；以上三種方法都可以成功得到 MOF-5，但其合成程序會顯著地影響晶體型態、孔洞結構和貯氫能力。

2.1.3 MOFs 之功能化

經由適當的程序設計後，結合 MOFs 的結構與特性，可以製備出具有特定功能的 MOFs。常見的功能化方式有四種，分別為一步合成法(One-pot Synthesis)、後修飾法(Post-synthesis Modification)、合成後再修飾法及原位包覆法，分述如下：

(1) 一步合成法：

選定具有特殊官能基的前驅物直接進行反應而獲得功能化結構的 MOFs，其合成路徑如 Figure 2.13 所示。Zheng et al. (2015) 的研究利用 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 H_2O 、DOX (doxorubicin) 和 2-methylimidazole 一步合成具有雙功能性的 Dye@ZIF-8, DOX@ZIF-67 和 DOX@ZIF-8，透過不同的前驅物濃度獲得微孔和中孔 ZIF 晶體，並證明其具有藥物傳遞的作用。

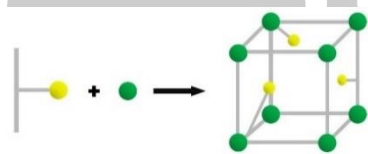


Figure 2.13 The flow graph of one-pot synthesis of MOFs with functionalized organic and metal nodes.

(2) 後修飾法：

先製備出 MOFs 然後在其配位基或金屬空位上以嫁接或配位所需官能基的方式將 MOFs 功能化，如 Figure 2.14 所示。Zhou et al. (2013) 學者成功利用後修飾法獲得具有雙功能性的 MOF-235-Pt，作為光催化劑使用。

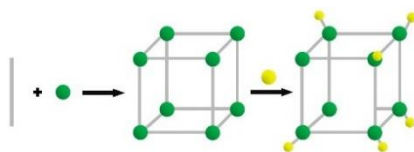


Figure 2.14 The flow graph of post-synthesis modification of MOFs by grafting functionalized groups.

(3) 合成後再修飾法：

將 MOFs 作為載體，然後負載金屬、金屬團簇或金屬氧化物進而獲得具功能化的 MOFs 複合物，這是最常見的方法，如 Figure 2.15 所示。其優勢在於可以透過此種方式將金屬顆粒負載到 MOFs 的孔徑中，因為限制金屬顆粒形狀和尺寸，可以避免團聚現象，常用的貴金屬為 Au、Ag、Cu、Pd、Pt 和 Ru 等 (Li and Chi, 2014)。

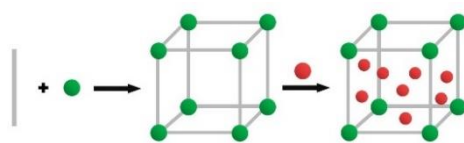


Figure 2.15 The flow graph of post-synthesis modification of MOFs.

(4) 原位包覆法：

採用已合成之金屬或金屬氧化物，然後在其表面包覆不同種類的 MOFs，如 Figure 2.16 所示，金屬、金屬團簇或金屬氧化物可作為客體分子 (Guest molecule) 使用。

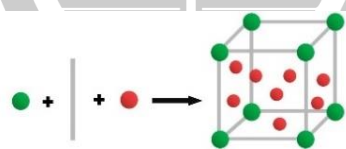


Figure 2.16 The flow graph of synthesis MOFs by in-situ encapsulation of metal (or metal oxide).

2.1.4 MOFs 複合材料

因為 MOFs 本身的一些缺點限制了其應用範圍如化學穩定性差，在水體中容易造成結構改變 (Küsgens et al., 2009)；傳統製備 MOFs 晶體的方法，具有較弱的機械強度 (Ge et al., 2013)。而將 MOFs 材料為基底或增強體與不同性能的材料如氧化物、CNTs、GO 等當作基底或增強體以獲得兩相或是多相的複合材料，此複合材料保有各項材料特點並同時補足其它相的缺點。目前，普遍受

研究的 MOFs 複合材料包括 MOF-有機基質(MOF-organic Matrix)、MOF-無機基質(MOF-inorganic Matrix)、MOF-碳材基質等。

MOF-有機基質複合材料(MOF-organic Matrix Composites)主要是利用天然或是合成的有機高分子聚合物，通常具有良好的物理與化學穩定性，具有良好的應用價值；MOF-無機基質複合材料(MOF-Inorganic Matrix Composites)中的無機基質通常是指氧化物如二氧化矽(silica)、鐵氧化物、氧化鋁、堇青石(Cordierite)等。可以透過在奈米顆粒表面修飾羥基或羧基等官能基團來增強與 MOFs 之間的作用力。Zhan et al.(2013)透過自組裝合成出 ZnO@ZIF-8，並成功應用在光電感應器上。Fu et al.(2013)在 Silica 顆粒表面修飾羧基後，以循環的方式生長 ZIF-8 晶體，得到厚度為 400 nm 的 MOFs 層；MOF-碳材基質複合材料乃是採用奈米碳管(Carbon nanotubes, CNTs)、活性炭(Activated carbon, AC)、石墨(Graphite)、石墨烯(Graphene)和氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)，具有優異的熱穩定性、導電性或良好的機械強度等。

2.2 磁性材料之介紹

近年來，磁性奈米顆粒常成為催化劑的載體而被廣泛應用在固-液相反應中，在諸多磁性奈米顆粒中，人們尤其關注 Fe_3O_4 ，因 Fe_3O_4 的製備方法較為簡單、快速，而且具有極高的飽和磁化強度，可以更容易從液相中回收再使用。磁性載體之所以受學者關注，首先是因顆粒帶有磁性的狀況下，可以在固-液相反應結束後以外加磁場的方式分離，避免其它繁瑣的分離步驟，例如過濾和離心；其次，若將磁性顆粒製備成超順磁性，去掉外加磁場的作用時，透過簡易的震盪或攪拌，超順磁性奈米顆粒便可以均勻地分散在溶液中；另外，磁性載體還能夠在大多數有機溶劑中穩定存在，不但可以輕鬆實現固-液相的分離，在重複使用上也展現諸多優勢。

但也正是因磁性的存在，使得磁性顆粒較易團聚，在一定程度上影響其在反應中的發揮。因此在製備過程中，經常在磁性核心外部包覆各種有機或無機

的殼層，形成具核殼結構之磁性顆粒，常用的殼層有二氧化矽、碳、聚葡萄糖胺糖、二氧化鈦等。由於殼層的存在，不但可以避免磁性核心的團聚，還增加其應用領域，例如可以在其表面嫁接有機官能基團、附載活性金屬，甚至可以直接利用殼層的活性催化某些反應進行。

2.2.1 磁性 Fe₃O₄ 顆粒之製備與特性

磁性 Fe₃O₄ 顆粒製備的方法種類繁多，較常使用的是化學共沉澱法，其原理是利用 Fe(II)及 Fe(III)在鹼性條件下，通常使用氨水，於 50 °C 至 80 °C 下攪拌數小時，然後經分離、清洗和乾燥即可得到磁性 Fe₃O₄ 顆粒，其反應方程式如下：



通常使用這種方式製備，可以得到顆粒尺寸較小的磁性顆粒，但是顆粒不穩定容易被氧化，且會產生團聚現象。

2.2.2 磁性殼核 SiO₂/Fe₃O₄ 顆粒之製備與特性

由於裸露的 Fe₃O₄ 顆粒極不穩定且容易團聚，因此常會使用有機或無機的殼層將 Fe₃O₄ 顆粒包覆起來，不僅可以減少團聚現象發生，也可以增加顆粒表面積。Liu et al. (2009) 在 35 °C 持續攪拌含有 Fe₃O₄ 顆粒、無水乙醇和氨水等溶液中，利用四乙氧基矽烷(Tetraethoxysilane, TEOS)作為矽源逐滴加入，反應完成後便可得到 SiO₂/Fe₃O₄ 磁性顆粒。

2.3 磁性金屬有機骨架(MOFs)材料之介紹

2.3.1 磁性 MOFs 之介紹

磁性顆粒與 MOFs 結合成具有磁性的 MOFs (Magnetic MOFs, MMOFs) 因其具有容易控制、操作簡單和使用外加磁場便可將材料固液分離、回收再重複利用等優勢具有廣大的應用潛力，因符合綠色化學與環保的理念，在環境、生物醫藥與催化領域上佔有相當重要的地位。

2.3.2 液相磊晶法

對於不同的應用，在固體表面生長均勻且緻密的 MOFs 層是必須的，但由典型的熱溶劑法所得到的粉末材料，不適合製備高質量的 MOFs 層，其中的關鍵步驟在於晶體的均勻生長，因此逐層的液相磊晶法(Layer-by-layer Liquid Phase Epitaxy, LBL LPE)受到極大的關注，且 LPE 的生長方式可以應用於任何固體顆粒，但其基底表面必須用羧基(-COOH)或羥基(-OH)等不同官能基進行表面修飾，以便提供活性位點與金屬離子結合(Biemmi., 2009)。Silvestre et al. (2012)以具羧基的商用磁性載體，交替添加 2 mL 1 mM 銅溶液和均苯三甲酸，在超音波下震盪 5 分鐘，以確保溶液可以在固-液界面處完全混合，成功製備出磁性 MOFs 顆粒。還可以將 Fe₃O₄ 顆粒以巯基乙酸改質，在 70 °C 與銅溶液和均苯三甲酸交替反應數次，最終得到多層的 Fe₃O₄@HKUST-1/MIL-100(Fe) 複合物(Liu et al., 2018)。或是使用金所構成的載體，分別交替浸泡在銅溶液和均苯三甲酸溶液中，並在每個步驟之間以乙醇進行沖洗及在氮氣中乾燥，HKUST-1 便會自組裝在基體表面上(Shekhah et al., 2009)。Nijem et al. (2015)等學者的研究還以液相磊晶法推斷出隨著 MOFs 層數的改變，材料的晶格和穩定性會受到顯著的影響。因此，逐層的 LPE 法具有合成金屬有機骨架的高潛力和活用性。

2.4 吸附總論

2.4.1 吸附基本理論

吸附是利用吸附劑(Adsorbent)的吸附容量將溶液中之吸附質(Adsorbate)結合於吸附劑表面的現象。吸附作用可以分為物理性吸附(Physical Adsorption)和化學性吸附(Chemical Adsorption)。物理吸附之主要作用力是來自分子間的凡得瓦爾力(Van Der Waals Force)和極性偶極矩力，由於普遍存在於吸附劑和吸附質之間，所以一種吸附劑可吸附多種不同的吸附質，一般沒有專一性，屬於多分子層可逆吸附，但根據吸附劑和吸附質種類不同，吸附

力的大小會有所改變；化學吸附是由分子間的化學反應所導致，過程中可能發生電子轉移、原子重排、化學鍵的破壞與形成等過程，以陰/陽離子反應為主，具有明顯的選擇性，所以又稱為專性吸附(Specific Adsorption)，主要作用力為化學共價鍵結，屬於單層吸附，且吸脫附速度與物理吸附相比都較為緩慢，不易達到吸附平衡。

2.4.2 等溫吸附方程式(Adsorption isotherm)

描述定溫情況下，吸附作用中吸附質與吸附劑間之數學關係式。常見之等溫吸附方程式有 Langmuir、Freundlich 及 BET。常用於表示固液相吸附現象之等溫吸附方程式則是 Langmuir、Freundlich isotherms 兩種，以下僅介紹這兩種方程式：

2.4.2.1 Langmuir isotherm

Langmuir 等溫吸附方程式常用於單層的吸附現象，其基本假設如下：

- (1) 吸附劑表面具有許多相同吸附活性位置(Active site)，且每一個吸附位置都只能吸附一吸附質分子。
- (2) 每個吸附活性位置對吸附質分子的親和力相同。
- (3) 已被吸附於吸附活性位置之吸附質不會脫附，且不會影響其它吸附位置之吸附行為。
- (4) 吸附劑之最大吸附量(飽和吸附量)為單層吸附，即每一吸附活性位置均吸附單一層之吸附質。

Langmuir 等溫吸附方程式公式如下：

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

q_e ：固相吸附質平衡濃度(mg g⁻¹)

C_e ：液相吸附質平衡濃度(mg L⁻¹)

q_L ：單層飽和吸附容量(mg g⁻¹)

K_L : Langmuir 等溫吸附方程式之常數(L mg⁻¹)

將上式兩邊取倒數，

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_L} \frac{1}{K_L C_e} + \frac{1}{q_L}$$

以 $1/q_e$ 對 $1/C_e$ 作圖，可以由斜率及截距求得 q_L 及 K_L 值。

2.4.2.2 Freundlich isotherm

Freundlich 等溫吸附方程式常用來表示多層吸附現象，為假設吸附熱隨吸附劑表面覆蓋率增加而成自然對數遞減，即吸附劑表面之吸附活性位置呈現能量上的差異性，其公式如下：

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$$

q_e : 固相吸附質平衡濃度(mg g⁻¹)

C_e : 液相吸附質平衡濃度(mg L⁻¹)

k_F : Freundlich 等溫吸附方程式之常數((mg g⁻¹)/(mg L⁻¹) ^{n_F})

n_F : 異質性(Heterogeneity factor)

其中 k_F 值越高表示吸附活性位置越多； $n_F > 1$ 則有利於吸附(Favorable)， $n_F = 1$ 則呈現性關係(Linear)， $n_F < 1$ 則不利於吸附(Non favorable)。

將上式兩邊取對數，

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e$$

利用 $\ln q_e$ 對 $\ln C_e$ 作圖，由迴歸直線之斜率及截距求出 n_F 及 k_F 值，由此方程式來分析，當 C_e 增加時， q_e 會無限量增加，與現實吸附行為不符合，因此該等溫吸附模式之應用受限於實驗之濃度範圍。

2.4.3 整體動力模式(Global kinetics model)

2.4.3.1 擬一階方程式(Pseudo-first-order equation)

假設吸附反應為一階動力時，常利用 Pseudo-first-order equation 來描述，其方程式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{e1} (q_e - q_t)$$

上式之初始及邊界條件：

$$q_t = 0 \text{ at } t = 0$$

$$q_t = q_t \text{ at } t = t$$

q_t ：單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg g^{-1})

q_e ：固相吸附平衡濃度(mg g^{-1})

k_{e1} ：Pseudo-first-order equation 之速率常數(min^{-1})

將方程式積分，可得：

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_{e1} t$$

利用 $\ln (q_e - q_t)$ 對 t 作圖，由迴歸直線之斜率及截距求得 k_{e1} 及理論飽和吸附量 q_e 值。

2.4.3.2 擬二階方程式(Pseudo-second-order equation)

假設吸附反應為二階動力時，常利用 Pseudo-second-order equation 來描述，其方程式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{e2} (q_e - q_t)$$

上式之初始及邊界條件：

$$q_t = 0 \text{ at } t = 0$$

$$q_t = q_t \text{ at } t = t$$

q_t ：單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg g^{-1})

q_e ：固相吸附平衡濃度(mg g^{-1})

k_{e2} ：Pseudo-second-order equation 之速率常數($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

將擬二階方程式積分後，可得：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{e2} q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

利用 t/q_t 對 t 作圖，由迴歸直線之斜率及截距求出理論飽和吸附量 q_e 及 k_{e2} 值。

2.4.3.3 Elovich rate equation

Elovich rate equation 與上述兩種動力吸附方程式相比，其優點為可涵蓋完整吸附時間與濃度範圍之吸附動力，其吸附速率方程式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = a_E \exp(-b_E q_t)$$

上式之初始及邊界條件：

$$q_t = 0 \text{ at } t = 0$$

$$q_t = q_t \text{ at } t = t$$

q_t ：單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg g^{-1})

a_E ：Elovich rate equation 之參數($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

b_E ：Elovich rate equation 之速率常數($\text{g}^{-1} \text{mg}$)

將上式積分後，可得：

$$q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b_E} \ln(t + t_0)$$

當 $a_E b_E t \gg 1$ ，上式可簡化成

$$q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b_E} \ln(t)$$

利用 q_t 對 $\ln(t)$ 作圖，由迴歸直線之斜率及截距求出 b_E 及 a_E 值。

2.4.3.4 Intraparticle diffusion modelling

Bal et al. (1991) 等人提出，此種吸附模式的基本假設為所有吸附反應均在顆粒內部發生，且吸附質瞬間吸收於顆粒內部的孔隙壁上，然後緩慢的擴散至顆粒的孔隙中。擴散速率隨著顆粒孔隙的多寡、孔徑的大小、擴散路徑的長短及吸附質分子大小與形狀等的影響而不同，其吸附容量與時間關係可表示如下：

$$q_t = k_p t^{1/2} + c$$

q_t : 單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg g^{-1})

k_p : 顆粒內部擴散(Intraparticle Diffusion, IPD)速率常數($\text{mg (g min}^{1/2})^{-1}$)

C : 任何實驗之常數(mg g^{-1})



第三章 實驗材料與方法

3.1 實驗藥品

1. 氯化亞鐵 (Iron(II) chloride tetrahydrate, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
99% w/w, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
2. 氯化鐵 (Iron(III) chloride hexahydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
99% w/w, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
3. 氨水 (Ammonia solution, NH_3)
25 - 32% w/w, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
4. 異丙醇 (Isopropanol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)
99.8%, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
5. 矽酸四乙酯 (Tetraethyl orthosilicate, TEOS, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)
99%, reagent grade, Sigma-Aldrich, Germany
6. 氟化鈉 (Sodium fluoride, NaF)
99%, reagent grade, Riedel-de Haën, Germany
7. 無水乙醇 (Ethyl alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
99.5%, extra pure reagent, Shimakyu's Pure Chemicals, Osaka, Japan
8. 間-氨基丙三甲氧矽烷
(3-Aminopropyl-trimethoxysilane, APTMS, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)
97%, reagent grade, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany
9. 戊二醛 (Glutaraldehyde, $\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$)
25%, reagent grade, Sigma-Aldrich, Germany
10. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide, NaOH)
97%, reagent grade, SHOWA, Tokyo, Japan
11. 過錳酸鉀 (Potassium permanganate, KMnO_4)
100%, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
12. 硝酸銅(II)三水和物 (Copper(II) nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

- 100%, guarantee reagent, Wako, Osaka, Japan
13. 1,3,5-苯三甲酸 (1,3,5-benzenetricarboxylic acid, $C_9H_6O_6$, BTC)
98%, reagent grade, Alfa Aesar, Heysham, England
14. 溴化鉀 (Potassium bromide, KBr)
guarantee reagent, Merck, Darmstadt, Germany
15. 氯化鉀 (Potassium chloride, KCl)
guarantee reagent, Kanto Chemical, Tokyo, Japan



3.2 實驗設備

1. 往復式振盪恆溫水槽
廠商：臺灣 TKS 公司
型號：Reciprocal Shaking Baths SB-302, TKS
2. 電動攪拌器
廠商：宏惇有限公司
型號：DOS60
3. 數字型電磁加熱攪拌器
廠商：新光精機工業股份有限公司 (Shin Kwang Co., LTD.)
型號：731
4. 數位式加熱攪拌器(含溫度探棒)
廠商：宏惇有限公司
型號：TN-S4C
5. 蠕動幫浦
廠商：Master Flex
型號：7518-00, SN;H05000947
6. 超音波震盪器
廠商：Scientz
型號：SB-5200 DTN
7. Vortex
廠商：Scientific Industries, Inc.
型號：GENIE-2
8. 五位數微量天平
廠商：Shimadzu
型號：AP225WD
9. 紫外光可見光分光光度計
廠商：Scinco Co., LTD

型號：PDA S-3150D SYSTEM

10. 針筒過濾器

型號：GET00048

材質：PVDF 0.22 μ m

11. 傅立葉轉換紅外光譜儀

廠商：尚偉股份有限公司

型號：JASCO-460



3.3 磁性混合材料之合成步驟

3.3.1 超順磁性載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM)之製備步驟

- I. 將氮氣導入含有 1500 mL 之去離子水中，約 1 分鐘後移除氮氣管線，將此溶液密封備用。
- II. 另取 200 mL 之去離子水置入錐形反應器中，持續導入氮氣並升溫至 70 °C。
- III. 取適量之 FeCl_2 及 FeCl_3 溶於 50 mL 去離子水中，攪拌均勻使其形成混合溶液，將此混合液加入錐形反應器中均勻攪拌，並將轉速設定為 500 rpm。
- IV. 當溫度升至 85°C 時，加入適量氨水，並將溫度控制在 85°C 下持續攪拌 3 分鐘，待攪拌結束後將強力磁鐵置於反應器下，進行固液分離。
- V. 待上澄液移除後，使用上述之去離子水進行清洗，並在清洗過程中將磁性核心置換至反應槽中。
- VI. 將適量之去離子水和氨水以異丙醇定量至 1000 mL，形成混合溶液，並將該溶液倒入含有磁性核心之反應槽中並確實密封。
- VII. 該反應槽以超音波震盪 30 分鐘，結束後置於 40°C 及轉速 500 rpm 下進行恆溫攪拌，使用蠕動幫浦將流速設定為 2 mL/min，並將定量之 TEOS 緩緩滴入至反應槽中，保持恆溫及連續攪拌 5 小時。
- VIII. 反應結束後利用強力磁鐵進行固液分離，分離後之膠體以紅外線燈罩進行隔夜乾燥。
- IX. 乾燥後之粉末置入高溫爐中，以曝氮氣之條件下進行升溫程序開始鍛燒，鍛燒後之粉末即為磁性載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM)。

3.3.2 磁性載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM)之氟離子吸附測試

- I. 為確定磁性核心(Fe_3O_4)是否被 SiO_2 薄層完整包裹，因此利用含氟離子之溶液進行吸附測試。
- II. 取適量之磁性載體置入 50 mL 血清瓶中，並秤取 0.0221 g 之氟化鈉定量至 100 mL，配製成 5 mg/L 氟離子溶液，加入 50 mL 氟溶液至血清瓶後。
- III. 以鐵氟龍攪拌器攪拌 1 小時，並將轉速設定為 300 rpm，反應 1 小時後進行取樣，該樣品須經由 0.22 μm 之針筒過濾器進行過濾，過濾後之樣品溶液，以離子層析儀進行分析。

3.3.3 磁性複合材料(G-SM)之製備步驟-嫁接法(grafting)

- I. 取適量之磁性載體置入三角錐形瓶中，依序加入適量去離子水、無水乙醇及氨水。
- II. 並將定量之 APTMS 分四次添加至三角錐形瓶中，每次時間間隔為 20 分鐘。
- III. 以轉速 150 rpm 下在往復式震盪恆溫水槽中進行恆溫震盪，反應時間為 24 小時。
- IV. 待反應結束後，以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗溶液至導電度為 2~3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 間，清洗後之顆粒，置入 40°C 之烘箱中隔夜乾燥，即為 G-SM。

3.3.4 磁性複合材料(SM-COOH)之製備步驟

- I. 取適量磁性混合材料(G-SM)，加入 100 mL 2%之戊二醛溶液，以 0.1 M NaOH 調整 pH 值至 11。
- II. 以轉速 150 rpm 下在往復式震盪恆溫水槽中進行恆溫震盪，反應時間為 1 小時。
- III. 反應結束後以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗溶液 5 次。

IV. 接著取適量 KMnO_4 定量至 100 mL，加入該溶液於磁性混合材料中，於 40°C 及轉速 500 rpm 下進行恆溫攪拌，反應時間為 1 小時，待反應結束後，以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗溶液，最後置於 40°C 烘箱中備用，即為 SM-COOH。

3.3.5 磁性 HKUST-1 之製備步驟

- I. 首先取前驅物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 配製成 0.1、1 和 2 mM Cu 水溶液，及 BTC 溶解於乙醇中，配製成 0.1、1 和 2 mM BTC 溶液備用。
- II. 加入適量 SM-COOH，以 99.5% 乙醇稍微潤洗，加入 2 mL Cu 水溶液，快速震盪 2 分鐘，使 Cu(II) 吸附在 SM-COOH 上，再以乙醇潤洗 2 次後，加入 2 mL BTC 溶液，分別以超音波震盪 1、5 及 15 分鐘。
- III. 以乙醇潤洗 2 次後重複以上步驟 10 至 40 次。
- IV. 當完成反應後，磁性 HKUST-1 以 200 mL 溶劑(去離子水與乙醇體積比為 1:1)沖洗，最後置於 105°C 烘箱中備用。

3.3.6 磁性 HKUST-1 之等溫吸附

- I. 以五位數微量天平精秤 SM-COOH 及不同層數 HKUST-1 0.001 g。
- II. 分別加入 2 mL 初始濃度為 10、15、20、25 及 30 mg/L 之 MB 和 Ni(II) 溶液，以 Vortex 震盪 30 分鐘後進行採樣。
- III. 以 $0.22\ \mu\text{m}$ 針筒過濾器過濾後，於波長 570 nm 下以分光光度計進行分析，最後以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附方程式進行模擬。

3.3.7 磁性 HKUST-1 之吸附動力學

- I. 以五位數微量天平精秤 SM-COOH 及 HKUST-1 0.001 g。
- II. 分別加入 2 mL 初始濃度為 10、15、20 及 30 mg/L 之 MB 和 Ni(II) 溶液，分別以 Vortex 震盪 4、10、20、30 和 60 分鐘後進行採樣。

III. 以 $0.22 \mu\text{m}$ 針筒過濾器過濾後，於波長 570 nm 下以分光光度計進行分析，最後以 pseudo-first-order equation、pseudo-second-order equation、Elovich rate equation 及 Intraparticle diffusion equation 進行模擬。



第四章 結果與討論

4.1 磁性 MOF-無機基質複合材料之物化鑑定

本研究主要利用比表面積分析儀(Specific Surface Area and Porosimetry Analyzer, ASAP)、穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)、傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FTIR)、X-射線繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)、超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)、及熱重分析儀(Thermogravimetric analyzer, TGA)等儀器鑑定磁性 MOF-無機基質複合材料之物理化學特性，其結果如下所示：

4.1.1 磁性 MOF-無機基質複合材料之比表面積分析

以比表面積分析儀在 77.35 K 下，利用材料對氮氣吸脫附行為之探討得知磁性載體 G-SM 經由戊二醛及高錳酸鉀表面改質後得到 SM-COOH、超音波震盪 LPE 法以不同超音波震盪時間鍵結 BTC 和添加不同濃度前驅物所製備磁性 HKUST-1 (SM-H)比表面積的變化，從中找出最佳超音波震盪時間和前驅物添加的濃度，並透過不同的合成週期瞭解比表面積的變化及孔洞結構，實驗結果如 Table 4.1-4.3 所示。超音波震盪時間對 HKUST-1 生長影響方面：在超音波震盪時間 1、5 及 15 分鐘下，SM-H-10、SM-H-10A 和 SM-H-10B 比表面積相近，代表銅離子與 BTC 鍵結時間 1 分鐘已足夠，因此為了提升 HKUST-1 合成效率，本研究採用超音波震盪時間 1 分鐘鍵結 BTC 之 SM-H-10 來進行不同層數的比較。

由 Table 4.2 可以得到：藉由重複實驗次數的控制，不同層數 HKUST-1 比表面積隨著層數增加，其比表面積亦規律增加，若是以 10 層為一週期來計算，每個週期可提升 BET 約 $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，以 SM-H-10 和 SM-H-40 來看，其 BET 比表面積相差 $75.61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。對於所有磁性材料，氮氣吸脫附曲線屬於第 IV 型，

中間段有遲滯現象，且多孔結構保持相似的比例，其中微孔率、中孔率和巨孔率為總孔體積的約 1%、33-38%和 60-66%。同時可以發現，平均孔寬隨著合成層數的增加而顯著降低，表示 HKUST-1 在 SM-COOH 磁性材料上的延伸生長縮小了顆粒之間的距離，從而導致平均孔徑變小。

為了改善 SM-H-10 的比表面積，1:1 提高 Cu(II)與 BTC 濃度，由原本的 0.1 mM 提升至 1 和 2 mM，來找出最佳生長 HKUST-1 的濃度。由 Table 4.3 可以得到：藉由提高前驅物的濃度，由 SM-H-10、SM-H-10C 和 SM-H-10D 進行比較，SM-H-10D 的比表面積比 SM-H-10 增加約 1 倍，SM-H-40D 比表面積可以達到 $213.68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，同樣每 10 個週期可提升 BET 約 $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。

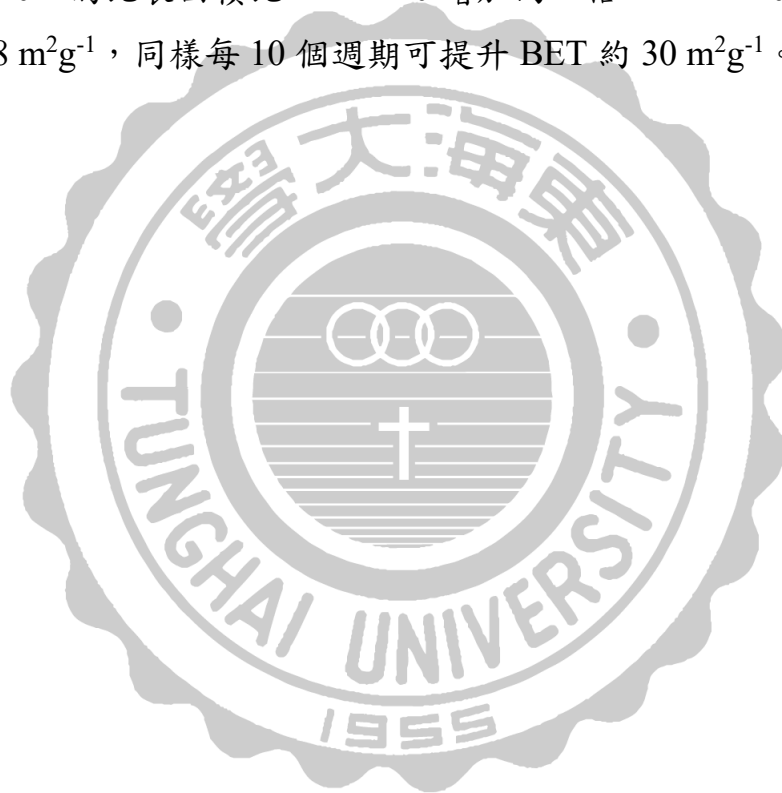


Table 4.1 Specific area and porous properties of magnetic materials and HKUST-1 ultrasound-assisted times for 1, 5 and 15 minutes

Specifications	Units	SM	G-SM	SM-COOH	SM-H-10 ^d	SM-H-10A ^{de}	SM-H-10B ^{de}
Surface area	m ² g ⁻¹						
BET, A _B		31.38 ^a	25.64 ^a	62.965	65.658	57.340	67.684
Langmuir, A _L		-	-	84.641	88.842	77.431	90.866
Pore volume	cm ³ g ⁻¹						
Total pore volume, V _t		-	-	0.225	0.294	0.192	0.202
Micropore volume ^b , V _i		-	-	0.002	0.002	0.002	0.002
Mesopore volume ^b , V _e		-	-	0.090	0.112	0.083	0.090
Macropore volume ^b , V _a		-	-	0.133	0.180	0.107	0.110
Pore volume percentage	%						
Micropore		-	-	0.89	0.68	1.04	0.99
Mesopore		-	-	40.00	38.10	43.23	44.55
Macropor		-	-	59.11	61.22	55.73	54.46
Average pore width ^c	Å	-	-	148.650	183.399	139.361	126.425

- Source: 劉氏 (2011)。
- Calculated using $V_t - V_i = V_e + V_a$, with Barrett, Joyner and Halenda (BJH) adsorption pore distribution.
- Calculated using $4V_t / A_B$.
- SM-H-10: LBL numbers of synthesis run for Magnetic HKUST-1 were 10 and reaction time of 1 min.
- SM-H-10A and SM-H-10B: LBL numbers of synthesis run for Magnetic HKUST-1 were 10 and reaction time of 5 and 15 min.

Table 4.2 Specific area and porous properties of SM-COOH and HKUST-1 synthesized for 10, 20, 30 and 40 cycles

Specifications	Units	SM-COOH	SM-H-10 ^c	SM-H-20 ^c	SM-H-30 ^c	SM-H-40 ^c
Surface area	m ² g ⁻¹					
BET, A _B		62.965	65.658	94.893	125.502	141.266
Langmuir, A _L		84.641	88.842	126.169	166.316	186.374
Pore volume	cm ³ g ⁻¹					
Total pore volume, V _t		0.225	0.294	0.224	0.246	0.254
Micropore volume ^a , V _i		0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
Mesopore volume ^a , V _e		0.090	0.112	0.085	0.082	0.096
Macropore volume ^a , V _a		0.133	0.180	0.136	0.161	0.155
Pore volume percentage	%					
Micropore		0.89	0.68	1.34	1.22	1.18
Mesopore		40.00	38.10	37.95	33.33	37.80
Macropor		59.11	61.22	60.71	65.45	61.02
Average pore width ^b	Å	148.650	183.399	103.603	89.629	83.335

a. Calculated using $V_t - V_i = V_e + V_a$, with Barrett, Joyner and Halenda (BJH) adsorption pore distribution.

b. Calculated using $4V_t / A_B$.

c. SM-H-10, 20, 30 and 40: LBL numbers of synthesis run for Magnetic HKUST-1 were 10, 20, 30 and 40, respectively and reaction time of 1 min.

Table 4.3 Specific area and porous properties of SM-COOH and HKUST-1 synthesized for different concentration of Cu(II) and BTC

Specifications	Units	SM-COOH	SM-H-10 ^c	SM-H-10C ^{cd}	SM-H-10D ^{cd}	SM-H-20D ^{cd}	SM-H-30D ^{cd}	SM-H-40D ^{cd}
Surface area	m ² g ⁻¹							
BET, A _B		62.965	65.658	105.423	125.062	155.099	187.825	213.684
Langmuir, A _L		84.641	88.842	139.745	164.851	203.681	245.773	279.470
Pore volume	cm ³ g ⁻¹							
Total pore volume, V _t		0.225	0.294	0.236	0.225	0.241	0.260	0.256
Micropore volume ^a , V _i		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Mesopore volume ^a , V _e		0.090	0.112	0.100	0.090	0.100	0.105	0.096
Macropore volume ^a , V _a		0.133	0.180	0.134	0.133	0.139	0.153	0.158
Pore volume percentage	%							
Micropore		0.89	0.68	0.85	0.89	0.83	0.77	0.78
Mesopore		40.00	38.10	42.37	40.00	41.49	40.38	37.50
Macropor		59.11	61.22	56.78	59.11	57.68	58.85	61.72
Average pore width ^b	Å	148.650	183.399	100.060	83.889	75.504	69.683	62.898

- a. Calculated using $V_t - V_i = V_e + V_a$, with Barrett, Joyner and Halenda (BJH) adsorption pore distribution.
- b. Calculated using $4V_t / A_B$.
- c. SM-H-10: LBL numbers of synthesis run for Magnetic HKUST-1 were 10 and reaction time of 1 min.
- d. SM-H-10C and SM-H-10D: LBL numbers of synthesis run for Magnetic HKUST-1 were 10 and concentration of Cu(II) and BTC were 1 and 2 mM.

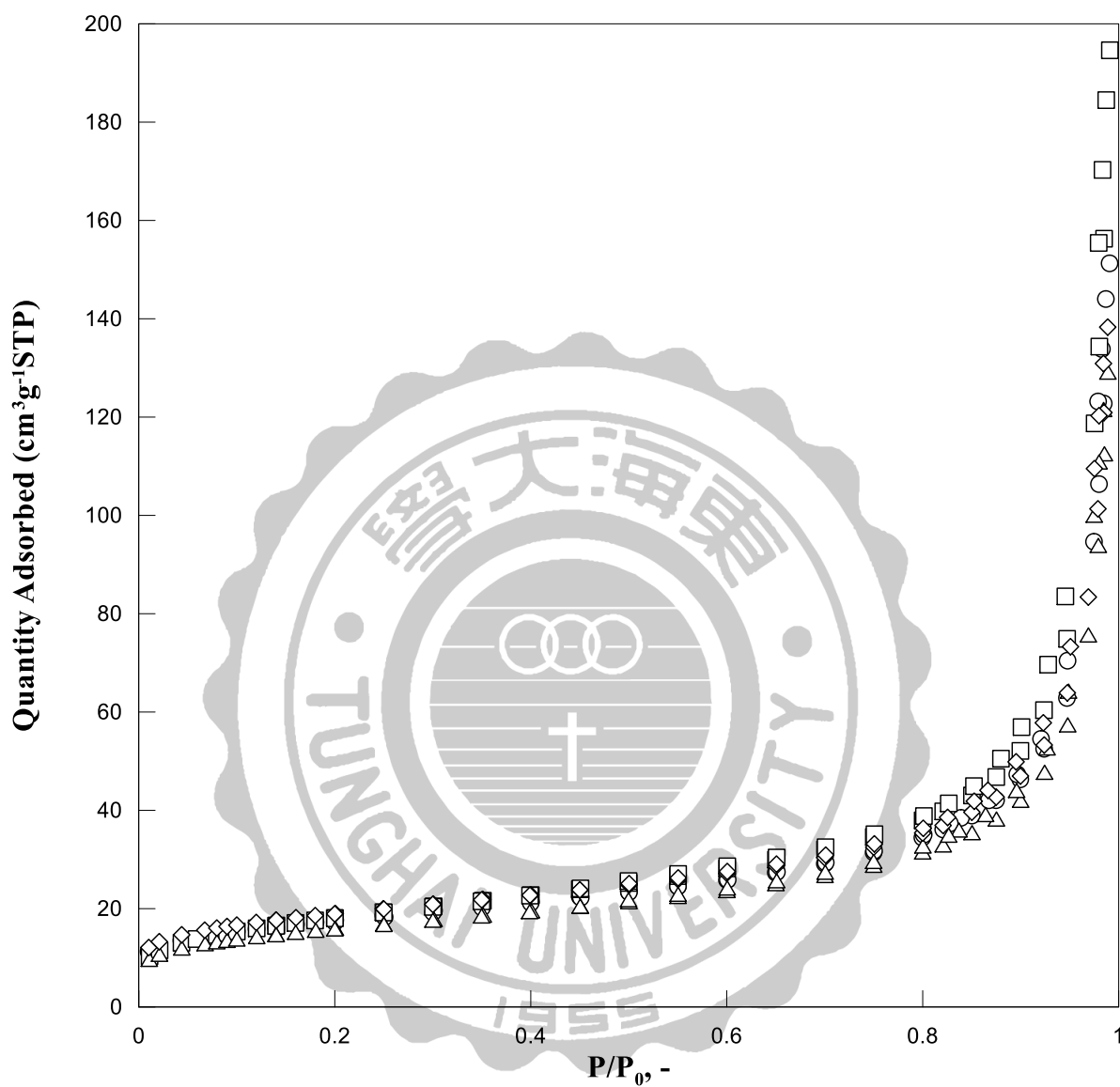


Figure 4.1 Adsorption-desorption isotherms of N_2 at 77.35 K on SM-COOH (\circ), and SM-H-10 (\square), SM-H-10A (\triangle) and SM-H-10B (\diamond). All symbols are defined the same as in Table 4.1.

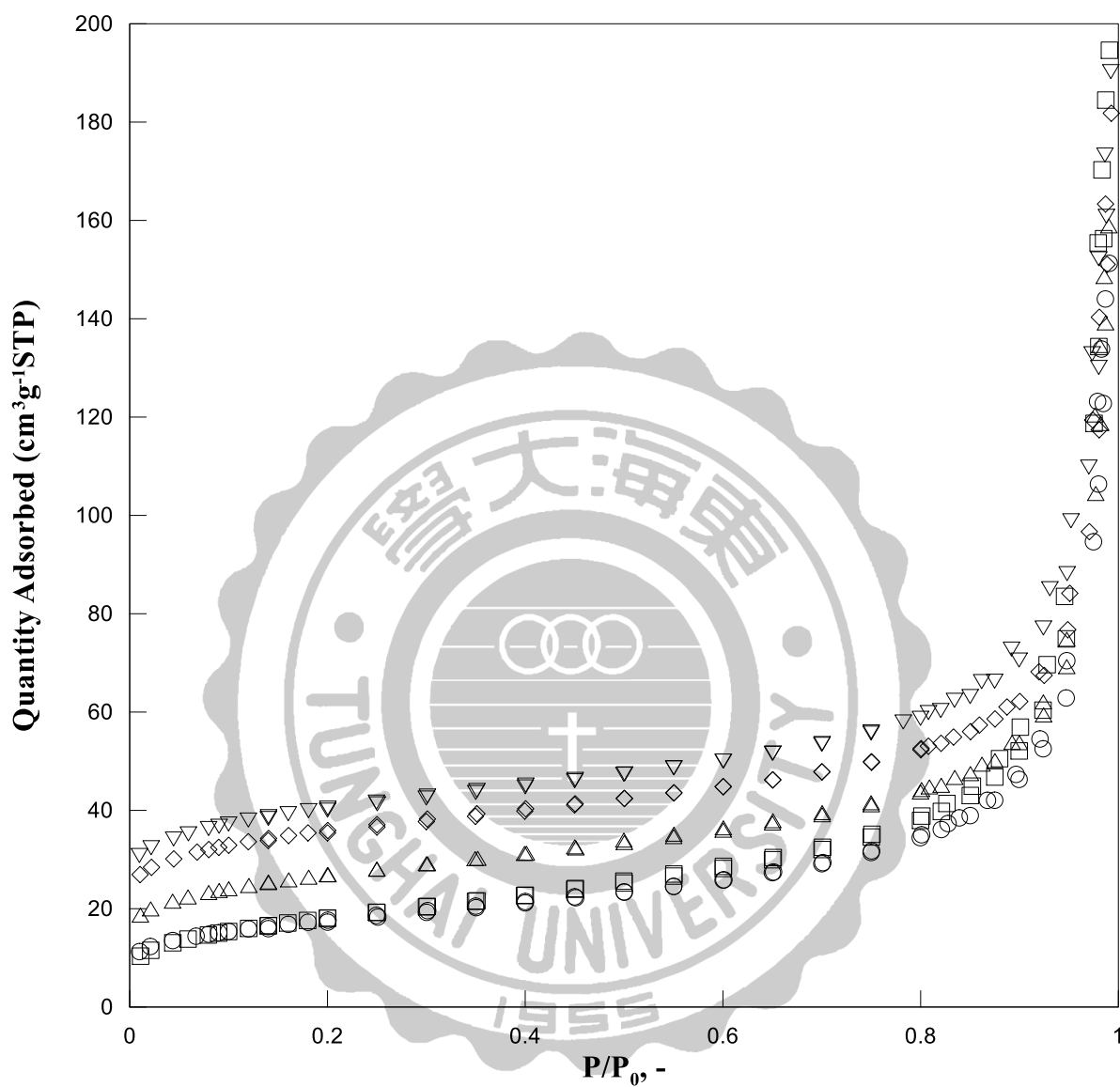


Figure 4.2 Adsorption-desorption isotherms of N₂ at 77.35 K on SM-COOH (○), and SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇) and SM-H-40 (▽). All symbols are defined the same as in Table 4.2.

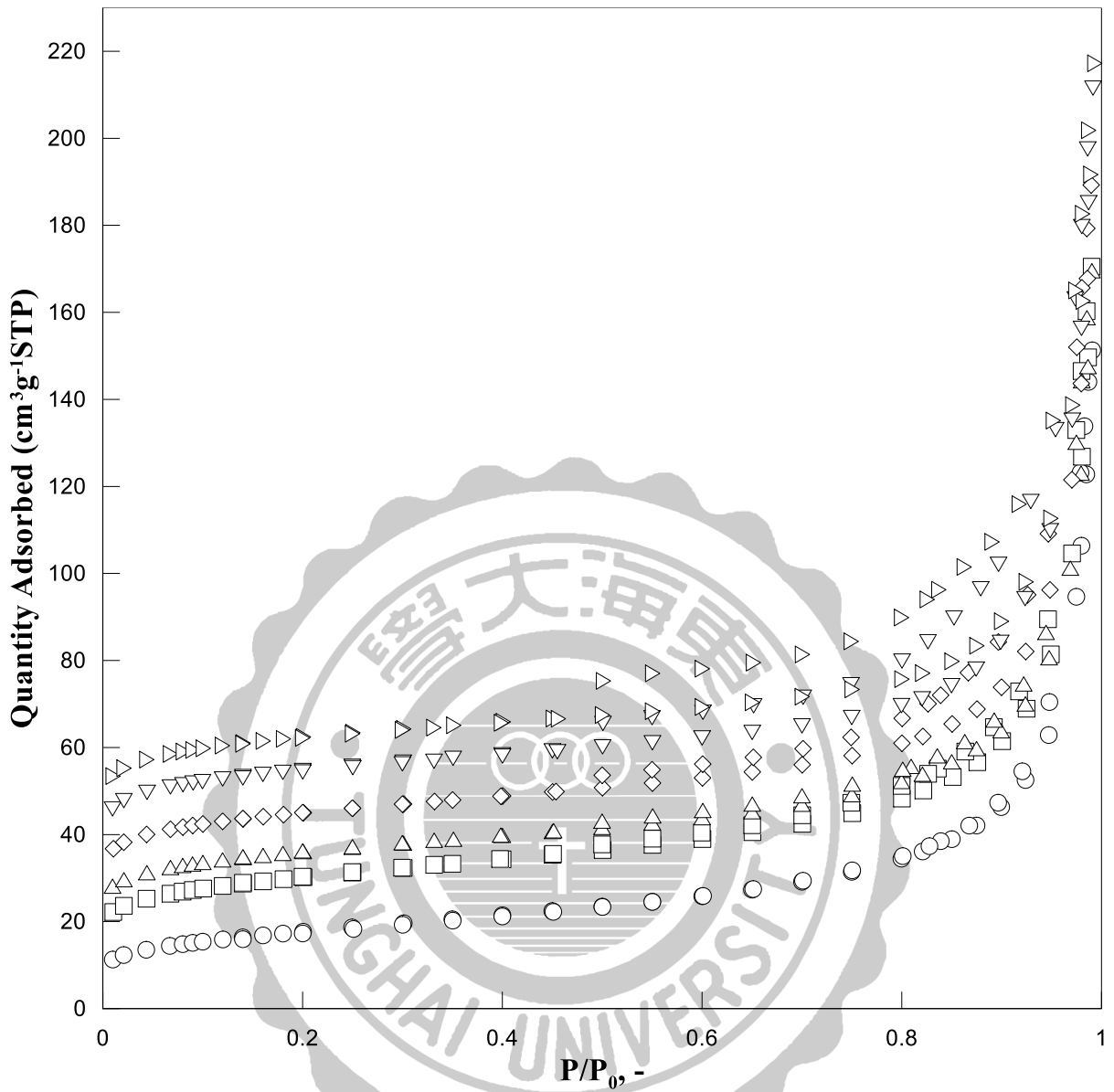


Figure 4.3 Adsorption-desorption isotherms of N_2 at 77.35 K on SM-COOH (\circ), and SM-H-10C (\square), SM-H-10D (\triangle), SM-H-20D (\diamond), SM-H-30D (∇) and SM-H-40D (\triangleright). All symbols are defined the same as in Table 4.3.

4.1.2 磁性 MOF-無機基質複合材料之內部及周圍型態觀察

以穿透式電子顯微鏡觀察未經矽烷偶合劑 APTMS 改質之磁性載體(SM)、經 APTMS 修飾磁性材料(G-SM)、含-COOH 官能基磁性複合材料(SM-COOH) 以及不同超音波震盪時間和層數 HKUST-1 之材料大小與分散性，結果如 Figure 4.4-4.7 所示。Figure 4.4 (A) 為 SM，由照片判斷磁性載體大小約為 10-20 nm，且顆粒與顆粒之間有 SiO₂ 薄膜包覆著 Fe₃O₄ 核心，而 Figure 4.4 (B) 為嫁接法合成之 G-SM，表明 APTMS 跟 SM 表面鍵結可以促進 G-SM 顆粒團聚的現象。Figure 4.5-4.7 為超音波震盪 LPE 法合成 HKUST-1 在 SM-COOH 上，Cu(II) 和 BTC 所形成之 HKUST-1 塗層顯著增加顆粒的表觀尺寸。而從 SM-COOH 顆粒周圍模糊圖像判斷，HKUST-1 可能在 SM-COOH 顆粒表面上生長，使其表面呈現不規則狀，但因自行合成之磁性載體有團聚現象，無法明確判斷 MOFs 的厚度，且超音波震盪時間 1 至 15 分鐘所產生的 MOFs 大小並無明顯差距。而在 SM-COOH 顆粒周圍並沒有觀察到如前面文獻所敘述明顯之顆粒，代表在製備 HKUST-1 過程中並沒有形成 CuO 或 Cu₂O 顆粒。並藉由重複實驗次數的控制，當合成循環越多，獲得的磁性 MOF-無機基質複合材料越大。而從各種磁性材料的 TEM 照片表明材料是聚集體，多孔空間主要存在於顆粒之間。

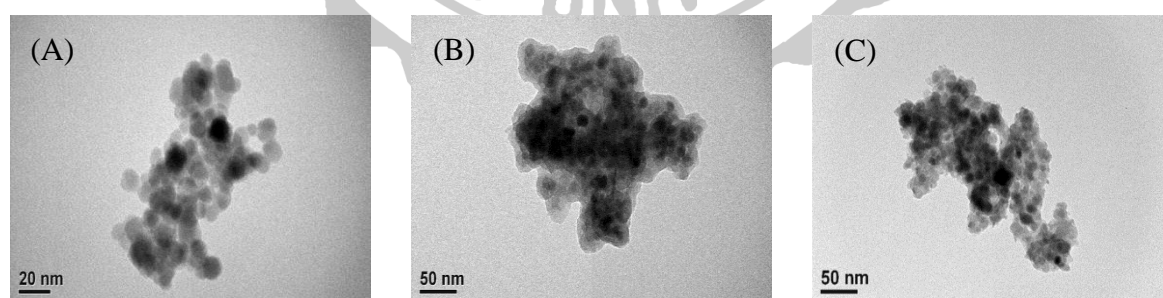


Figure 4.4 TEM images of magnetic materials of (A) SM, (B) G-SM, (C) SM-COOH.

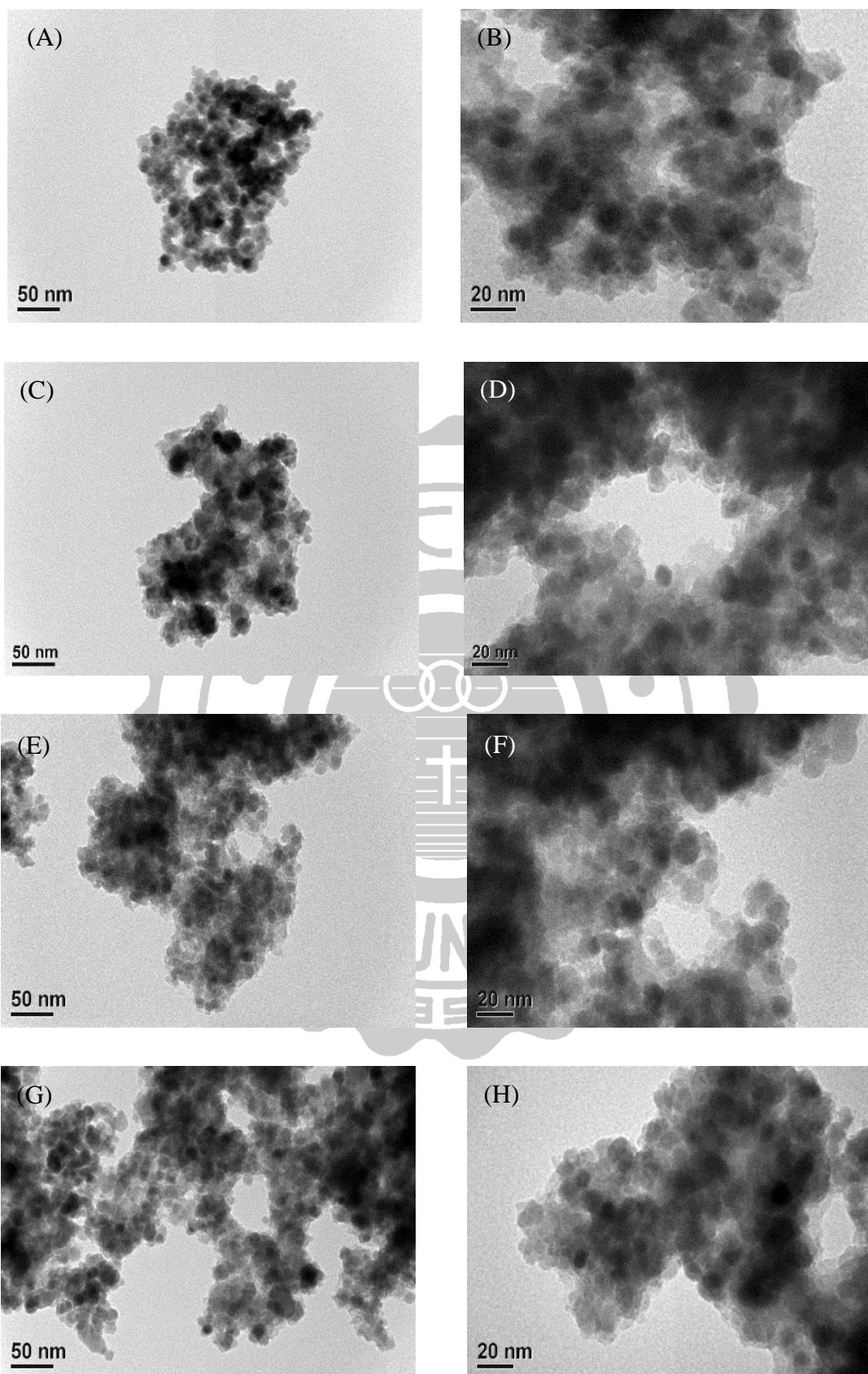


Figure 4.5 TEM images of SM-H-10 (A, B), SM-H-20 (C, D), SM-H-30 (E, F), SM-H-40 (G,H).

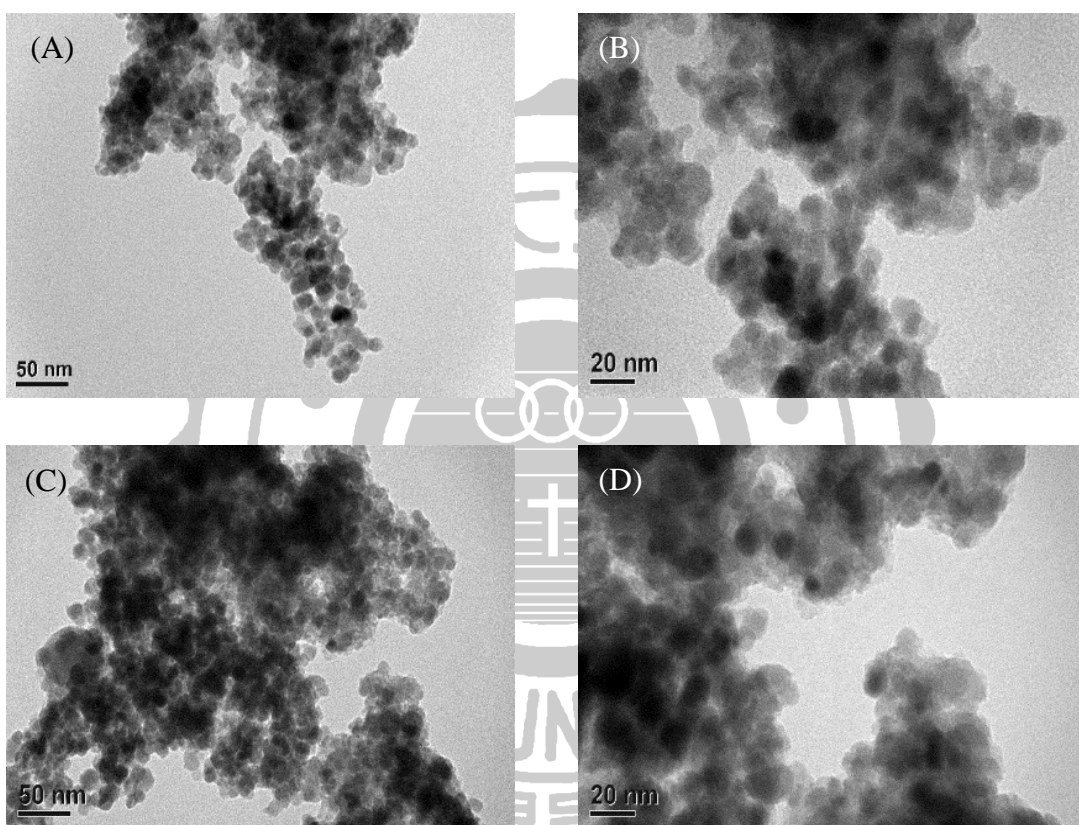


Figure 4.6 TEM images of SM-H-10A (A, B), SM-H-20A (C, D).

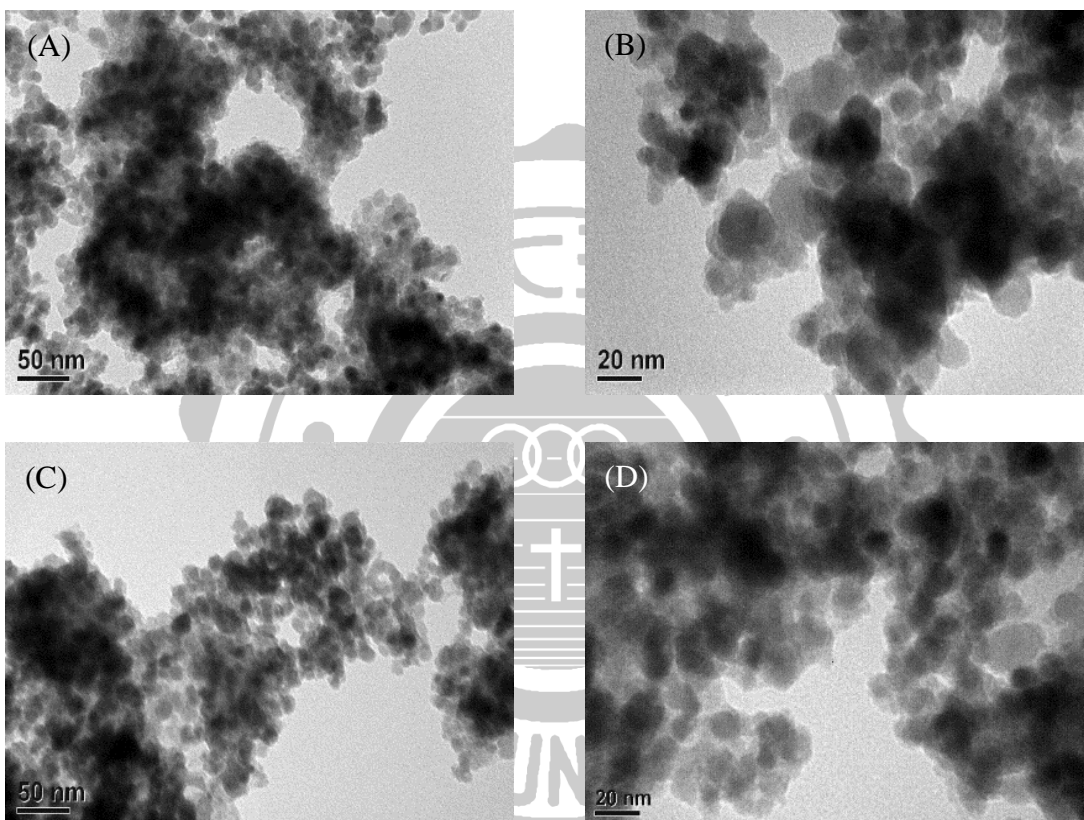


Figure 4.7 TEM images of SM-H-10B (A, B), SM-H-20B (C, D).

4.1.3 磁性 MOF-無機基質複合材料之表面型態觀察

利用掃描式電子顯微鏡分析，觀察磁性材料表面結構。本研究選擇倍率固定為 10 K，由 Figure 4.8 可以發現，SM 具有團聚的現象，每顆尺寸大約為 10-20 nm，跟 TEM 所拍的特性吻合，而以 APTMS 進行表面改質的 G-SM，並沒有明顯改變顆粒的聚集現象。由 Figure 4.9 可以發現，在磁性顆粒周圍沒有觀察到明顯的 CuO 顆粒，而是呈現一層一層把磁性顆粒包圍起來，隨著層數的增加，獲得的 HKUST-1 越多，SM-COOH 單顆的型態也越不明顯。從 Figure 4.10-4.11 Mapping 跟 EDS 的結果來看，SM-H-40D 的 Fe、Si 和 Cu 元素的分布相當均勻且清楚，證實所獲得的材料皆具有此三種元素。

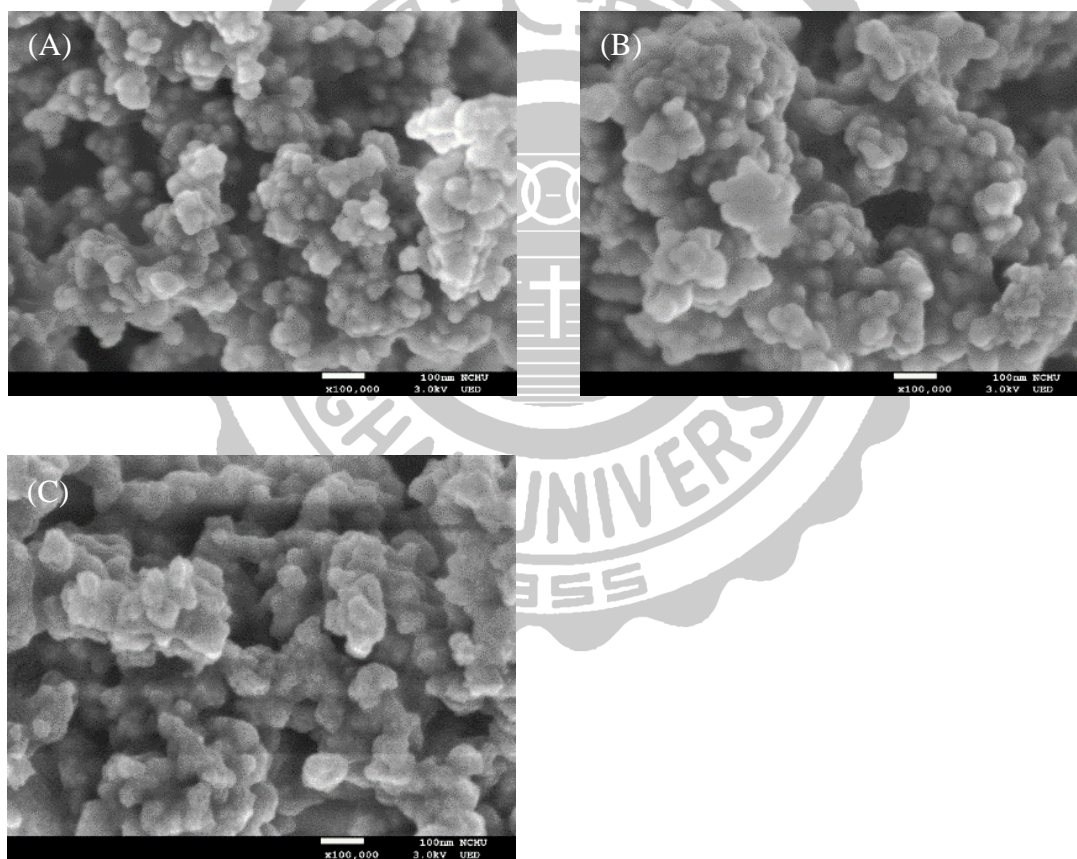


Figure 4.8 SEM images of (A) SM, (B) G-SM and (C) SM-COOH.

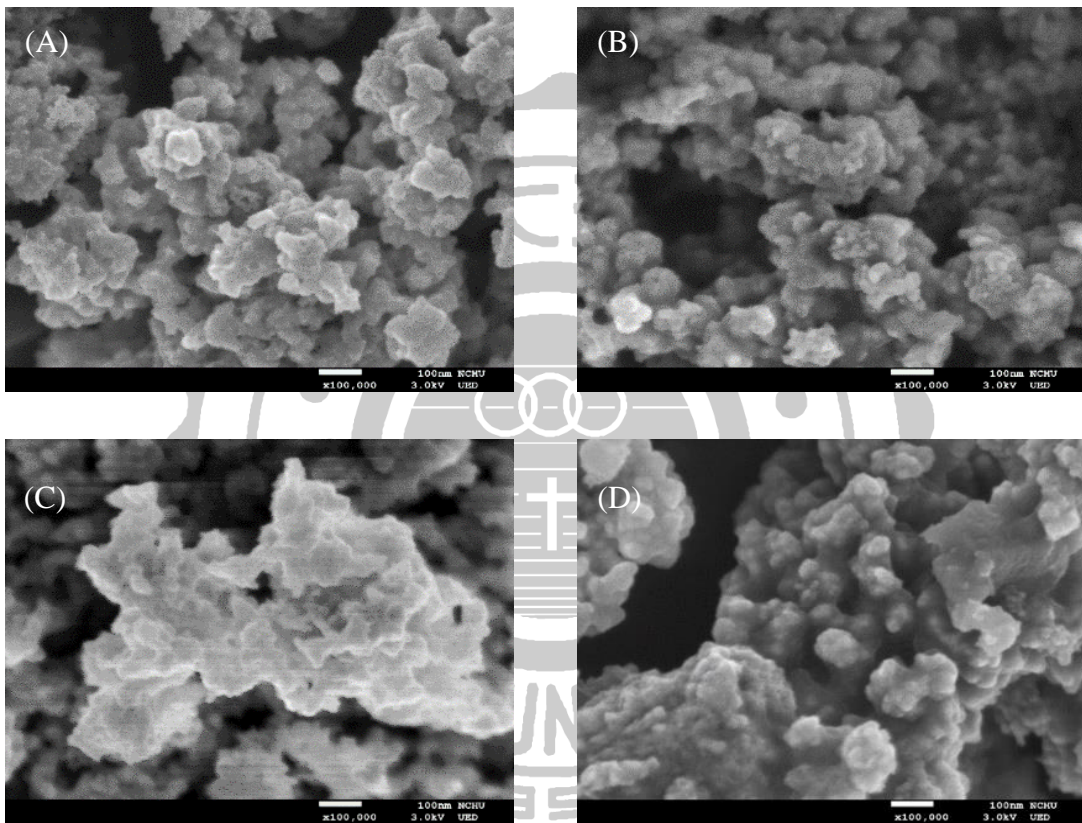


Figure 4.9 SEM images of SM-H-10D (A), SM-H-20D (B), SM-H-30D (C) and SM-H-40D (D).

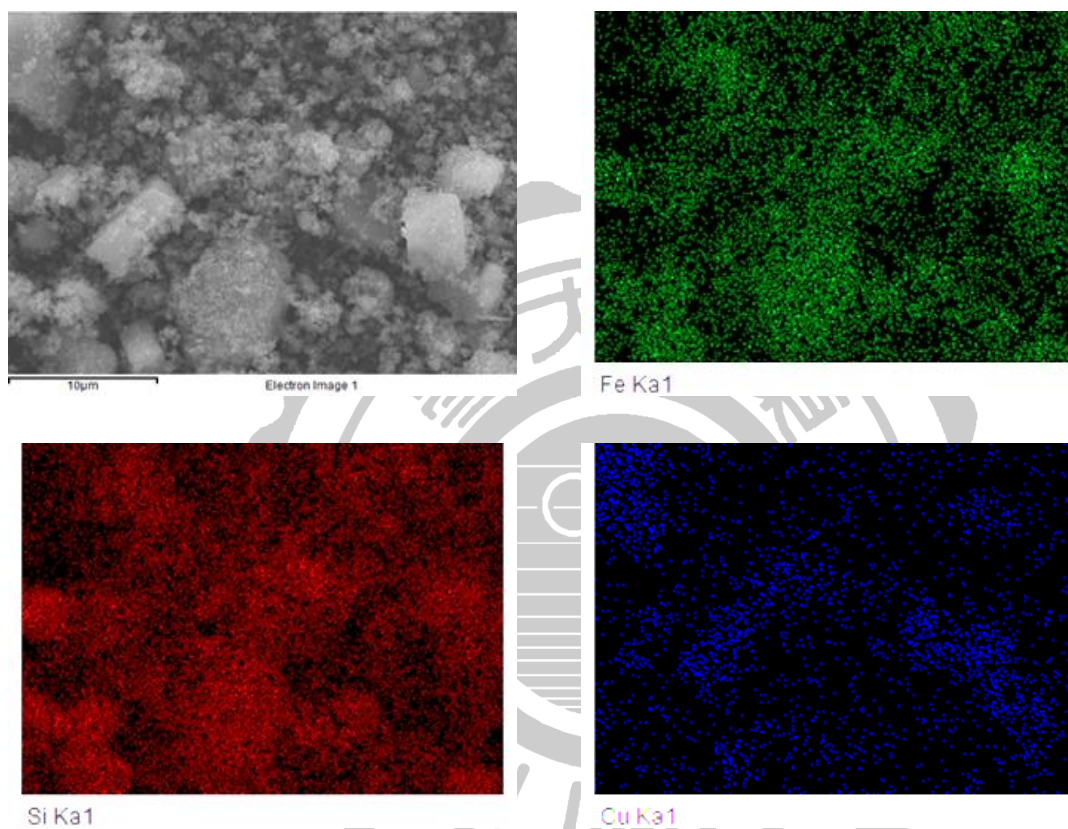
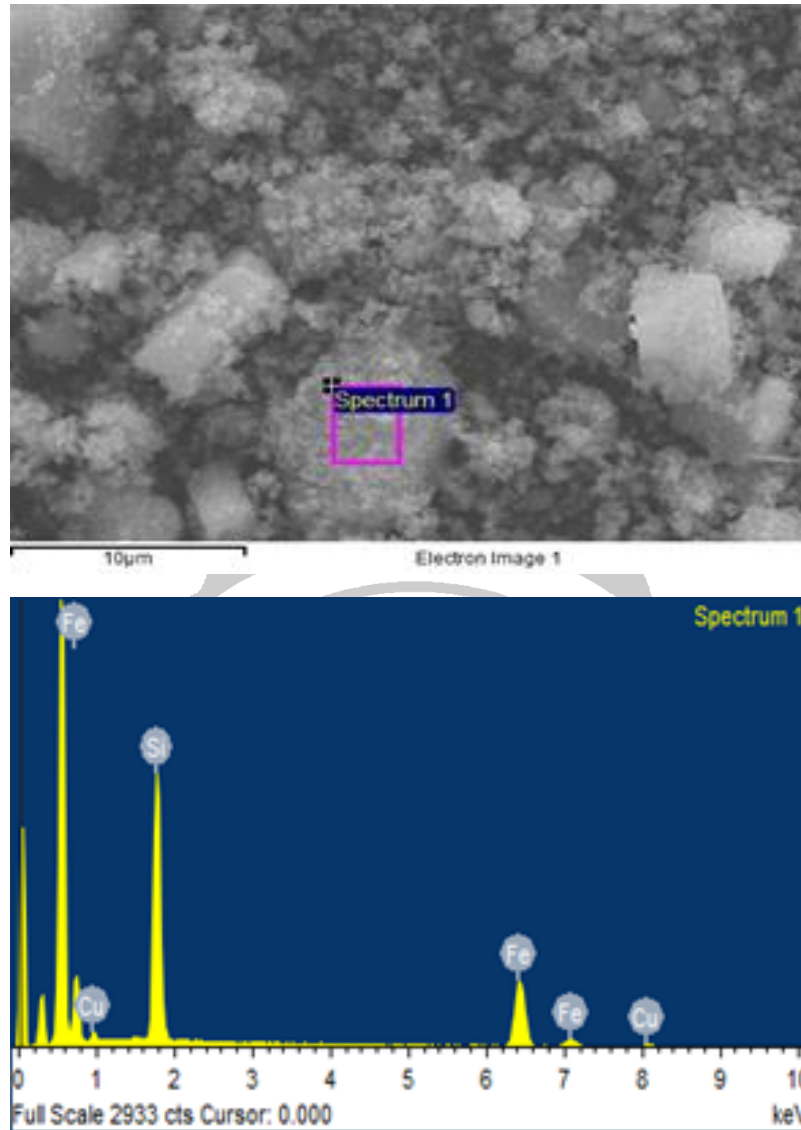


Figure 4.10 SEM mapping of SM-H-40D.



Element	Weight%	Atomic%
Si K	37.92	55.15
Fe K	55.73	40.76
Cu L	6.35	4.09
Totals	100.00	

Figure 4.11 SEM EDS of SM-H-40D.

4.1.4 磁性 MOF-無機基質複合材料表面官能基之鑑定

利用傅立葉轉換紅外光譜儀進行 SM-COOH 及不同層數 HKUST-1 材料之表面官能基鑑定，各種磁性材料的 FTIR 波長介於 $400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 之間，如 Figure 4.12 所示。SM-COOH 磁性顆粒在波數 472 、 579 、 800 和 1092 cm^{-1} 下的主要波峰代表 Si-O-Si 官能基、Fe-O-Si 官能基、對稱伸縮振動的 Si-O-Si 官能基，以及不對稱伸縮振動的 Si-O-Si 官能基。在波數 1622 、 1713 及 2360 cm^{-1} 處的波峰分別代表 APTMS 的 N-H、N-H₂ 和羧酸的 O-H 官能基。對於不對稱的伸縮振動，BTC 典型的紅外光光譜範圍包括波數 $1630\text{-}1640$ 間及 1590 cm^{-1} ，而對於羧酸官能基的對稱伸縮振動，其波數範圍包括 $1450\text{-}1455$ 間及 1370 cm^{-1} 。此外，在波數 1110 cm^{-1} 處的波峰代表 C-O-Cu 的振動，但因為 Si-O-Si 不對稱伸縮振動的訊號強，因此會有重疊效應，把 C-O-Cu 的訊號沒入。在波數為 1370 、 1455 和 1630 cm^{-1} 之波峰，波峰強度會隨著化學鍵結合成的層數增加而增強，代表磁性 MOFs 複合材料存在羧酸鹽且 HKUST-1 成功合成在 SM-COOH 顆粒上。

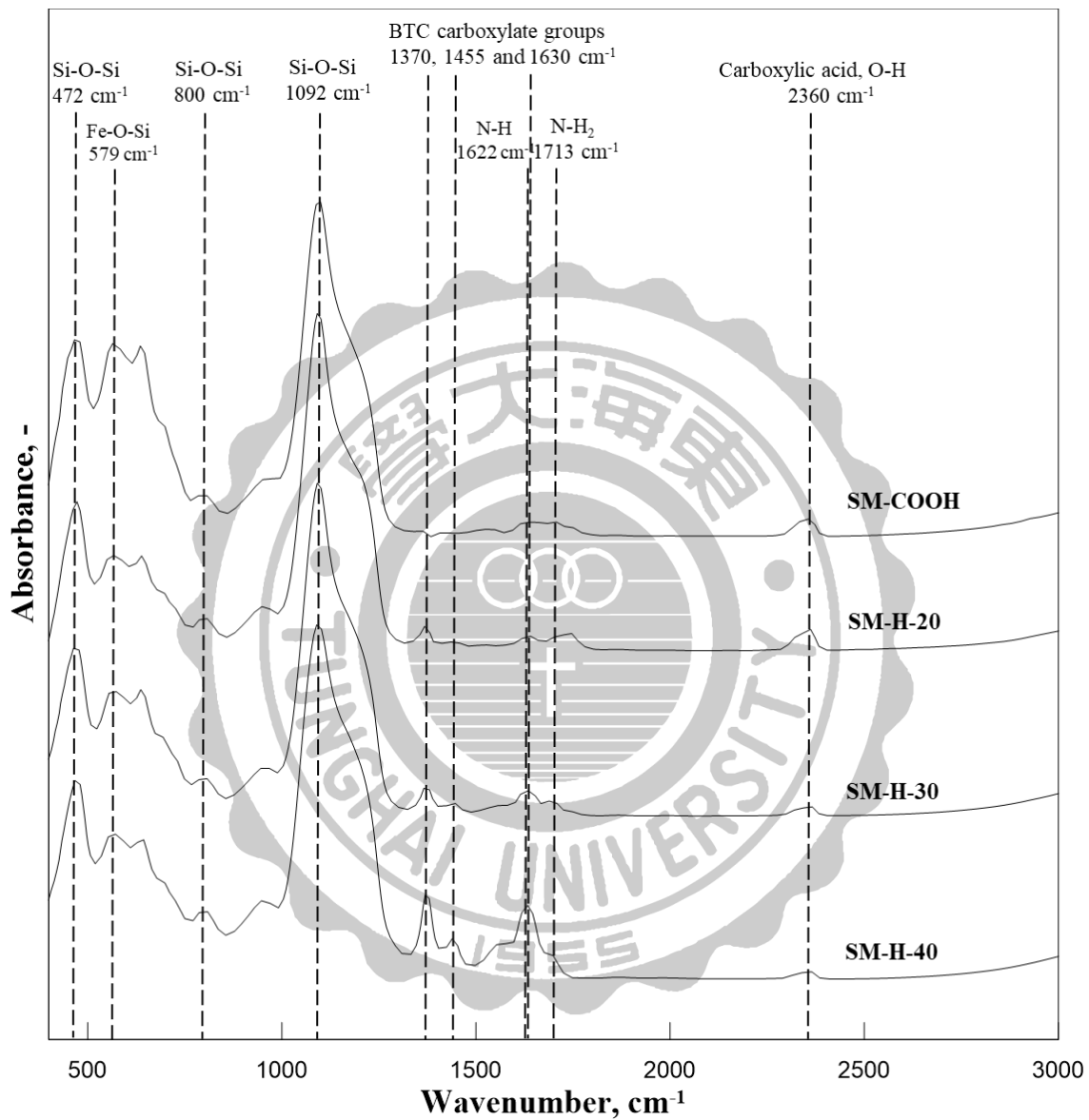


Figure 4.12 FT-IR spectra of various materials.

4.1.5 磁性 MOF-無機基質複合材料之晶相鑑定

透過 X 射線繞射儀鑑定 SM-COOH 和磁性 HKUST-1 複合材料的晶型結構，結果如 Figure 4.13-4.14 所示，鑑定角度分別為(A) 5° 至 20° 和(B) 20° 至 80° 。由於前者的波峰強度被後者的強度抑制，因此在 $2\theta = 5^\circ$ 至 20° 的波峰訊號與 20° 至 80° 的波峰訊號相比其較不顯著。但是 Figure 4.12 (A) $2\theta = 11.6^\circ$ 時，可以清楚地觀察到材料 SM-H 波峰強度隨著 LPE 法合成的層數增加而變強，代表 HKUST-1 的晶體生長會造成晶相改變，並著重在平面[222]產生繞射；另外，其它角度的方向其晶格相不具有足夠的晶體尺寸造成晶相改變，因此繞射波是不明顯的。對於 SM-COOH 和不同層數 SM-H 材料， $2\theta = 20^\circ$ 和 80° 範圍的波峰具有相同的磁鐵礦晶相，代表採用這種超音波震盪 LPE 法逐層合成之磁性 HKUST-1 複合材料並不會改變磁鐵礦的晶相。

為了改善 XRD 數據 $5-20^\circ$ 的背景值，Figure 4.12 角度 $5-20^\circ$ 以慢速掃描進行分析，可以發現 Figure 4.13 (A) 在 $2\theta = 6.7^\circ$ 、 9.5° 、 11.6° 、 13.4° 、 17.5° 和 19° 時，其晶格相已經具有足夠的晶體尺寸，因此可以清楚地觀察到 HKUST-1 的特徵波峰。

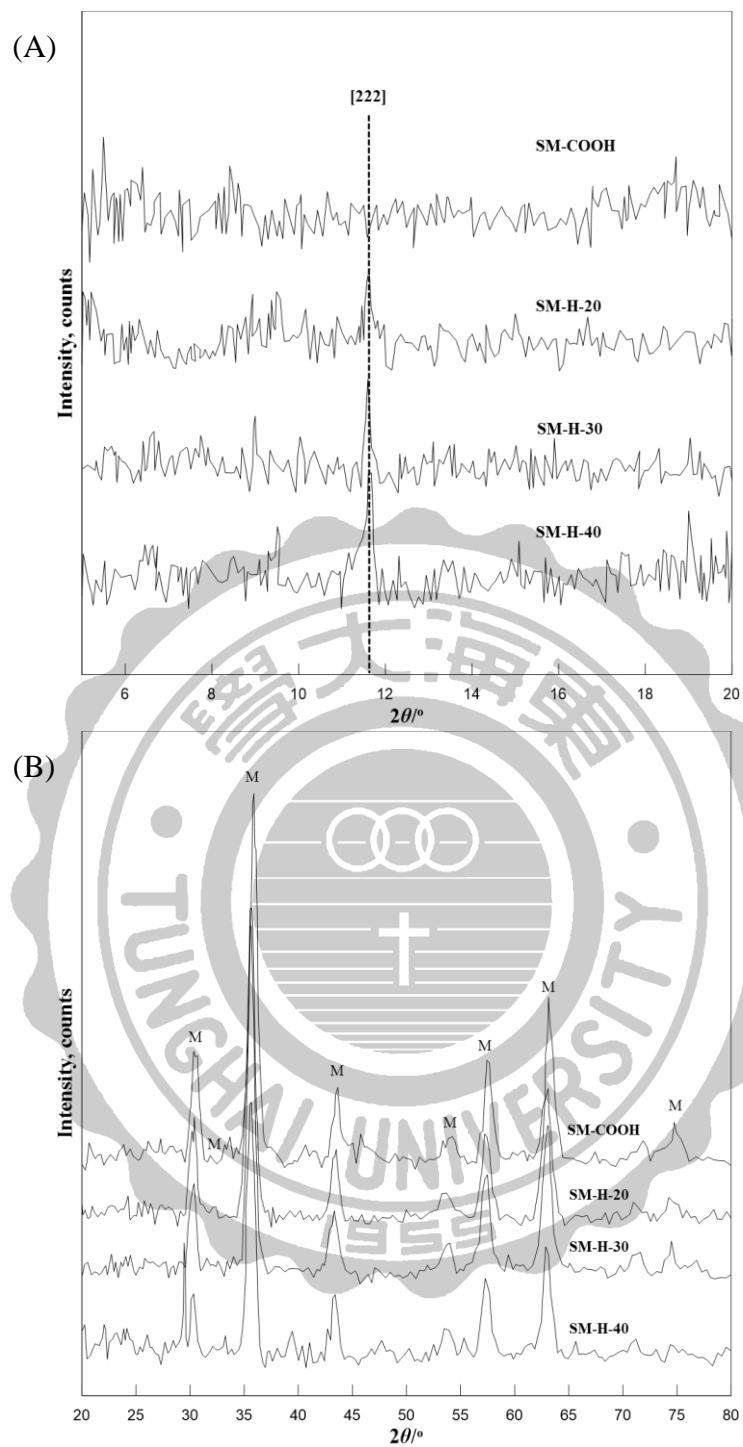


Figure 4.13 XRD patterns of various magnetic materials in the angle range of (A) 5° to 20° and (B) 20° to 80°. M: Magnetite

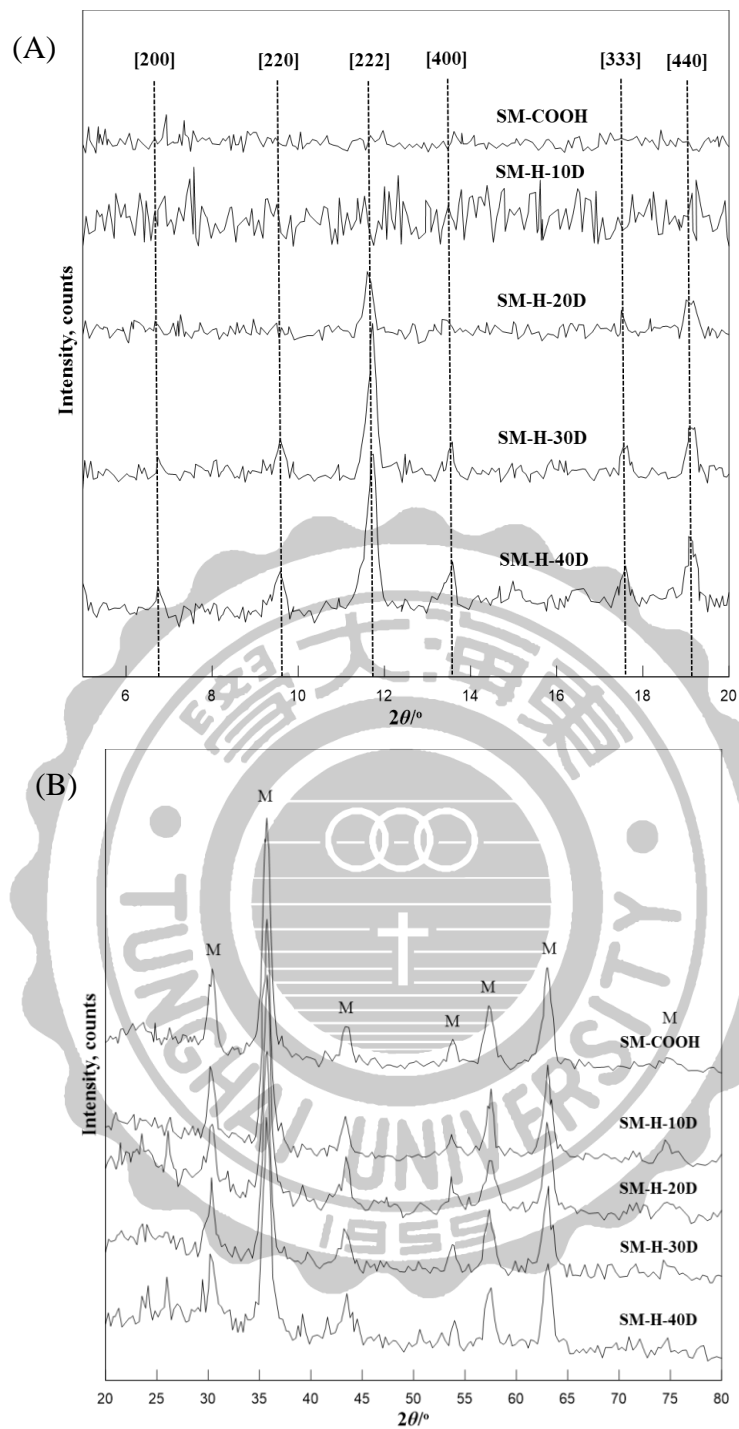


Figure 4.14 XRD patterns of various magnetic materials in the angle range of (A) 5° to 20° and (B) 20° to 80° . M: Magnetite

4.1.6 磁性 MOF-無機基質複合材料之飽和磁化強度

以超導量子干涉儀鑑定 SM-COOH、不同超音波震盪時間和不同製備層數 HKUST-1 材料之磁化強度，其結果如 Figure 4.15-4.16 所示。由於無外加磁場時，所有磁性材料不存在磁性與磁滯現象，而外加磁場存在時，所有材料之磁化方向又漸趨直至飽和磁化量，且其矯頑力為零，因此所有材料都是超順磁材料，表示在材料的應用處理上，磁性 MOF 複合材料之間沒有相互作用以便完全分佈在流體中。由圖中可得知 SM-COOH 飽和磁化強度為 28.8 emu g^{-1} ，且隨著 HKUST-1 製備層數增加，代表 MOFs 層厚度跟著增加，也使得磁性核心距離顆粒表面相對增加，導致飽和磁化強度跟著下降，從 SM-H-10 和 SM-H-40，其飽和磁化強度下降至 21.1 emu g^{-1} 。



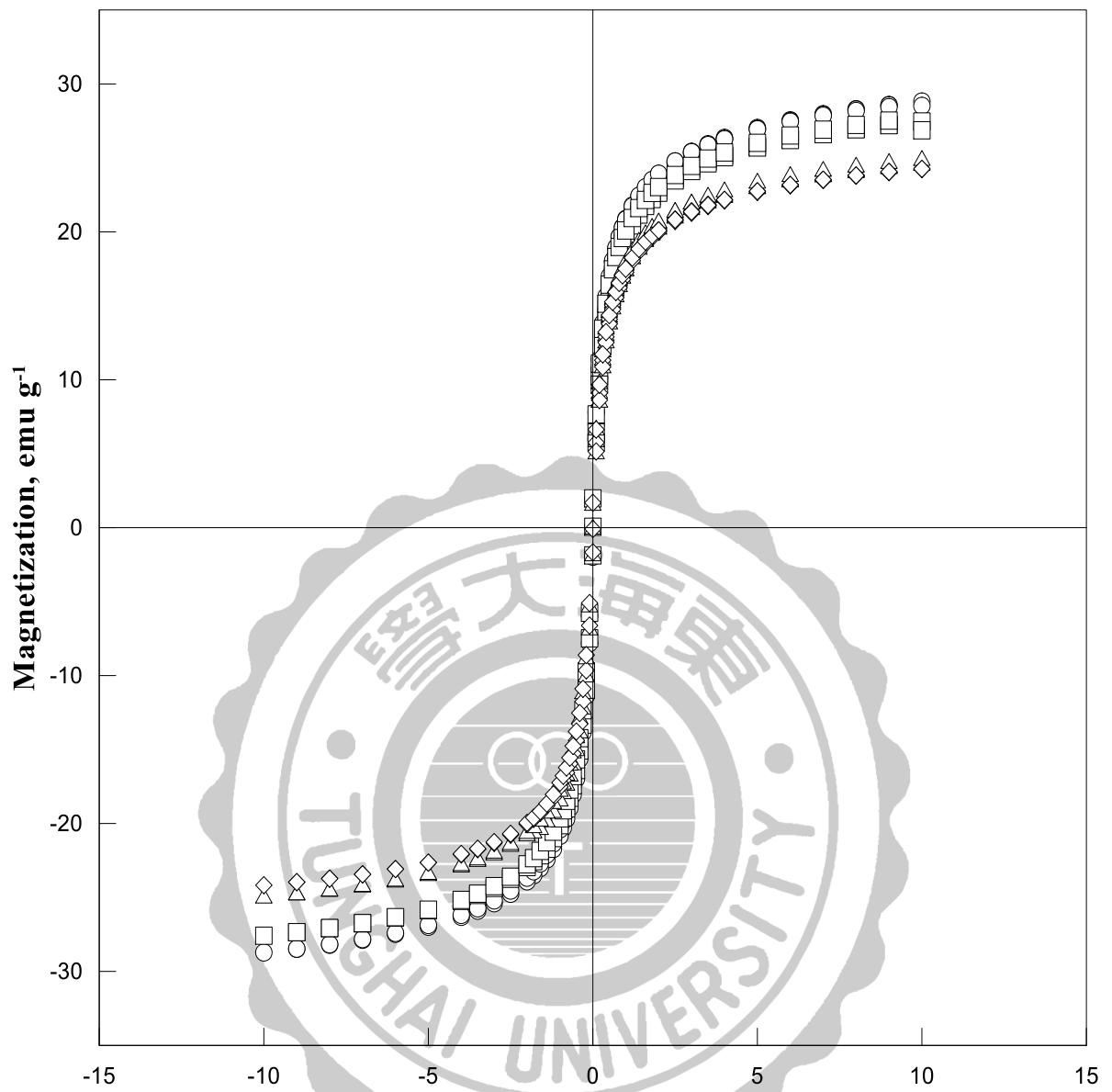


Figure 4.15 Saturation magnetization of SM-COOH (○), SM-H-10A (□), SM-H-10B (△) and SM-H-10C (◇).

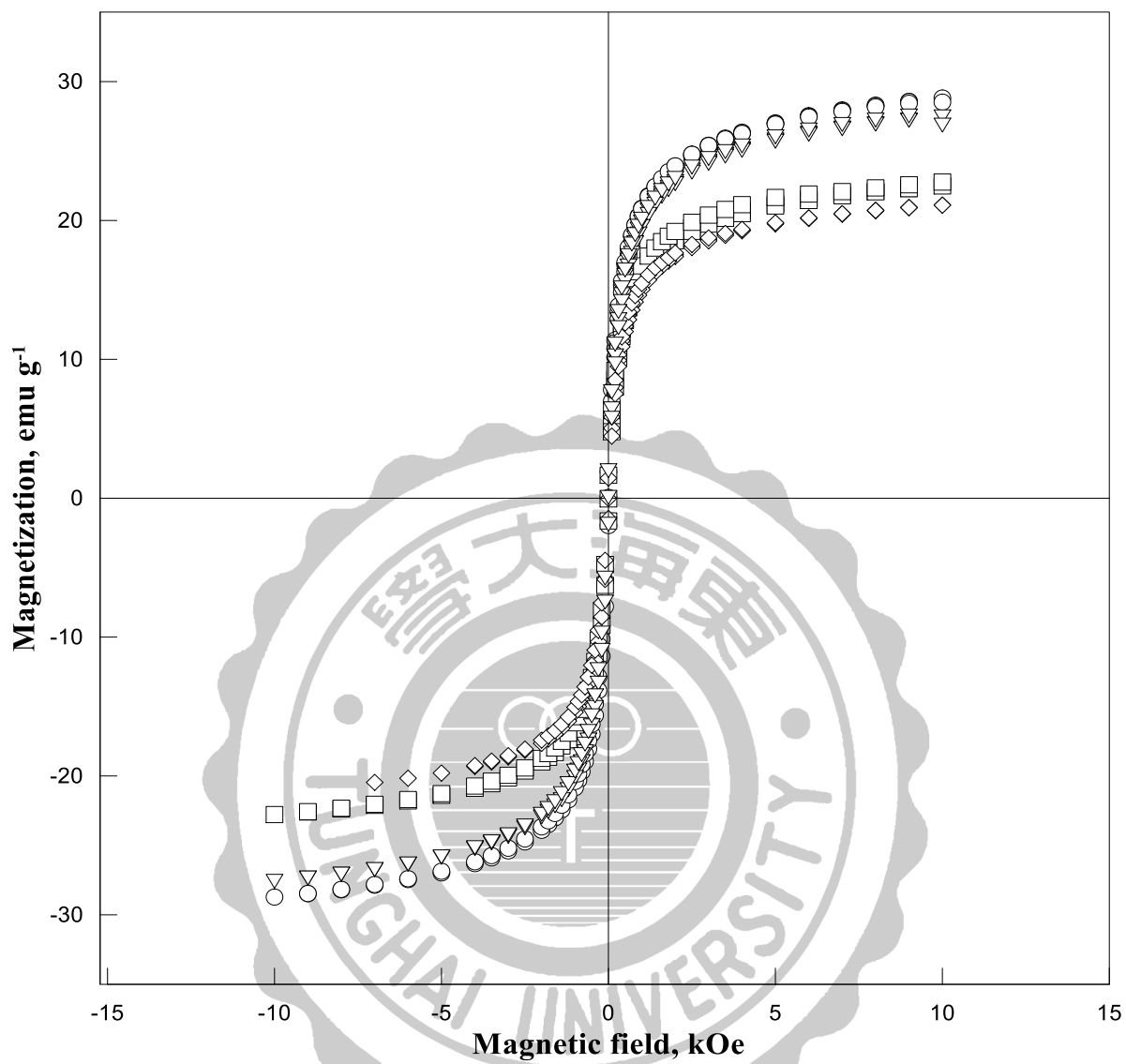


Figure 4.16 Saturation magnetization of S-COOH (○) and SM-H-10 (▽), SM-H-20 (□) and SM-H-40 (◇).

4.1.7 磁性 MOF-無機基質複合材料之熱重分析

Figure 4.17 為 SM-COOH 與不同實驗參數 HKUST-1 之熱重分析，其分析條件是在氮氣環境下，升溫速率為每分鐘 10 °C，從室溫約 30 °C 加熱至 100 °C 後停留 30 分鐘，待水分蒸發後，再加熱至 600 °C，觀察磁性 MOFs 複合材料的質量損失，以便瞭解其熱穩定性。可以發現 SM-COOH 的重量幾乎保持不變，升溫至 600 °C 的重量損失為 3.3%，這是由 SM-COOH 上的有機物裂解導致。磁性 MOFs 複合材料則是大約從 310 °C 開始裂解，重量損失依序為 6.8%、7.2% 和 17.5%，歸因於 HKUST-1 有機配體的裂解和轉化成氧化銅，且 HKUST-1 含量較多的磁性複合材料其重量損失最為明顯。

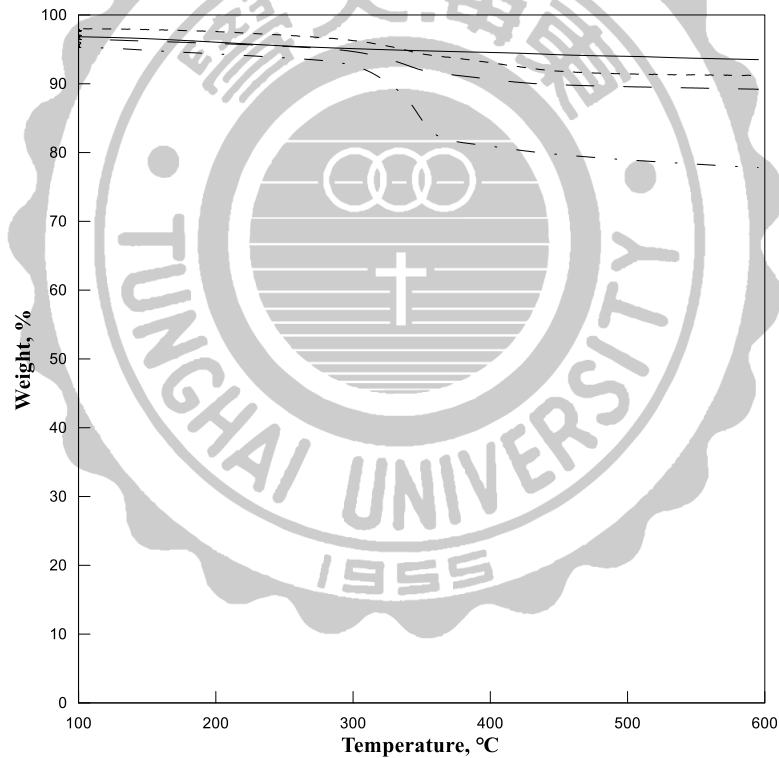


Figure 4.17 Thermogravimetry (TGA) curve of SM-COOH (—), SM-H-40 (---), SM-H-10D (— —) and SM-H-40D (— -).

4.1.8 磁性 MOF-無機基質複合材料之零電荷點(pHpzc)

準備具有特定初始 pH (pHi) 的 0.1M KCl 的六個等分試樣(各 2 mL)，並將一定量的磁性複合材料 0.008 g 依次加入到製備的等分試樣中，並將懸浮液攪拌 24 小時以達到平衡的 pH，最後過濾懸浮液測量最終 pH (pHf)，從 pHi 和 pHf 值獲得 ΔpH 並相對於給定的 pHi 作圖，即可得到零電荷點，如 Figure 4.18-4.20 所示。可以發現隨著 HKUST-1 合成週期的增加，零電荷點相對減少。

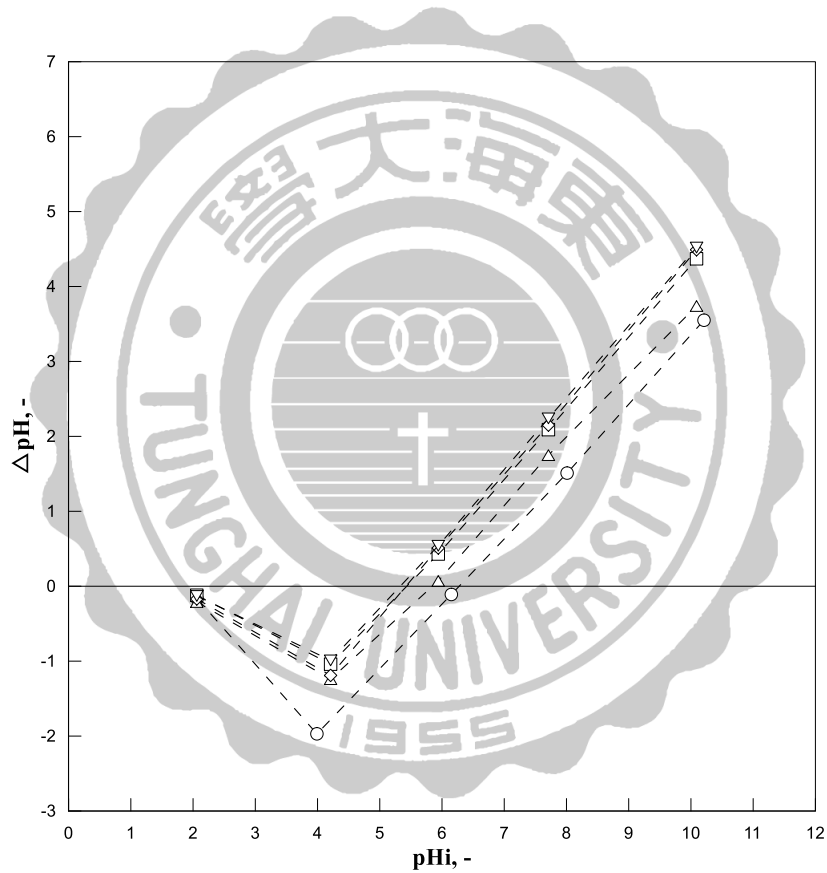


Figure 4.18 pHpzc of SM-COOH (○) and SM-H-10 (△), SM-H-20 (□), SM-H-30 (◇) and SM-H-40 (▽).

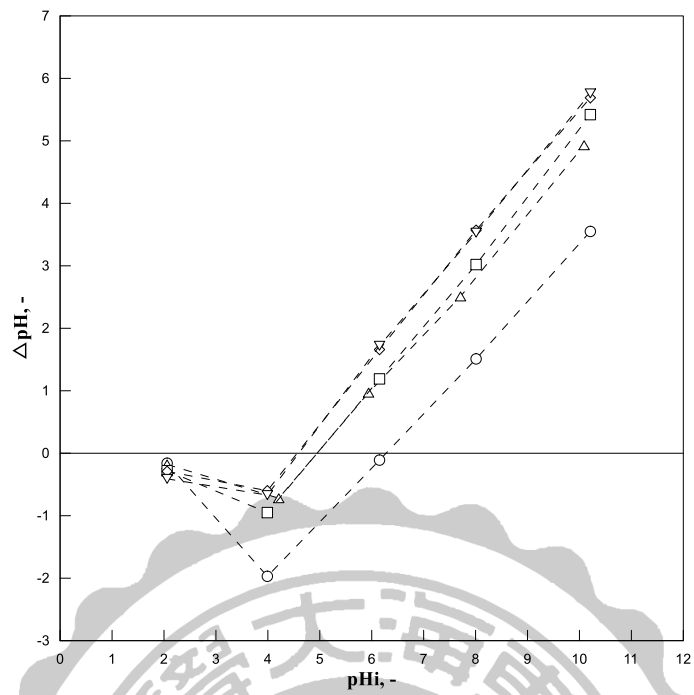


Figure 4.19 pHpzc of SM-COOH (○) and SM-H-10D (△), SM-H-20D (□), SM-H-30D (◇) and SM-H-40D (▽).

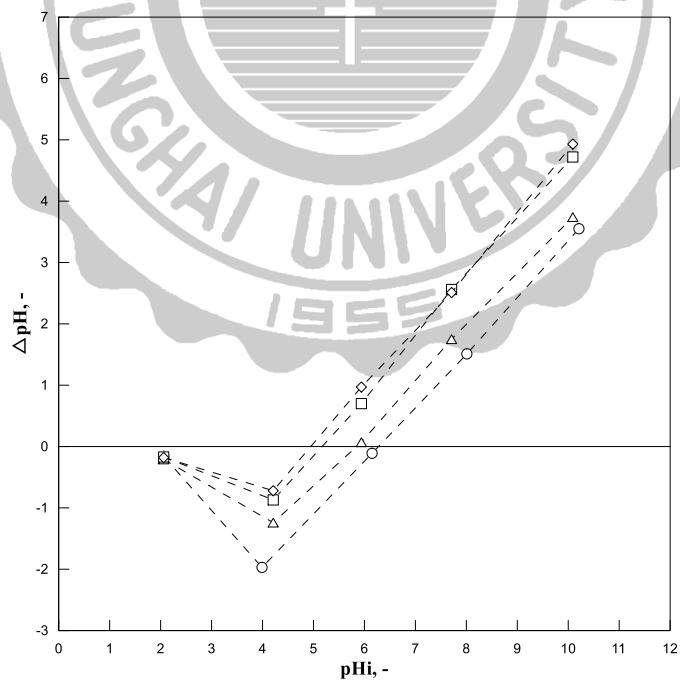


Figure 4.20 pHpzc of SM-COOH (○) and SM-H-10 (△), SM-H-10C (□) and SM-H-10D (◇).

4.1.9 磁性 MOF-無機基質複合材料對 MB 吸附行為

Table 4.4-4.5 和 Figure 4.21-4.22 顯示兩種等溫吸附方程式和兩種吸附動力方程式都符合模擬 MB 在磁性複合材料上的吸附行為。從 Figure 4.21 可以發現 SM-COOH 和 SM-H-40 在 30 分鐘內可以達到吸附平衡，以 Langmuir isotherm 與 Freundlich isotherm 方程式模擬的相關係數分別為 0.961、0.986 和 0.962、0.996，由此數據顯示這兩種方程式都可用於描述本實驗之吸附行為，但比較兩者之決斷係數 R^2 值分別為 0.898、0.956 和 0.942、0.996，可發現 Freundlich 等溫吸附方程式更適合描述此系統所得之數據，從 Freundlich 等溫吸附方程式求出之 n_F 值為 2.97 和 2.31，數值大於 1，但因隨著 C_e 的增加， q_e 也會無上限增加，與實際上的吸附行為不符。SM-H-40 的 MB 單層吸附容量大於 SM-COOH 的單層吸附容量，吸附容量增加約 17%。雖然 SM-H-40 的 BET 比表面積是 SM-COOH 的兩倍左右，平均孔寬度分別為 18.3 和 8.3 nm，但由於顆粒孔洞表面具有靜電排斥，因此 MB 分子可能難以進入孔隙中。以 Pseudo-second-order equation 和 Intraparticle diffusion 吸附動力方程式模擬 MB 在 SM-COOH 和 SM-H-40 之吸附動力行為，可得知 Pseudo-second-order equation 和 Intraparticle diffusion 整體動力方程式 r^2 值分別為 0.963-1.000 和 0.611-0.901， R^2 值分別為 0.914-0.998 和 0.611-0.901，從 R^2 數值中可得到 Pseudo-second-order equation 較適合模擬兩種材料對 MB 的吸附動力行為。

Table 4.4 Parameters and relation coefficients of adsorption isotherms of MB on SM-COOH and SM-H-40

Absorbent	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
	q _L (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	r ^{2a}	R ^{2b}	n _F	K _F (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ^{n_F-1}	r ^{2a}	R ^{2b}
SM-COOH	33.33	0.36	0.961	0.898	2.97	11.83	0.962	0.942
SM-H-40	40.49	0.26	0.986	0.956	2.31	10.87	0.996	0.996

a. Correlation coefficient for linearization regression

b. Determination coefficient calculated by $R^2 = 1 - \frac{[\sum(y_e - y_c)^2]}{[\sum(y_e - y_m)^2]}$, in which y_c , y_e and y_m represented the predictive data, experimental data and the average of experimental data, respectively.

Table 4.5 Kinetic parameters for adsorption of MB on SM-COOH and SM-H-40

Absorbent	Pseudo-second-order equation					Intraparticle diffusion equation			
	C_0 gm ⁻³	k_{e2} -	F_q -	r^2 -	R^2 -	c -	k_i mg/(g min ^{1/2})	r^2 -	R^2 -
SM-COOH	20.00	0.02	1.03	1.000	0.998	16.75	1.06	0.808	0.808
	31.06	0.01	1.02	0.963	0.914	14.91	2.71	0.901	0.901
SM-H-40	21.02	0.04	1.02	1.000	0.995	20.14	0.95	0.611	0.611
	30.75	0.01	1.07	0.999	0.997	17.60	2.56	0.848	0.848

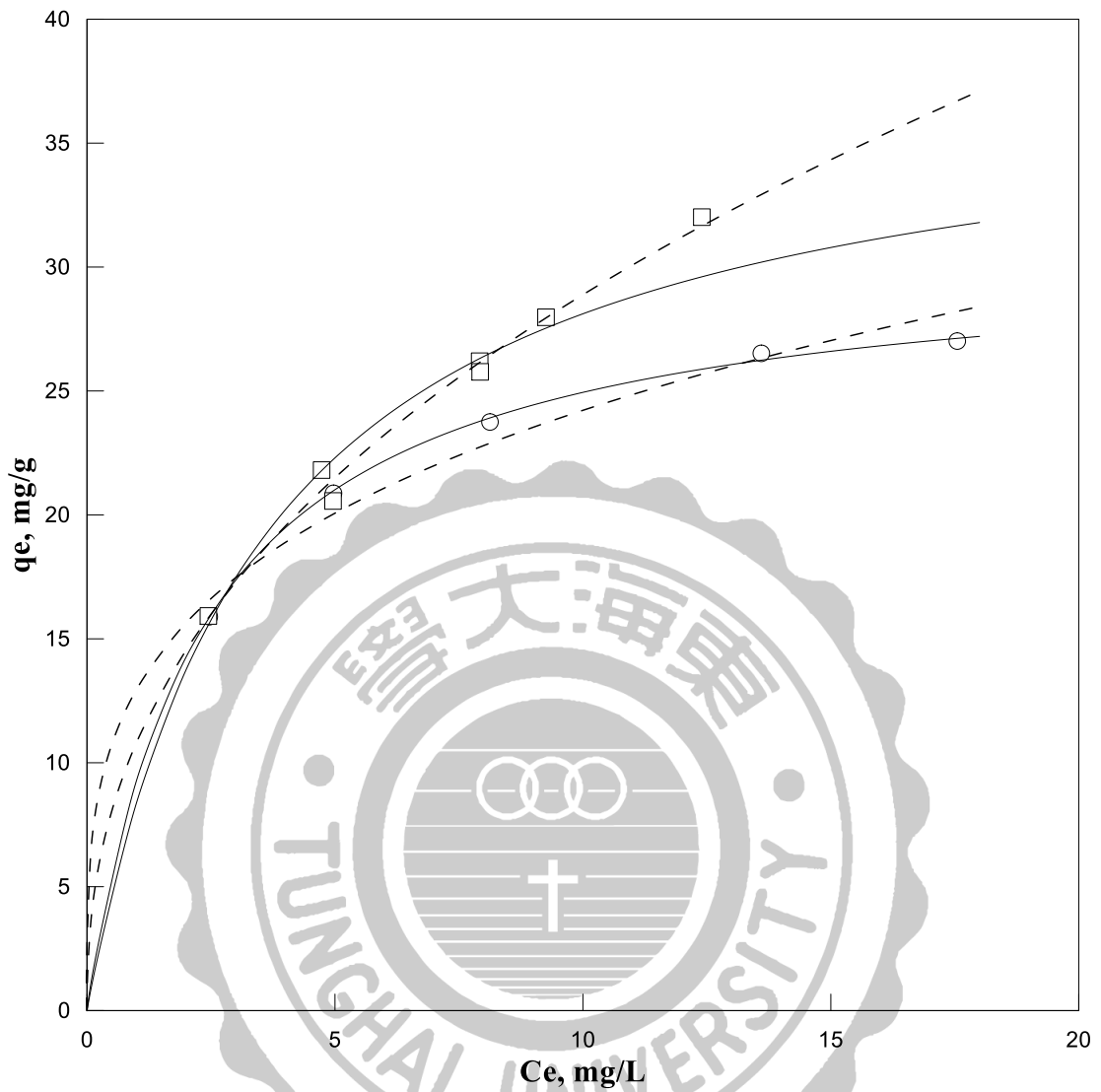


Figure 4.21 Adsorption isotherms of MB on SM-COOH and SM-H-40. ○: SM-COOH and □: SM-H-40, — :Langmuir equation, : Freundlich equation.

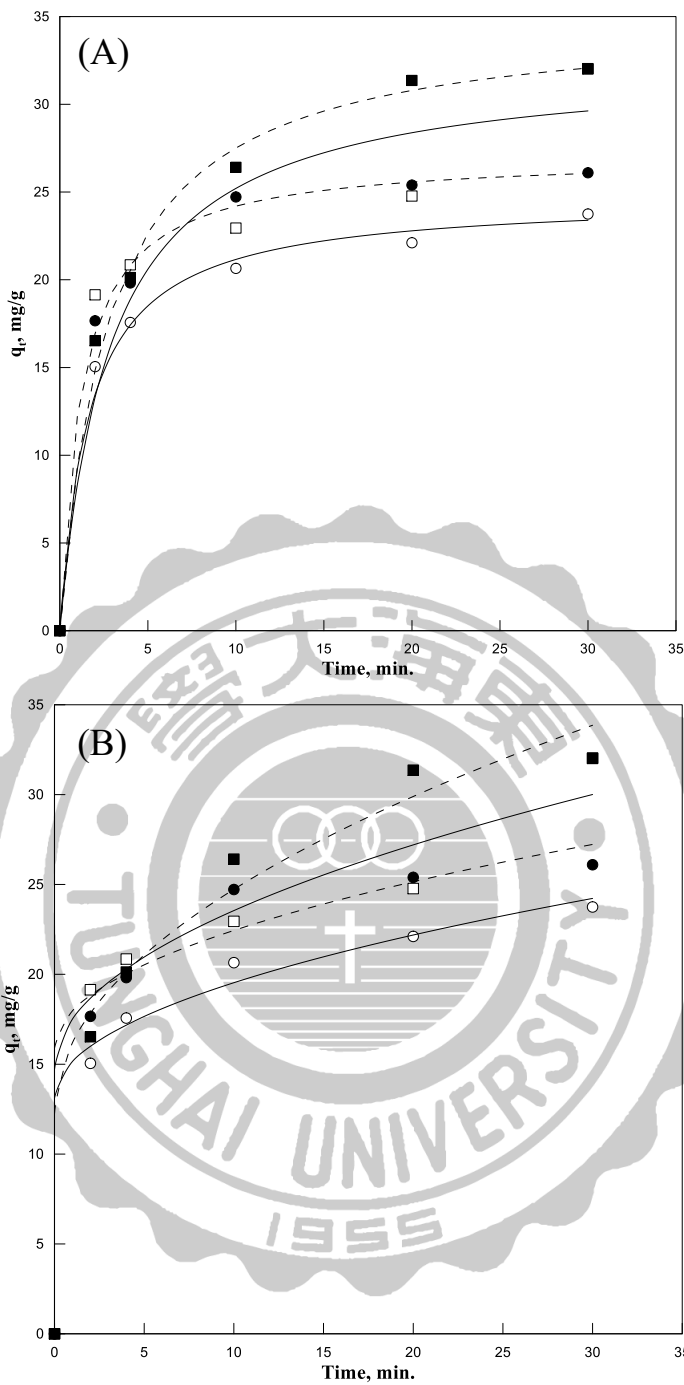


Figure 4.22 Adsorption of MB on SM-COOH (hollow) and SM-H-40 (solid). ○ and □: C_0 of MB are 20 and 30 mg/L; (-): model fittings of SM-COOH, (---): model fittings of SM-H-40. (A) Pseudo-second-order equation and (B) Intraparticle diffusion equation.

4.1.10 磁性 MOF-無機基質複合材料對 Ni(II) 吸附行為

利用 SM-COOH 及 SM-H-10 對 Ni(II) 進行初步的吸附能力試驗，以比較各材料之吸附能力如 Table 4.6 和 Figure 4.23-4.25 所示。從吸附結果可以發現，SM-COOH 和 HKUST-1 材料對亞甲基藍的吸附量無太大差別，當中吸附量最佳為 SM-H-40，但是並沒有顯著差異。吸附動力行為以 Pseudo-first-order equation、Pseudo-second-order equation、Elovich rate equation 和 Intraparticle diffusion 進行模擬。從 Table 4.6 可得知動力方程式 r^2 值分別為 0.75-1.00、0.76-1.00、0.83-0.94 和 0.65-0.87，之後進一步使用 R^2 值判斷模擬方程式是否適用。從 R^2 數值中可得知 Pseudo-second-order equation 為最適合之吸附動力模擬。



Table 4.6 Kinetic parameters for adsorption of Ni(II) on SM-COOH and SM-H

Adsorbents	C ₀ (mg/L)	Pseudo-first-order equation				Pseudo-second-order equation				Elovich rate equation				Intraparticle diffusion equation		
		k _{e1}	F _q	r ²	R ²	k _{e2}	F _q	r ²	R ²	a _E	b _E	r ²	R ²	c	k _i	R ²
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	mg/(g min ^{1/2})
SM-COOH	9.96	0.19	1.74	0.84	-1.97	0.03	1.08	1.00	0.99	3.92	1.432	0.94	-3.37	3.10	0.59	0.82
	14.99	0.22	3.12	0.84	-22.74	0.01	1.16	0.99	0.99	0.53	2.315	0.94	-5.48	1.96	0.96	0.83
	20.03	0.19	3.39	0.88	-24.77	0.00	1.79	0.76	0.92	9.30	0.307	0.92	-3.76	-0.83	1.46	0.83
	29.91	0.19	2.85	0.76	-18.77	0.01	1.20	0.99	0.96	2.69	0.408	0.90	0.86	1.54	1.14	0.87
SM-H-10	9.96	0.18	1.42	0.86	0.03	0.04	1.07	1.00	1.00	6.14	1.342	0.93	-2.66	3.43	0.54	0.80
	14.99	0.20	1.72	0.88	-1.90	0.03	1.08	1.00	0.99	6.44	1.632	0.92	-6.23	3.92	0.67	0.83
	20.03	0.21	3.73	0.75	-32.84	0.00	1.64	0.80	0.93	12.24	3.493	0.93	-1.70	-0.40	1.43	0.82
	29.91	0.21	2.64	0.81	-14.10	0.01	1.13	0.99	0.99	0.87	2.332	0.94	-7.27	2.81	0.99	0.86
SM-H-20	10.12	0.19	2.47	0.93	-9.64	0.01	1.24	0.97	0.97	1.80	2.365	0.92	-2.37	0.91	0.95	0.80
	15.03	0.17	1.22	0.98	0.75	0.03	1.07	1.00	0.99	4.03	1.826	0.90	-7.39	3.93	0.71	0.75
	20.02	0.19	3.04	0.79	-21.72	0.01	1.28	0.97	0.97	2.57	2.961	0.91	-3.01	0.69	1.24	0.87
	30.25	0.17	2.27	0.78	-8.18	0.01	1.19	0.98	0.97	0.73	2.704	0.92	-5.29	1.79	1.14	0.86
SM-H-30	10.12	0.21	3.19	0.90	-21.85	0.01	1.28	0.96	0.97	2.31	2.494	0.92	-2.16	0.74	1.00	0.79
	15.03	0.18	1.09	0.99	0.96	0.04	1.06	1.00	0.99	3.95	1.906	0.84	-8.53	4.35	0.67	0.67
	20.02	0.23	4.51	0.78	-62.44	0.00	1.34	0.97	0.97	4.18	3.164	0.94	-2.52	0.27	1.34	0.86
	30.25	0.22	4.36	0.80	-54.33	0.00	1.47	0.92	0.96	7.89	3.497	0.94	-2.19	-0.15	0.94	0.79
SM-H-40	10.35	0.21	2.85	0.91	-15.90	0.01	1.21	0.98	0.98	1.24	2.36	0.92	-3.22	1.30	0.94	0.79
	15.24	0.18	1.28	0.93	0.58	0.03	1.06	1.00	1.00	11.35	1.62	0.92	-6.93	4.55	0.65	0.78

	21.02	0.20	1.97	0.91	-3.55	0.01	1.15	0.98	0.97	0.76	2.98	0.84	-6.15	2.83	1.05	0.67
	31.75	0.20	0.90	1.00	0.94	0.05	1.04	1.00	0.99	37.35	1.68	0.83	-10.56	6.24	0.58	0.65



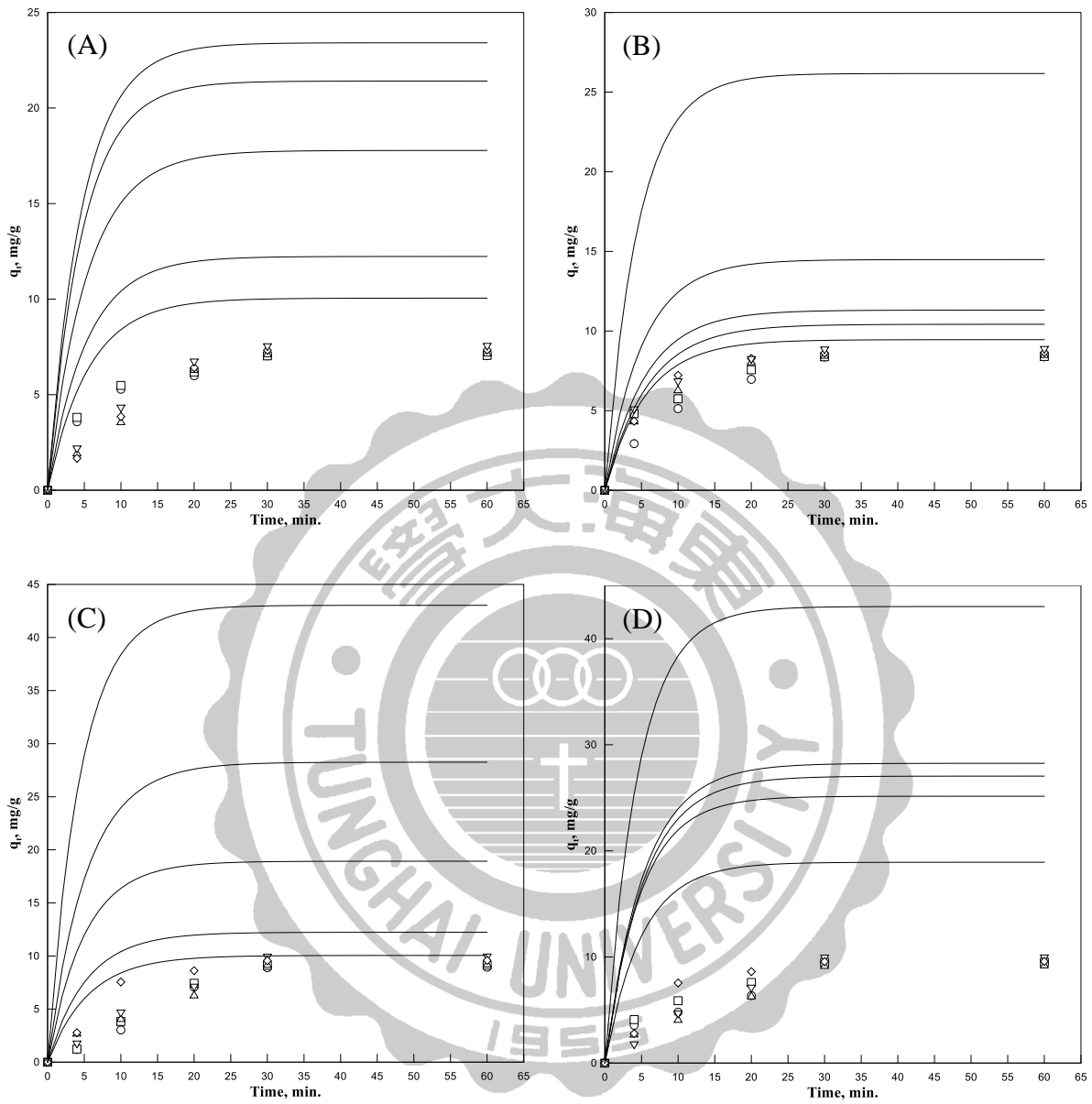


Figure 4.23 Adsorption of Ni(II) on SM-COOH (○), SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇), and SM-H-40 (▽). (-): Pseudo-first-order equation model fittings. C_0 of Ni(II) are 10 mg/L (A), 15 mg/L (B), 20 mg/L (C) and 30 mg/L (D).

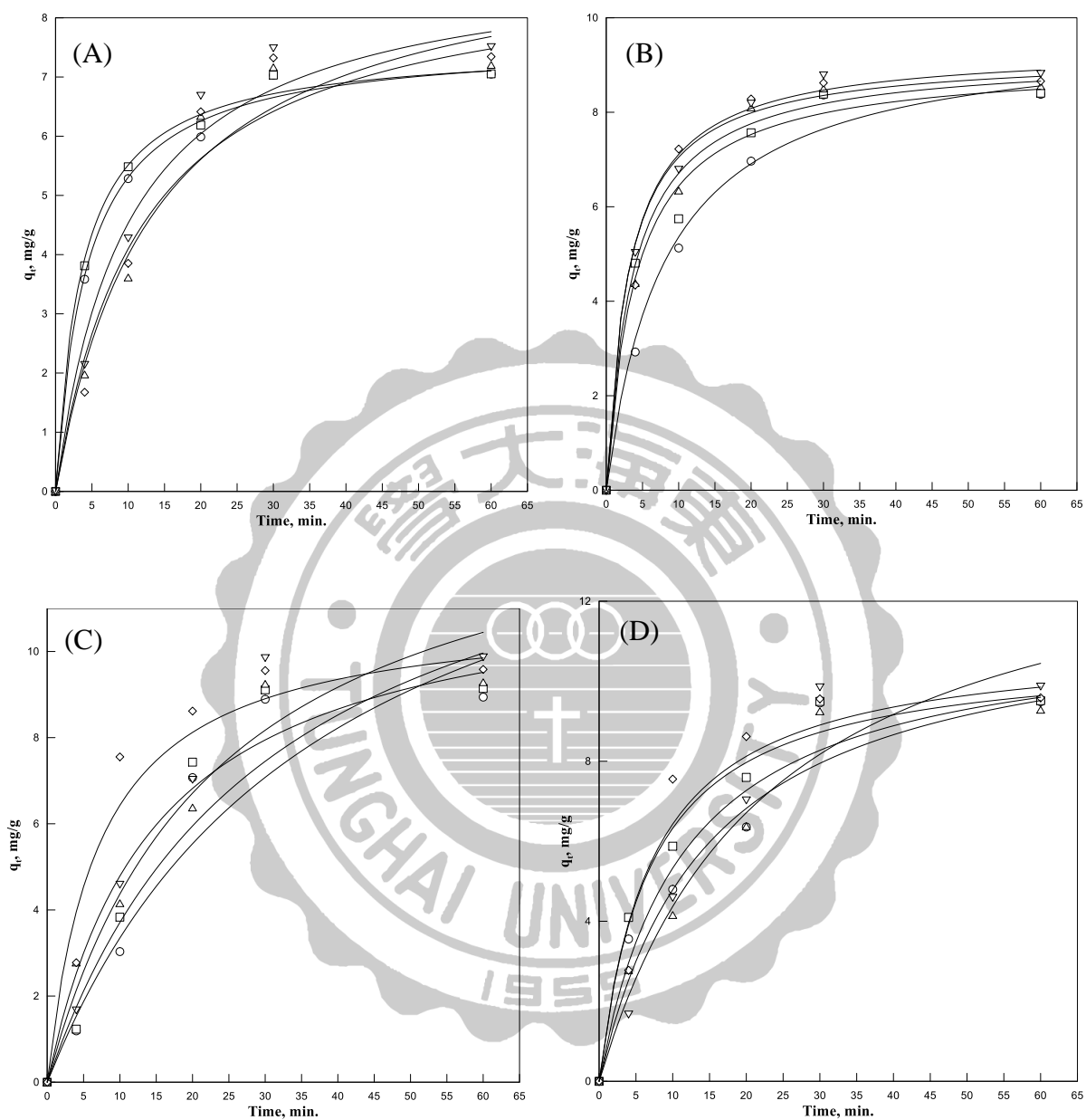


Figure 4.24 Adsorption of Ni(II) on SM-COOH (○), SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇), and SM-H-40 (▽). (-): Pseudo-second-order equation model fittings. C_0 of Ni(II) are 10 mg/L (A), 15 mg/L (B), 20 mg/L (C) and 30 mg/L (D).

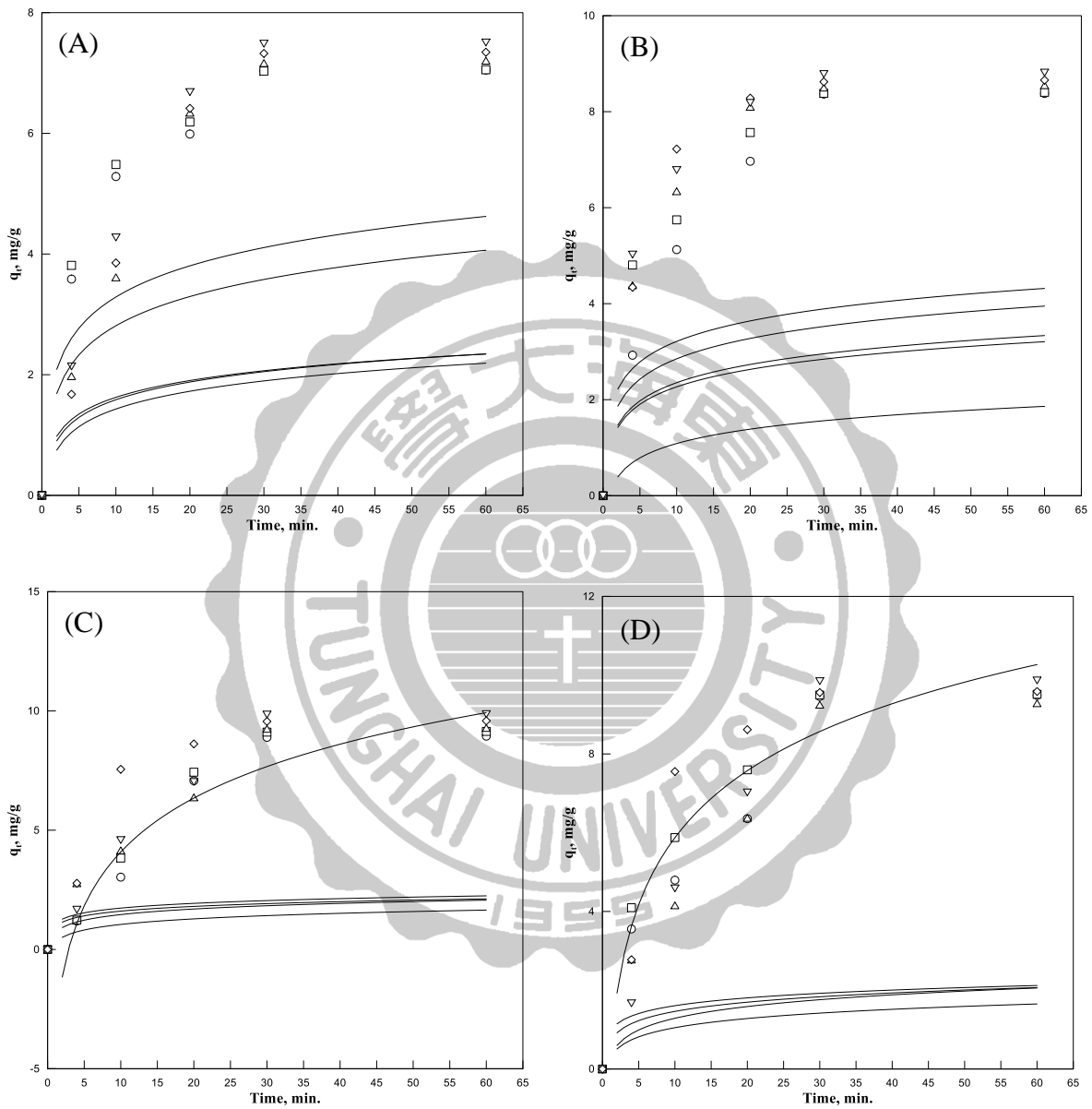


Figure 4.25 Adsorption of Ni(II) on SM-COOH (○), SM-H-10 (□), SM-H-20 (△), SM-H-30 (◇), and SM-H-40 (▽). (-): Elovich rate equation model fittings. C_0 of Ni(II) are 10 mg/L (A), 15 mg/L (B), 20 mg/L (C) and 30 mg/L (D).

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 本研究成功利用磁性奈米顆粒為載體以超音波震盪進行逐層液相磊晶法合成 HKUST-1。
2. 為了提高 HKUST-1 製備效率，由比表面積的結果來看，最佳超音波震盪時間為 1 分鐘。
3. 製備 HKUST-1 之前驅物 Cu(II)與 BTC 濃度最佳為 2 mM。
4. 由 BET 比表面積分析可得知平均孔寬隨著合成層數的增加而顯著降低。
5. 由 TEM、SEM 及 FTIR 的分析結果來看，證實 HKUST-1 成功合成在 SM-COOH 上。
6. 由 XRD 可得知隨著層數的增加，HKUST-1 的特徵峰更為明顯。
7. 從初步的吸附結果來看，本研究所製備之 HKUST-1 具有吸附 MB 和 Ni(II)的能力。

5.2 建議

1. 可以嘗試在磁性 HKUST-1 中添加客體分子
2. 利用電漿活化 SM-COOH 後再進行 HKUST-1 的製備
3. 提高前驅物 Cu(II)或 BTC 的濃度，提升 HKUST-1 生長的量

參考文獻

Abbasi, A.R., Akhbari, K., Morsali, A., Dense coating of surface mounted CuBTC Metal–Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2012; 19: 846-852.

Armstrong, M.R., Senthilnathan, S., Balzer, C.J., Shan, B., Chen, L., Mua, B., Particle size studies to reveal crystallization mechanisms of the metal organic framework HKUST-1 during sonochemical synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017; 34: 365-370.

Bhattacharjee, S., Chen, C., Ahn, W.S., Chromium terephthalate metal–organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis. *Royal Society of Chemistry Advances*. 2014; 4: 52500-52525.

Biemmi, E., Scherb, C., T. Bein, Am, J., “Oriented Growth of the Metal Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers, *Chemistry Society*. 2007; 129: 8054-8055.

Chang, S.J., Ferreira, A.M., Ritsema, J., van Heijst, H.J., Woodhouse, J.H., Global radially anisotropic mantle structure from multiple datasets: a review, current challenges, and outlook. *Tectonophysics*. 2014; 617: 1-19.

Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y., Xia, Y., Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014.

Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D., *Science*. 1999; 283 (5405): 1148-1150.

Drost, M., Tu, F., Berger, L., Preischl, C., Zhou, W., Gliemann, H., Wöll, C., Marbach, H., Surface-Anchored Metal-Organic Frameworks as Versatile Resists for Gas-Assisted E-Beam Lithography: Fabrication of Sub-10 Nanometer Structures. *Journal of the American Chemical Society*. 2018.

D'Vries, R.F., Iglesias, M., Snejko, N., Alvarez-Garcia, S., Gutierrez-Puebla, E., Monge, M.A., Mixed lanthanide succinate-sulfate 3D MOFs: catalysts in nitroaromatic reduction reactions and emitting materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2012; 22 (3): 1191-1198.

Elsayed, E., Al-Dadah, R., Mahmoud, S., Anderson, P.A., Elsayed, A., Youssef, P.G., CPO-27(Ni), aluminium fumarate and MIL-101(Cr) MOF materials for adsorption water desalination. *Desalination*. 2017; 406: 25-36.

Ferey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., Percheron-Guegan, A., *Chemical Communications*. 2004; 2979-2977.

Fu, Y.Y., Yang, C.X., Yan, X.P., Fabrication of ZIF-8@SiO₂ Core-Shell Microspheres as the Stationary Phase for High-Performance Liquid Chromatography. *Chemistry European Journal*. 2013; 19: 13484-13491.

Ferey, G., Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks...ecumenism in chemistry. *Chemistry of Materials*. 2001; 13

(10): 3084-3098.

Gulati, H., Lindemann, P., Heinke, L., Liu, J., Tsotsalas, M., Wöll, C., Gliemann, H., Surface-Anchored Metal-Organic Frameworks – SURMOFs: A New Material Platform for Sensors. Dresden Sensor-Symposium. 2015; 12: 234-238.

Jiwei, C., Martin, P. K., Markus, M., Kempe, K., Frank, C., Emerging Methods for the Fabrication of Polymer Capsules, *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013.

Kinoshita, Y., Matsubara, I., Saito Y., The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. *Bull Chem Soc Jpn.* 1959; 32 (11): 1221-1226.

Kitagawa, S., Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie*. 2004; 43 (18): 2334-2375.

Küsgens, P., Rose, M., Senkovska, I., Fröde, H., Henschel A., Siegle, S., Kaskel, S., Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009; 120: 325-330.

Lee, D. J., Li, Q., Kim, H., Lee, K., Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012; 163: 169-177.

Lia, J., Cheng S., Zhaoa, Q., Longa, P., Dong J., Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34: 1377-1382.

Lin, K.S., Adhikari, A.K., Ku, C.N., Chiang, C.L., Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal Organic Frameworks for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012; 37 (18):13865-13871.

Ma, M. Preparation and Characterization of Metal-Organic Frameworks for Biological Applications. 2011.

Mueller, U., Puetter, H., Hesse, M., Schubert, M., Wessel, H., Huff, J., Guzmán, M., Method For Electrochemical Production of A Crystalline Porous Metal, Organic Skeleton Material. 2011.

Nijem, N., Fuersich, K., Kelly, S., Swain, C., Leone, S. R., Gilles, M. K., HKUST-1 thin film layer-by-layer liquid phase epitaxial growth: Film properties and stability dependence on layer number. *Crystal Growth Design*. 2015.

Qin, W., Insights into Metal–Organic Frameworks by High Performance Liquid Chromatography: Synthesis, Equilibrium & Mass Transfer Kinetics. 2016

Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science*. 2003; 300: 1127-1129.

Schlesinger, M., Schulze, S., Hietschold, M., Mehring, M., Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010; 132: 121-127.

Song, Q.L., Nataraj, S.K., Roussenova, M.V., Tan, J.C., Hughes, D.J., Li, W., Bourgoïn, P., Alam, M.A., Cheetham, A.K., Al-Muhtaseb, S.A., Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation. *Energy & Environmental Science*. 2012; 5 (8): 8359-8369.

Stock, N., Biswas, S., Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Journal of the American Chemical Society-Chemical Reviews*. 2012; 112: 933-969.

Tranchemontagne, D.J., Hunt, J.R., Yaghi, O.M., Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*. 2008; 64: 8553-8557.

Tehrani, A.A., Safarifard, V., Morsali, A., Bruno, G., Rudbari, H.A., Ultrasound-assisted synthesis of metal-organic framework nanorods of Zn-HKUST-1 and their templating effects for facile fabrication of zinc oxide nanorods via solid-state transformation. *Inorganic Chemistry Communications*. 2015; 59: 41-45.

Yaghi, O.M., Li, G.M., LI, H.L., Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal-Organic Framework. *Nature*. 1995; 378 (6558): 703-706.

Zafar, F., Sharmin, E., Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). 2016.

Zhan, G., Fan, L., Zhou, S., Yang, X., Fabrication of Integrated Cu₂O@HKUST-

1@Au Nanocatalysts via Galvanic Replacements towards Alcohols Oxidation Application. ACS Applied Materials & Interfaces. 2018; 10 (41): 35234-35243.

Zhan, W.W., Kuang, Q., Zhou, J.Z., Kong, X.J., Xie, Z.X., Zheng, L.S., Semiconductor@Metal–Organic Framework Core–Shell Heterostructures: A Case of ZnO@ZIF-8 Nanorods with Selective Photoelectrochemical Response. Journal of the American Chemical Society. 2013; 135: 1926-1933.

Zhao, D., Cui, Y., Yang, Y., Qian, G., Sensing-functional luminescent metal-organic frameworks. The Royal Society of Chemistry. 2013; 00 (1-3).

Zheng, H., Zhang, Y., Liu, L., Wan, W., Guo, P., Nyström, A.M., Zou, X., One-pot Synthesis of Metal-Organic Frameworks with Encapsulated Target Molecules and Their Applications for Controlled Drug Delivery. Journal of the American Chemical Society. 2015.

Zlotea, C., Campesi, R., Cuevas, F., Leroy, E., Dibandjo, P., Volkringer, C., Loiseau, T., Ferey, G., Latroche, M., Pd Nanoparticles Embedded into a Metal-Organic Framework: Synthesis, Structural Characteristics, and Hydrogen Sorption Properties. Journal of the American Chemical Society. 2010; 132 (9): 2991-2997.

Zhou, T., Du, Y., Borgna, A., Hong, J., Wang, Y., Han, J., Zhanga, W., Xu, R., Post-synthesis modification of a metal–organic framework to construct a bifunctional photocatalyst for hydrogen production. Energy & Environmental Science. 2013.