

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 化學科

050202

有機金屬骨架吸附水中之汙染物探討

學校名稱：桃園市立武陵高級中等學校

作者： 高二 鄒佩慈 高二 許加軍	指導老師： 林勝立
---------------------------------	------------------

關鍵詞：有機金屬骨架、染料、重金屬離子

摘要

現今的水資源充滿各式汙染物，不僅威脅地球環境更對人類造成巨大的危機。本研究探討多種材料吸附染料及重金屬離子的效果差異。

首先將時間和材料質量固定，觀察、比較六種材料(含自行合成的四種材料和現成的 ZIF-90, A520) 吸附染料的功效，實驗後得出 Zn-MOF-74 之能力明顯優於其餘材料。延續使用 Zn-MOF-74 為反應材料，可明確得知其吸附染料效率隨時間變化有下降的趨勢。我們想比較相同材料吸附染料及重金屬離子的效果差異，故我們使用 Zn-MOF-74 吸附鉛離子，間隔固定時間取出並秤量 PbSO_4 沉澱之重量，即可推出 Pb^{2+} 在水中含量的變化。由實驗結果可發現 Pb^{2+} 含量亦有顯著的減少。由以上實驗可知 Zn-MOF-74 在吸附染料和重金屬皆有不錯的成果。期許在未來能夠實際應用並解決日益嚴重的水汙染議題。

壹、研究動機

傍晚前往河邊散步時，從河裡飄來的陣陣惡臭衝入鼻腔。仔細觀察河道兩側後，發現參雜著怪異顏色、甚至冒著泡泡的廢水從河道兩旁源源不絕的注入河水中，下游也被廢水染成鮮明且怪異的顏色。這一切讓我們意識到河川汙染的嚴重及不可忽視性。

我們開始針對廢水進行文獻研究，發現紡織品染整工業是世界上使用化學物質最多的產業，且其廢水充滿染料和重金屬，不僅破壞環境，更導致疾病。於是我們對去除這兩種水中汙染物質的方法開始做更深入的研究。重金屬廢水的汙染源頭主要為電鍍產業，其處理方法如：鹼性沉澱法、硫化物沉澱法、鐵氣體法、離子交換法，但它們也有分別的問題，像是：產生二次汙染、結晶較細小難以沉降、成本高等。

由於人類造成的環境迫害，「如何處理汙染物」是迫在眉睫的課題，而有機金屬骨架是一個具有孔洞多樣性、廣大表面積及熱化穩定性的材料，其利於吸附化學物質的特質引起我們的好奇心，如果將其應用於處理廢水、吸附汙染物等，成效會如何。

我們著手於嘗試研究不同的有機金屬骨架材料對於廢水中的化學染料及重金屬離子的吸附能力。

貳、研究目的

- 1、 固定時間，改變材料種類，比較吸附番紅染料效率。
- 2、 探討 Zn-MOF-74 吸附番紅染料之效率。
- 3、 探討 Zn-MOF-74 吸附重金屬離子之效率。

參、研究器材及儀器

一、 器材

- | | |
|-----------|-----------|
| 1. 離心管 | 9. 攪拌子 |
| 2. 電子天秤 | 10. 封口蠟膜 |
| 3. 滴管 | 11. 微量離心管 |
| 4. 刮勺 | 12. 洗滌瓶 |
| 5. 微量吸管 | 13. 去離子水 |
| 6. 微量吸管尖 | 14. 丙酮 |
| 7. 微量多孔盤 | 15. 乙醇 |
| 8. Vial 瓶 | 16. 甲醇 |

二、儀器



1. 離心機



2. 超音波震盪機



3. 迴轉式震盪機



4. 震盪混合器



5. 紫外光譜儀



6. 真空乾燥器



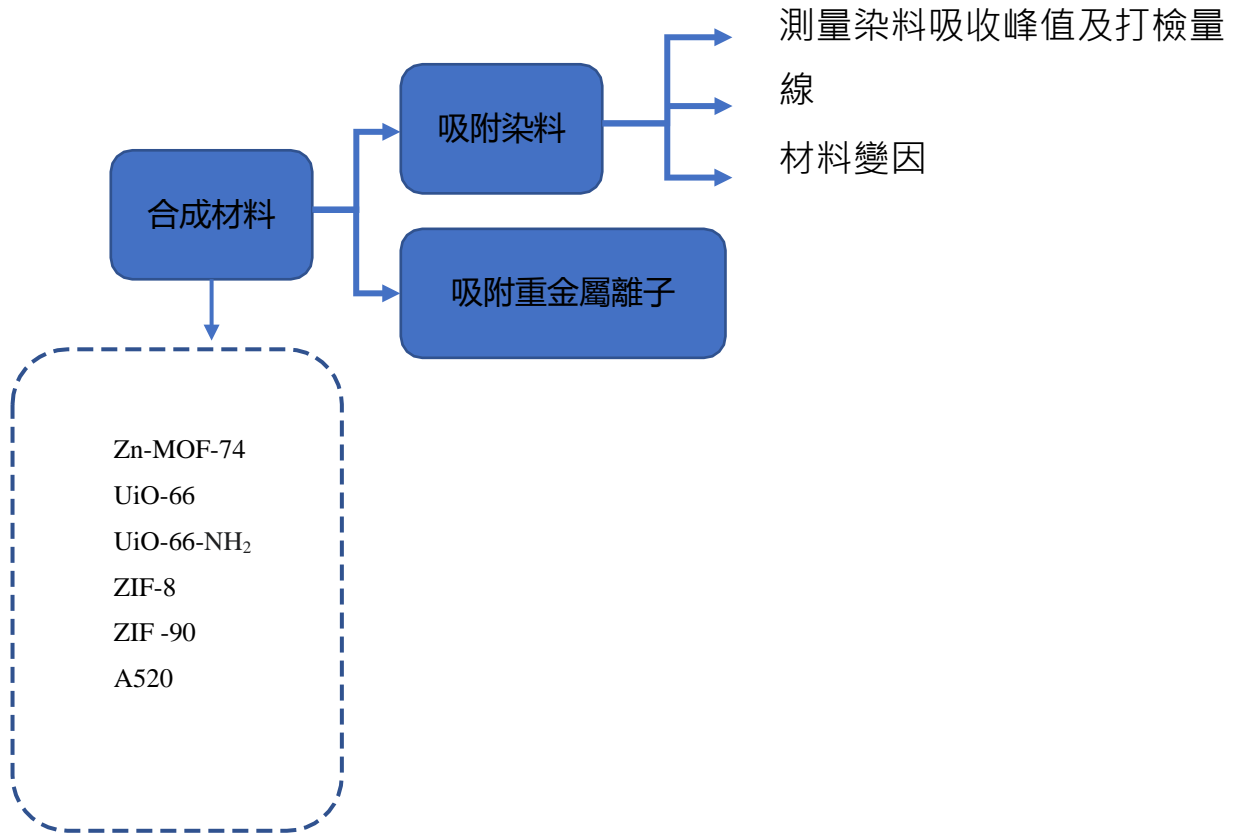
7. XRD 繞射分析儀器

3、藥品

藥品名稱	化學式
三羥甲基胺基甲烷 (tris)	C ₄ H ₁₁ NO ₃
2,5-二羥基對苯二甲酸(H ₄ DOBDC)	C ₆ H ₂ (OH) ₂ (COOH) ₂
硝酸鋅	Zn(NO ₃) ₂
番紅	C ₂₀ H ₁₉ ClN ₄
硫酸銨	(NH ₄) ₂ SO ₄
過氯酸鉛	Pb(ClO ₄) ₂
四氯化鋯	ZrCl ₄
氯化氫	HCl
二甲基甲醯胺(DMF)	C ₃ H ₇ NO
對苯二甲酸	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂
2-氨基對苯二甲酸	H ₂ NC ₆ H ₃ -1,4-(CO ₂ H) ₂
硝酸鋅六水合物	Zn(NO ₃) ₂ ·6(H ₂ O)
聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)	(C ₆ H ₉ NO) _n
2-甲基咪唑(2-mIm)	CH ₃ C ₃ H ₂ N ₂ H

肆、研究過程或方法

1、研究過程



實驗一：合成材料

(1)、合成 Zn-MOF-74

1. 研究目的

製備後續研究所需要的材料。

2. 實驗藥品：

(1) 三羥甲基胺基甲烷

(Tris(hydroxymethyl)aminomethane, Tris)

(2) 2,5-二羥基對苯二甲酸 (H₄DOBDC)

(3) 硝酸鋅 (Zn(NO₃)₂)

3. 實驗步驟

(1) 先加 0.8 mL 的 pH 8.0 500 mM tris 到 Vial 瓶內

(2) 再加 6.8 mL 的水

- (3) 再加 8 mL 溶有 20 mg H_4DOBDC 的 55 mM tris
- (4) 將攪拌子放到 Vial 瓶內，並放置於 3030 rcf 磁力攪拌器上攪拌 10 分鐘
- (5) 吸取 0.4 mL 1.26 M 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ，緩慢滴入 Vial 瓶
- (6) 攪拌結束後，將溶液倒進離心管，利用離心機(5630 rcf，5 分鐘)
- (7) 離心結束後，將管內剩餘溶液倒出，留下沉澱物，亦即材料，再進行 3 次水洗
- (8) 將離心管蓋子打開並用封口蠟膜將口密合，以針在膜上刺數個小孔
- (9) 置於真空乾燥器 2 小時，獲得乾燥固體材料

(2)、合成 ZIF-8

1. 研究目的

製備後續研究所需要的材料。

2. 實驗藥品

- (1) 硝酸鋅六水合物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$)
- (2) 聚乙基吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP)
- (3) 2-甲基咪唑 (2-mIm)

3. 實驗步驟

- (1) 配製 A 溶液：秤取 371 mg 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ，加入 3 mL 的 H_2O
- (2) 配製 B 溶液：秤取 50 mg 的 PVP，加入 2560 mg 的 2-mIm，再加入 25 mL H_2O
- (3) 將 A 加入 B 中，超音波震盪 5 分鐘
- (4) 透過離心機(8800 rcf, 5 分鐘)，用冰水清洗乾燥

(3)、合成 UiO-66

1. 研究目的

製備後續研究所需要的材料。

2. 實驗藥品

- (1) 四氯化鋯 ($ZrCl_4$)
- (2) 氯化氫 (HCl)
- (3) 二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF)
- (4) 對苯二甲酸 (H_2BDC)

3. 實驗步驟

- (1) 配製 A 溶液：秤取 125 mg $ZrCl_4$ ，加入 1 mL 的 HCl，溶於 5 mL DMF
- (2) 配製 B 溶液：秤取 125 mg H_2BDC 溶於 10 mL DMF
- (3) 將溶液 A 和溶液 B 混合後放進 20 mL 瓶子，置於 $85^\circ C$ 烘箱 (oven)
- (4) 透過離心機 (3030 rcf, 20 分鐘) 收集產物
- (5) 用甲醇及 DMF 清洗數次，放置產物於真空、室溫中 12 小時後移除溶劑以純化產物

(4)、合成 UiO-66-NH₂

1. 研究目的

製備後續研究所需要的材料。

2. 實驗藥品

- (1) 四氯化鋯 ($ZrCl_4$)
- (2) 二甲基甲醯胺 (DMF)
- (3) 氯化氫 (HCl)
- (4) 2-氨基對苯二甲酸 (2-Aminoterephthalic acid)

3. 實驗步驟

- (1) 秤量 $ZrCl_4$ 0.268 g，將之溶進 20 mL 的 DMF 毒化物中
- (2) 於超音波震盪機內 20 分鐘 (1000 w, 50 kHz)
- (3) 將 2 mL 的 HCl、0.25 g 的 2-氨基對苯二甲酸和 10 mL 的 DMF 混合均勻，震盪 20 分鐘
- (4) 將此混合物放進 100 mL 的 vial 瓶內，加熱至 $80^\circ C$ ，持續 24 小時

- (5) 降溫至室溫，離心後會得到黃色沉澱
- (6) 用甲醇和 DMF 分別沖洗三次
- (7) 放置於 85°C 烘箱中一晚後將它烘乾，即可得乾燥材料

實驗二：吸附染料

(1)、測量染料吸收峰值及打檢量線

1. 研究目的
利用此實驗找出番紅染料之吸收峰，以便後續實驗進行。
2. 實驗藥品
 - (1) 番紅(C₂₀H₁₉ClN₄)
3. 實驗步驟
 - (1) 配製不同濃度的染劑，用 0.1 mg/mL 番紅分別配出 0.002、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1 mg/mL
 - (2) 將各濃度染劑分別加入 0.2 mL 於微量多孔盤
 - (3) 以紫外光譜儀打步驟(1)中濃度為 0.1 mg/mL 該格之光密度 (Optical Density, OD) 值之曲線
 - (4) 得出番紅染料之吸收峰
 - (5) 用紫外光譜儀以前一步驟得知之最高峰波長打其餘格之 OD 值，繪出檢量線

(2)、材料變因

1. 研究目的
固定時間，改變材料種類，比較其吸附效果。
2. 實驗藥品
 - (1) Zn-MOF-74
 - (2) UiO-66
 - (3) UiO-66-NH₂
 - (4) ZIF-8
 - (5) ZIF -90
 - (6) A520
 - (7) 番紅(C₂₀H₁₉ClN₄)

3. 實驗步驟

- (1) 秤取 6 管不同的 5 mg 材料 (Zn-MOF-74, UiO-66, UiO-66-NH₂, ZIF -8, ZIF -90, A520)
- (2) 同時加入 5 mL 的 0.05 mg/mL 染料，震散後放置於迴轉式震盪機搖晃 1.5 小時
- (3) 分別加入 0.5 mL 溶液到六根微量離心管離心 30 秒
- (4) 利用紫外光譜儀檢測波長 505 nm 時的 OD 值
- (5) 置於迴轉式震盪機 15 分鐘，重複步驟四。進行兩次

(3)、時間變因

1. 研究目的

改變時間變因，探討 Zn-MOF-74 對番紅染料的吸附效率。

2. 實驗藥品

- (1) Zn-MOF-74
- (2) 番紅(C₂₀H₁₉ClN₄)

3. 實驗步驟

- (1) 秤取 6 管 5 mg 的 Zn-MOF-74
- (2) 加入 5 mL 番紅(0.05 mg/mL)後，放置超音波震盪機使之震散，再置於迴轉式震盪機上搖晃
- (3) 每一管間隔 15 分鐘重複步驟二，最後一管加完後再搖晃 15 分鐘
- (4) 將步驟二之溶液離心去除材料後，利用紫外光譜儀檢測波長 500 nm 時的光密度
- (5) 觀察不同時間長度下光密度的下降量，進而推算材料的吸附效果

實驗三：吸附重金屬離子

1. 研究目的

利用有機金屬骨架多孔且易吸附微小粒子的特性吸附水中重金屬

離子。將 Zn-MOF-74 加入過氯酸鉛溶液中，每隔三十分鐘滴加硫酸銨溶液後過濾，紀錄沉澱重量。

2. 實驗藥品

- (1) Zn-MOF-74
- (2) 硫酸銨 ((NH₄)₂SO₄)
- (3) 過氯酸鉛 (Pb(ClO₄)₂)

3. 實驗步驟

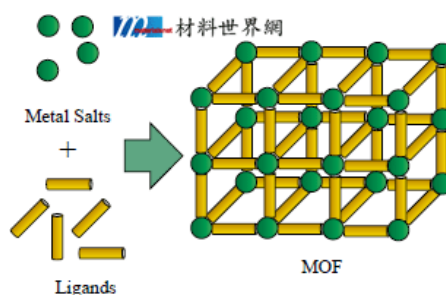
- (1) 秤取 100 mg 的 Zn-MOF-74
- (2) 配製甲溶液：秤取 102.5 mg (NH₄)₂SO₄，加入 7.5 mL 的水
- (3) 配製乙溶液：秤取 102.5 mg Pb(ClO₄)₂，加入 22.5 mL 的水。
- (4) 混合甲溶液及乙溶液，確認有沉澱產生
- (5) 配製 A 溶液：秤取 102.5 mg (NH₄)₂SO₄，加入 7.5 mL 的水
- (6) 配製 B 溶液：秤取 102.5 mg Pb(ClO₄)₂，加入 22.5 mL 的水
- (7) 配製 C 溶液：取 100 mg Zn-MOF-74，加入 7.5 mL 的 B 溶液
- (8) 用微量吸管取 1.5 mL C 溶液加至抽濾裝置，加入 3 mL 水潤洗
- (9) 將過濾後的濾液取出
- (10) 將 1.5 mL A 溶液加入濾液，當作第一點，觀察有無沉澱
- (11) 若有沉澱，將溶液加至抽濾裝置。將殘留於濾紙上的沉澱烘乾至全乾後秤量其重量並記錄
- (12) 間隔 30 分鐘後重複步驟 8~11

2、實驗原理

(1)、金屬有機骨架 (Metal Organic Frameworks, MOFs)

結構

為結合了有機及無機的具結晶性奈米孔洞材料。主要由中心的過渡金屬離子與有機配體分子連結，形成具有規則性孔洞的結構(如下圖一)。在 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 的定義下，屬於配位高分子聚合物 (coordination polymers) 下的一個子集合。



(圖一：MOF 之圖示)

而在相關研究中，即使是相同的反應物，利用調整反應環境(例如：pH 值、反應時的溫度、反應所使用的溶劑以及金屬離子與有機配位體之間的莫耳數比)皆能夠改變 MOFs 合成的產率、粒子半徑大小及外觀，這也造就了 MOF 的種類多樣性。

常見合成 MOF 的方式包括微波加熱法 (microwave heating)、電化學法(electrochemistry)、機械化學法 (mechanochemistry)、超音波法 (ultrasonic method)、噴霧乾燥法 (spray drying)及熱溶劑法 (solvothermal method)等。

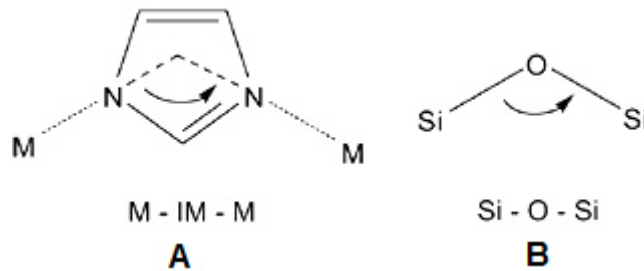
因其多孔性質且表面積極大的特性，在各種領域開始被應用：吸/脫附氣體或化學物質使其可延伸應用於氣體儲存、化學感測器、催化、超級電容、藥物載體等。

類沸石咪唑骨架材料 (zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)

屬於金屬有機骨架材料中的一分支，主要是利用鋅、鈷等過渡金屬

離子 (M) 與咪唑 (imidazole, Im) 或是咪唑衍生物 (imidazolate) 中咪唑雜環上的氮螯合鍵結所形成的四配位聚合物，且因其結構中 M-IM-M 與天然沸石中 Si-O-Si 鍵角皆為 145 度 (圖二)，故被稱為類沸石咪唑骨架材料。

(圖二：M-IM-M 與天然沸石中 Si-O-Si 鍵角)



吸附原理

1. 化學吸附

- (1) 化學鍵結：常於 MOFs 吸附重金屬觀察到，在此種機制中，MOFs 及被吸附物間會形成新的鍵結。
- (2) 配位鍵結合：此種吸附機制多於重金屬離子及含有反應性較強基團(例：羧基、胺基等)MOF。
- (3) 酸鹼相互作用：
 - I. HSAB 理論：

酸鹼在此理論中被歸類為「硬」、「軟」兩種，「硬」表電荷密度較大；「軟」則表示電荷較密度低。而**軟的酸與軟的鹼、硬的酸與硬的鹼反應較迅速、且可形成較強的鍵結。**
 - II. 路易斯酸鹼理論：

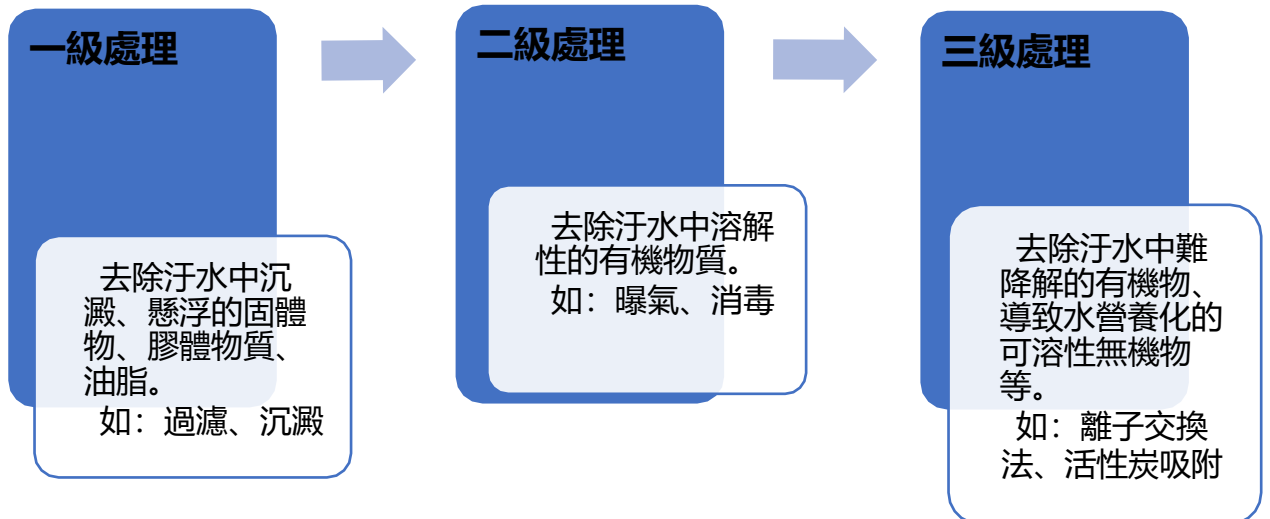
在 MOF 結構中，金屬中心可接受配位體提供的電子，故金屬中心通常扮演路易斯酸，而有機配位體扮演路易斯鹼。

而在 MOF 中，羧酸鹽配體(Carboxylate-based ligands)為硬的鹼，而咪唑類配位體(Azolate-based ligands)為軟的鹼。金屬則是兩價以上的是為硬的酸，以下為軟的酸。

2. 物理吸附

- (1) 凡德瓦力
- (2) 靜電力作用：MOF 會與帶有相反電荷的離子相互吸引。

(2)、污水處理



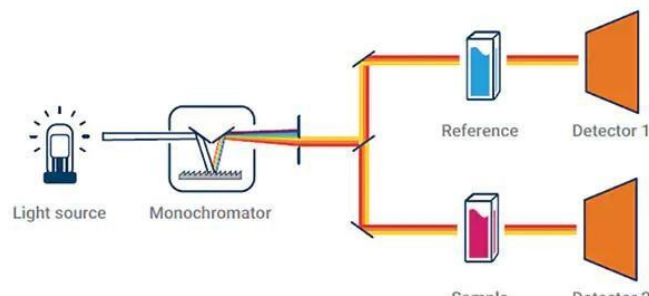
(圖三：圖表自繪，資料取自：維基百科之污水處理)

污水處理分為三級，而在本次研究中，主要研究三級處理。

(3)、紫外線光譜儀

1. UV/Vis 光譜

當分子中的電子遭受光線的照射時，會吸收特定能量，一般而言，不同的光線能量會造成不同的電子躍遷，在紫外光和可見光的波長範圍，即形成 UV/Vis 光譜。以比爾定律為基礎，不僅可以用於物質的鑒定及結構分析，還可用於某些物質含量的測定。



(圖四：比爾定律吸收光路徑的示意圖)

2. 檢量線：

又稱標準曲線 (standard curve)，為標準物質與儀器反應之間的函數關係，配製許多不同濃度的樣品建立檢量線，且它們必須在偵測器的線性濃度範圍內，再以内插法求其定量待測物質的性質，以其迴歸方程式評估實驗結果的好壞，而它的決定係數 R^2 越接近 1，則愈理想。

3. 吸收原理 (比爾—朗伯定律、吸收度與光密度)

(1) 比爾—朗伯定律

當一平行單色光束照射溶液時，一部分光會被溶液吸收，另一部分被介面反射，其餘的光則會穿透過溶液。

$$A (\text{光吸收度}) = \alpha (\text{吸收係數}) \times l (\text{光徑長}) \times c (\text{濃度})$$

註：

α (吸收係數) 即為給定特定波長、溶劑和溫度等條件下，吸光物質在單位濃度、單位液層厚度的吸收度，單位： $L/g \times cm^{-1}$ 。

l (光徑長) 即為光在樣本中經過的距離，在本實驗為微量多孔盤的厚度。單位： cm 。

c (濃度) 即為樣品溶液的濃度，單位： g/L (當其單位為 mol/L ，則 $A = \epsilon bc$ ，而比例係數 ϵ 稱為莫耳吸收係數，單位為 $L/mol \times cm^{-1}$)。

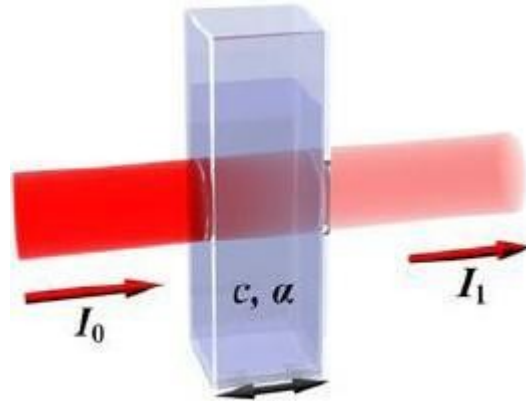
(2) 吸收度

當一束光線照射到一樣品溶液時，部份光線會被樣品溶液吸收，剩下的光線則穿透樣品溶液，用來衡量光被吸收程度。若原本光入射線強度 I_0 ，穿透光線強度為 I_1 ，此時光的穿透度 (透射比) T (Transmittance) 為 I_1/I_0 。

當部份光被樣品吸收，光的吸收度 A 為：

$$A = T = -\log \log \frac{I_1}{I_0}$$

吸收度 A 為一個大於等於零的實數，一般而言在 0 至 2 之間，其中 0 所代表的意義即為完全無吸收，2 則代表有 99% 的光被吸收了。



(圖五：光透射樣品之吸收度)

(3) 光密度 (Optical Density)

簡稱 OD，無單位。代表光在穿透樣品時，入射光強度與透射光強度之比值的常用對數值，計算公式為：

$$OD = \log \log \frac{\text{入射光}}{\text{透射光}} = \log \log \frac{1}{\text{透光值}}$$

檢測前後的能量差異即是被檢測物吸收掉的能量，特定波長下，同一種被檢測物的濃度與被吸收的能量成定量關係。

雖然光密度和吸光度都可以測量光通過樣品時的吸收情況，但這兩個術語的物理意義依舊有所不同，光密度著重於探測光的衰減程度；而吸光度則是考慮樣品或介質內的光吸收率。

OD 值越大表在介質中被吸收的光越多。

(3)、XRD 繞射分析儀器 (X-Ray Diffractometer)

藉由 X 射線的波長和晶體內部原子之間間距相近，作為 X 射線的空間繞射光柵，當 X 射線照射到物體時，受到物體中原子的散射，每個原子都產生散射波，這些波互相干涉，產生繞射情況。繞射發生於當光束被一規則排列點或線散射，散射後的同相光產生建設性干涉，異相光產生破壞性干涉。最後分析繞射結果，便可獲得晶體結構。

晶體繞射公式—布拉格方程式： $2d \sin \theta = n\lambda$

d 為晶面間距

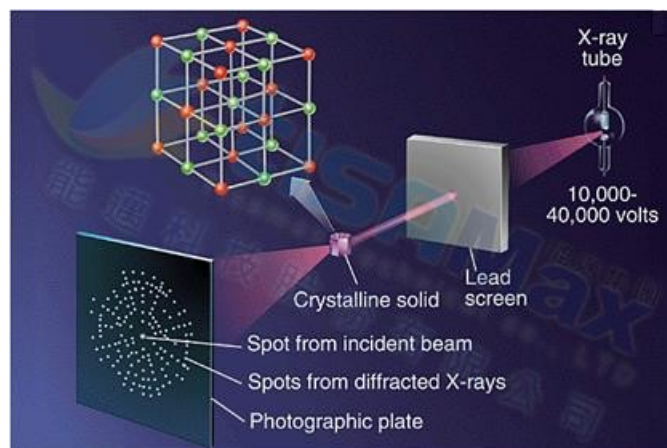
θ 為入射線、反射線與反射晶面之間的夾角

λ 為 X-Ray 波長

n 為反射級數

XRD 分析晶格成分是與晶格光譜資料庫進行對照，將 XRD 照射純化合物，建立繞射後的光譜圖資料庫，當使用者取未知樣品時，對比未知樣品的光譜圖及內建的光譜資料庫，進而了解其物質為何。

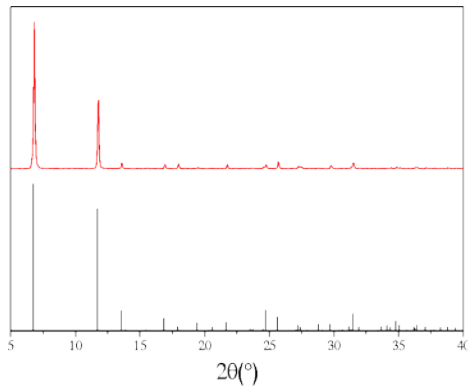
(圖六：XRD 光學示意圖)



伍、研究結果

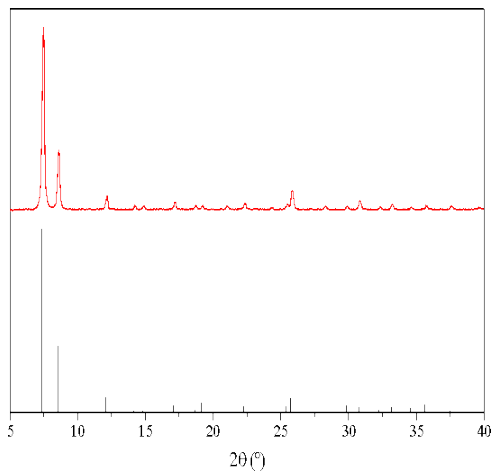
1、實驗一：合成材料

(一)、合成 Zn-MOF-74



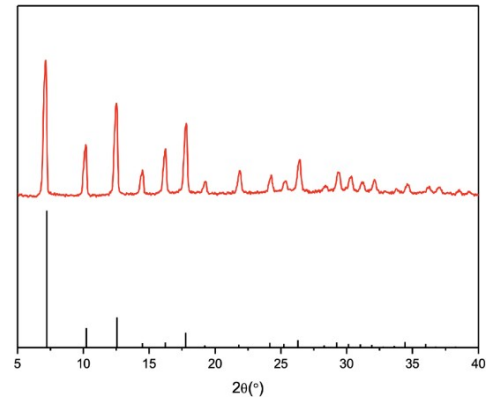
(圖七：Zn-MOF-74 之 XRD 圖)

合成 UiO-66



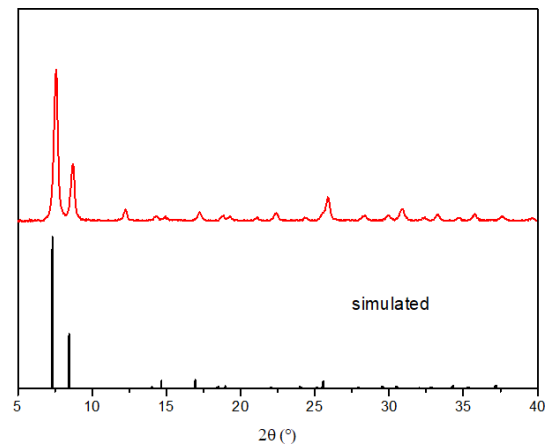
(圖九：UiO-66 之 XRD 圖)

(二)、合成 ZIF-8



(圖八：ZIF-8 之 XRD 圖)

合成 UiO-66-NH₂

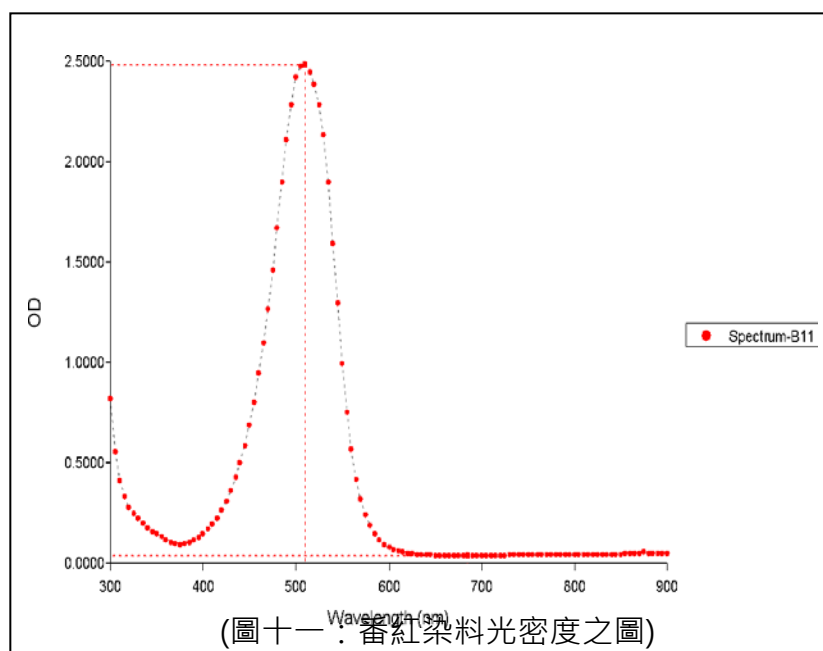


(圖十：UiO-66-NH₂ 之 XRD 圖)

藉由判讀以上四個 XRD 圖 peak 的高度及位置可確認合成材料的純度及成功與否。

2、實驗二：吸附染料

(1)、測量染料吸收峰值



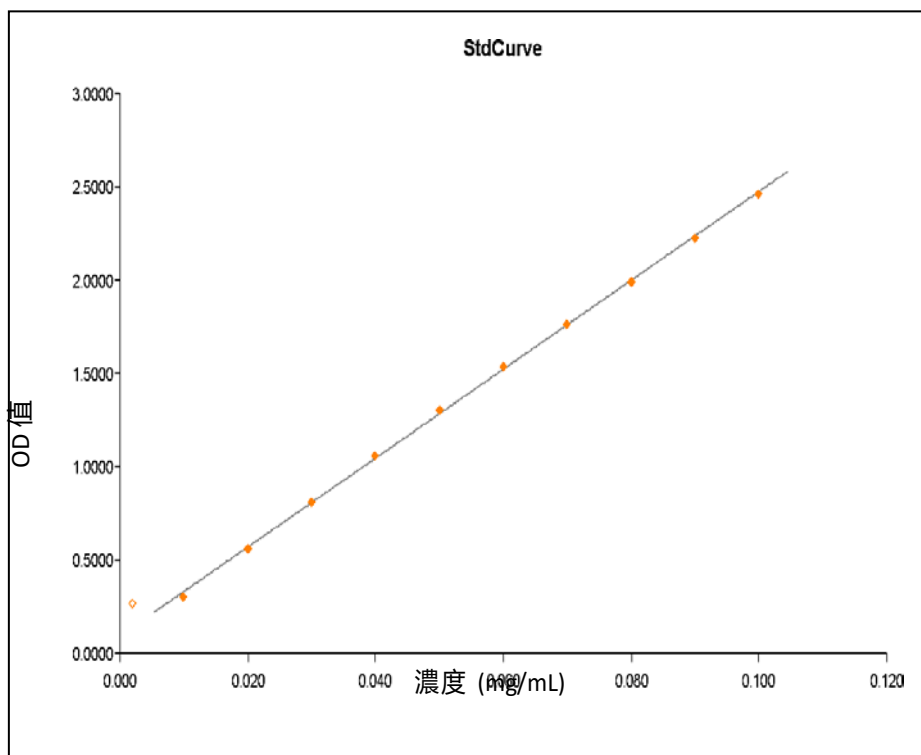
*OD (Optical density)：光密度。

如上圖(十一)，由紫外光譜儀得出的曲線結果可知，番紅染料吸收掉的光密度最高值位於波長 505 nm。由紫外光譜儀檢測特定物質在水溶液的含量時，會以目標化合物的波峰，即有最大吸收的波長進行檢測。使用目標化合物之波峰會使儀器對於微量的化合物有更高的靈敏度，即能測到更微量的化合物

(2)、打檢量線

Well ID	Well	Conc/Dil	505
STD1	B1	0.002	*0.2629*
STD2	B2	0.01	0.3068
STD3	B3	0.02	0.5571
STD4	B4	0.03	0.8103
STD5	B5	0.04	1.06
STD6	B6	0.05	1.3014
STD7	B7	0.06	1.5386
STD8	B8	0.07	1.7675
STD9	B9	0.08	1.9915
STD10	B10	0.09	2.2293
STD11	B11	0.1	2.46

(表一：使用 UV 得出之原始數據)



(圖十二：檢量線)

Curve Name	Curve Formula	A	B	R2
StdCurve	Y=A*X+B	23.8	0.0906	1

(表二：檢量線之方程式)

由表一得出之數據可繪製出圖十一，此曲線即為檢量線。該檢量線之方程式如表二所示。由以上數據可得知，染料之光密度隨濃度增加而增加，兩者呈完全正相關 ($R^2 = 1$)，符合比爾定律所述。

此數據可用於日後實驗，當已知一未知濃度之染料溶液光密度(OD 值)，便可由此圖及此表求得欲知之濃度。

(3)、材料變因

原始數據 (表中數值為 OD 值)

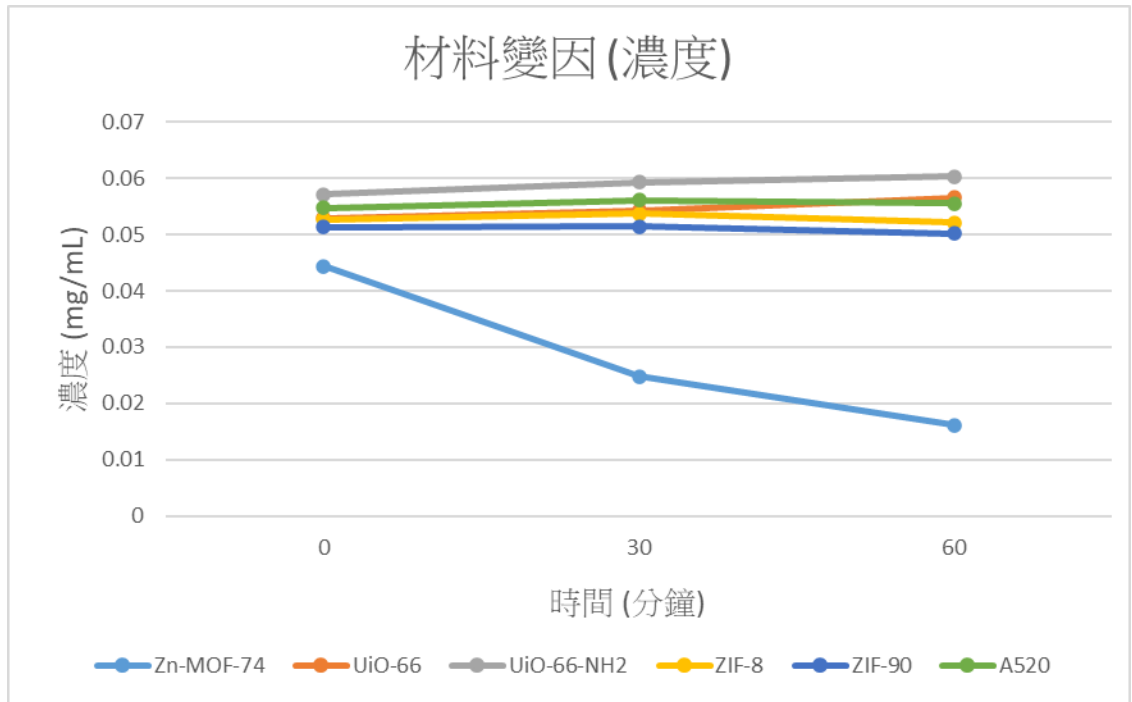
	MOF-74	UiO-66	UiO-66-NH2	ZIF-8	ZIF-90	A520
0 min	1.15	1.3534	1.452	1.3476	1.3144	1.3965
30 min	0.6826	1.3853	1.505	1.3716	1.3157	1.428
60 min	0.4753	1.4383	1.5292	1.3335	1.2865	1.4139

(表三：UV 測得之 OD 原始值)

利用檢量線將 OD 值改成濃度 (表中濃度單位為 (mg/mL))

	MOF-74	UiO-66	UiO-66-NH ₂	ZIF-8	ZIF-90	A520
0 min	0.0444	0.0530	0.0571	0.0527	0.0513	0.0548
30 min	0.0248	0.0543	0.0593	0.0537	0.0514	0.0561
60 min	0.0161	0.0565	0.0603	0.0521	0.0501	0.0555

(表四：以濃度表示各材料所在之染料溶液濃度隨時間的變化)



(圖十三：以染料濃度對時間作圖)

由圖十三可得，在六種 MOF 中，僅 MOF-74 所在之染料溶液的濃度有較明顯的減少。其餘材料所在之番紅溶液濃度皆無過大之改變。

(4)、時間變因

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A												
B												
C												
D												
E												
F	1.3067	1.008	0.6449	0.5364	0.4569	0.441	0.4869	0.0397				
G												
H												

(表五：UV 測得之 OD 原始值)

時間 (min)	OD	濃度 (mg/mL)
0	1.267	0.0493
15	0.9683	0.0368
30	0.6052	0.0216
45	0.4967	0.0170
60	0.4172	0.0137
75	0.4013	0.0130
90	0.4472	0.0150

(表六：Zn-MOF-74 所處之番紅溶液的 OD 值及濃度隨時間變化之數據)

(註：此處數據使用各染料在紫外光譜儀中所得的 OD 值減去去離子水的 OD 值)

反應速率 (mg/mL·min)	濃度 (mg/mL)
8.35E-04	4.31E-02
1.02E-03	2.92E-02
3.03E-04	1.93E-02
2.22E-04	1.54E-02
4.44E-05	1.34E-02

(表七：反應速率及染料濃度之關係)

利用表六之時間及染料濃度計算出如表七之反應速率。我們想利用以上數據求出反應速率級數及反應速率常數。

由高中所學可知反應速率定律式：

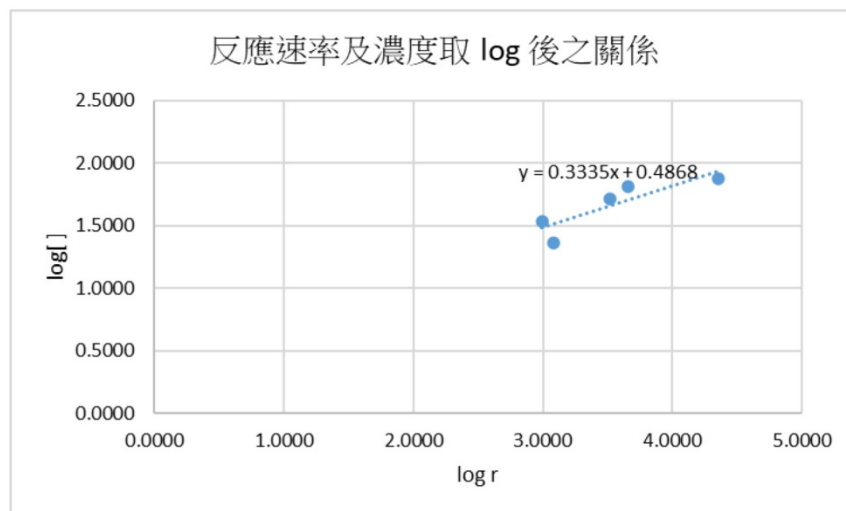
$$r = k \times [\text{番紅濃度}]^n$$

將左右兩邊同取log，數值如表八：

$$\log \log r = n \times \log \log [\text{番紅濃度}] + \log \log k$$

log r	log []
3.0783	1.3659
2.9935	1.5347
3.5181	1.7144
3.6532	1.8136
4.3521	1.8741

(表八：將反應速率及濃度取log後之值)



(圖十四：反應速率及濃度取 log 後之關係)

將(表八)之數據作圖後，可得以下關係：

$$\log \log [\text{番紅濃度}] = 0.3335 \log \log r + 0.4868$$

經計算後可得：

$$\text{反應級數 } n = 2.9985$$

$$\text{反應速率常數 } k = 28.8184$$

$$\text{反應速率定律式 } r = 28.8184 \times [\text{番紅染料}]^{2.9985}$$

3、實驗三：吸附重金屬

時間 (min)	濃度 (mg)	殘留濃度 (mg)
0	11.9	8.1
30	7.5	5.1
60	1.3	0.9
90	0.3	0.2

(表九)

利用如實驗二-(四)之數據處理方式，可得出：

$$\text{反應級數 } n = 1.1585$$

$$\text{反應速率常數 } k = 0.7248$$

$$\text{反應速率定律式 } r = 0.7248 \times [Pb^{2+}]^{1.1585}$$

陸、 討論

1、 合成材料

透過合成 Zn-MOF-74, ZIF-8, UiO-66, UiO-66-NH₂，以作為後續實驗的前置作業。而 ZIF-90 及 A520 因時間關係，取用實驗室已先行合成好的材料。

2、 吸附染料

(1)、測量染料吸收峰值及打檢量線：

利用紫外光譜儀求出番紅染料之吸收峰值，得其波長為 505 nm。再將其應用於打檢量線，可作為後續實驗參考。

(2)、材料變因

取相同重量之 Zn-MOF-74, UiO-66, UiO-66-NH₂, ZIF-8, ZIF-90, A520 加入相同濃度之番紅溶液，反應每隔三十分鐘後，將其置於紫外線光譜儀中測量 OD 值。

由測量後數據可得，僅 Zn-MOF-74 有顯著的吸收，OD 值明顯下降。其餘材料 OD 值皆大致維持不變，甚至上升，此數據越大表示在介質中被吸收的光越多。推測原因應為：

實驗誤差

(1) 操作誤差。

(2) 材料吸光：在溶液中除了溶質以外還有我們加入的材料。材料本身也會吸光，故可能因為材料吸附造成的番紅溶質減少量微乎其微，而由材料所造成之 OD 值因而影響變得更加重要。

(3)、時間變因

由前一實驗得知 Zn-MOF-74 為本次實驗所有材料中吸附番紅染料成果最為顯著的，故在實驗(三)中我們接續使用 MOF-74 作為使用之材料。

利用 Zn-MOF-74 作為吸附之材料，定量加入相同濃度的番紅溶液中，每隔 15 分鐘取出，放入紫外線光譜儀中測量 OD 值。

由數據可推得 Zn-MOF-74 吸附番紅染料之反應約為三級反應，而反應速率常數為 $k = 28.8184$ 。其速率定律式如下：

$$r = 28.8184 \times [\text{番紅染料}]^{2.9985}$$

3、 吸附重金屬離子

因我們想比較 Zn-MOF-74 吸附不同性質、大小之物質會有甚麼差別，故此實驗我們仍持續使用 Zn-MOF-74 進行吸附重金屬離子之探討。

取用 Zn-MOF-74 加入含鉛離子之溶液，分別使其反應 0 min, 30 min, 60 min, 90 min 後停止反應。利用抽濾裝置過濾後取其濾液，加入過量含硫酸根離子之溶液，取出沉澱烘乾並秤重。

由數據計算可得 Zn-MOF-74 吸附重金屬鉛離子之反應約為 1.2 級反應，而反應速率常數為 $k = 0.7248$ 。其速率定律式如下：

$$r = 0.7248 \times [Pb^{2+}]^{1.1585}$$

比較 Zn-MOF-74 吸附番紅染料及鉛離子之差異：

- 比較兩者之速率定律式，可發現吸附番紅染料約為三級，吸附鉛離子約為一級。而反應速率之級數代表該反應物濃度對反應速率之影響大小，可知番紅染料濃度對反應速率的影響大於鉛離子。

柒、 結論

- 1、 在實驗二中依次改變材料變因、時間變因，比較其吸附番紅染料之效率差異。從其中的材料變因可得知 Zn-MOF-74 吸附番紅染料能力最佳，其餘五種材料吸附的能力微乎其微。
- 2、 由時間變因可利用高中課程所學計算出 Zn-MOF-74 吸附番紅染料之反應級數及反應速率常數，進而推出速率定律式。
- 3、 從實驗三中 Zn-MOF-74 吸附重金屬鉛離子實驗中，利用與前述相同之計算方式求出 Zn-MOF-74 吸附鉛離子之反應級數、反應速率常數、速率定律式。
- 4、 比較 Zn-MOF-74 吸附番紅染料、重金屬鉛離子這兩種性質、結構、大小皆不相同的物質，可由反應級數得番紅染料的濃度對於反應速率的影響較鉛離子之濃度大。

捌、參考資料及其他

1、未來展望

本研究是利用擁有結構多樣性、可調控性、高比表面積及熱化穩定性等優點的 MOF 吸附水中染料和重金屬離子這兩大污染物，期望能找出清除水中污染物效率最高的材料。

在本次研究所使用的六種材料中吸附染料效果最佳的為 Zn-MOF-74，希冀在未來能夠將實驗變因種類擴大，例如嘗試使用更多種的材料、染料、重金屬離子等，增加實驗的完整性及可行性。

現今應用中，活性炭較常被使用於吸附物質，也希望未來能進行活性炭與 MOF 之優劣比較，尋找出相比之下最佳的吸附材料。

在台灣，有許多河川正面臨家庭及工業廢水污染的危急情況，期許在不遠的將來能將我們進一步的研究成果應用於實際環境中，為地球永續經營盡一份心力。

2、參考資料

1. 簡琬綺、韋子瀚、吳誓鴻、許育慎、廖富祥、謝發坤(民 107)。淺談金屬有機骨架材料及在酵素固定化的應用。化學，76(4)，309–319，2018。
2. Lata Rani, Jyotsna Kaushal, Arun Lal Srivastav, & Pooja Mahajan (2020). A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavymetals from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*.
3. UV-Vis Spectroscopy & Spectrophotometer FAQs (無日期)
<https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-spectroscopy-spectrophotometer-basics>
4. 張育唐、陳藹然(2011 年 11 月 18 日)。比爾定律與吸收度。
<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=40839>
5. George Chung (2003 年 6 月 26 日)。紫外光/可見光光譜儀原理 UV/VIS/NIR Spectroscopy。
<http://www.54pc.com/upload/2009914153132.pdf>
6. 張育唐、陳藹然(2011 年 12 月 23 日)。X-光繞射與布拉格定律。
<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=41141>
7. 能邁科技(無日期)。XRD 專業定量分析軟體。
<https://www.tisamax.com/article/view/244/>

8. 安峯環保 (2019 年 02 月 12 日) 。電鍍廢水處理 5 大方法及優缺點分析
<https://kknews.cc/zh-tw/news/agx8n9g.html>
9. 莊雅茹 (2020 年 06 月 17 日) 。水處理回收技術-以紡織染整廢水處理為例。
https://www.edf.org.tw/Documents/2-工研院_工業廢水處理與回收案例-紡織整-2020-k.pdf
10. 廢時尚。染色與染毒。摘譯自 Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing (2013) 。
<https://www.trashion.net/toxicity-of-dyeing>
11. 台灣基康 (2021 年 11 月 04 日) 。重金屬吃多會影響不孕和身體健康！一次彙整重金屬來源、危害及檢查。
<https://www.genehealth.com.tw/knowledge/102>
12. 中文百科 (無日期) 。OD(吸光度)。
<https://www.newton.com.tw/wiki/OD>
13. 百度百科 (2023 年 2 月 9 日) 。光密度。
<https://baike.baidu.hk/item/光密度/8840612#3>
14. 維基百科(2022 年 2 月 23 日) 。布拉格定律。
<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/布拉格定律1>
15. 維基百科 (2022 年 9 月 16 日) 。污水處理。
<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/污水處理>
16. 小 E 說環保 (2019 年 5 月 18 日) 。重金屬廢水的污染性這麼大，主要來源原來是這行業的廢水。
<https://kknews.cc/news/am49ejn.html>

【評語】 050202

本研究觀察、比較六種材料(含自行合成的四種材料和現成的 ZIF-90, A520) 吸附染料的功效，實驗後得出 Zn-MOF-74 之能力明顯優於其餘材料。故使用 Zn-MOF-74 吸附鉛離子，期許在未來能夠實際應用並解決日益嚴重的水污染議題。但並無顯示合成有機金屬骨架及製備條件等。例如最有效的 MOF-74，其孔洞為何能使番紅進入結構，如何製備及產率等也需要說明清楚。另外吸附重金屬的結果陳述太簡略。

作品海報

摘要



金屬有機骨架材料(MOFs)為以金屬中心結合有機配位體組合而成孔洞材料。此種材料具有高比表面積、極強吸附的特性，因此被廣泛運用於催化及吸附研究。本研究主要探討六種不同MOF材料，分別由鋅、鋇、鋁做為中心金屬並搭配苯環配體總合而成，並對番紅染料吸附能力與機制做探討。

由實驗得知Zn-MOF-74對番紅染料的吸附能力最強。60分鐘內可將染料移除約60%，且經數據分析得知反應級數約為3級。推其原因為Zn-MOF-74具有較大孔洞約14埃，可以讓番紅染料進入孔洞，以及染料與配體強的 π - π 作用力。此外Zn-MOF-74也對汗水中常存在的鉛離子(Pb^{2+})進行吸附實驗，Zn-MOF-74在吸附60分鐘後可將約90%鉛離子移除。而其吸附的反應級數則約為1.2級。

由上述研究發現Zn-MOF-74吸附汗水中染料和重金屬離子皆有相當好的效果。未來應用並解決日益嚴重的水汙染議題具有相當好潛力。

研究動機



在生活中發現河川汙染的嚴重及不可忽視性後，開始針對此議題進行查找，發現紡織品染整工業是世界上使用化學物質最多的產業，且其廢水充滿染料和重金屬。其中染料汙染番紅為大宗，而鉛離子的濃度也常常居高不下，進而導致疾病的產生，於是本研究分別針對這兩項物質進行吸附與速率的研究。

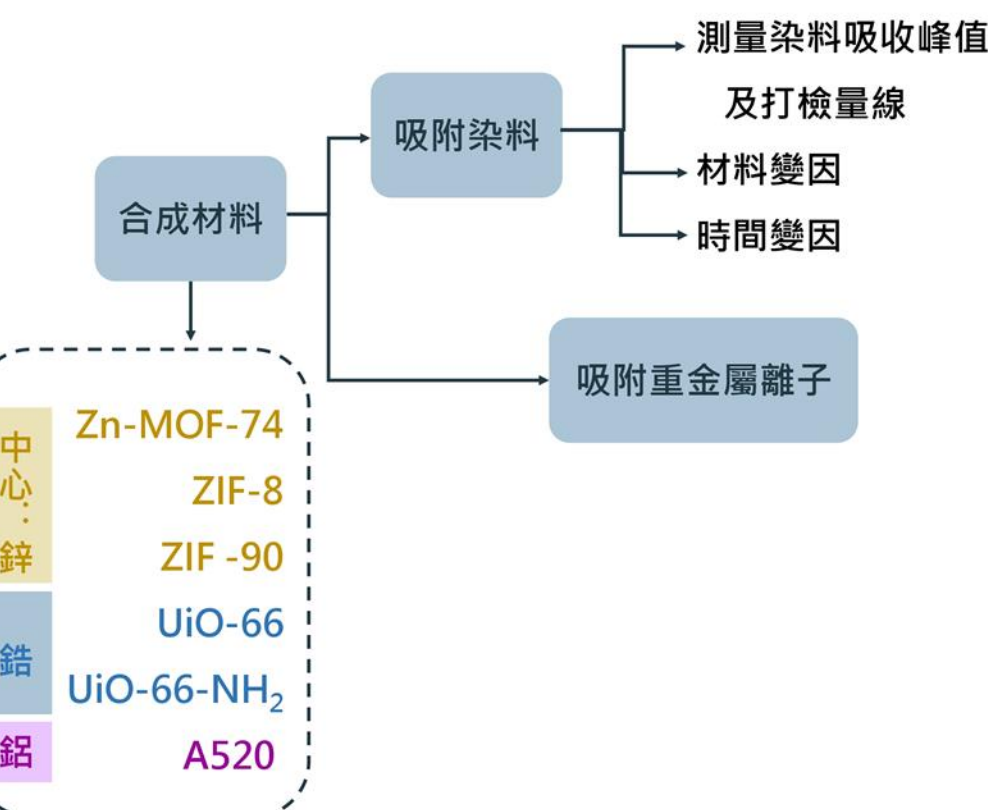
金屬有機骨架是一個具有孔洞多樣性、廣大表面積及熱化穩定性的材料，其利於吸附化學物質的特質引起我們的好奇心，如果將其應用於處理廢水、吸附汙染物等，成效會如何。

研究目的



- 一、使用六種材料種類，比較吸附番紅染料效率。
- 二、探討Zn-MOF-74吸附番紅染料之速率。
- 三、探討Zn-MOF-74吸附重金屬離子(Pb^{2+})之速率。

研究流程及架構

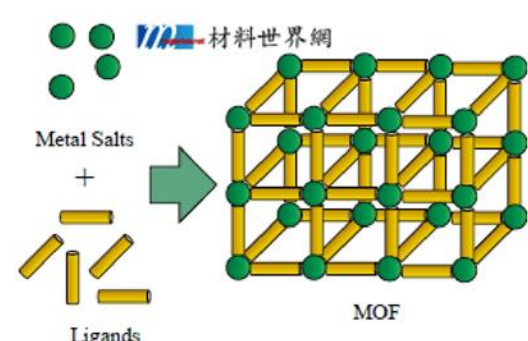


研究原理



(一)、金屬有機骨架 (Metal Organic Frameworks, MOFs)

由中心的過渡金屬離子與有機配體分子連結，形成具有規則性孔洞的結構，為結合了有機及無機的具結晶性奈米孔洞材料(如下圖一)。



← (圖一：MOF之圖示)

(二)、吸附原理

1. 化學吸附

- (1)化學鍵結：常於MOFs吸附重金屬觀察到，在此種機制中，MOFs及被吸附物間會形成新的鍵結。
- (2)配位鍵結合：此種吸附機制多於重金屬離子及含有反應性較強基團(例：羧基、胺基等)MOF。
- (3)酸鹼相互作用：

a. HSAB理論：

酸鹼在此理論中被歸類為「硬」、「軟」兩種，「硬」表電荷密度較大；「軟」則表示電荷較密度低。而軟的酸與軟的鹼、硬的酸與硬的鹼反應較迅速、且可形成較強的鍵結。

b. 路易斯酸鹼理論：

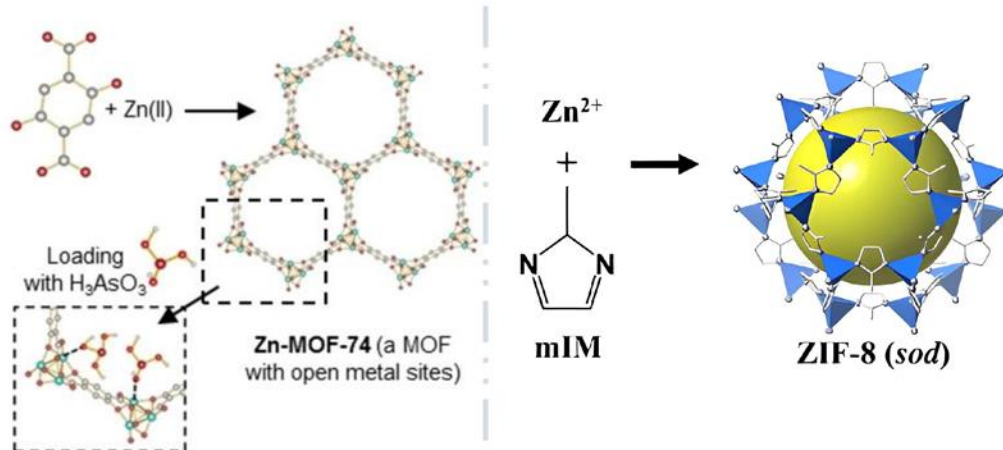
在MOF結構中，金屬中心可接受配位體提供的電子，故金屬中心通常扮演路易斯酸，而有機配位體扮演路易斯鹼。

2. 物理吸附：

- (1)凡德瓦力
- (2)靜電力作用：MOF會與帶有相反電荷的離子相互吸引。

(三)、六種MOF之比較及結構

MOF	Metal	Linker	Pore size	Aperture	Particle size
Zn-MOF-74	Zn(NO ₃) ₂	2,5-Dihydroxyterephthalic acid	12.7 Å	12.7 Å	~ 5 μm
ZIF-8	Zn(NO ₃) ₂	2-Methylimidazole	12.5 Å	3.3 Å	~ 100 nm
ZIF-90	Zn(NO ₃) ₂	Imidazole-2-carboxyaldehyde	11.2 Å	3.5 Å	~ 1 μm
UiO-66	Zr ⁴⁺	Benzene-1,4-dicarboxylic acid	12 & 7.5 Å	6 Å	~ 200 nm
UiO-66-NH ₂	Zr ⁴⁺	2-Aminoterephthalic acid	12 & 7.5 Å	6 Å	~50 nm
A520	Al(NO ₃) ₃	Fumaric acid	17 Å	5.7*6.0 Å	~ 200 nm

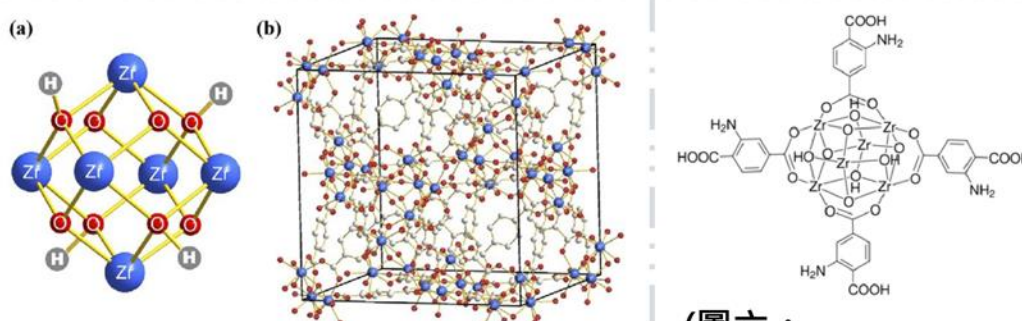


(圖二：Zn-MOF-74 之結構)

(圖三：ZIF-8 之結構)

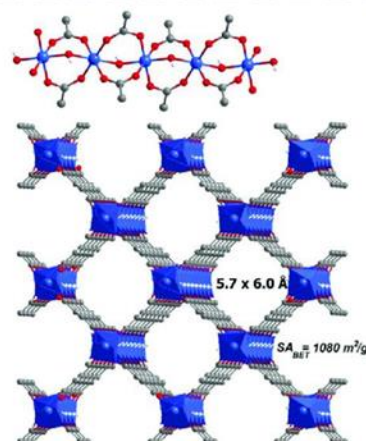


(圖四：ZIF-90 之結構)



(圖五：UiO-66 之結構)

(圖六：UiO-66-NH₂ 之結構)

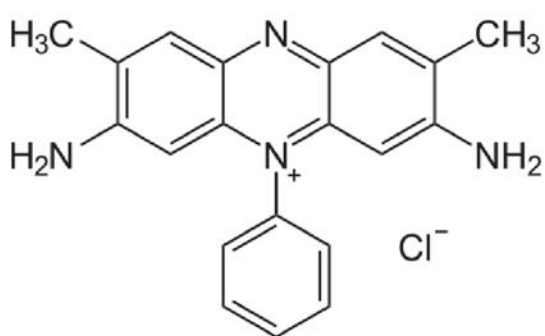


(圖七：A520 之結構)

(四)、番紅染料

番紅染料常被用於生物實驗中將細胞核染色，以及分析化學中的氧化還原試劑，在紡織業中則常被作為染料。

而在紡織業排放的污水中含有大量番紅染料，現今處理做法大多是直接將之稀釋排放。我們希望可以利用MOF材料吸附番紅染料讓污染降至最低，並於未來進一步應用於污水處理中三級處理的難降解有機物。



(圖八：番紅之結構式)

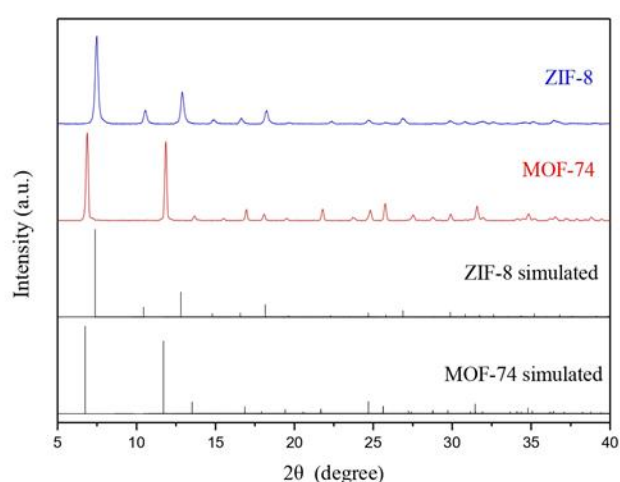
由圖可粗略估計其分子大小約為10~12埃。

研究結果

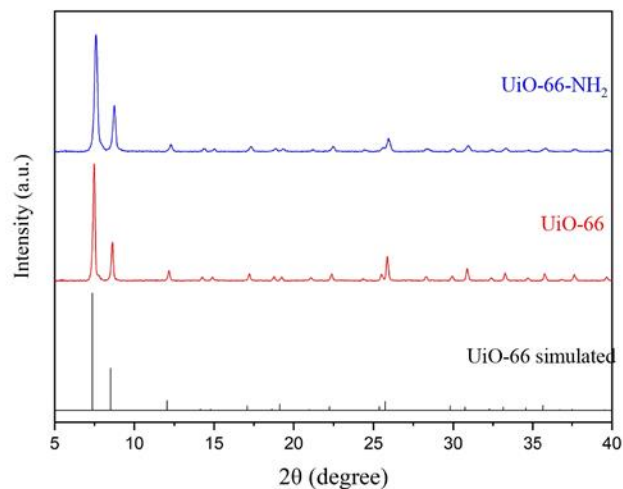


實驗一：合成材料

1、合成的Zn-MOF-74及ZIF-8與模擬曲線的對照



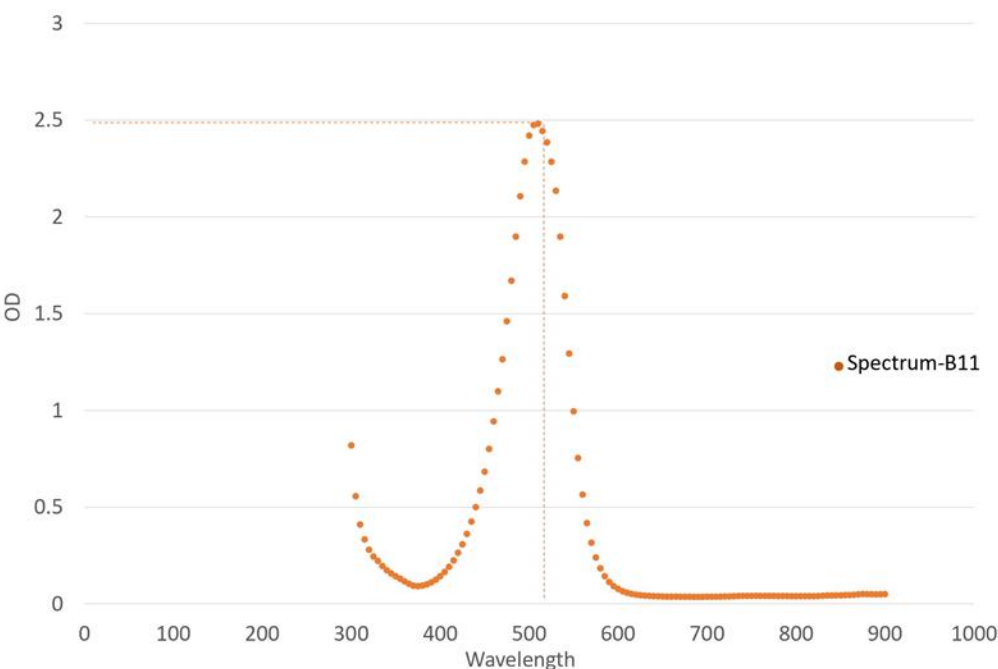
2、合成的UiO-66及UiO-66-NH₂與模擬曲線的對照



藉由判讀上圖peak的高度及位置可確認合成材料的純度及成功合成與否。

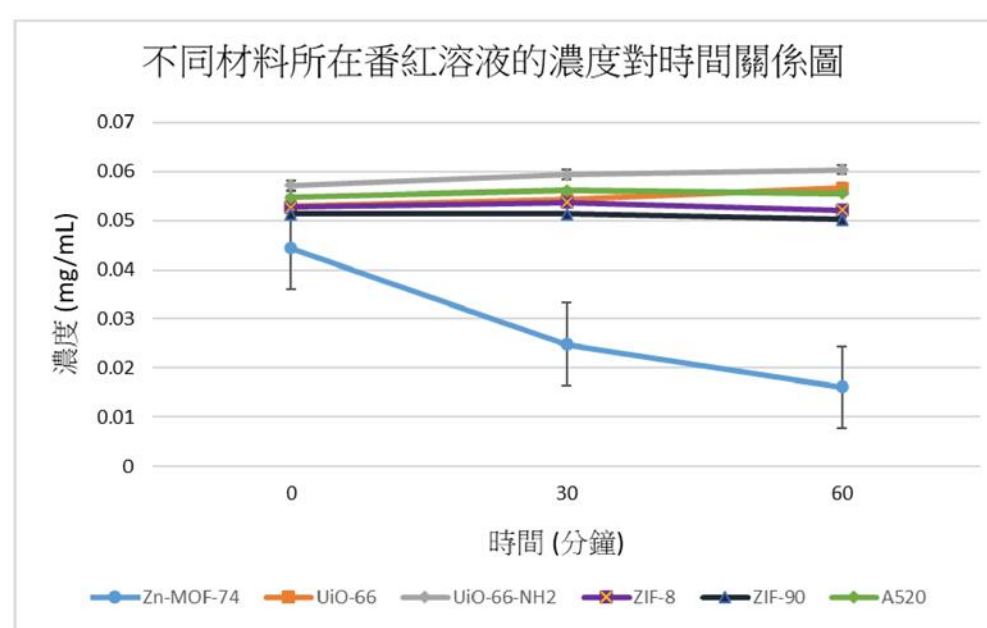
實驗二：吸附染料

(一)、測量染料吸收峰值



由紫外光譜儀得出的曲線結果可知，番紅染料吸收掉的光密度最高值位於波長505 nm。使用目標化合物之波峰會使儀器對於微量的化合物有更高的靈敏度，即能測到更精準的數據。

(三)、材料變因



由上圖可得，在六種MOF中，僅Zn-MOF-74所在之番紅溶液的濃度有較明顯的下降。其餘材料所在之番紅溶液濃度皆無明顯之改變。

(四)、時間變因

時間 (min)	OD	染料濃度 (mg/mL)
0	1.267	0.0493
15	0.968	0.0368
30	0.605	0.0216
45	0.497	0.0170
60	0.417	0.0137
75	0.401	0.0130
90	0.447	0.0150

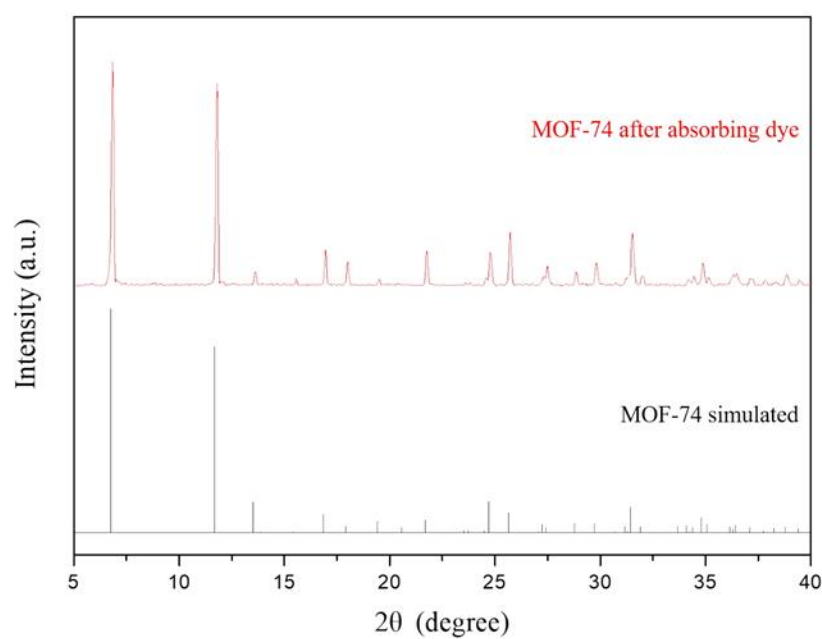
上圖為實驗數據及經計算後的番紅染料濃度值。並計算出其吸附番紅染料之反應速率(如下表)。

反應速率 (mg/mL·min)	染料濃度(mg/mL)
8.35E-04	4.31E-02
1.02E-03	2.92E-02
3.03E-04	1.93E-02
2.22E-04	1.54E-02
4.44E-05	1.34E-02

將實驗數據經過計算整理後可得Zn-MOF-74吸附番紅染料之反應速率定律式為：

$$r = 28.8184 \times [\text{番紅染料}]^{2.9985}$$

為確定Zn-MOF-74是否有因吸附番紅染料而使其構型被破壞，將實驗完成後的材料藉由XRD繞射分析儀器與模擬的Zn-MOF-74之圖形進行比較(如下圖)。



由上圖可得知：進行吸附番紅染料後，材料本身的結構並無改變。

實驗三：吸附重金屬離子

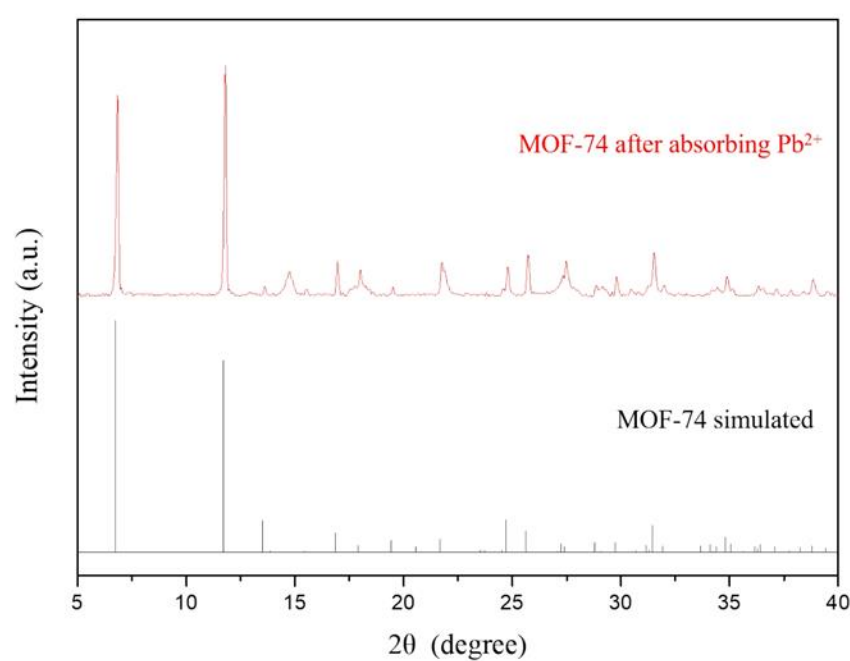
時間 (min)	沉澱 (mg)	殘存鉛離子(mg)
0	11.9	8.1
30	7.5	5.1
60	1.3	0.9
90	0.3	0.2

利用沉澱之重量推算出溶液中殘存的鉛離子重量，再利用如上之方法計算出反應速率(如下表)。

反應速率 (M/hr)	染料濃度 (M)
3.87E-03	4.27E-03
5.46E-03	1.94E-03
8.80E-04	3.52E-04

將實驗數據經過計算後可得Zn-MOF-74吸附鉛離子之反應速率定律式為：

$$r = 0.7248 \times [Pb^{2+}]^{1.1585}$$



同樣將吸附過後的材料置於XRD儀器確認其結構是否有發生變化。與模擬的數據相比對，吸附鉛離子過後其結構並無改變。

結果討論



一、合成材料

透過合成Zn-MOF-74, ZIF-8, UiO-66, UiO-66-NH₂，以作為後續實驗的前置作業。而ZIF-90及A520直接取用實驗室已先行合成好的材料。

二、吸附染料

(二)、材料變因

取同為5mg之Zn-MOF-74, UiO-66, UiO-66-NH₂, ZIF-8, ZIF-90, A520加入濃度為 1.4×10^{-4} M之番紅溶液，反應每隔三十分鐘後，將其置於紫外線光譜儀中測量OD值。

由測量後數據可得，僅Zn-MOF-74對番紅染料有顯著的吸收，於60分鐘內可將染料移除約60%。而其餘材料之OD值皆大致維持不變。

反應過後將材料以XRD繞射分析儀器確認其晶型是否有因進行吸附而改變，與模擬圖形比對後，其結構並無因進行吸附而崩解。

Zn-MOF-74為本次六種材料中唯一可吸附番紅染料的原因如下：

Zn-MOF-74之孔徑大小 (Aperture)為約12.7埃，而其餘五種材料之孔徑最大者為6.0埃。而番紅分子結構之大小粗估為10~12埃，由孔徑大小比較後可知Zn-MOF-74為唯一可使番紅分子進入並進一步進行吸附的材料。故Zn-MOF-74對番紅染料的吸附能力最強。

(三)、時間變因

由前一實驗得知Zn-MOF-74為本次實驗所有材料中吸附番紅染料成果最佳的，故在實驗(三)中我們延續使用Zn-MOF-74作為使用之材料。

以Zn-MOF-74作為吸附之材料，取5mg加入 1.4×10^{-4} M的番紅溶液中，每隔15分鐘取出，放入紫外線光譜儀中測量OD值。

由數據可推得Zn-MOF-74吸附番紅染料之反應約為三級反應，而反應速率常數為 $k=28.8184$ 。其速率定律式如下：

$$r = 28.8184 \times [\text{番紅染料}]^{2.9985}$$

三、吸附重金屬離子

為了測試Zn-MOF-74使用的廣泛性，此實驗持續使用Zn-MOF-74進行吸附重金屬鉛離子之探討。

取用Zn-MOF-74加入含鉛離子之溶液，分別使其反應0 min, 30 min, 60 min, 90 min後停止反應。利用沉澱推算溶液中未被吸附的鉛離子濃度。

由數據計算可得Zn-MOF-74吸附重金屬鉛離子之反應約為1.2級反應，而反應速率常數為 $k=0.7248$ 。其速率定律式如下：

$$r = 0.7248 \times [Pb^{2+}]^{1.1585}$$

比較Zn-MOF-74吸附番紅染料及鉛離子之差異：

比較兩者之速率定律式，可發現吸附番紅染料約為三級，吸附鉛離子約為一級。而反應速率之級數代表該反應物濃度對反應速率之影響大小，可知番紅染料濃度對反應速率的影響大於鉛離子。其原因推測如下：

番紅染料之結構含有苯環，而苯環間具有強的 π - π 作用力，使Zn-MOF-74吸附番紅染料之速率會受到本身濃度影響較大，故其反應速率級數較大。

結論



- 一、在實驗二中依次改變材料變因、時間變因，比較其吸附番紅染料之效率差異。由於Zn-MOF-74之孔徑大小略大於番紅染料之分子大小，而其餘材料之孔徑大小皆明顯小於番紅染料之分子大小，故Zn-MOF-74吸附番紅染料能力最佳，其餘五種材料吸附的能力微乎其微。
- 二、由時間變因可利用高中課程所學計算出Zn-MOF-74吸附番紅染料之反應級數及反應速率常數，進而推出速率定律式。
- 三、由實驗二、三可求得Zn-MOF-74吸附番紅染料及重金屬鉛離子之反應速率定律式分別約為三級及一級。Zn-MOF-74具有大的孔洞性質，染料容易進入金屬有機骨架材料內部空間內堆積，同時材料配機與染料分子間，以及染料分子彼此間會產生強的 π - π 作用力，導致染料分子在孔洞內吸引力變大，上述數種因素疊加後造成反應級數大幅增加。

未來展望



本研究是利用擁有結構多樣性、可調控性、高比表面積及熱化穩定性等優點的MOF吸附水中染料和重金屬離子這兩大汙染物，期望能找出清除水中汙染物能力最強的材料。

在本次研究所使用的六種材料中吸附染料能力最佳的為Zn-MOF-74，希冀在未來能夠將實驗變因種類擴大，例如嘗試使用更多種的材料、染料、重金屬離子等，使Zn-MOF-74的利用更加全面、完善。

在台灣，有許多河川正面臨家庭及工業廢水汙染的危急情況，期許在不遠的將來能將我們進一步的研究成果應用於實際環境中，為地球永續經營盡一份心力。

參考資料



1. 簡琬綺、韋子瀚、吳晉鴻、許育慎、廖富祥、謝發坤(民107)。淺談金屬有機骨架材料及在酵素固定化的應用。《化學》，76(4)，309-319，2018。
2. Jennifer Schnabel, Romy Ettlinger, Dr. Hana Bunzen (2020) Zn-MOF-74 as pH-Responsive Drug-Delivery System of Arsenic Trioxide。
3. 檢自<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cnma.202000221> (July,14,2023)
4. Yu-Ri Lee, Min-Seok Jang, Hye-Young Cho, Hee-Jin Kwon, Sangho Kim, Wha-Seung Ahn(2015)ZIF-8: A comparison of synthesis methods。
5. 檢自<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894715003034> (July,14,2023)
6. Chuanyao Liu, Qian Liua, Aisheng Huang(2016)A superhydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) with high steam stability for efficient recovery of bioalcohols。
7. 檢自<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cc/c5cc10171a> (July,14,2023)
8. Scientific Diagram UiO-66。
9. 檢自https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-UiO-66-a-Six-center-octahedral-zirconium-oxide-unit-b-FCC_fig1_340369983 (July,14,2023)
10. CD Bioparticles UiO-66-NH₂。
11. 檢自<https://www.cd-bioparticles.net/p/9155/nh2-uio-66> (July,14,2023)
12. Potentials of Ultramicroporous Metal Organic Frameworks in CO₂ Clean-up。
13. 檢自https://www.researchgate.net/figure/The-three-dimensional-structure-of-Al-fumarate-with-rhombic-shaped-1-D-pores-The_fig1_328454636 (July,14,2023)