

中華民國第 64 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

第三名

050212

多孔隙有機金屬框架材料高效延長驅蚊成份釋放之研究

學校名稱： 新北市立樹林高級中學

作者：  高二 李唯愷  高二 潘嘉駿  高二 賴好溱	指導老師：  黃俊昇  陳佩琪
---	-----------------------------

關鍵詞： 金屬有機骨架材料 (MOF)、HEVA、埃卡  
瑞丁

## 摘要

本研究採用綠色製程合成 MOF:UiO-66-NH<sub>2</sub>、MIL-100Fe，雙溶劑置換移除客體分子後，以 HEVA 提升晶性。高溫 and 長反應時間可提升 UiO-66-NH<sub>2</sub> 產率，但超過 20 小時產率差異小；劑量等比例增加時產率下降，高劑量使反應系不均而降低產率；合成時先加 EtOH 再加 ZrCl<sub>4</sub> 可減少受潮分解而提升產率。IR 測定確認 Icaridin 才有的 C-H 特徵峰，證實 UiO-66-NH<sub>2</sub> 對 Icaridin 具吸附性。TGA 測試出 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 後熱損率相較於純 UiO-66-NH<sub>2</sub> 變低，佐證其吸附性。TEM 檢測證實主客體分子作用具分子自組裝現象。NMR 製作檢量線估算 MOF 洗脫液中防蚊成份含量，發現 UiO-66-NH<sub>2</sub> 對 Icaridin 的吸附性優於其他防蚊物質。BET 測試 UiO-66-NH<sub>2</sub> 具高比表面積和大量微孔結構，適合吸附實驗。散失試驗證明 MOFs 能高效延長防蚊物質釋放，MOFs 散失防蚊物質主要是物理散失。

## 壹、研究動機

校園中的水塘、廁所、植栽積水、無使用的游泳池等，都是蚊子的滋生之處，無論上課還是晚自習，只要聽到蚊子在耳邊徘徊的「嗡嗡」聲，卻又一直抓不到時，就會讓人十分煩躁！校外活動的參訪、與同學相約出遊時，也每每可以見到蚊子的蹤跡，要是被咬就會造成皮膚紅腫、發炎、發癢等症狀，更可能被其攜帶的傳染病毒所感染。總之，只要蚊子一接近，一股尤然的厭惱感也隨之而生。根據衛生福利部疾病管制署(CDC)的資料表示，臺灣常見的蚊子有家蚊、斑紋、瘧蚊，其中埃及斑紋及白線斑蚊為「登革熱」及「屈公病」的病媒蚊。感染登革熱、屈公病沒有特效藥，只能一般性支持療法，待身體自我復原。即便非帶病蚊，被蚊子叮咬到也會造成紅腫、發癢，因為蚊子的唾液中有抗凝血蛋白，會誘發人體內的免疫系統，進而導致皮膚產生過敏反應。所以蚊蟲問題一直是以來都是台灣的燙手山芋，一來是只要有水源就極易孳生，二是部分蚊蟲引起的傳染病沒有特效藥，三是叮咬後會造成民眾紅、腫、癢的難受。要避免這些問題除了解決孳生源外，就只能依靠防蚊液來趨避這些蚊蟲。美國 CDC 資料顯示有效的防蚊物質種類有：Icaridin(埃卡瑞丁)、DEET(待以妥)、IR3535(伊默寧)、PMD(必安敵)。使用含有這些物質的防蚊液能夠有效趨避蚊蟲靠近，雖然市售的防蚊液中標示這些防蚊液的有效時間約數十分鐘到數小時不等，然而防蚊液的有效時間實際上會依據環境濕度、人體體溫、汗液等條件而導致其更快蒸發，需要再次噴抹來到到驅蚊效力。我們在科展的課程中有學到 MOFs(Metal Organic Frameworks 金屬有機骨架材料)這種多孔隙材料，其孔洞具有乘載藥物、調控藥物的功能，能夠讓藥物緩慢釋放，於是我們便希望利用 MOFs 結合防蚊物質，來讓防蚊物質的釋放速率變慢，達到更長的防蚊時效，就不會一直再被蚊子叨擾。



圖 1.有機金屬框架材料構成  
(本圖為作者/指導老師使用 powerpoint 作圖)

## 貳、研究目的

### 一、研究目的(實驗研究架構參考口說講解 ppt 附錄一)

- (一)了解驅蚊物質的結構、性質，以及防蚊液驅蚊的原理。
- (二)熟悉金屬有機骨架材料的製備，選定「綠色製程」的MOFs作為研究目標。
- (三)研究 UiO-66-NH<sub>2</sub>、MIL-100Fe 的合成變因之影響，利用儀器輔助檢測產物的性質與其變化，同時學習儀器的原理與操作，並逐漸優化製程。。
- (四)進行「MOF 吸附防蚊物質」的 Loading 實驗，並將合成產物送測。研究 MOF 對防蚊物質的吸附量，以及實驗變因對吸附量的影響。
- (五)模擬人體體溫，測試定溫下 MOF 孔洞中的驅蚊物質散失率，探討 MOF 延長驅蚊成分釋放之效益。
- (六)討論產物實際應用於生活當中的可行性。

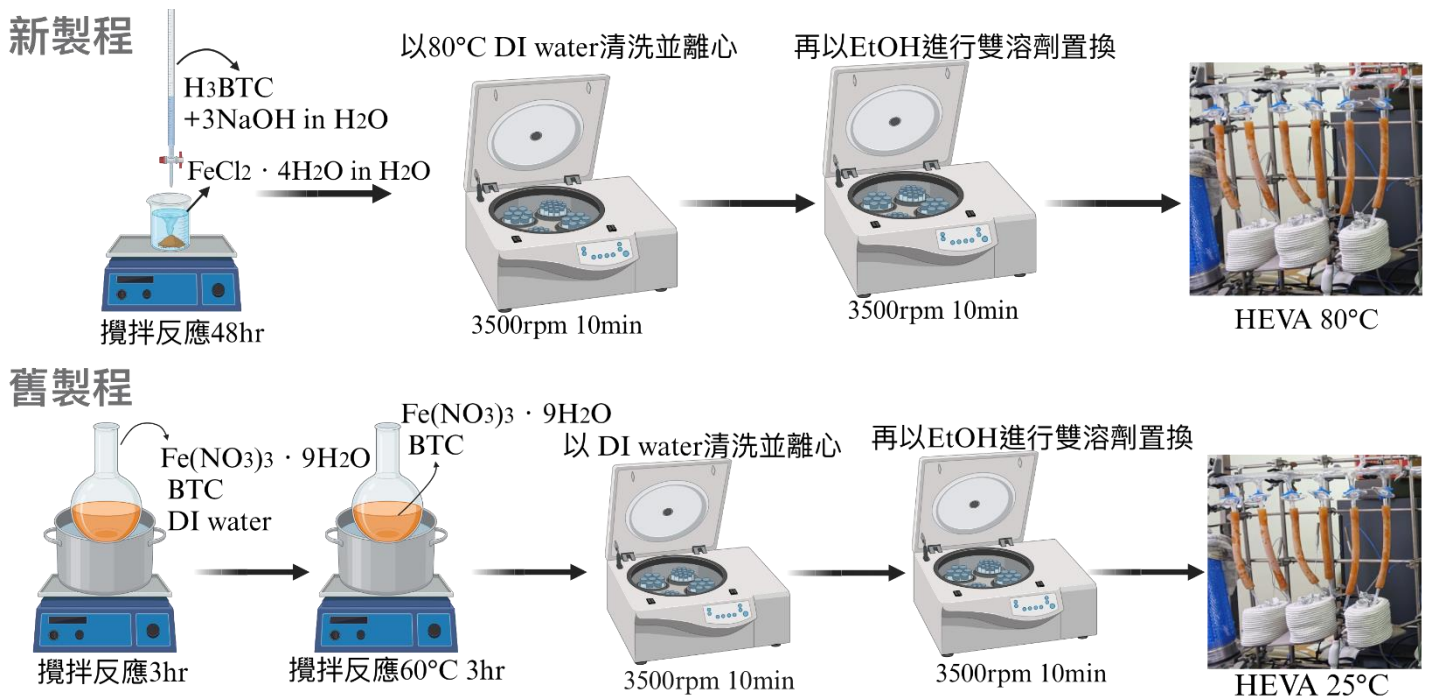


圖 2. 100Fe 新舊製程流程圖(本圖為作者/指導老師使用 Biorender 作圖)

### 二、文獻回顧

#### (一)金屬有機骨架(Metal-Organic Framework, MOF)

又稱為多孔性配位聚合物(Porous Coordination Polymers, PCPs)為奈米材料科學的重要分支。MOF是由金屬陽離子或金屬團簇作為節點(nodes)，以有機配基(ligand)作為橋接，

在特定溫度條件或溶劑環境中自組裝形成一維、二維、三維的金屬網路架構。文章指出，在合成MOF過程中可以透過不同的配基或調節劑(Modulator)形成不同形狀和尺寸的孔洞，在MOF的設計上具有可控性可用在藥物傳遞、化學催化等領域均有廣泛應用。Kitagawa教授於2009年發表文獻將認為MOF的結構兼具柔軟性和剛硬性的高應用性孔洞材料，並依孔洞材料特性區分為三代：第一代金屬骨架，其孔洞在客體分子移除後便不可逆轉地坍塌，無永久孔洞，第二代具有剛性框架，在客體分子吸附前後維持框架保留多孔結構，第三代則具動態調節性架構，對外部刺激(溫度、壓力或溶劑吸附/移除)造成金屬與有機配體的結構自調節，框架反應出相應的化學或物理的可逆反應。

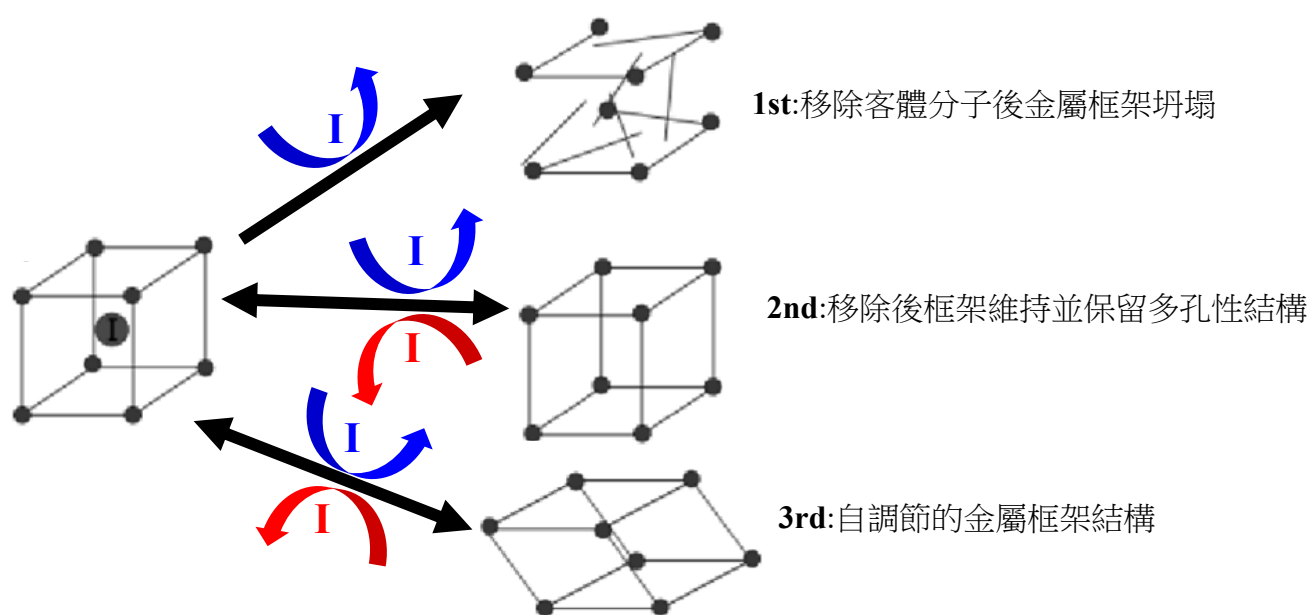


圖 3.依功能性區分 MOF 世代(本圖為作者/指導老師使用 powerpoint、word 作圖)

## (二)常壓溶劑加熱反應(Ambient-pressure solvent heating)

合成MOF的方法有高壓溶劑熱反應、常壓溶劑加熱反應、高溫固態反應、助溶劑長晶法等，其中常壓溶劑加熱反應為較溫和反應法，其優點包括高能效且常壓下反應過程變化較易觀察。反應過程中須注意：

- 1.反應溫度應須低於選用溶劑的沸點
- 2.在反應過程中需定溫
- 3.以磁攪拌子選定轉速，達到反應物的均勻混合
- 4.若選用高揮發性溶劑則需架設迴流冷卻系統，用於防止溶劑過度揮發，造成反應物系濃度變化，以免影響反應系統濃度改變影響產率。

### (三)MOF合成後處理(work-up)

MOF合成完需進行純化並活化等候處理步驟，透過solvent exchange的方式移除中或微孔洞中的客體分子，如加入溶劑、配位基或調節劑活化後，使MOF具有開通的孔洞性，致使有金金屬框架結構具較高的比表面積、吸附性能及結晶度。

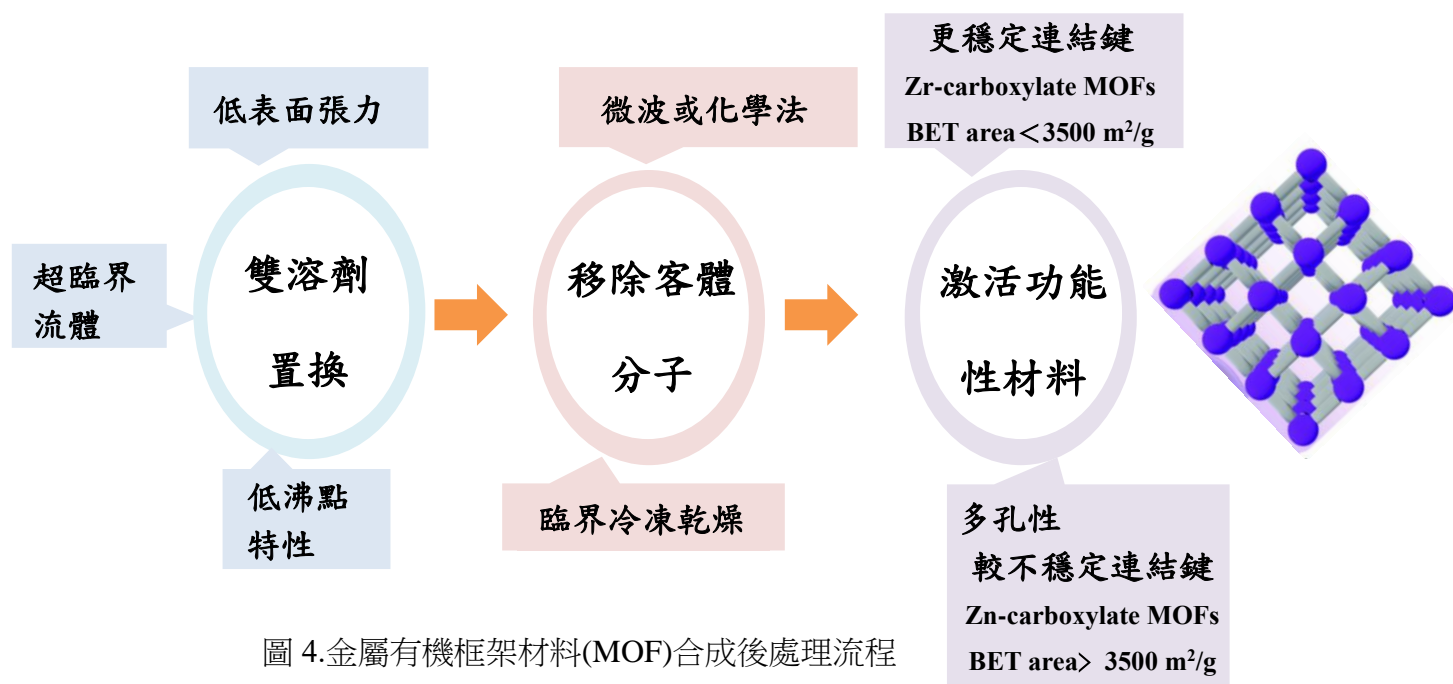


圖 4.金屬有機框架材料(MOF)合成後處理流程  
(本圖為作者/指導老師使用 powerpoint 作圖)

## 貳、實驗設備及器材

### 一、實驗藥品

表 1.實驗藥品列表

藥品中文名稱	藥品化學式 (或英文簡稱)	藥品中文名稱	藥品化學式 (或英文簡稱)
四氯化鋇	ZrCl <sub>4</sub>	丙酮	Acetone
氯化鐵	FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	正己烷	n-Hexane
氯化亞鐵	FeCl <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	氫氧化鈉	NaOH
對苯二甲酸	BDC	甲酸	Formic acid
二氨基對苯二甲酸	BDC-NH <sub>2</sub>	二甲基甲醯胺	DMF
均苯三甲酸	BTC	埃卡瑞丁	Icaridin
去離子水	DI water	敵避	DEET
乙醇	Ethanol	趨蚊酯	IR3535



a.  $ZrCl_4$ 、2-氨基對苯二甲酸      b. 合成出 3 種 MOF      c. 4 種防蚊液

圖 5. 各藥品及合成出 MOF 照(本照片為作者/指導老師拍攝。)

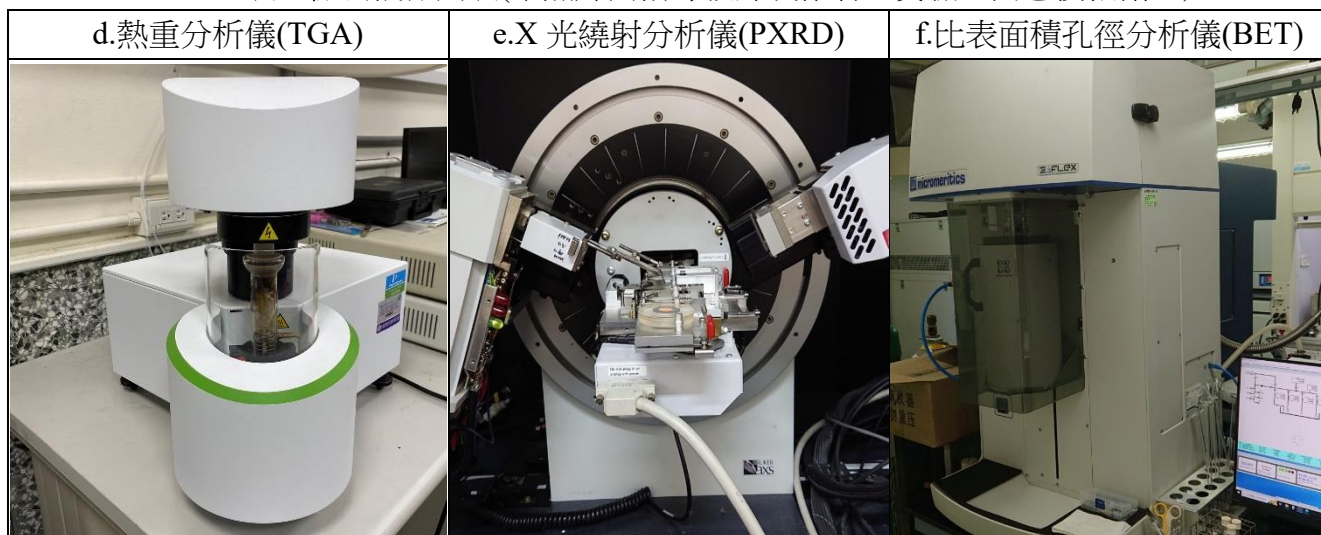
二、實驗器材與設備      表 2. 實驗器材與設備列表(本照片經實驗室同意後拍攝。)

a. 微量刮勺	b. 電子天平	c. 針管	d. 迴旋減壓濃縮儀
e. 離心管	f. 油浴裝置	g. 超音波震盪機	h. 試管震盪器
i. 加熱抽真空裝置 (HEVA)	j. 電磁加熱攪拌器	k. 桌上型離心機	1. 4 位數電子天平

三、檢測儀器      表 3. 檢測儀器列表(本照片由指導教師或作者經實驗室同意後拍攝。)

a. 傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)	b. 超導核磁共振儀(NMR)	c. 紅外線熱重分析儀

表 3. 檢測儀器列表(本照片由指導教師或作者經實驗室同意後拍攝。)



## 參、研究過程及方法

### 一、研究架構流程圖:

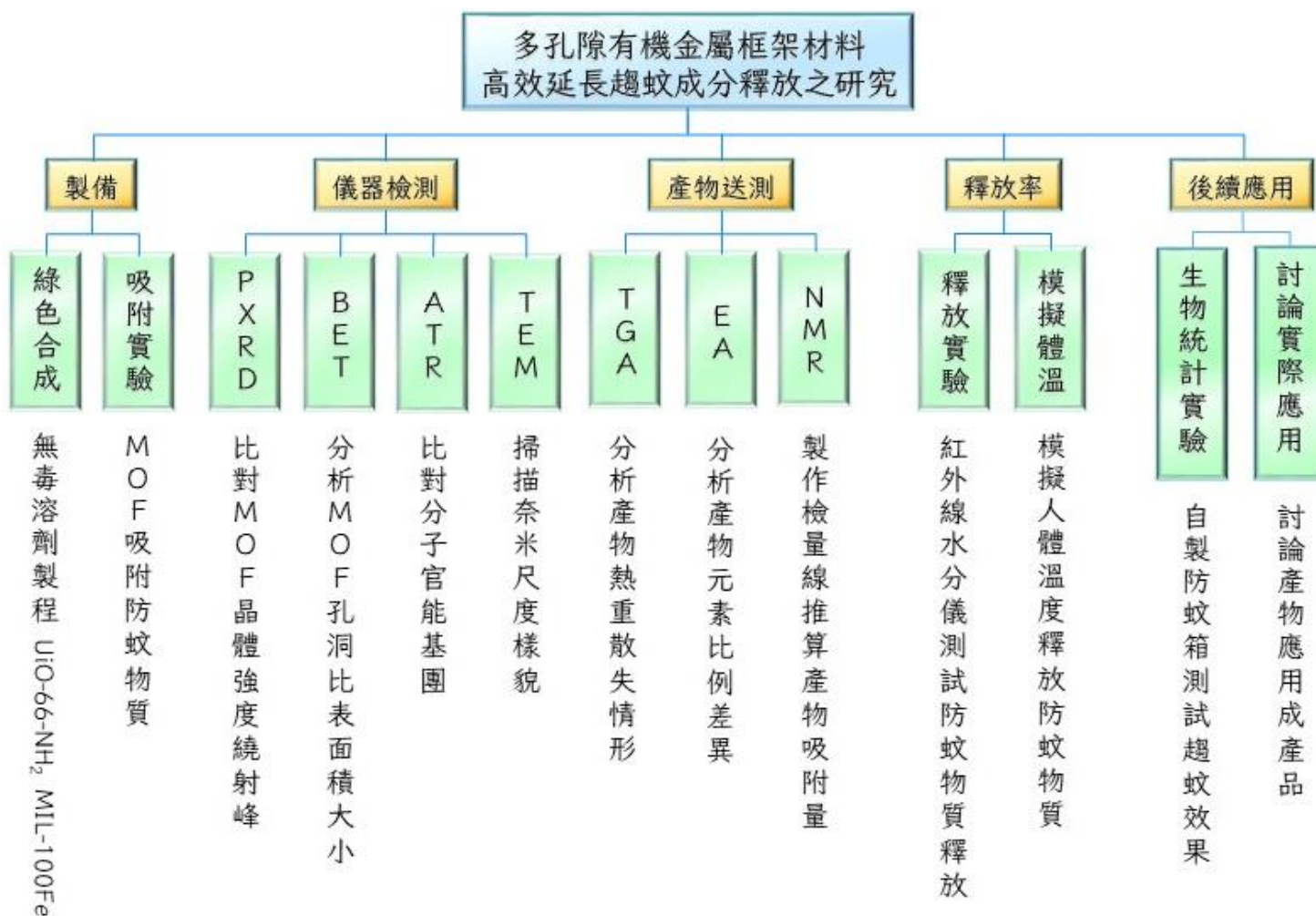


圖 6. 研究流程設計(本圖為作者/指導老師使用 powerpoint 作圖)



## 二、製備 MIL-100Fe

### (一)合成反應：

- 1.反應：秤取氯化亞鐵 2.26 g(溶於去離子水 60 mL)，取 0.9119gNaOH 溶於 60g H<sub>2</sub>O 製成鹼液，將均苯三甲酸 BTC 1.676 g 溶於鹼液中，常溫混合攪拌 48 小時。

### (二)後處理：

- 1.一次洗滌：離心後以去離子水洗滌並離心，重複三次。
- 2.溶劑置換：再以乙醇洗滌並離心，重複三次。
- 3.快速再結晶：完成洗滌後用 HEVA 加熱 80°C 下抽真空，得到乾燥 MIL-100Fe。

### (三)儀器檢測：

1. PXRD 檢測晶體結構。
- 2.ATR 定性官能基。
- 3.BET 法測定孔洞性質。

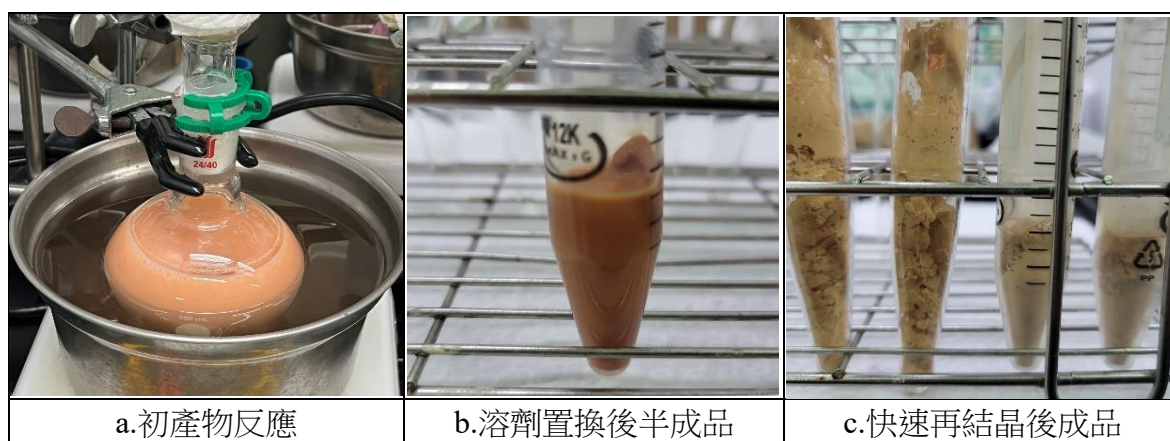


圖 7.MIL-100Fe 合成步驟(本照片為作者/指導老師拍攝。)

## 三、製備 MIL-101Fe

### (一)合成反應：

- 1.取氯化鐵 0.675 g 與對苯二甲酸 0.206 g，混合後加入二甲基甲醯胺 15 mL，油浴(110 °C)攪拌 2 小時。

### (二)後處理：

- 1.一次洗滌：離心後以熱的二甲基甲醯胺洗滌並離心，重複三次。
- 2.溶劑置換：再以甲醇洗滌並離心，重複三次。
- 3.快速再結晶：完成洗滌後用 HEVA 加熱 80°C 下抽真空，得到乾燥 MIL-101Fe。

(三)儀器檢測：

1. PXRD 檢測晶體結構。
2. ATR 定性官能基。
3. BET 法測定孔洞性質。

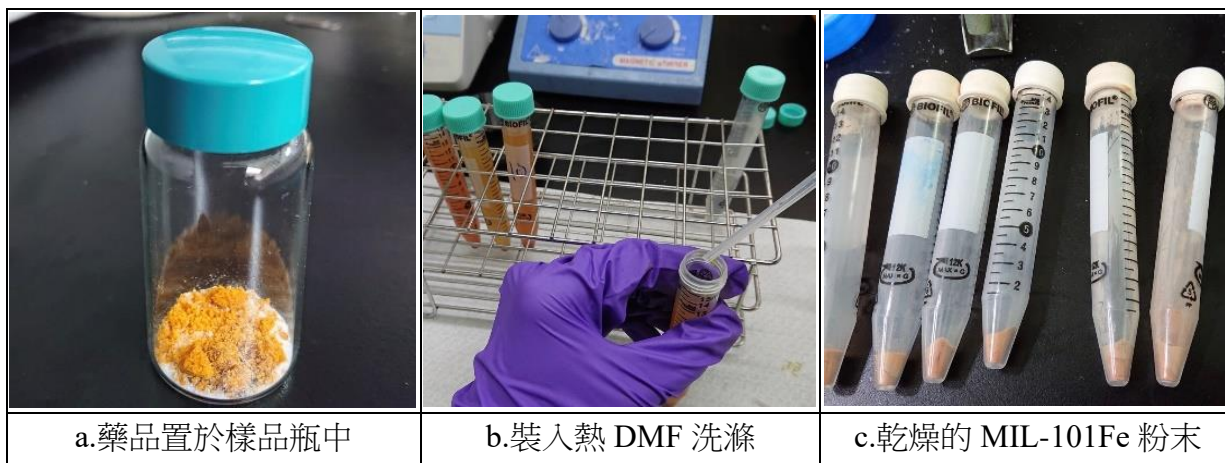


圖 8. MIL-101Fe 合成步驟(本照片為作者/指導老師拍攝。)

四、製備 UiO-66-NH<sub>2</sub>

(一)合成反應：

1. 取四氯化鋯 0.47 g(溶於乙醇 20mL)與二氨基對苯二甲酸 0.362 g，混合後加入甲酸 7 mL 及去離子水 16 mL，常溫攪拌 48 小時。

(二)後處理：

1. 一次洗滌：離心後以乙醇洗滌並離心，重複三次。
2. 溶劑置換：再以丙酮洗滌並離心，重複三次。
3. 快速再結晶：完成洗滌後用 HEVA 加熱 90°C 下抽真空，得到乾燥 UiO-66-NH<sub>2</sub>。

(三)儀器檢測：

1. PXRD 檢測晶體結構。
2. ATR 定性官能基。
3. BET 法測定孔洞性質。



圖 9. UiO-66-NH<sub>2</sub> 合成步驟(本照片為作者/指導老師拍攝。)

## 五、MOFs 吸附防蚊液成分(Icaridin、DEET、IR3535)

### (一)吸附防蚊液成分>Loading)：

- 1.秤量藥品：使用針管吸取一種防蚊物質將 1g 防蚊物質滴入樣品瓶中，再取秤 1g 的一種 MOFs (MIL-100Fe、UiO-66-NH<sub>2</sub>)，加入樣品瓶中混合。
- 2.加入溶劑：加入 5 mL 正己烷，並用 paraffin 將瓶蓋接縫處密封。
- 3.吸附反應：常溫低速攪拌（60 rpm）48 小時。

### (二)後處理：

- 1.洗滌：離心後收集上層液，以正己烷 5 mL 洗滌離心，收集上層液，重複兩次
- 2.乾燥：完成後用 HEVA 常溫抽乾，得到吸附防蚊物質的該種 MOF。
- 3.以丙酮洗滌 MOF 五次的殘餘液作 NMR 檢定。

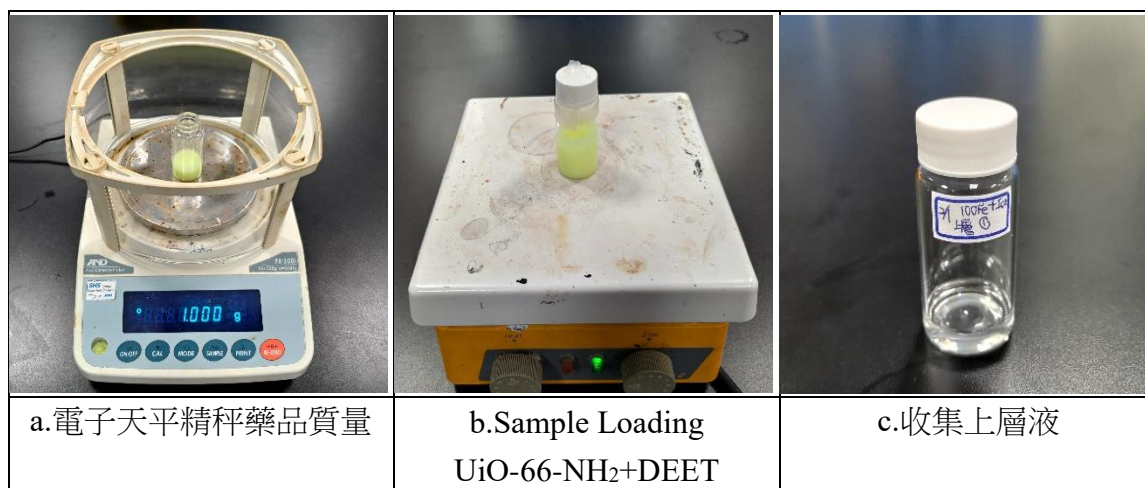


圖 10. MOFs 吸附防蚊液成份實驗流程(本照片為作者/指導老師拍攝。)

## 六、樣品上機 PXRD、ATR 及 TEM 流程:

### (一)PXRD 原理簡述

原子有序形成的晶體結構，其不同層晶面受到 X-ray 照射時，若其反射光之波程差符合波長之整數倍（即符合布拉格公式），便會發生繞射，透過不同繞射角度，代回布拉格繞射公式  $n\lambda=2d\sin\theta$ ，即可求得晶格常數。

### (二)PXRD 粉末 X 射線繞射儀上機前樣品前處理

- 1.樣材顆粒會影響繞射強度變化，故取少量 MOF 粉末用研鉢適當磨細，取樣 0.1 g 置於圓形載台中央，並以秤紙壓平。

- 2.將圓形載台設置於儀器中，關上繞射儀保護門，使用電腦操作視窗設定掃描參數。以 MIL-100Fe 為例，設定掃描角度為  $2.5\theta \sim 30\theta$ ，掃描速度 0.5 秒，開始測量。
- 3.測量完畢後儲存檔案，按下 Stop 及 X-ray off，才將保護門打開取出樣品。

### (三)PXRD 觀測 MOF 晶體

- 1.圓形載台的樣品面朝上取 0.1g 樣品置於載物台的中心位置。
- 2.關上繞射儀保護門，開啟電腦螢幕操作視窗 measurement server 設定操作條件，輸入掃描速度 0.5s，掃描角度為  $2^\circ-60^\circ$ ，開始測量按下 start 鈕。



圖 11.PXRD 圓形載台  
(本照片經實驗室同意後拍攝。)

- 3.測量完畢後儲存檔案，按下 Stop 及 X-ray off，才可將保護門打開取出樣品。

### (四)ATR-FTIR 原理簡述

ATR 全名為 Attenuated Total Reflection 衰減式全反射，紅外光在晶面與樣品介面間發生全內反射，當分子中的化學基團吸收紅外光，滿足震動越遷後釋放能量被偵測，透過傅立葉轉換其訊號為圖譜，從便可得出位於特定波段的官能基。

### (五)ATR 紅外線光譜上機流程

- 1.使用傅立葉紅外線光譜儀 ATR 套件，開機後利用電腦操作介面設定掃描波數為  $400-4000\text{cm}^{-1}$ ，進行背景掃描。
- 2.取樣品置於鑽石載台中央，確保樣品覆蓋於紅外透光晶體面上，進行樣品掃描(固體需將壓機下壓確保樣品貼合於晶面)。掃描完成後清潔載台，進行其他樣品測量。



圖 12. ATR 紅外線光譜儀 (本照片由指導教師或作者經實驗室同意後拍攝。)

### (六)TEM 穿透式電子顯微鏡上機流程及簡介

- 1.樣品顆粒若達微米級以上，需研磨為奈米顆粒才可上機觀測。

2.樣品製備的關鍵取決於能否於銅網上均勻分散，以用超音波震盪器將 MOF 粉末在乙醇溶劑中分散成懸浮液。

3.以滴管吸取懸浮液滴 3 滴於銅網上，待其乾燥或用濾紙吸乾後,即可上機電顯觀察樣品。

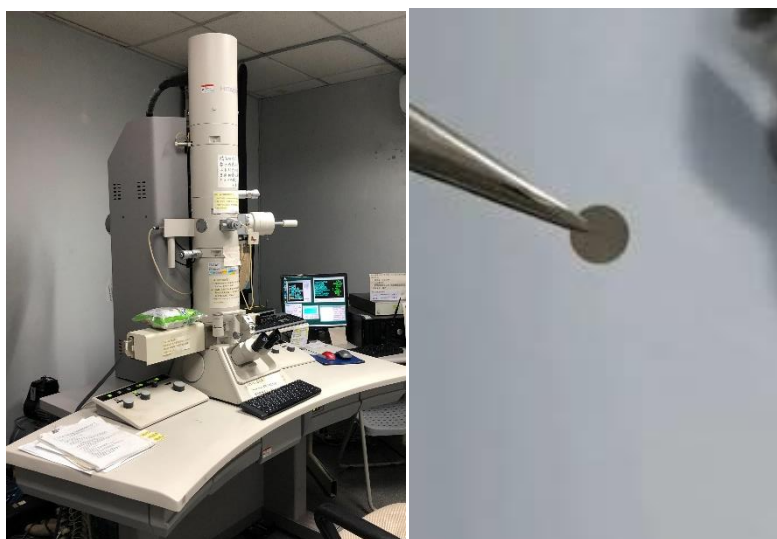


圖 13. TEM 穿透式電子顯微鏡及銅網(本照片由指導教師或作者經實驗室同意後拍攝。)

#### (七) BET 法原理簡述(測量氮氣恆溫吸脫附曲線)

BET 理論是三位科學家的提出解釋氣體分子在固體表面吸附現象的理論，測量的是氣體恆溫的吸脫附曲線。當溫度接近氣體的液化點時，氣體動能最小，容易吸附於固體孔隙中，透過在一定壓力下的確定吸附量，進而去求出被測樣品之比表面積。

#### (八) BET 上機檢測流程

- 1.水與油等雜質會影響孔洞的吸脫附性質。在樣品管及塞子秤重後，添入樣品約 100 mg，並開啟電腦操作視窗設定相關參數，脫氣去除雜質。
- 2.除氣後秤重，將樣品管安裝至儀器上，再進行原位脫氮。完成後於杜瓦瓶中裝填液氮，輸入重量資料，再次確認相關設定，並開始微孔分析。
- 3.完成分析後，將杜瓦瓶取出，回收多餘液氮，並將資料整理作圖。

### 七、自製活動式開關蚊箱進行防蚊液趨避作用生物統計實驗

(實驗過程及圖 14 及圖 15 參考口說講解 ppt 附錄二)

## 肆、研究結果

一、探討不同 MOF 後處理洗脫溶劑對 MOF 純度、產率及晶體結構的影響，UiO66-NH<sub>2</sub> 使用乙醇及丙酮溶劑，MIL-101Fe 使用甲醇及 DMF 洗脫，而 MIL-100Fe 則以水洗脫。

(一)實驗數據:

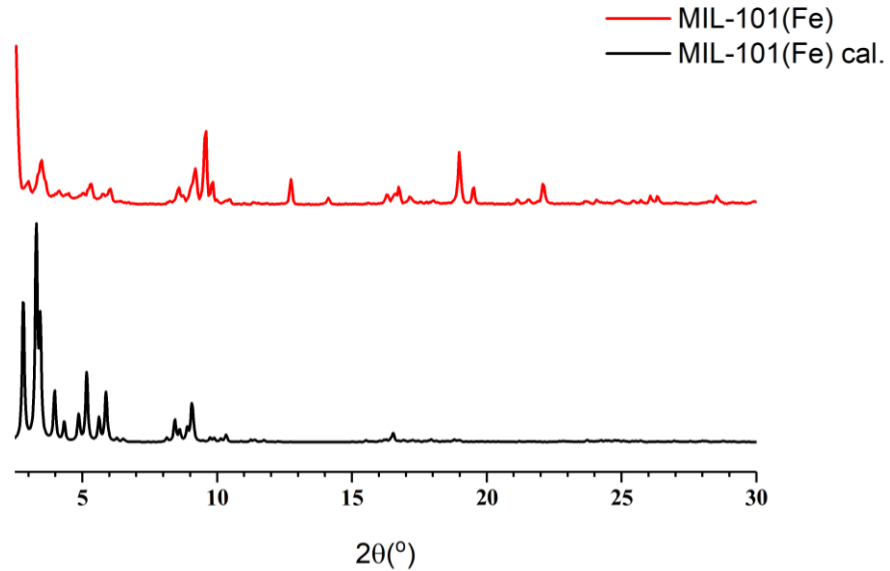


圖 16.合成出 MIL-101Fe 的 PXRD 圖和理論值比較

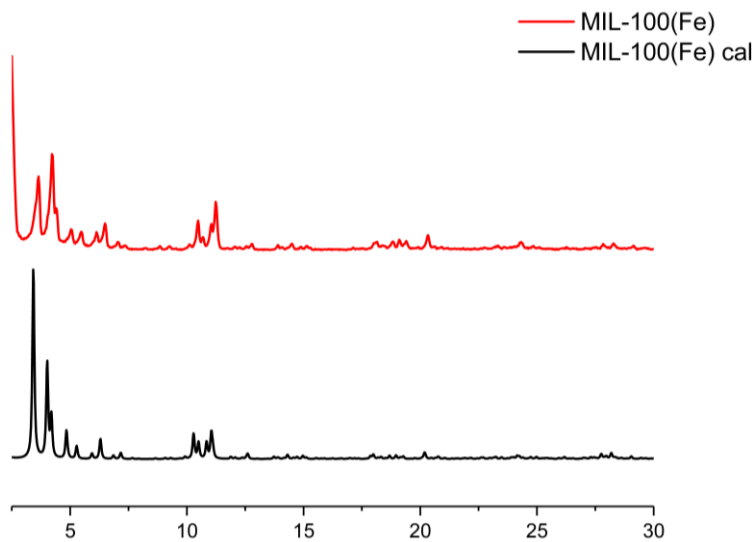


圖 17.合成 MIL-100Fe 的 PXRD 圖和理論值比較

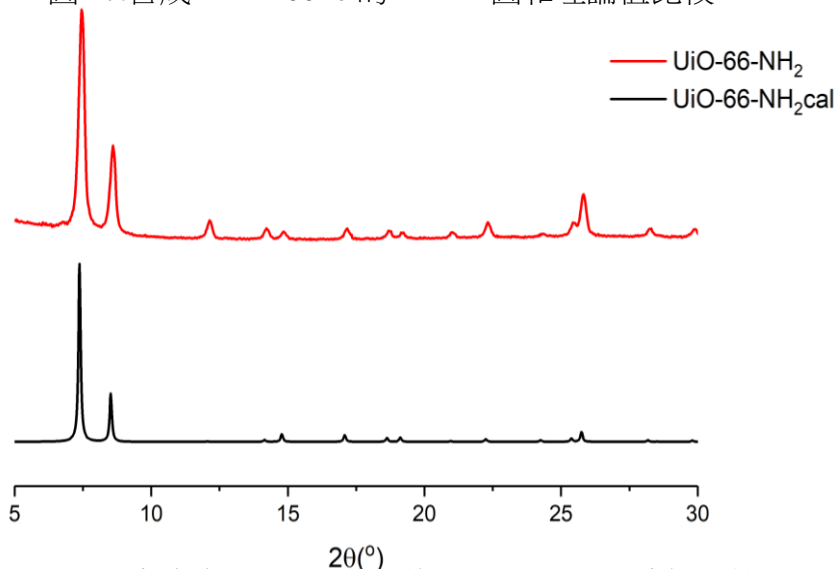


圖 18.合成出 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 PXRD 圖和理論值比較

(圖 16-18 為作者/指導老師使用 Origin 製圖)

(二)實驗結論:

- 1.由圖 16 可知 MIL-101Fe 主要 peak 於  $2\theta$  值  $2.8^\circ$ 、 $3.3^\circ$ 、 $3.98^\circ$ 、 $4.86^\circ$ 、 $5.16^\circ$ 、 $5.62^\circ$ 、 $5.88^\circ$ 、 $8.44^\circ$ 、 $9.08^\circ$ ，由圖 17 可知 MIL-100Fe 主要 peak 於  $2\theta$  值  $3.42^\circ$ 、 $4.02^\circ$ 、 $4.84^\circ$ 、 $5.28^\circ$ 、 $5.94^\circ$ 、 $6.3^\circ$ 、 $6.84^\circ$ 、 $7.16^\circ$ 、 $10.28^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $10.84^\circ$ 、 $11.04^\circ$ ， UiO-66-NH<sub>2</sub> 主要 peak 於  $2\theta$  值  $7.38^\circ$ 、 $8.52^\circ$ 、 $14.78^\circ$ 、 $17.08^\circ$ 、 $18.64^\circ$ 、 $19.14^\circ$ 、 $22.26^\circ$ 、 $25.34^\circ$ 、 $25.74^\circ$ 。
- 2.合成出來的 3 種 MOF 其 peak  $2\theta$  值有符合理論計算值，故進行以下變因討論。

二、以 UiO66-NH<sub>2</sub> 進行  $30^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 反應溫度下的合成，探討不同反應溫度對 MOF 純度、產率及晶體結構的影響。

(一)實驗數據:

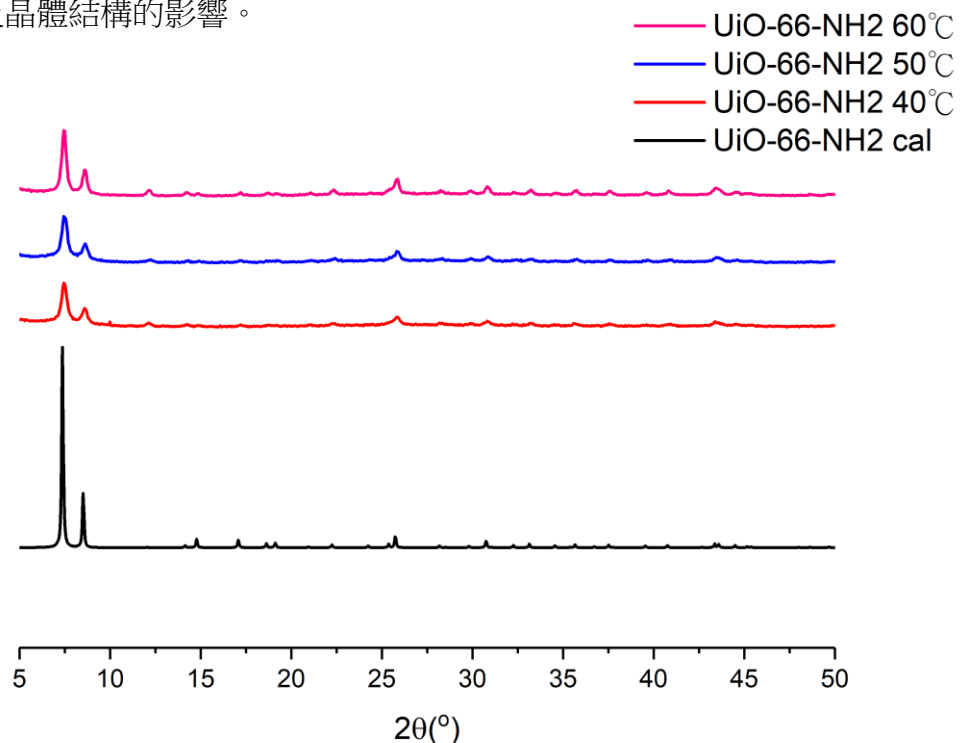


圖 19.不同反應溫度下 UiO-66-NH<sub>2</sub> PXR D 圖

(本圖為作者/指導老師使用 Origin 製圖)

(二)實驗結論

由圖 19 可知，不同反應溫度下 UiO-66-NH<sub>2</sub> 於  $2\theta=7.5^\circ$ 時的 X ray 繞射主峰強度， $40^\circ\text{C}$ : 1899 a.u.、 $50^\circ\text{C}$ : 2034 a.u.、 $60^\circ\text{C}$ : 2972 a.u.，可知隨著溫度越高繞射峰強度越強，由布拉格晶體繞射原理可知峰的強度越大，於固定晶間格的晶體分子數就越多，故合成 UiO-66-NH<sub>2</sub> 環境溫度越高，UiO-66-NH<sub>2</sub> 的產率越高。

### 三、探討不同反應時間對 MOF 純度、產率及晶體結構的影響

#### (一)實驗數據:

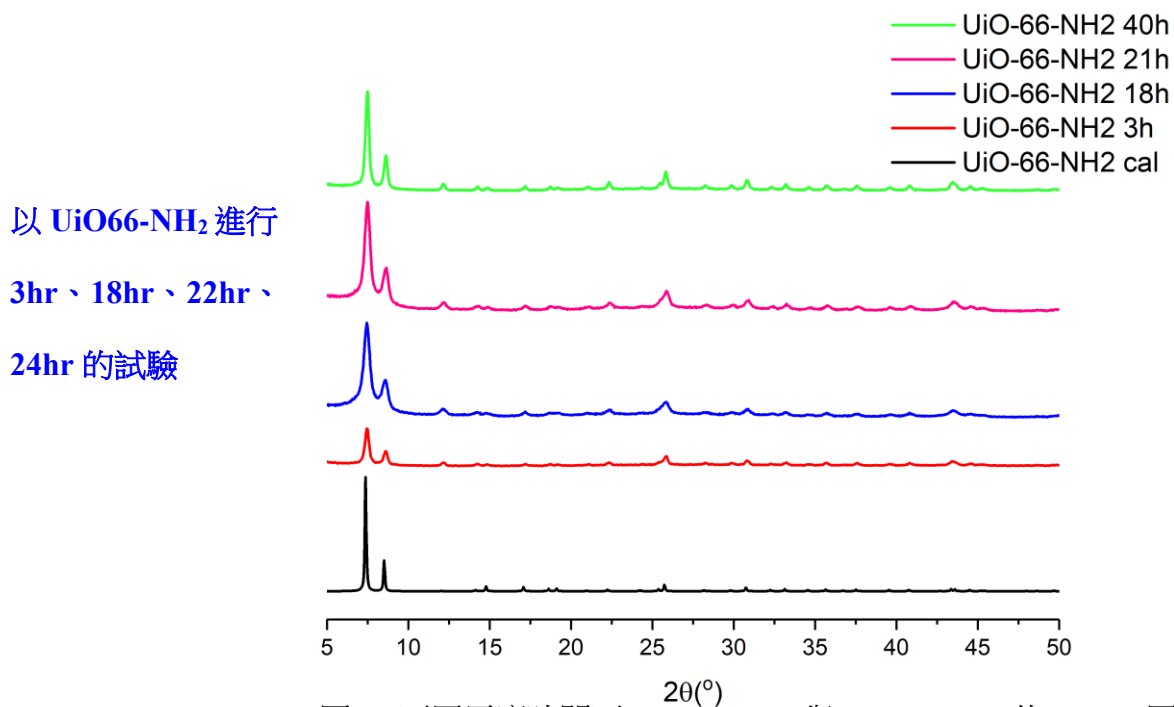
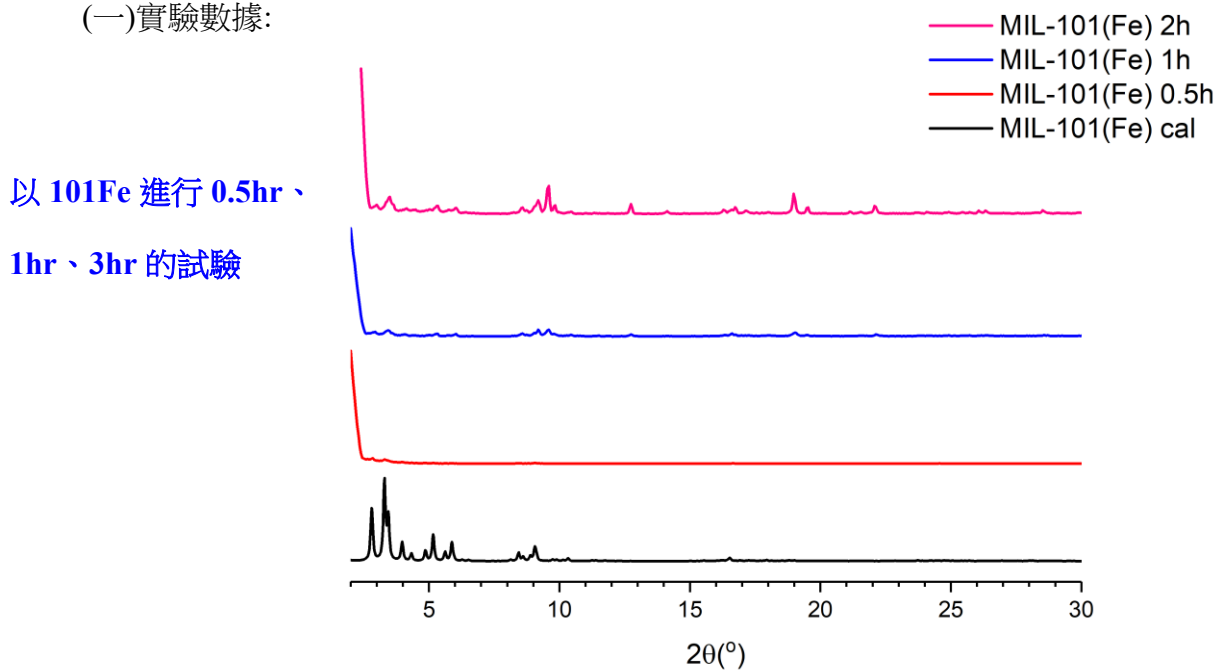


圖 20.不同反應時間下 MIL-101(Fe)與 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 PXRD 圖

(本圖為作者/指導老師使用 Origin 製圖)

#### (二)實驗結論:

由圖20可知，待測MOF皆取0.1g上機測PXRD，在操縱變因不同反應時間下UiO-66-NH<sub>2</sub>於 $2\theta=7.5^\circ$ 時的X ray繞射主峰強度:3hr: 2948 a.u.、18hr: 6625 a.u.、21hr: 8252 a.u.、40hr:8212 a.u.，可知隨著反應時間越長繞射峰強度越強，UiO-66-NH<sub>2</sub>產率越高，但在超過20hr後X射線繞射主峰強度沒有太大變化，故反應時間超過20小時後產率差異不大。而MIL-101Fe



於 $2\theta=9.5^\circ$ 時的X ray繞射主峰強度亦隨反應時間逐漸增加0.5hr: 2 a.u.、1hr: 598 a.u.、2hr: 2962 a.u.，故反應時間越長繞射峰強度越強。實驗結果顯示反應時間對於MOF合成的重要性，適當的反應時間能夠明顯提高MOF的晶體質量及產率。

四、固定反應試劑莫耳比，探討反應試劑的量(等比例放大)對 MOF 純度、產率的影響

(一)實驗數據:

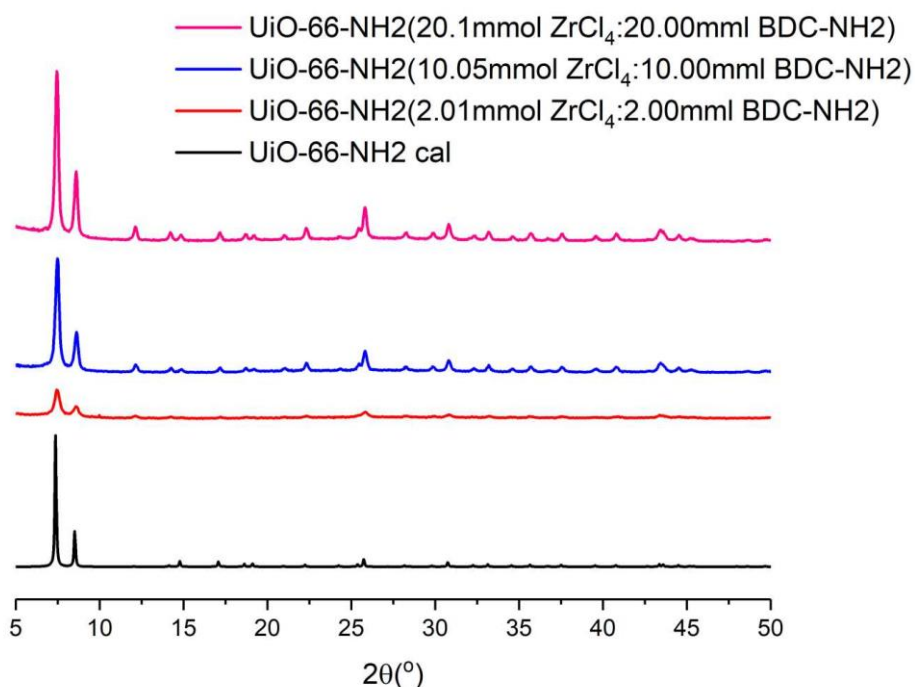


圖 21.等比例放大反應試劑的量對 MOF 純度、產率的影響(本圖為作者/指導老師使用 Origin 製圖)

(二)實驗結論:不同反應試劑的量影響合成 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的產率

標準劑量(21hr): 0.47g ZrCl<sub>4</sub>+0.362g BDC-NH<sub>2</sub>，產率  $0.3058/0.832=36.7\%$

放大 5 倍(40hr): 2.35g ZrCl<sub>4</sub>+1.81g BDC-NH<sub>2</sub>，產率  $1.4289/4.16=34.3\%$

放大 10 倍(24hr): 4.70g ZrCl<sub>4</sub>+ 3.62 BDC-NH<sub>2</sub> 產率  $2.6569/8.32=31.9\%$

由上述實驗可知反應時間超過 20 小時產率差異不大，以上 3 種劑量反應時間皆超過 20 小時，故操縱變因為各反應試劑的量，等比例放大後產率反而降低，故推論反應式劑量越多，反應物系越不易均勻混合，分子間的有效碰撞分率降低所導致。

五、UiO66-NH<sub>2</sub> 加入乙醇及 ZrCl<sub>4</sub>，以探討試劑加入次序對 MOF 產率及晶體結構的影響

(一)實驗數據:

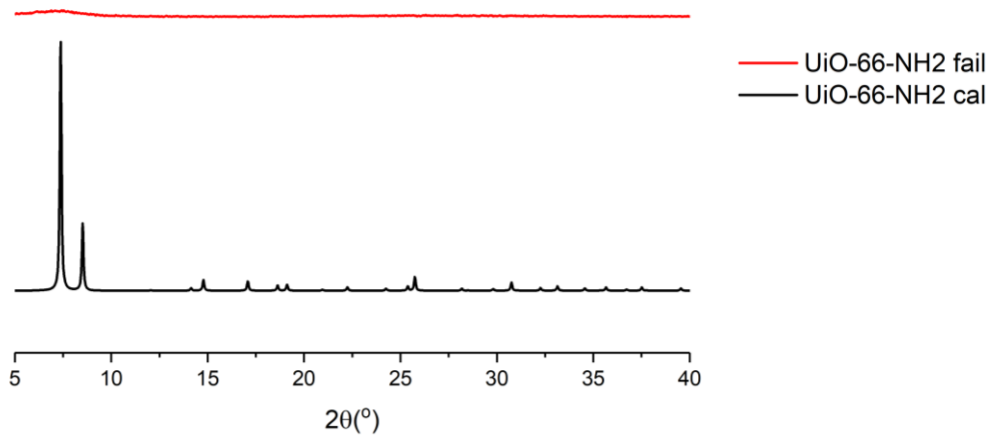


圖 22. 試劑加入次序對 MOF 產率及晶體結構的影響

(本圖為作者/指導老師使用 Origin 製圖)

(二) 實驗結論:

在合成 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的實驗過程當中，若反應試劑先加入 ZrCl<sub>4</sub>，上機檢測 PXRD 皆無強度峰訊號，發現 ZrCl<sub>4</sub> 遇水氣易分解成 ZrOCl<sub>2</sub> 和 HCl，導致 ZrCl<sub>4</sub> 在和 2-氨基對苯二甲酸反應前已分解掉，故在後續的合成反應中，反應試劑加入的次序都是先加入 EtOH 後再加入 ZrCl<sub>4</sub>，以防止 ZrCl<sub>4</sub> 在空氣中吸收過多水氣而致合成失敗。

六、以 ATR 檢測 MOF 吸附防蚊液成份前後的差異，以確認對防蚊液成份的吸附性，防蚊液選定 Icaridin、IR3535、DEET 及 PMD。

(一) 實驗數據:

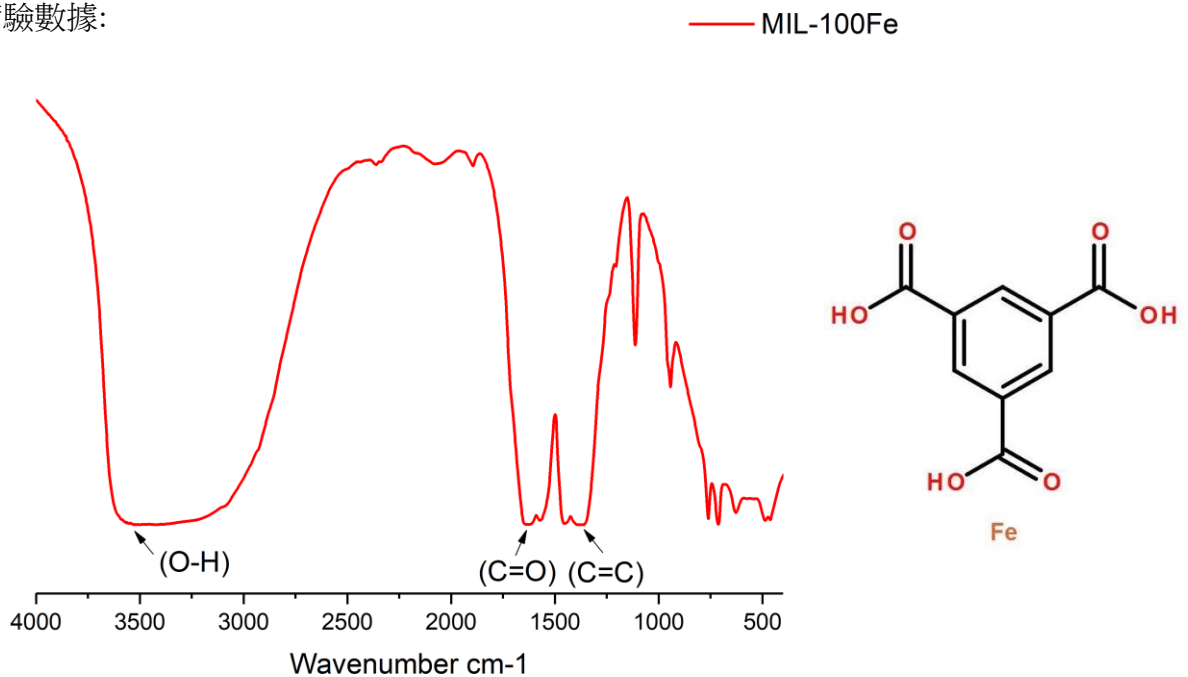


圖 23. 合成出 MIL-100Fe 的 IR 圖

(本圖為作者/指導老師使用 Origin、Chemdraw 製圖)

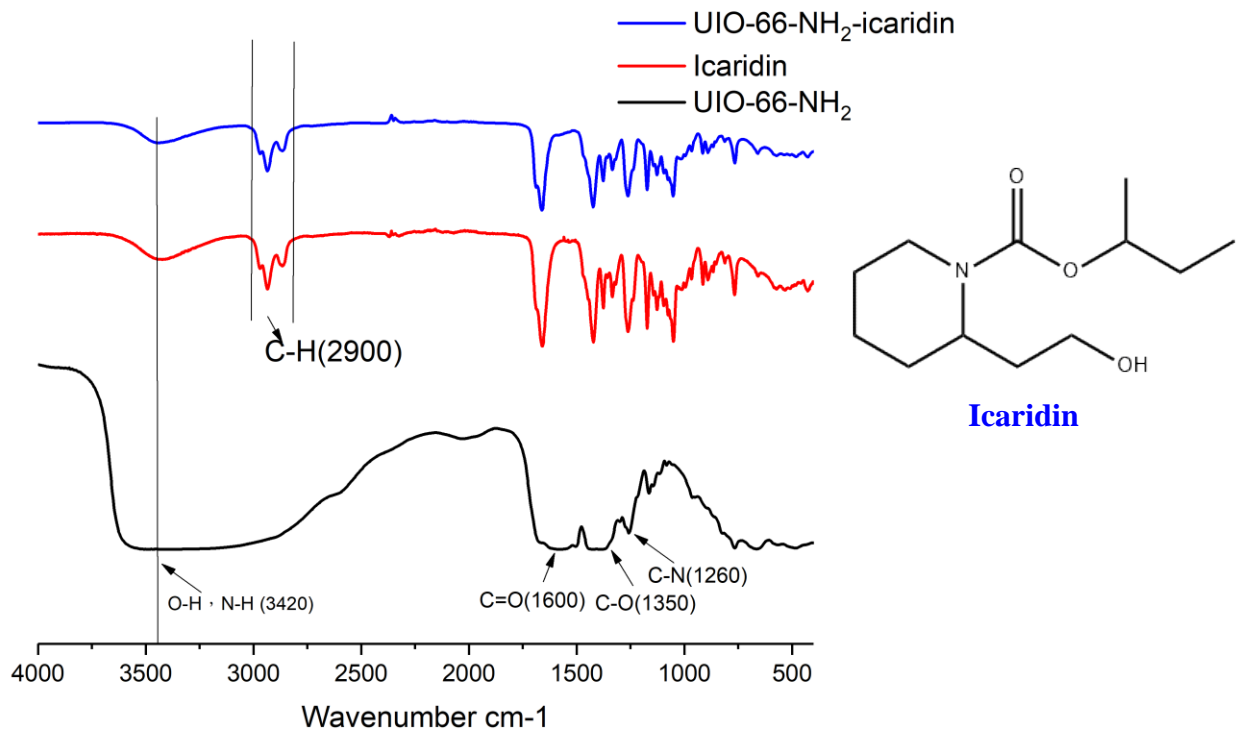


圖 24. UiO66-NH<sub>2</sub> 的吸附 Icaridin 前後 IR 圖對比

(二)實驗結論: (本圖為作者/指導老師使用 Origin 及 Chemdraw 製圖)

圖 23 為 MIL-100Fe 的 IR 圖，如波長 3550 的 O-H 峰，波數 1660 cm<sup>-1</sup> 為 C=O 官能基，波數 1340 cm<sup>-1</sup> 為 C=C，而圖 24 為 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 前後的 IR 圖對比，Icaridin 在波數 2900 cm<sup>-1</sup> 具 C-H stretch vibration 特徵峰，而吸附 Icaridin 的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 上亦有此峰，而純 UiO-66-NH<sub>2</sub> 上則沒有 C-H 特徵峰，即代表 UiO-66-NH<sub>2</sub> 已吸附有防蚊液成份 Icaridin 的證據。

七、以熱重分析儀(TGA)觀測 100Fe、101Fe 即 UiO66-NH<sub>2</sub> 三種 MOF 在升溫過程中的熱重散失情況，其中 UiO66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 測試中以 TGA 檢測 Icaridin 的吸附率。

(一)實驗數據:

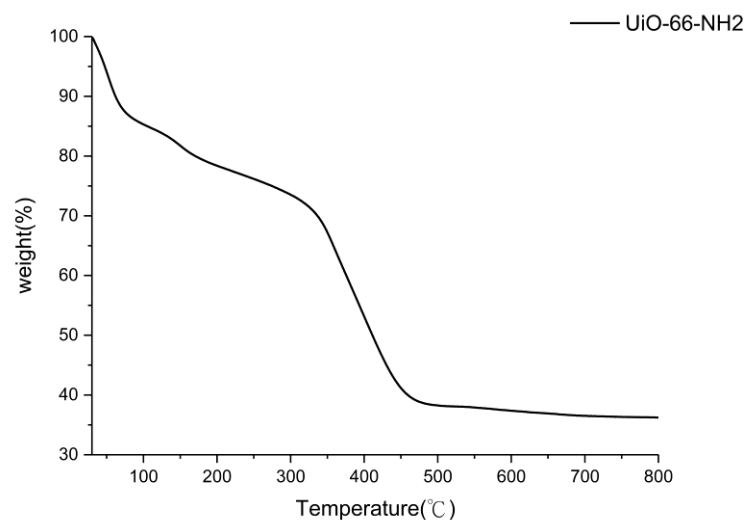
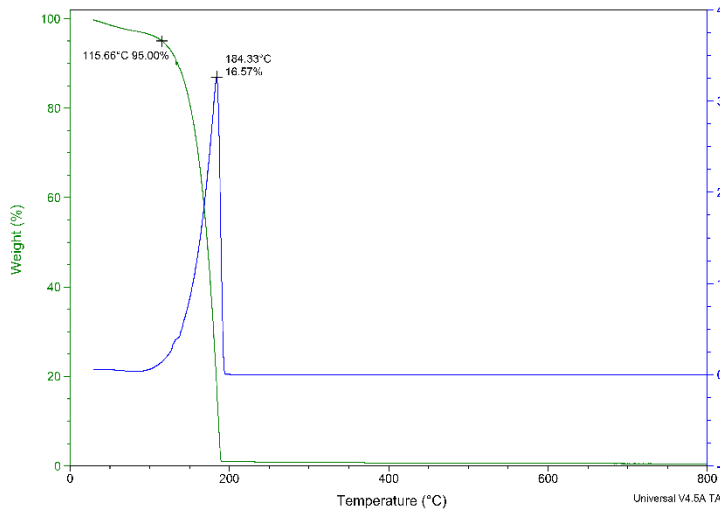
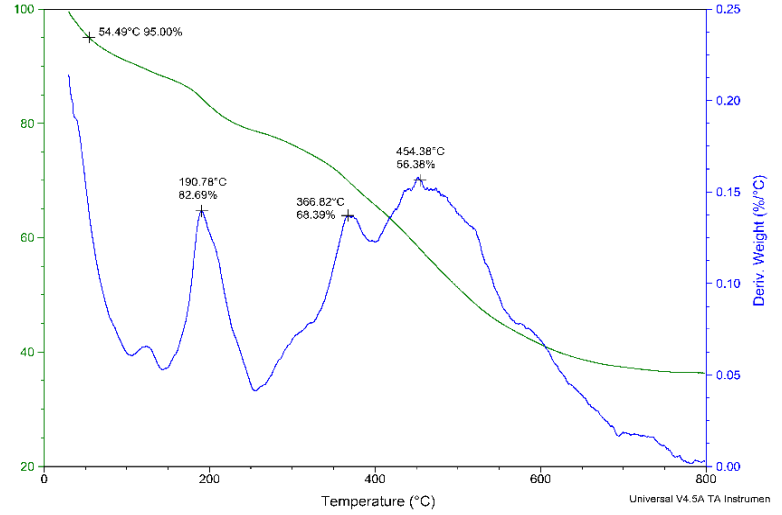


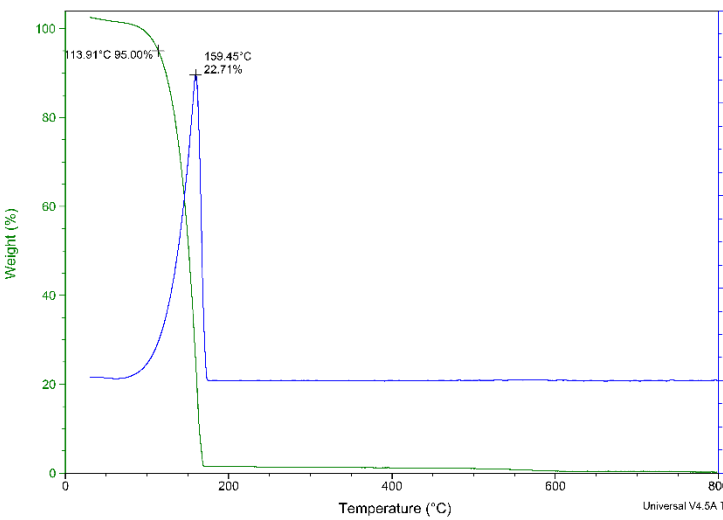
圖 25.TGA 觀測 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的熱重散失情形  
(本圖為作者/指導老師使用 Origin 製圖)



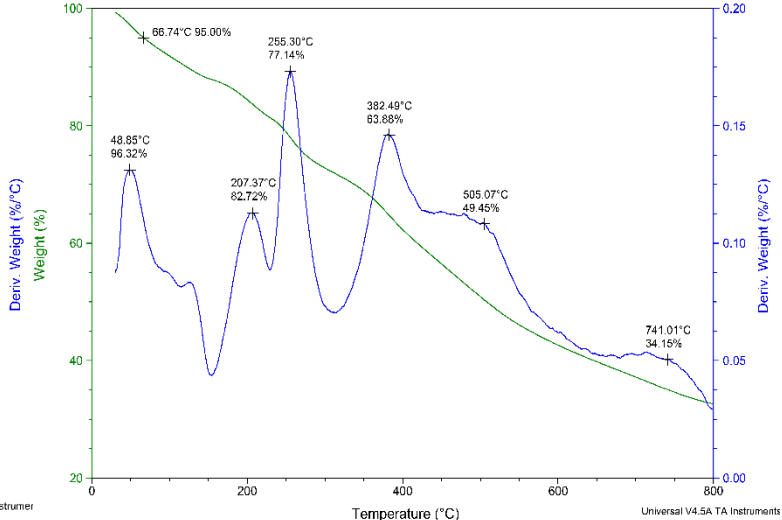
**Icaridin**



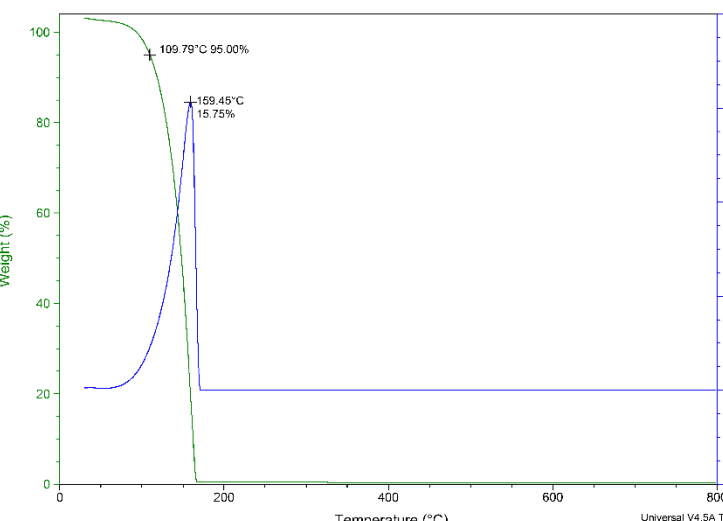
**UIO66-NH<sub>2</sub>+Icaridin**



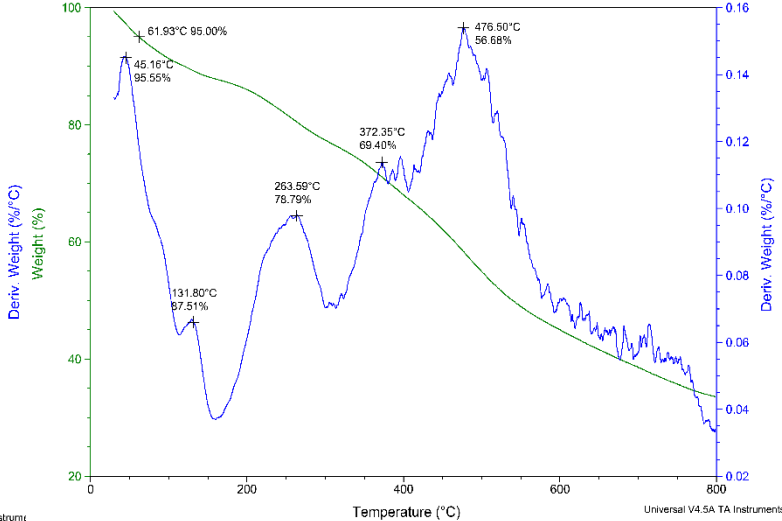
**IR3535**



**UIO66-NH<sub>2</sub>+IR3535**



**DEET**



**UIO66-NH<sub>2</sub>+DEET**

圖 26.TGA 觀測 UIO66-NH<sub>2</sub> 吸附各防蚊液成分前後升溫過程中的熱分解率  
(本照片由學校經費送測大學端取得)

(二)實驗結論:

1.由圖 26 可知 116°C 到 184°C 為 Icaridin 受熱散失的溫度區間，Icaridin 從 115°C 上升到 184°C 時，重量比率從 95.00% 下降到 16.57%，在此溫度區間範圍內熱損率下降 78.43%，可知 114°C 到 159°C 為 IR3535 受熱散失的溫度區間，IR3535 從 114°C 上升到 159°C 時，重量比率從 95.00% 下降到 22.71%，在此溫度區間內熱損率下降 72.29%，可知 110°C 到 159°C 為 DEET 受熱散失的溫度區間，DEET 從 110°C 上升到 159°C 時，重量比率從 95.00% 下降到 15.75%，此溫度區間內熱損率下降 79.25%。

2.UIO-66-NH<sub>2</sub> +Icaridin 圖，54°C 到 191°C 為 Icaridin 受熱散失溫度區間，54°C 升到 191°C 時，重量比率從 95.00% 下降到 82.69%，總計散失 12.31% 的熱重散失比率。UIO-66-NH<sub>2</sub> +IR3535 圖 67°C 到 207°C 為 IR3535 受熱散失的溫度區間，從 67°C 上升到 207°C 時，熱重散失從 95.00% 下降到 82.72%，總計散失 12.28% 的熱重散失比率。UIO-66-NH<sub>2</sub> +DEET 圖，45°C 到 264°C 為 DEET 受熱散失的溫度區間，從 45°C 上升到 264°C 時，重量比率從 95.55% 下降到 78.79%，總計散失 16.21% 的熱重散失比率。由圖 26 可以看出 MIL-100Fe MOFs，在溫度加熱到 1000°C 時會完全分解完畢，分解完後重量比率只剩下 17.1307%。而 MIL-101Fe MOFs，在 650°C 時完全分解完畢，分解完後重量比率只剩下 30.5241%。

八、以 TEM 觀察 MOF 組成微粒粒徑及孔洞分佈，並對比 MOF 吸附防蚊液後差異性

(一)實驗數據:

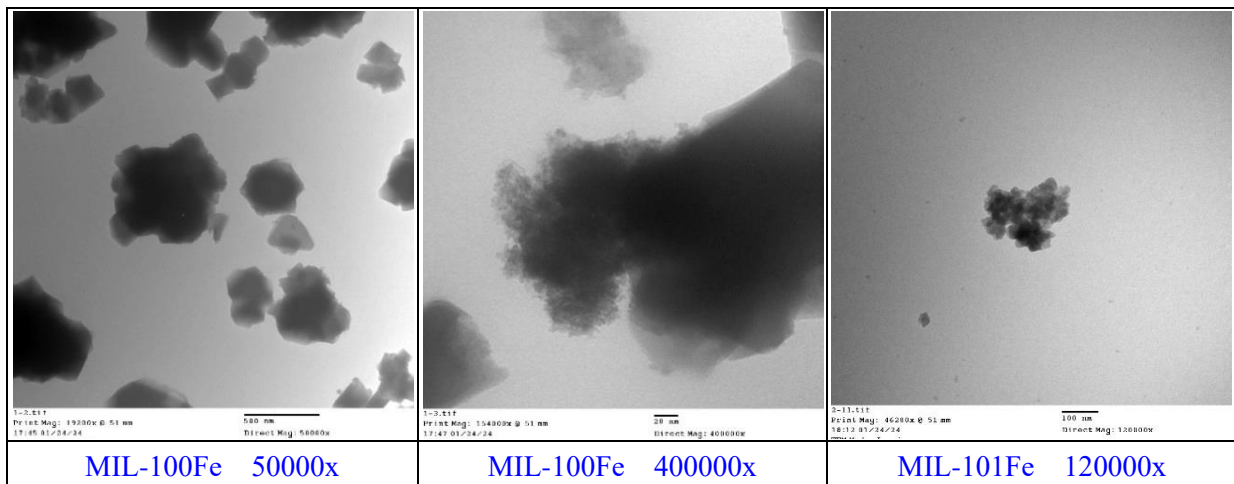


圖 27.TEM 觀測 MIL-100(Fe)及 MIL-101(Fe)

(本照片由學校經費送測大學端取得)

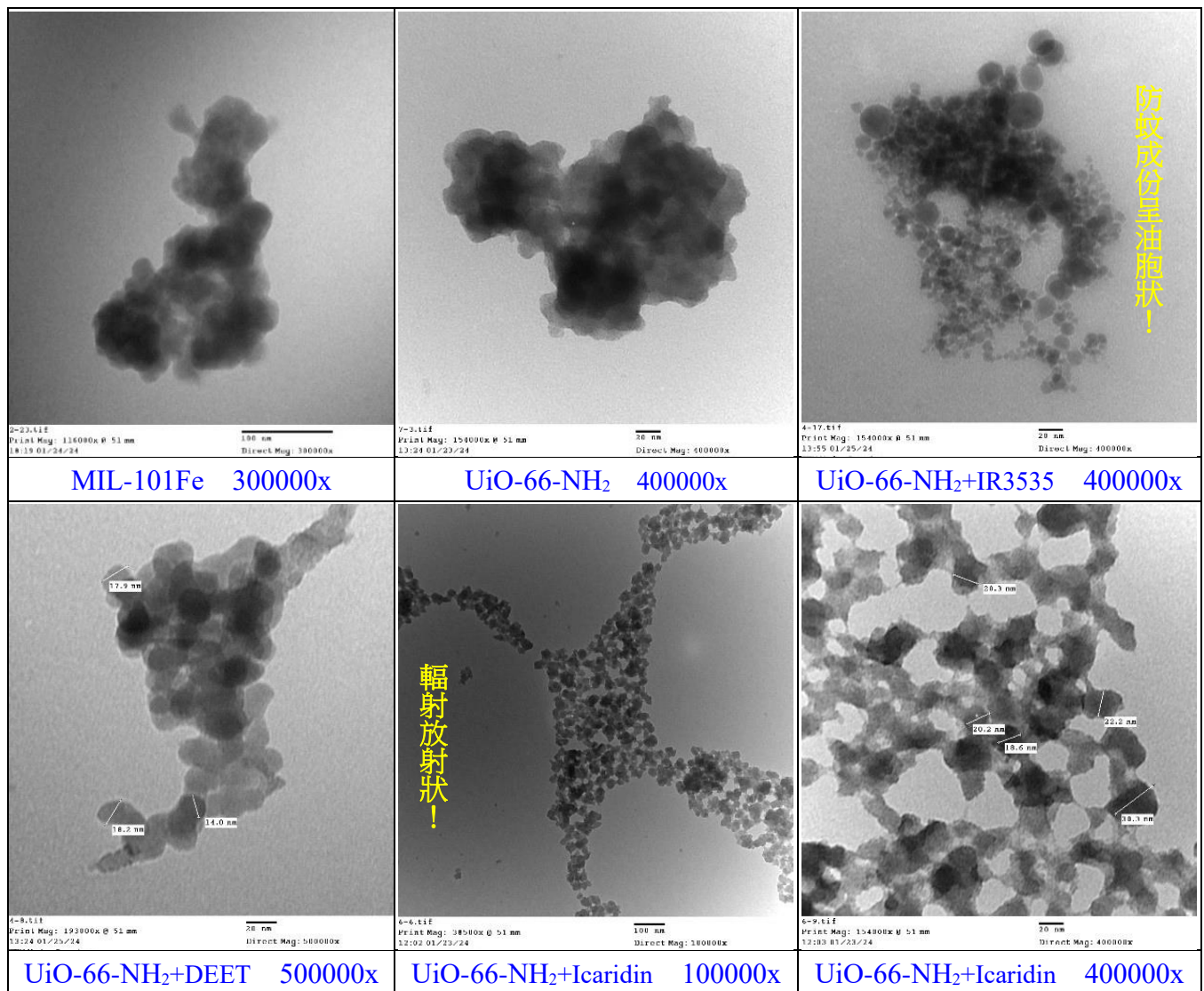


圖 28.TEM 觀測 UiO-66-NH<sub>2</sub> 及吸附防蚊液成分後的差異性

(本照片由學校經費送測大學端取得)

## (二)實驗結論:

由圖 27、28 知 MIL-100Fe、MIL-100Fe、UiO66-NH<sub>2</sub> 等 MOFs 在微觀尺度下是分散的團塊結構，由多 MOF 粒子組成，團塊周圍色淺而四周深色，且明顯可見組成粒子間隙孔洞最小達 10nm。UiO66-NH<sub>2</sub> 吸附防蚊物質(Icaridin、DEET、IR3535)後可見深淺的細小 MOF 組成微粒及其粒徑在 14-20nm 間，還見 UiO66-NH<sub>2</sub> 在吸附 Icaridin 後呈現中間聚集，往周圍輻射放射狀，其規律的粒子排列與未吸附 Icaridin 前的團塊結構明顯不同，也印證了 MOF 框架主體與客體分子間作用(host-guest interactions)的關聯性，二者明顯具有分子自組裝的現象。而吸附 IR3535 後，則是在周圍出現油胞狀的防蚊物質，表示 MOFs 具有抓附防蚊物質的能力。

九、以元素分析儀定量 UiO66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 前後 N、C、H 等元素含量的差異性。

(一)實驗數據:

表 4. UiO66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 前後元素分析列表

Sample code	Weight(mg)	N%	C%	S%	H%
sulfanilic acid	3.827	8.090	41.610	18.500	4.070
standard 測出值	4.019	8.110	41.580	18.529	4.065
Uio-66-NH <sub>2</sub>	3.991	2.920	23.930		3.905
Uio-66-NH <sub>2</sub>	4.245	2.930	23.960		3.890
Uio-66-NH <sub>2</sub> -icaridine	4.275	4.810	44.290		6.434
Uio-66-NH <sub>2</sub> -icaridine	4.366	4.810	44.320		6.563

(二)實驗結論:

由表 4 可知未吸附 Icaridin 的 UiO-66-NH<sub>2</sub> N 的%數為 2.930、C 的%數為 23.960、H 的%數為 3.890，而有吸附 Icaridin 的 UiO-66-NH<sub>2</sub> N 的%數為 4.810、C 的%數為 44.320、H 的%數為 6.563，吸附 Icaridin 後 N 元素含量增加此因 Icaridin 化學式 C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>，氮元素含量佔比 6.11%，在加入 Icaridin 後提高氮元素的含量占比。

十、以 NMR 製作 Icaridin、DEET 及 IR 3535 檢量線，用以求算洗脫液中防蚊液成份的含量。

(一)實驗數據: UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin、DEET 及 IR3535，前兩次以正己烷作為溶劑洗脫吸

附後的 MOF，後五次以丙酮作為溶劑洗脫吸附後的 MOF，取後五次的洗脫液，NMR 測

各洗脫液中防蚊成分濃度(積分值)再代入圖 29 防蚊成分檢量線回歸方程推算洗出質量。

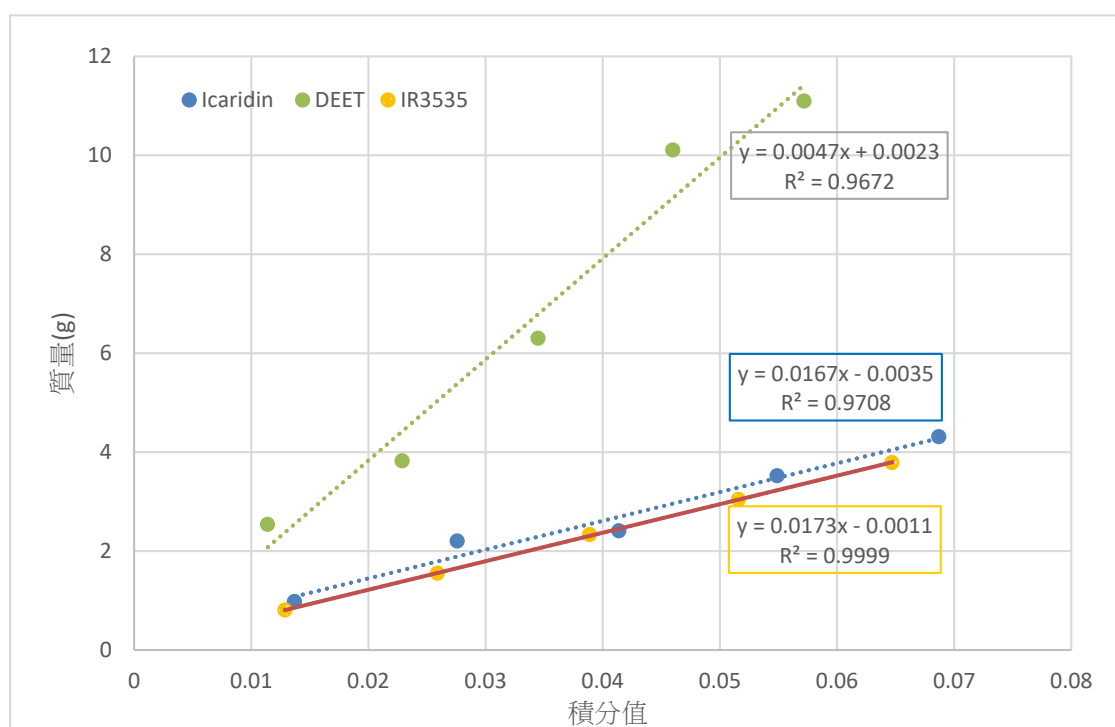


圖 29. Icaridin、DEET 及 IR 3535 檢量線迴歸方程式  
(本圖為作者/指導老師使用 EXCEL 製圖)

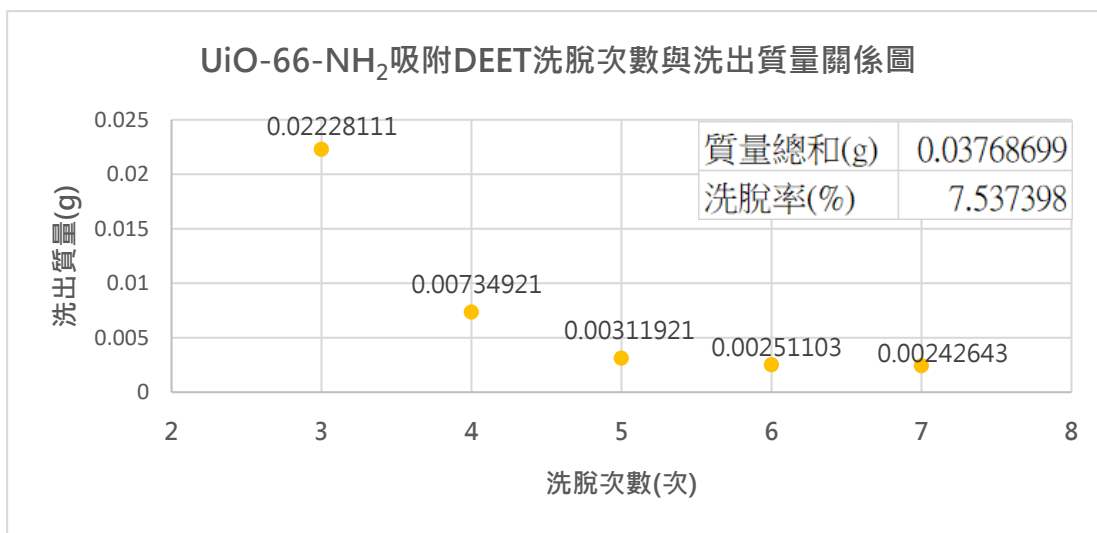


圖 29. UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 DEET 洗脫次數與洗出質量關係圖(本圖為作者/指導老師使用 EXCEL 製圖)

(三)實驗結論: UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 DEET (UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 及 IR3535 請參考附錄三)

1. UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 的第四次洗脫液中未檢測到防蚊成分，表示經兩次正己烷及兩次丙酮洗脫處理後，UiO-66-NH<sub>2</sub> 對 Icaridin 的吸附物質已被完全移除。
2. UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 洗脫液防蚊成分質量總和為 0.00838372g，洗脫率為 1.676744%；  
UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 DEET 洗脫液防蚊成分質量總和為 0.03768699g，洗脫率為 7.537398%；  
UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 IR3535 洗脫液防蚊成分質量總和為 0.03667221g，洗脫率為 7.334442%；
3. 若洗脫液中含有較多防蚊成分，即洗脫率越高代表此 MOF 對該成分的吸附比率較低。從洗脫率數據來看，UiO-66-NH<sub>2</sub> 對 DEET 和 IR3535 的吸附能力較對 Icaridin 為低。代表 UiO-66-NH<sub>2</sub> 對 Icaridin 的吸附能力較對 DEET 和 IR3535 來的強。

十一、以比表面積與孔隙分析儀(BET)進行 UiO-66-NH<sub>2</sub> 比表面積、中孔及微孔孔徑分布分析。

(一)實驗數據:

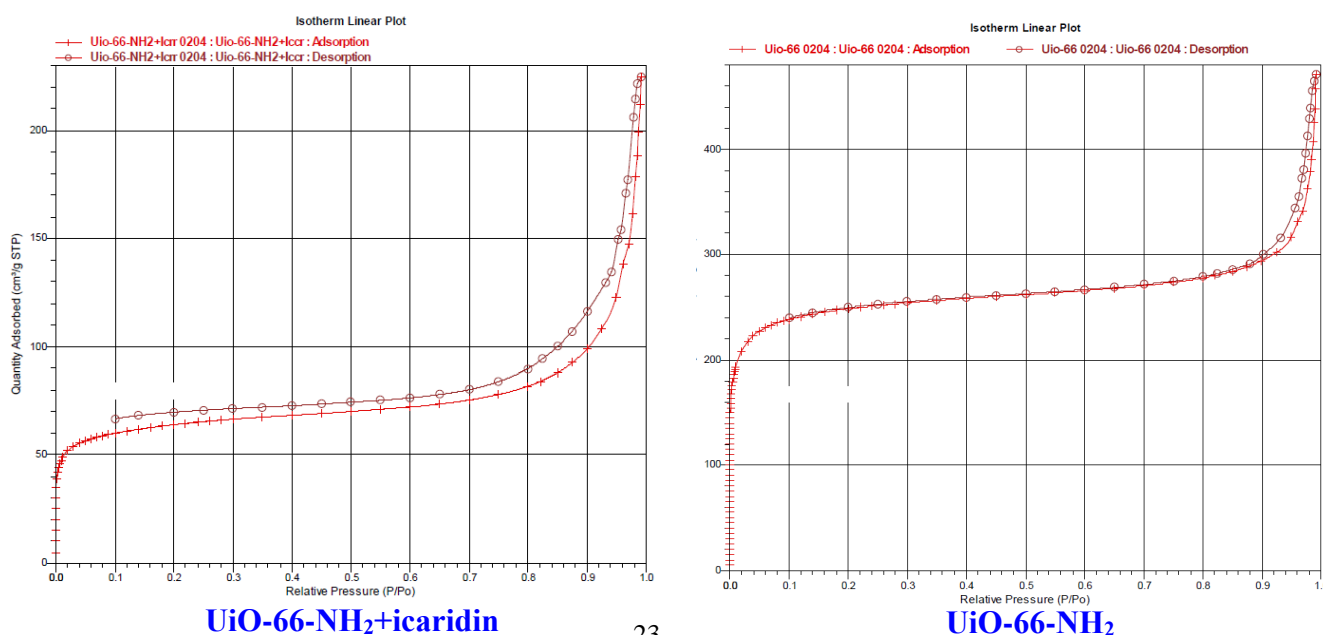


圖 32. BET 測定 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 icaridin 前後氮氣吸脫附恆溫曲線

(本圖由學校經費送測大學端取得)



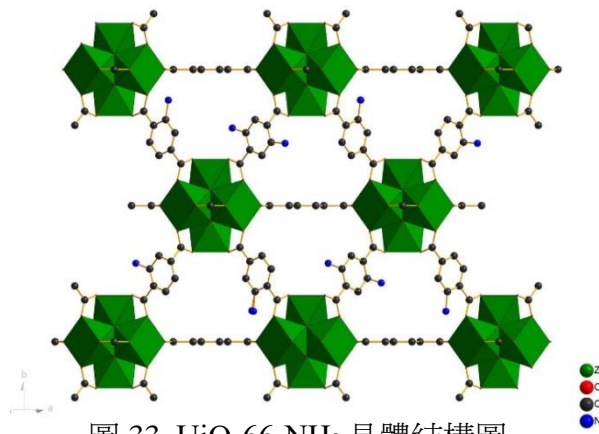


圖 33. UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶體結構圖

(本圖由學校經費送測大學端取得，其中 X ray cif 檔以 diamond 軟體製得右圖 )

表 5. BET 測定 UiO66-NH<sub>2</sub> 比表面積、中微孔徑等數據

孔徑	孔容	表面積
1.BJH 吸附平均孔徑 (4V/A) : 118.925 Å	1.t-Plot 微孔容積 : 0.294262 cm <sup>3</sup> /g	1.單點比表面積 : 773.7548 m <sup>2</sup> /g (P/Po:0.302036194)
2.BJH 脫附平均孔徑 (4V/A) : 134.302 Å	2.BJH 吸附累積孔容 : 0.399949 cm <sup>3</sup> /g	2.BET 比表面積 : 920.6362 m <sup>2</sup> /g
	3.BJH 脫附累積孔容 : 0.390260 cm <sup>3</sup> /g	3.t-Plot 微孔面積 : 717.3281 m <sup>2</sup> /g
		4.t-Plot 外表面積 : 203.3801 m <sup>2</sup> /g
		5.BJH 吸附累積表面積 : 134.5213 m <sup>2</sup> /g
		6.BJH 脫附累積表面積 : 116.2337 m <sup>2</sup> /g

表 6. BET 測定 UiO66-NH<sub>2</sub> 吸附 icaridin 後比表面積、中微孔徑等數據

孔徑	孔容	表面積
1.BJH 吸附平均孔徑 (4V/A) : 182.236 Å	1.t-Plot 微孔容積 : 0.062680 cm <sup>3</sup> /g	1.單點比表面積 : 202.6624 m <sup>2</sup> /g (P/Po:0.302036194)
2.BJH 脫附平均孔徑 (4V/A) : 226.858 Å	2.BJH 吸附累積孔容 : 0.273537 cm <sup>3</sup> /g	2.BET 比表面積 : 235.9710 m <sup>2</sup> /g
	3.BJH 脫附累積孔容 : 0.258850 cm <sup>3</sup> /g	3.t-Plot 微孔面積 : 153.8465 m <sup>2</sup> /g
		4.t-Plot 外表面積 : 82.1245 m <sup>2</sup> /g
		5.BJH 吸附累積表面積 : 60.0402 m <sup>2</sup> /g
		6.BJH 脫附累積表面積 : 45.6409 m <sup>2</sup> /g

## (二)實驗結論:

由圖 32 可知 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附防蚊液前後氮氣吸附脫附等溫線及 BET 比表面積的分析結果，可知氮氣的吸附量在低相對壓力下迅速上升，這表明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有大量的微孔結構，而吸附過防蚊液的 UiO-66-NH<sub>2</sub>，在 BET 比表面積、t-Plot 微孔面積、外表面積及微孔容積皆明顯下降，此因 icaridin 佔據了 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的微孔。UiO-66-NH<sub>2</sub> 的比表面積是 920.6362 m<sup>2</sup>/g，相對於傳統的奈米粒子比表面積在 50 m<sup>2</sup>/g，UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有很高的表面活性。從等溫曲線的 hysteresis loop(滯後環)可知吸附和脫附曲線之間存在差異，即代表材料的孔結構複雜性及孔徑分佈均勻，因此 UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有微孔結構和高比表面積適合於吸附應用。

十二、熱重散失儀檢測 3 種 MOF 對 4 種防蚊液的熱重散失率，檢測時間:8hr。

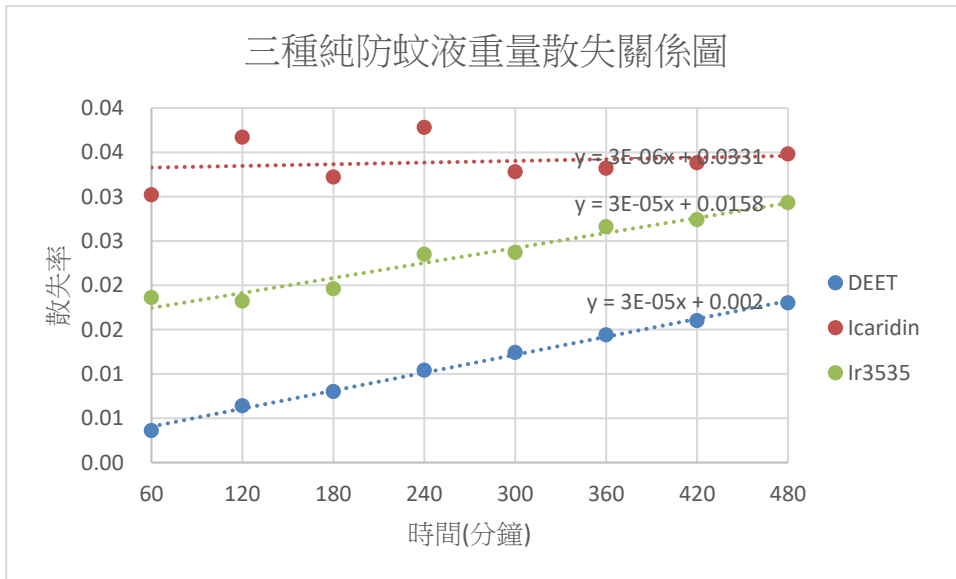
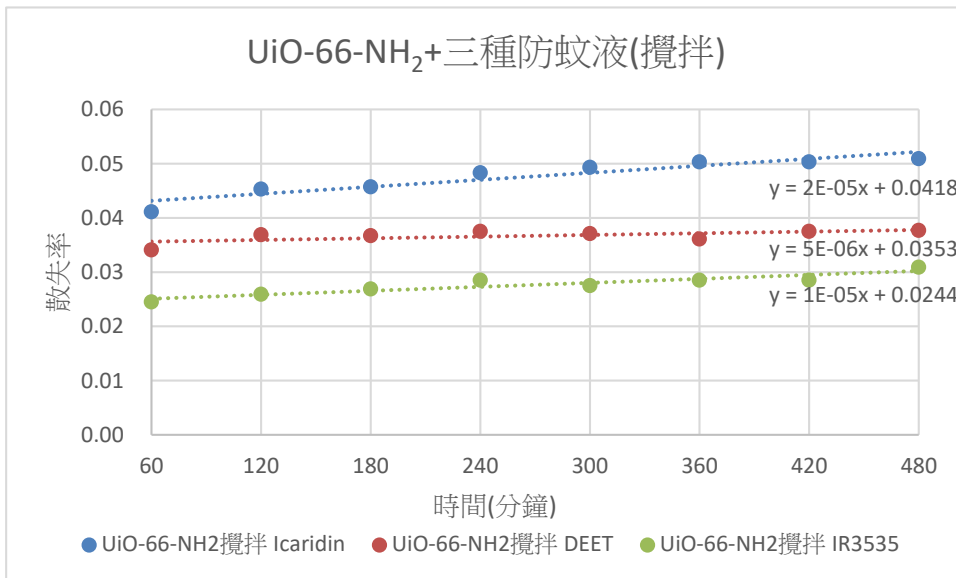
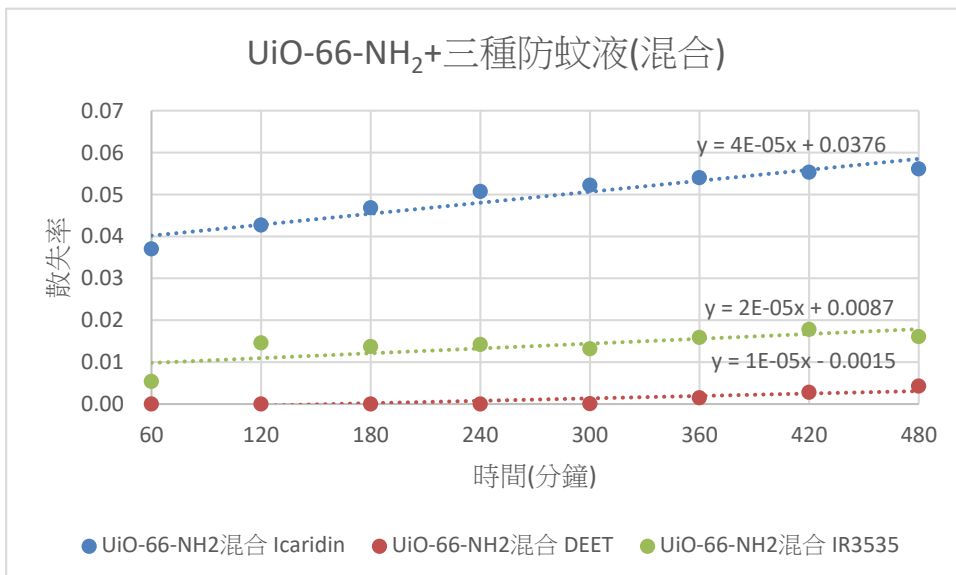


圖 34. 三種防蚊液於 8 小時內熱重散失率



UiO-66-NH<sub>2</sub> 攪拌吸附 IR3535 在 8 小時散失率僅 3%，防蚊液延長釋放效果佳！

圖 35. UiO-66-NH<sub>2</sub> 攪拌吸附 Icaridin、IR3535 及及 DEET 於 8hr 內熱重散失率



UiO-66-NH<sub>2</sub> 混合吸附 Icaridin 在 5 小時即可達 5%散失率，防蚊液散失效果佳！

圖 36. UiO-66-NH<sub>2</sub> 混合吸附 Icaridin、IR3535 及及 DEET 於 8hr 內熱重散失率

(圖 34-36 為作者/指導老師使用 EXCEL 製圖)

## (二)實驗原理: (MIL-100(Fe)+三種防蚊液(攪拌及混合)熱重散失圖請參考口說 ppt 附錄四)

利用熱重散失儀，模擬體溫對於防蚊物質釋放的影響，測試吸附過防蚊物質的金屬有機骨架化合物與純防蚊物質自身釋放的重量與時間關係，並且測試直接混合防蚊物質與 MOFs 與經過攪拌吸附實驗的 MOFs 兩者間失重率的差別，判斷是否經過吸附實驗，防蚊物質才能順利進入孔洞中減緩釋放率，從而了解 MOF 延緩防蚊物質釋放的效用。

## (三)實驗方法：

### 1. 8 小時直接混合釋放測試：

- (1)粉末前處理：紅外線熱重分析儀開機，將鋁箔紙置入並歸零。秤量活化後的 MOFs (MIL-100Fe、UiO-66-NH<sub>2</sub>) 0.5g，用微量刮勺讓粉末平均散佈於鋁箔紙表層，厚度一致。
- (2)加入防蚊物質：使用針頭吸取防蚊物質(DEET/Icaridin/IR3535)0.5g，平均滴入鋁箔紙，用微量刮勺直接攪拌 MOFs 與防蚊物質，充分混合後平均散佈於表層，完成測試準備。
- (3)上機檢測：完成前處理的鋁箔紙放置於熱重散失儀上，數值為 1g，開始檢測。每分鐘以手機錄影熱重散失儀的失重率影片，共計 8 小時，數據以 excel 表格做圖。

### 2. 8 小時鐘純防蚊液釋放測試:

- (1)防蚊物質前處理：熱重散失儀開機，將鋁箔紙置入並歸零。使用針頭吸取一種防蚊物質 (DEET/Icaridin/IR3535)0.5g，滴入鋁箔紙中，讓防蚊物質平均散佈於鋁箔紙表層。
- (2)上機檢測：將鋁箔紙置於熱重散失儀上，開始檢測。每分鐘以手機錄影熱重散失儀的失重率影片，共計 8 小時，數據以 excel 表格做圖。

### 3. 8 小時 MOF 吸附防蚊物質反應釋放測試：

- (1)粉末前處理：熱重散失儀開機，將培養皿置入並歸零。秤量已經吸附防蚊物質的 MOF 樣品 0.5g 添入玻璃培養皿，同 8 小時手法旋轉，讓粉末平均散佈於培養皿表層。
- (2)上機檢測：將培養皿置於熱重散失儀上，數值為 0.5g，設定熱重散失儀每 1 小時紀錄數值，開始檢測。使用手機攝影共計 8hr，將影片所得數據依時間序用 excel 做圖表示。

## (四)實驗結論:

- 1.對比 UiO-66-NH<sub>2</sub> 8hr 直接混合防蚊物質釋放測試與 UiO-66-NH<sub>2</sub> 8hr 經過吸附反應後的防蚊物質釋放測試，可以看到於直接混合 DEET 及 IR3535 於的釋放率都小於 8hr 的防蚊物質釋放率，表示經吸附實驗的 MOFs 較能延長防蚊物質釋放，因經 8hr 兩者間釋放率僅相差不到 1%。
- 2.對比 MIL-100(Fe) 與 UiO-66-NH<sub>2</sub> 8hr 經過吸附反應後的防蚊物質釋放測試，可以發現

MIL-100(Fe) 的釋放率大於 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的釋放率，即對 Icaridin 的吸附比率 UiO-66-NH<sub>2</sub> 大於 MIL-100(Fe)，根據 MOF 的資料庫顯示，MIL-100(Fe) 的孔洞容積與比表面積遠大於 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的孔洞容積與比表面積，MIL-100(Fe) 的釋放率較大。

表 5.最終(8hr)熱重散失率列表

最終散失率 (8hr 時)	Icaridin	DEET	IR3535
純防蚊液	3.48%	1.80%	2.93%
UiO-66-NH <sub>2</sub> 混合	5.61%	0.43%	1.61%
UiO-66-NH <sub>2</sub> 攪拌	5.09%	3.77%	3.09%
MIL-100(Fe) 混合	0.00%	0.00%	0.00%
MIL-100(Fe) 攪拌	9.15%	5.39%	3.78%

### 十三、動力學測試-MOF 釋放防蚊液成分分析

#### (一)平均速率法

1.剩餘總量 = 1 - 熱重損失

變化量 = 剩餘總量 i - 剩餘總量 j

$$\text{產率} = \frac{-(\text{剩餘總量 } i - \text{剩餘總量 } j)}{(\text{時間 } i - \text{時間 } j)}$$

2.反應速率與定律式的關聯式  $-d[\text{剩餘總量}] / dt = k[\text{剩餘總量}]^n$

速率 剩餘總量

$$\ln(\text{速率}) = \ln(k) + n \ln(\text{剩餘總量})$$

3.由熱重散失數據求取反應級數:

第一步將算出的剩餘總量/時間變化量，算出反應速率

第二步將求出的反應速率取 natural log，設為 y

第三步將求出的剩餘濃度取 natural log，設為 x

得  $y = ax - b$ ，斜率 a 的數值就為反應級數

#### (二)實驗數據:

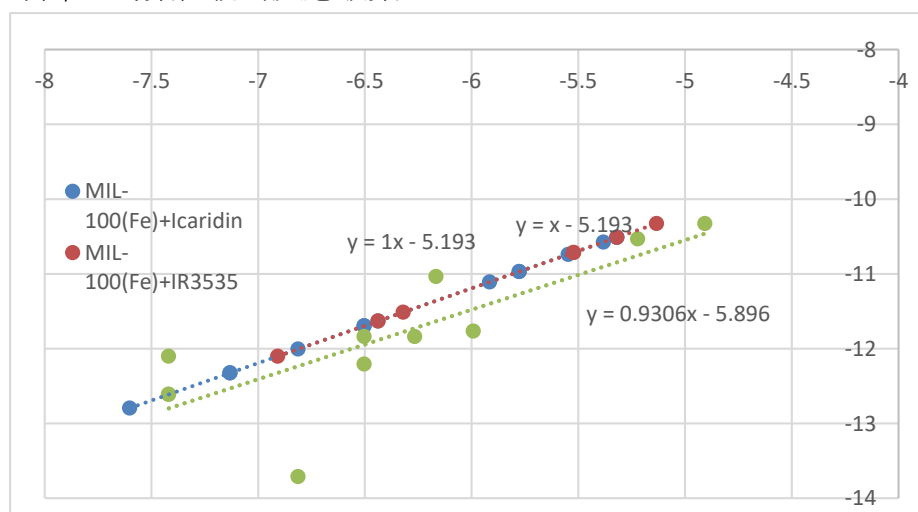


圖 37. MIL-100(Fe)+三種防蚊液的動力學線性關係圖(本圖為作者/指導老師使用 EXCEL 製圖)

### (三)實驗結論(3種防蚊液及 UiO-66-NH<sub>2</sub>+三種防蚊液的動力學線性關係圖請詳閱附件五)

總和圖表結果，可以看出只要 MOFs 釋放防蚊液速率都是一級反應。代表這些防蚊液與 MOFs 是以物理吸附為主，與防蚊液的化學性質無關。所以防蚊液的延長且緩釋放是因為與 MOFs 多孔隙有關。

十四、蚊子避險行為生物統計分析，以自製活動開關蚊箱進行防蚊液趨避作用生物統計。

(實驗數據與實驗結論請參考口說講解 ppt 附錄二)

## 伍、討論

- 一、金屬有機骨架材料是由金屬陽離子及有機配體分子共同在溶劑中自組裝而成的結晶性孔隙結構，有些MOF製程中會使用具有毒性的溶劑，造成環境的危害。UiO-66-NH<sub>2</sub>、MIL-100Fe的製程皆為常溫反應，使用的溶劑與洗脫劑為乙醇及水，並使用加熱抽真空後處理加速MOF結晶，為相對環保製程，可減少反應時能源的消耗符合綠色化學原則。
- 二、通過對實驗二中的PXRD圖的觀察，發現UiO66-NH<sub>2</sub>的X射線繞射主峰強度受反應溫度的影響。隨著反應溫度的增加，X射線繞射主峰強度呈現趨勢性增強，以 $2\theta = 7.5^\circ$ 為例，在60°C時，X射線繞射主峰強度達到最高值，為2972 a. u.；而在40°C時，X射線繞射主峰強度最低，為1899 a. u，在高溫下，可獲得更佳的晶體結構和產率，為了達到較佳的晶體結構和產率，建議選擇較高的反應溫度進行實驗。
- 三、根據實驗三，可知反應時間對MIL-101Fe和UiO-66-NH<sub>2</sub>的繞射峰強度產生影響。以UiO-66-NH<sub>2</sub>為例，在 $2\theta = 7.5^\circ$ ，隨著反應時間的增加X射線繞射主峰強度呈趨勢性增加。而在超過20小時的反應時間後，主峰強度並未顯著變化，即20小時之後對晶體結構和產率的差異不大。MIL-101Fe在 $2\theta = 9.5^\circ$ 的情況下，隨著反應時間的增加，繞射主峰強度也呈現趨勢性增加。適當提升反應時間能夠有效提高MOFs的晶體質量和產率，但在特定時間後，進一步增加反應時間對產率提升有限，合理選擇反應時間是合成MOFs的關鍵。
- 四、由實驗四的數據，將UiO-66-NH<sub>2</sub>的標準劑量等比例放大進行比較。當反應物的劑量增加時，產率呈現降低的趨勢。反應時高劑量導致反應系統的不均一性，反應物越不容易混合，分子間也越不容易產生有效碰撞，而降低產率。

- 五、由實驗五，合成UiO-66-NH<sub>2</sub>的過程中，因為先加入ZrCl<sub>4</sub>然後再加入EtOH，導致在倒入EtOH之前，ZrCl<sub>4</sub>已經在空氣中吸收了過多的水氣，進而分解成了ZrOCl<sub>2</sub>和HCl。調整反應試劑的加入順序，先加入EtOH，再加入ZrCl<sub>4</sub>，有助於減少ZrCl<sub>4</sub>受潮分解的機會，實驗過程中的操作次序對合成結果產生顯著影響，並防止不必要的副反應生成。
- 六、在實驗六IR測定，MIL-100Fe在波數3550 cm<sup>-1</sup>的位置有O-H峰，波數1660 cm<sup>-1</sup>對應C=O官能基，而波數1340 cm<sup>-1</sup>則對應C=C。UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin前後的比較，發現Icaridin在波數2900 cm<sup>-1</sup>位置有C-H stretch vibration的特徵吸收峰，在吸附過Icaridin的UiO-66-NH<sub>2</sub>上，也有這一特徵峰，而在未經吸附純UiO-66-NH<sub>2</sub>則不存在此特徵峰，即代表Icaridin已成功吸附到UiO-66-NH<sub>2</sub>上，UiO-66-NH<sub>2</sub>對Icaridin具吸附性。
- 七、由UiO66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin的TGA測試，純Icaridin從115°C上升到184°C時，熱損率下降78.43%，UiO-66-NH<sub>2</sub> + Icaridin，54°C到191°C為其受熱散失溫度區間，總計散失12.31%的熱重散失比率，UiO66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin比率極佳。
- 八、TEM檢測中可見UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin後呈現中間聚集往周圍輻射放射狀，其規律粒子排列與純UiO-66-NH<sub>2</sub>的團塊結構不同，證明MOF主體與客體分子間作用關聯性明顯具有分子自組裝的現象，而吸附IR3535呈現油胞狀即代表具有抓附防蚊物質的能力。
- 九、以NMR製作三種防蚊物質的檢量線推算得知，若洗脫液含有較多的防蚊液成分(即洗脫率越高)，代表MOF對於該種防蚊成分的吸附比率較低。從洗脫數據來看，UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin的洗脫率最低，代表UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin的比吸附DEET或IR3535來的強，其間存在較強的分子作用力。
- 十、UiO-66-NH<sub>2</sub>的BET測試發現其氮氣吸脫附恆溫曲線呈現I型BET曲線，此種曲線為大量微孔物理吸附的過程。由UiO-66-NH<sub>2</sub>晶體diamond結構圖31所示，UiO-66-NH<sub>2</sub>為中間有八面體的大孔洞，周圍則是三角型小孔洞，是多孔微孔型物理吸附呈現的曲線特徵。其比表面積為 920.6362 m<sup>2</sup>/g、微孔面積為 717.3281 m<sup>2</sup>/g，都比一般多孔材料(如活性碳)來的高，可見其孔洞的結構與高比表面積適合應用性的吸附。
- 十一、散失實驗發現純防蚊物質的釋放率較低，為分子間的內聚力導致釋放變慢。直接攪拌DEET及IR3535於50min的釋放率都大於8hr的防蚊物質釋放率，故有經過吸附實驗的MOFs較能延長防蚊物質的釋放。透過反應級數算式發現MOFs吸附防蚊物質的揮發

速率都是一級反應，說明MOFs吸附防蚊物質是以物理吸附為主，釋放防蚊物質與化學吸附低相關，防蚊物質的延長與緩釋放是因為與MOFs的多孔隙有關。

## 陸、結論

1. 本研究得知 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 PXRD 繞射主峰強度受反應溫度、時間影響，提升溫度與反應時間可得到最佳的晶體結構和產率，但在特定時間後增加反應時間對產率提升有限。產率亦隨標準合成的劑量增加而呈現降低趨勢，高劑量導致反應系統不均勻而降低產率。實驗會先裝配 EtOH 再加入 ZrCl<sub>4</sub>，有助於減少 ZrCl<sub>4</sub> 受潮分解的情形而提升產率。
2. 由 FTIR 測定圖知 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 後，在波數 2900 cm<sup>-1</sup> 的位置出現 Icaridin 獨有的 C-H stretching vibration 的特徵峰，印證了 UiO-66-NH<sub>2</sub> 對 Icaridin 具有吸附性。
3. 由氮氣等溫吸脫附曲線說明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 具大量微孔結構，比對吸附 Icaridin 的曲線圖得知孔容有明顯變小的情形，說明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 能夠抓附 Icaridin 於孔洞中。
4. 由 TGA 測試，UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 比率極佳，純 Icaridin 從 115°C 上升到 184°C 時，熱損率下降 78.43%，UiO-66-NH<sub>2</sub> + Icaridin，54°C 到 191°C 為其受熱散失溫度區間，總計散失 12.31% 的熱重散失比率，TEM 掃描顯示 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 後呈現 X 形輻射狀分佈，證明主客體分子間作用關聯性，具有分子自組裝現象。
5. NMR 檢量線推算出 MOF 吸附防蚊物質後，洗脫液中防蚊成份之含量。由實驗可知 MIL-100Fe 對於 Icaridin 的脫附性比 UiO-66-NH<sub>2</sub> 高，而 UiO-66-NH<sub>2</sub> 對 DEET 及 IR3535 的吸附率較低，說明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 較易吸附 Icaridin。
6. 測試釋放率的實驗中，透過反應級數算式求得，MOFs 吸附防蚊物質的揮發速率都是一級反應，代表高效延長防蚊物質釋放。線性關係為 1，代表其穩定釋放，說明 MOFs 吸附防蚊物質是以物理吸附為主，防蚊物質的延長與緩釋放與 MOFs 的多孔隙相關。

## 柒、參考文獻資料 (詳細文獻請參考口說 ppt 附錄六)

- 一、Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2010). Rational design, synthesis, purification, and activation of metal–organic framework materials. *Accounts of Chemical Research*, 43(8), 1166–1175.
- 二、Schneemann, A., et al. (2014). Flexible metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 43(17), 6062–6096.

## 【評語】 050212

此一研究工作合成了兩種 MOF (MIL-100Fe, UiO-66-NH<sub>2</sub>)，並將這兩種 MOF 用於防蚊液 (3 種類型) 的緩釋。在 MOF 的合成、鑑定、熱重分析 (TGA)、化學釋放有詳細觀察的描述。想法有趣且實驗過程記載詳盡。以下幾點建議：1) 吸脫附的現象是由分子間作用力決定，而這個作用力又跟分子、以及材料表面的官能基有關，本研究如果能夠加強分子構造與分子化學性質之間的關聯性，會更好。2) 若結論得知僅是物理吸附，MOF 孔洞較多有助於緩釋放防蚊液，建議比較其與市售天然孔洞材料或回收材料的效果。



## 作品簡報

多孔隙有機金屬框架材料高效  
延長驅蚊成份釋放之研究

# 壹、研究動機

在學校學習常常飽受蚊子叮咬之災，被叮的滿身包。美國CDC資料顯示有效的防蚊物質種類有：Icaridin(埃卡瑞丁)、DEET(待以妥)、IR3535(驅蚊酯)。使用含有這些物質的防蚊液能有效趨避蚊蟲靠近。防蚊液有效時間會受到環境濕度、人體體溫、汗液等影響而變短，需要多次塗抹。在科展課程中有學到MOFs (Metal Organic Frameworks 金屬有機骨架材料)這種多孔隙材料，其孔洞具有乘載、調控藥物的功能，能夠讓藥物緩慢釋放，於是我們便希望利用MOFs結合防蚊物質，讓防蚊物質的釋放速率變慢，達到更長的防蚊時效。

# 貳、研究目的

- (一) 了解驅蚊物質的結構、性質和驅蚊的原理。
- (二) 熟悉製備，以「綠色製程」的MOFs作研究目標。
- (三) 研究UiO-66-NH<sub>2</sub>合成變因之影響，用儀器檢測性質並學習儀器原理，進而優化製程。
- (四) 進行「MOF吸附防蚊物質」的實驗，探討各樣實驗變因對吸附量的影響。
- (五) 模擬人體體溫，測試MOF孔洞中的驅蚊物質散失率，探討MOF延長驅蚊成分釋放之效益。
- (六) 討論產物實際應用於生活當中的可行性。

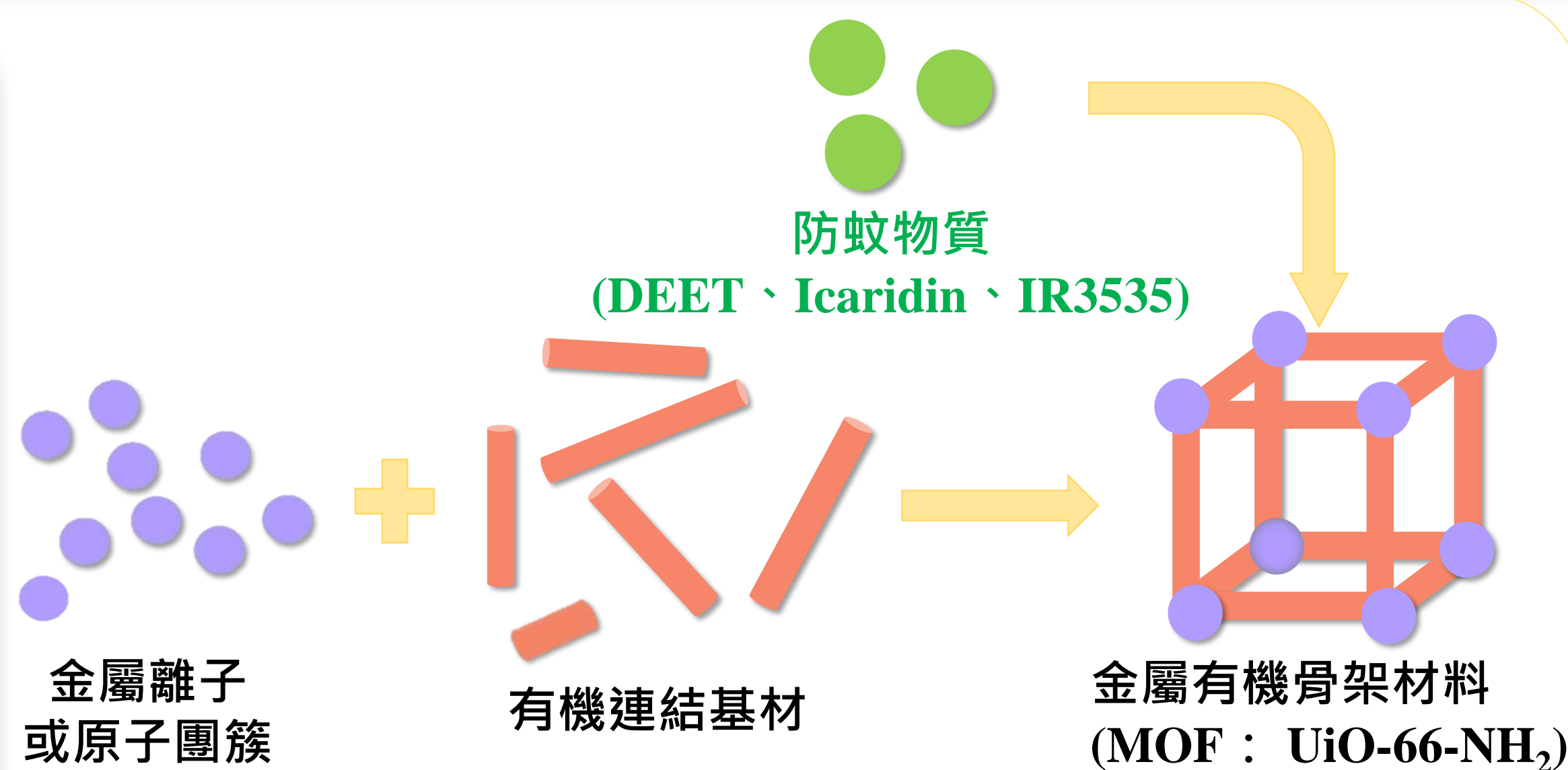


圖1. MOF構成與吸附防蚊物質示意圖 (本圖為作者/指導老師使用PowerPoint作圖)

# 參、研究設備與器材



a. ZrCl<sub>4</sub>、BDC-NH<sub>2</sub> b. 三種MOF c. 四種防蚊液  
圖2.各藥品及合成出MOF照(本照片為作者/指導老師拍攝)

微量刮勺、電子天平、針筒、迴旋減壓濃縮儀、離心管、油浴裝置、超音波震盪機、試管震盪器、加熱抽真空裝置(HEVA)、電磁加熱攪拌器、桌上型離心機、4位數電子天平、傅立葉轉換紅外光譜(FTIR) 超導核磁共振儀(NMR)、熱重分析儀(TGA)、X光繞射分析儀(PXRD)、比表面積孔徑分析儀(BET)

# 肆、研究過程或方法



圖3. 研究流程設計(本圖為作者/指導老師使用PowerPoint作圖)

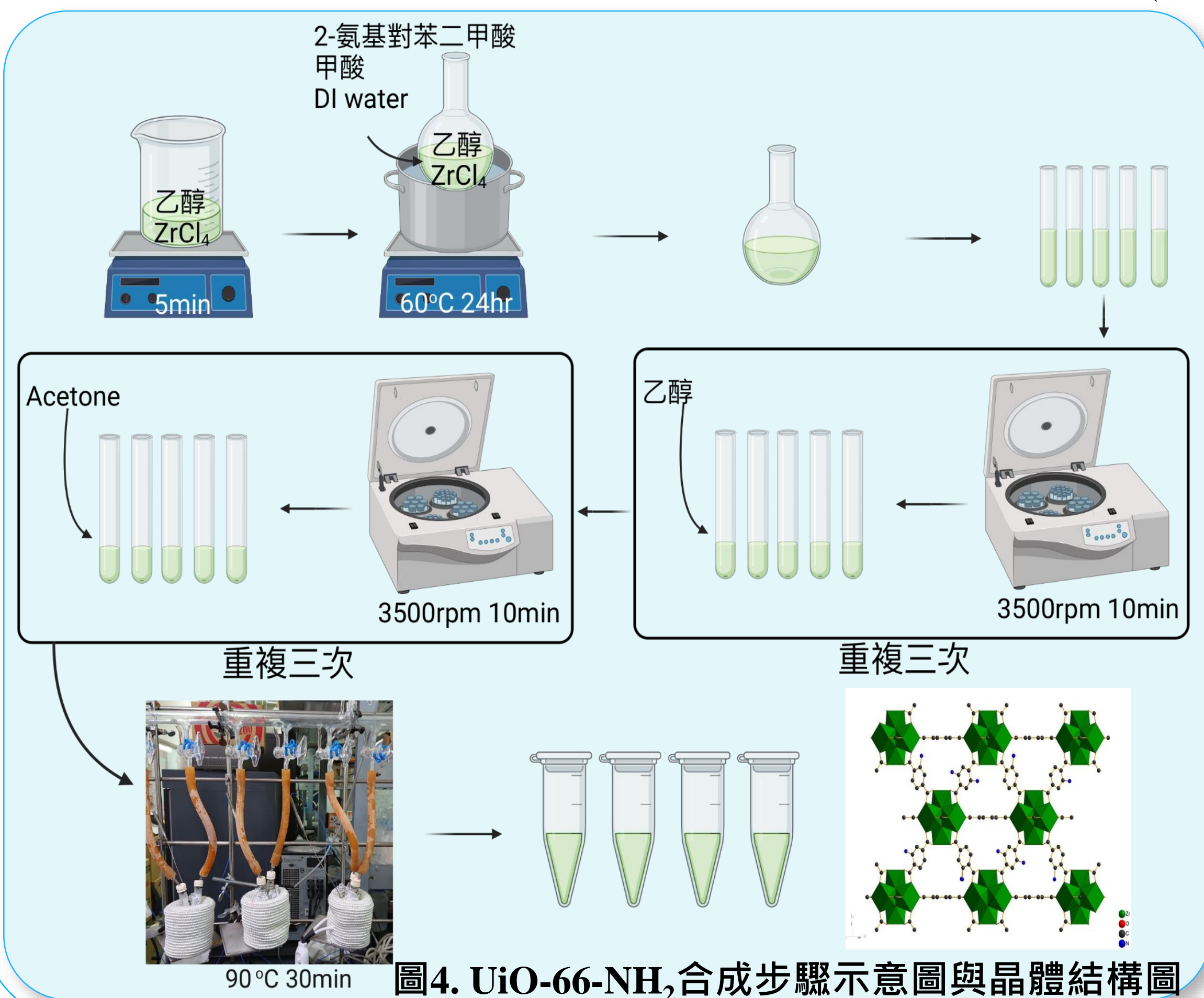


圖4. UiO-66-NH<sub>2</sub>合成步驟示意圖與晶體結構圖 (示意圖為作者使用BioRender作圖 / 晶體結構圖由學校經費送測並使用Diamond製圖)

# 伍、研究結果

金屬有機骨架材料 (MOF) 由金屬陽離子及有機配體在溶液中自組裝形成。傳統製程常用有毒溶劑，對人體與環境有害。相比之下，UiO-66-NH<sub>2</sub>、MIL-100(Fe)的製程使用乙醇和水作為溶劑與洗滌劑，在常溫下進行反應，並通過加熱抽真空加速MOF結晶，符合綠色化學原則，減少能源消耗並降低對環境影響。

我們學習MOFs的傳統製程，並選用製程簡單且符合綠色合成的UiO-66-NH<sub>2</sub>作為研究目標。

## 一、三種MOF的PXRD圖與理論值比對 (選一種作為研究目標)

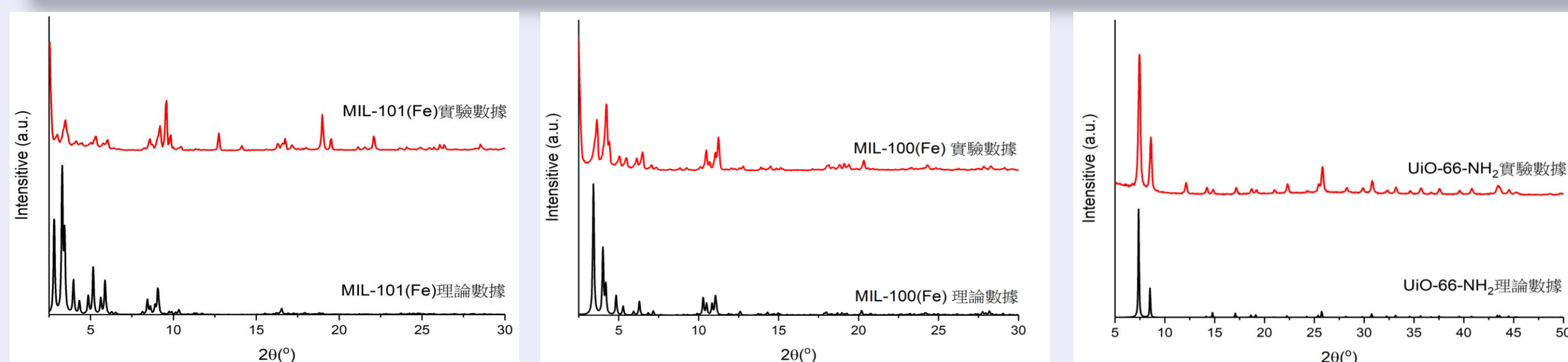


圖5. 三種MOF之PXRD圖與理論值比較(本圖為作者/指導老師使用Origin繪製)

## 二、反應溫度(40°C、50°C、60°C)對MOF產率及晶體結構的影響

(一)實驗數據：

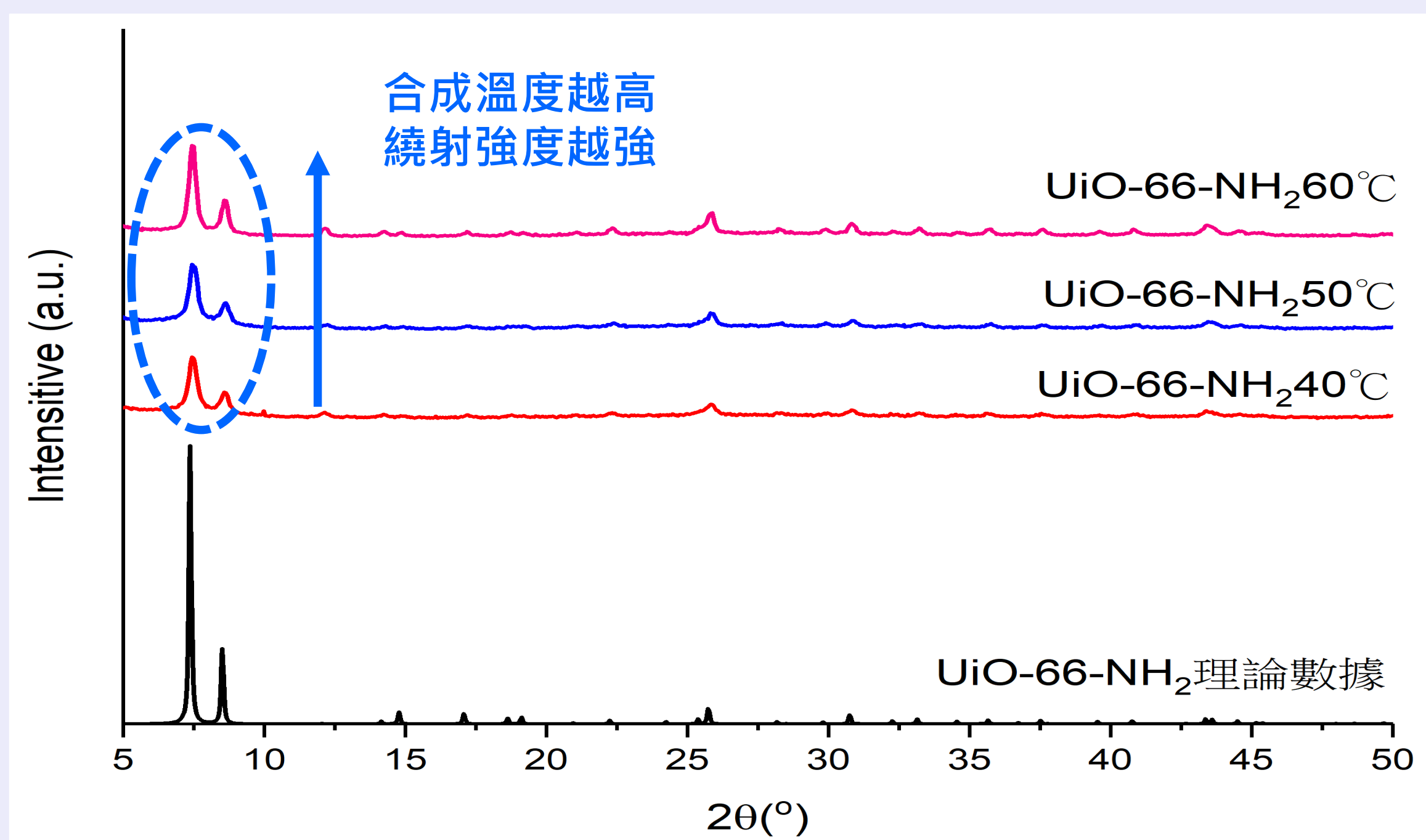


圖6.不同反應溫度下 UiO-66-NH<sub>2</sub> PXRD圖(本圖為作者/指導老師使用Origin繪製)

(二)實驗結論：

PXRD圖中，UiO-66-NH<sub>2</sub>的繞射主峰強度隨著反應溫度升高而增強，在2θ=7.5°處的繞射強度，60°C為2972 a.u.；40°C為1899 a.u.。顯示出**提升反應溫度能獲得最佳的晶體結構**。

## 三、反應時間對MOF產率及晶體結構的影響

(一)實驗數據：

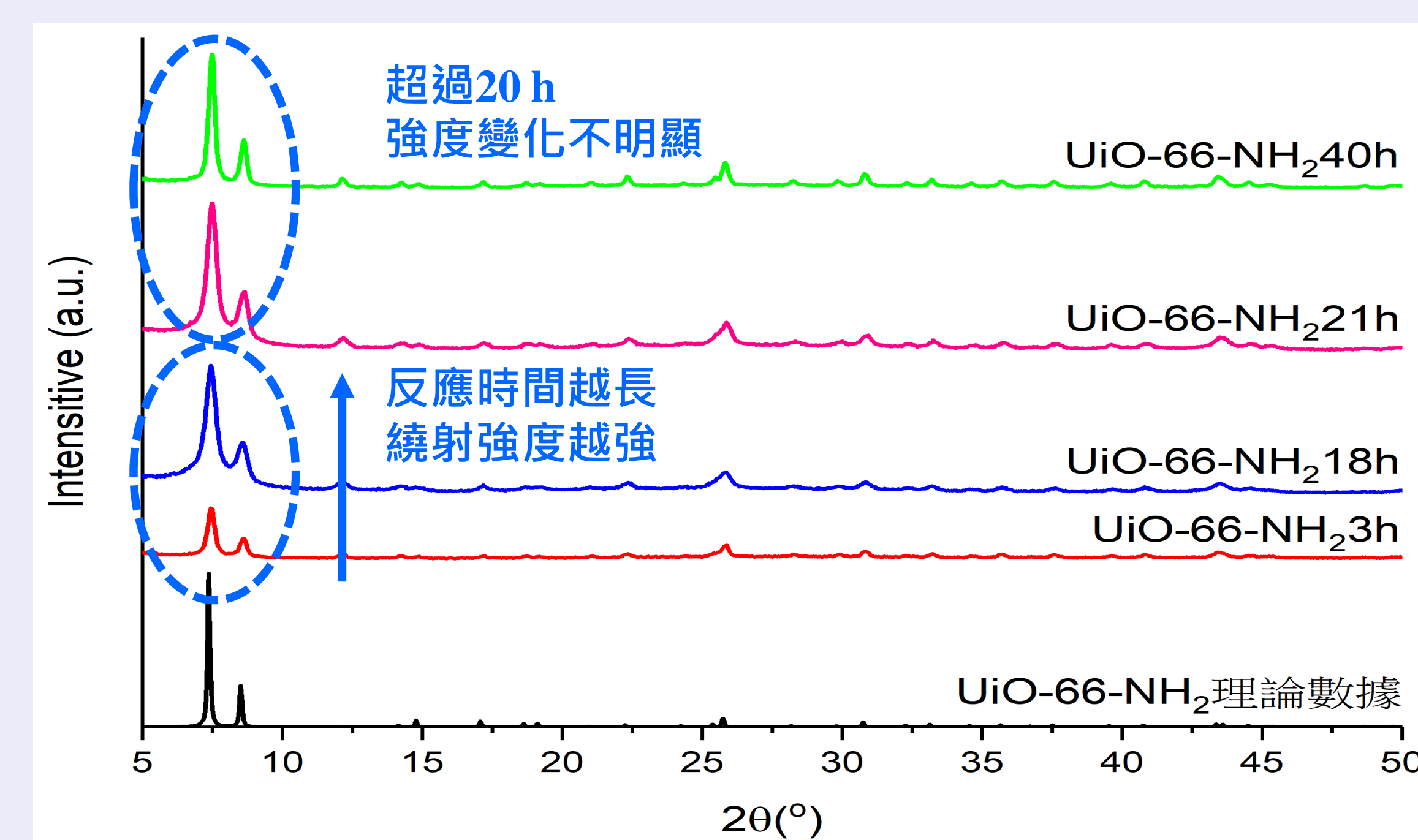


圖7.不同反應時間下 UiO-66-NH<sub>2</sub> PXRD圖(本圖為作者/指導老師使用Origin繪製)

(二)實驗結論：

PXRD圖中，UiO-66-NH<sub>2</sub>於2θ=7.5°時繞射主峰強度，3h為2948 a.u.；18h為6625 a.u.；21h為8252 a.u.；40h為8212 a.u.。顯示出**提升反應時長能獲得最佳的晶體結構，但超過20h其強度變化不明顯**。

## 四、反應劑量放大對MOF產率及晶體結構的影響

(一)實驗數據：

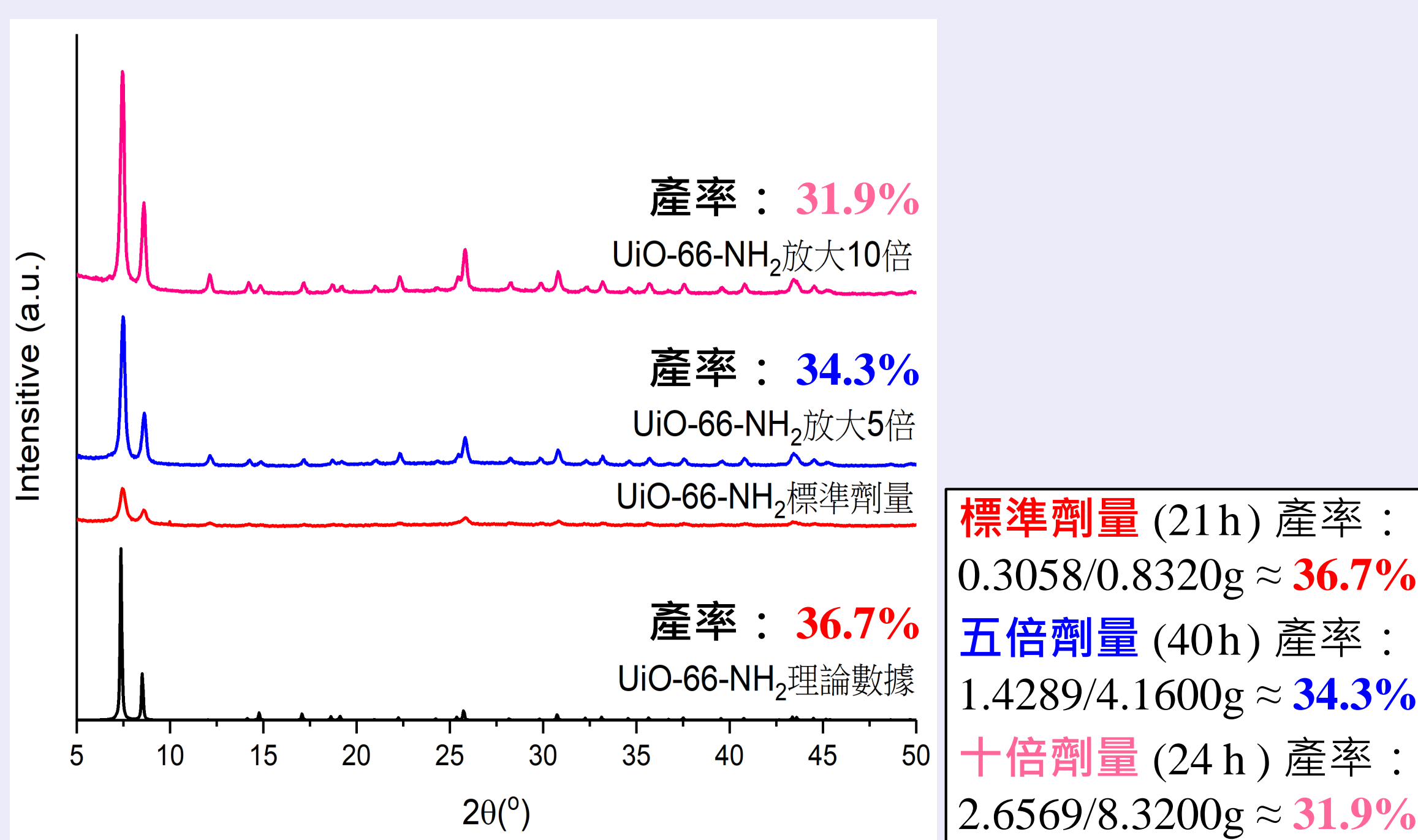


圖8.反應劑量放大對MOF產率及晶體結構的影響

(本圖為作者/指導老師使用Origin繪製)

(二)實驗結論：

實驗三的產率得知，十倍劑量的產率為31.9%，低於標準劑量的36.7%，反應時間皆超過20h，然而產率卻降低，顯示**劑量越多，分子間的有效碰撞率降低，反應物系越不易均勻混合**。

## 五、試劑次序對MOF產率及晶體結構影響

(一)實驗數據：

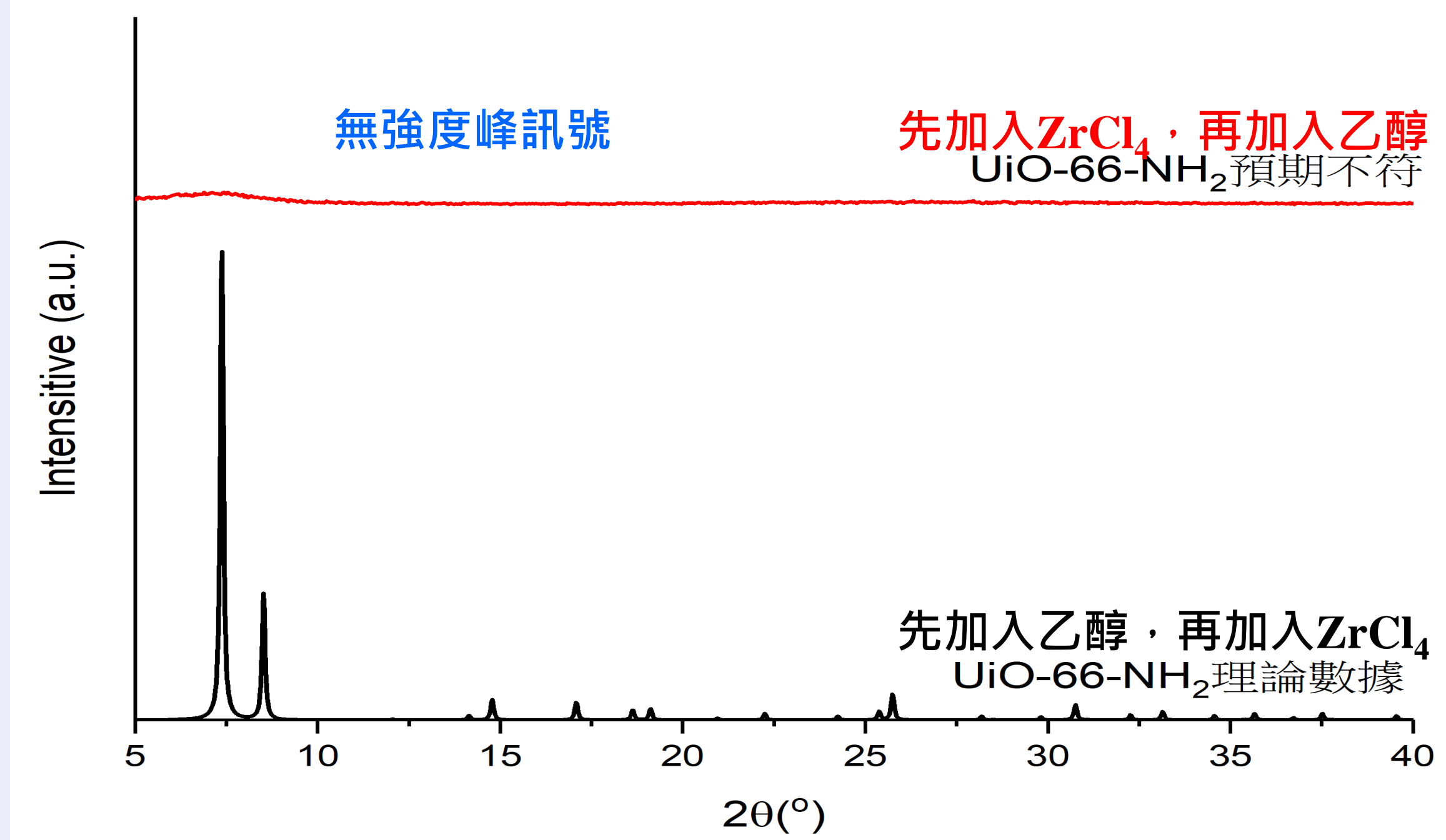


圖9.試劑加入次序對MOF產率及晶體結構的影響

(本圖為作者/指導老師使用Origin繪製)

(二)實驗結論：

ZrCl<sub>4</sub>易在空氣中與水氣先行分解成ZrOCl<sub>2</sub>和HCl，導致合成不符預期。**調整次序，讓ZrCl<sub>4</sub>先溶於乙醇中，便可避免與空氣過早產生不必要之副反應，提升合成成功率**。

## 六、BET氮氣吸脫附等溫曲線分析MOF孔徑、孔容及比表面積

(一)實驗數據：(詳細孔洞、孔容數值請參考投影片)

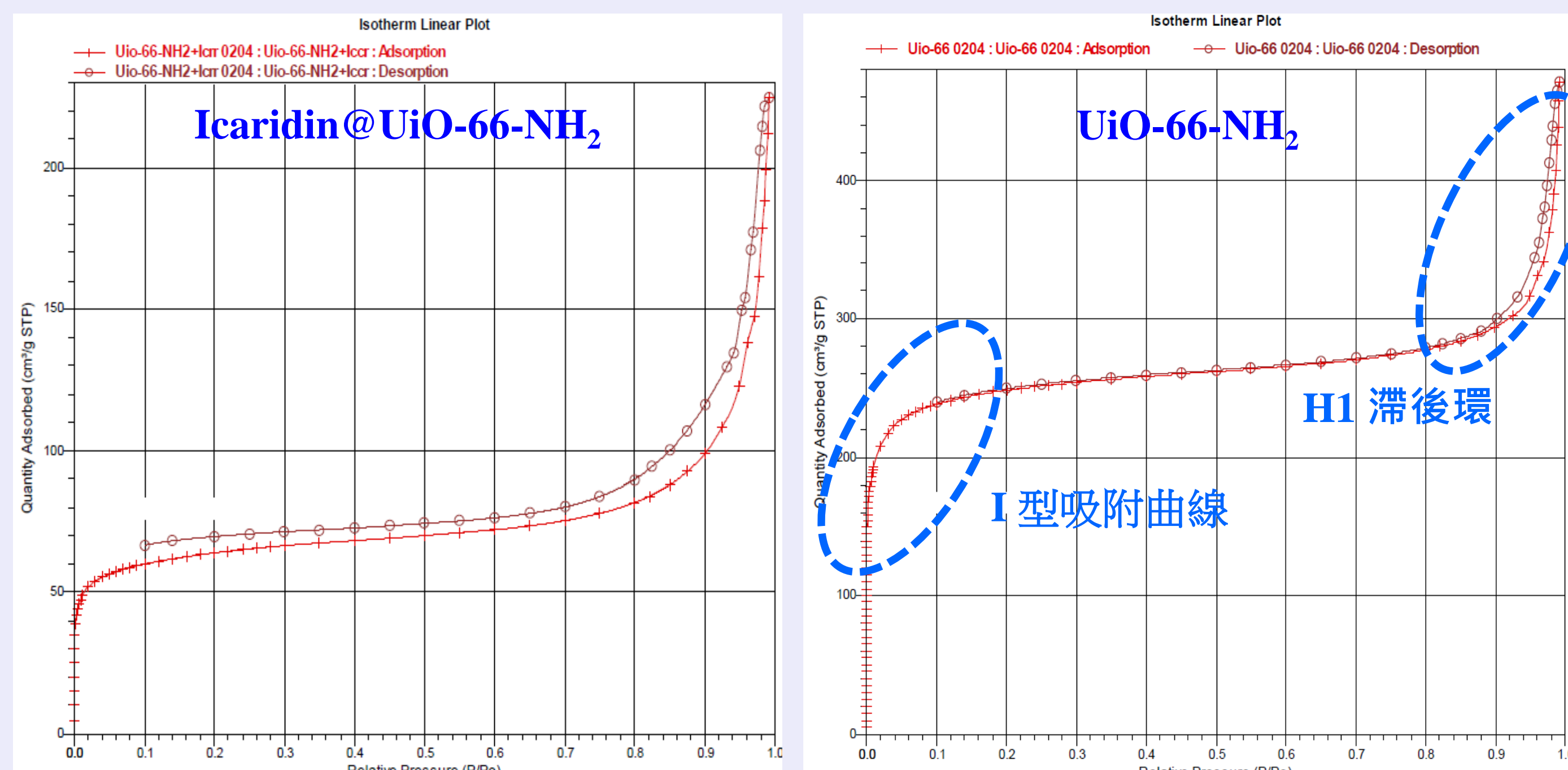


圖10. UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 前後之氮氣吸脫附等溫曲線圖(本圖由學校經費送測大學端取得)

(二)實驗結論：

氮氣吸附量在低相對壓力下迅速上升，符合**I型吸附曲線**，具有**大量微孔結構**。**H1滯後環**則顯示其**有序孔洞的均勻性**。吸附過後的比表面積及微孔容積皆明顯下降，表明**UiO-66-NH<sub>2</sub>成功吸附住Icaridin**。

## 七、ATR檢測MOF吸附前後的官能基差異

(一)實驗數據：

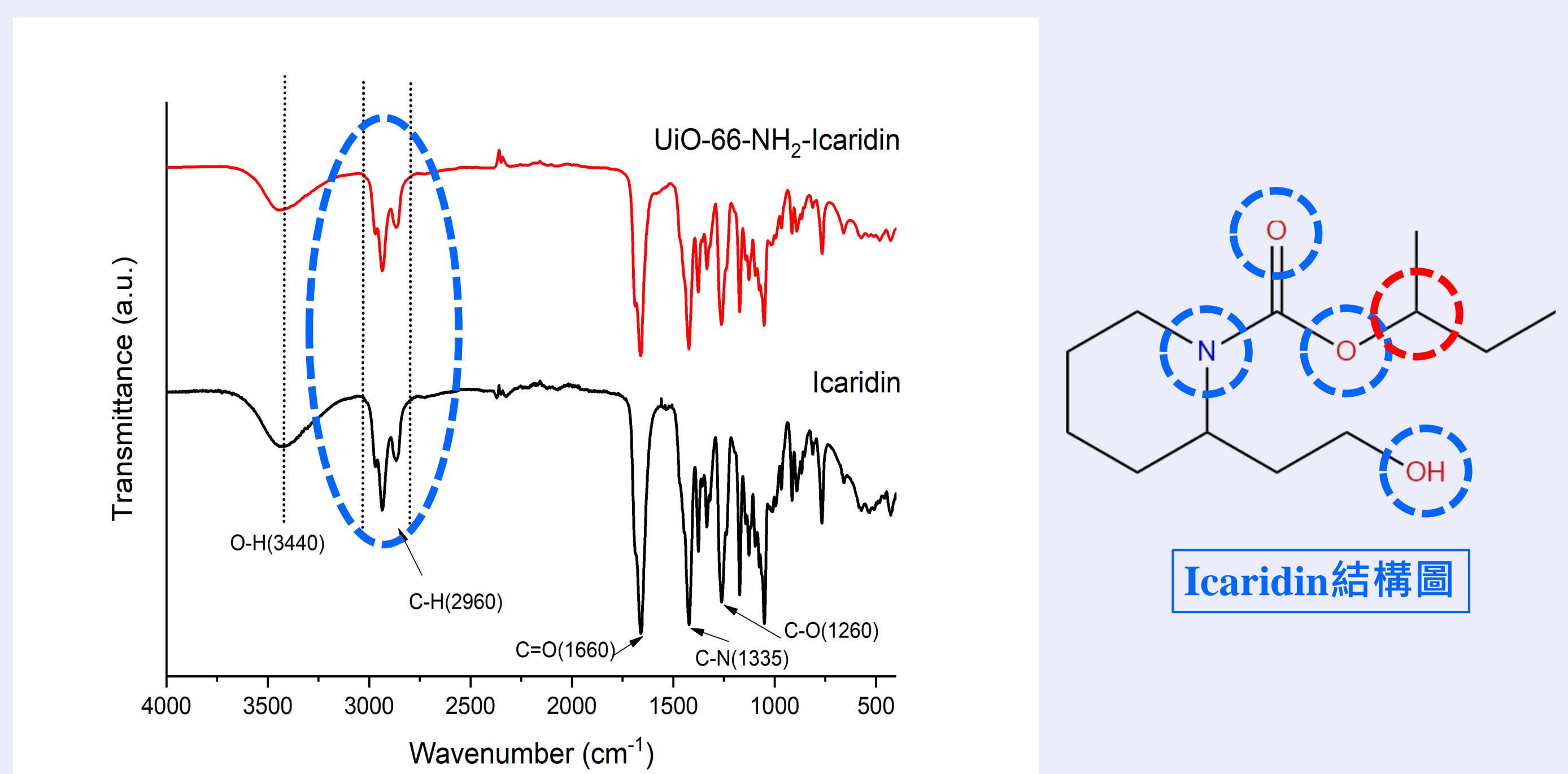


圖11. UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 前後對比IR圖(本圖為作者/指導老師使用Origin/ChemDraw繪製)

(二)實驗結論：

IR光譜顯示，UiO-66-NH<sub>2</sub>在吸附Icaridin前後，**2900 cm<sup>-1</sup>處出現C-H伸縮振動特徵峰**，而純UiO-66-NH<sub>2</sub>則無此特徵峰，表明**Icaridin成功吸附到UiO-66-NH<sub>2</sub>上，證實其吸附性**。

## 八、元素分析儀定量MOF吸附前後差異性

(一)實驗數據：(實驗測定二重複)

表1. UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 Icaridin 前後元素分析列表 (本圖為作者/指導老師使用Excel繪製)

Sample code	Weight(mg)	N(%)	C(%)	S(%)	H(%)
sulfanilic acid	3.8	8.1	41.6	18.5	4.1
standard 測出值	4.0	8.1	41.6	18.5	4.1
UiO-66-NH <sub>2</sub>	4.0	2.9	23.9		3.9
UiO-66-NH <sub>2</sub>	4.2	2.9	24.0		3.9
UiO-66-NH <sub>2</sub> -Icaridin	4.3	4.8	44.3		6.4
UiO-66-NH <sub>2</sub> -Icaridin	4.4	4.8	44.3		6.6

(二)實驗結論：

表1顯示UiO-66-NH<sub>2</sub>中吸附後，**N含量增加至4.8%、C增加至44.3%、H增加至6.5%**，這是因為**Icaridin的化學式為C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>，含有6.11%的氮，導致氮元素含量提升**。

## 九、TGA分析MOF吸附前後熱重散失差異性

(一)實驗數據：(TG曲線與DTG曲線比較防蚊物質差異性請參考投影片) 圖26

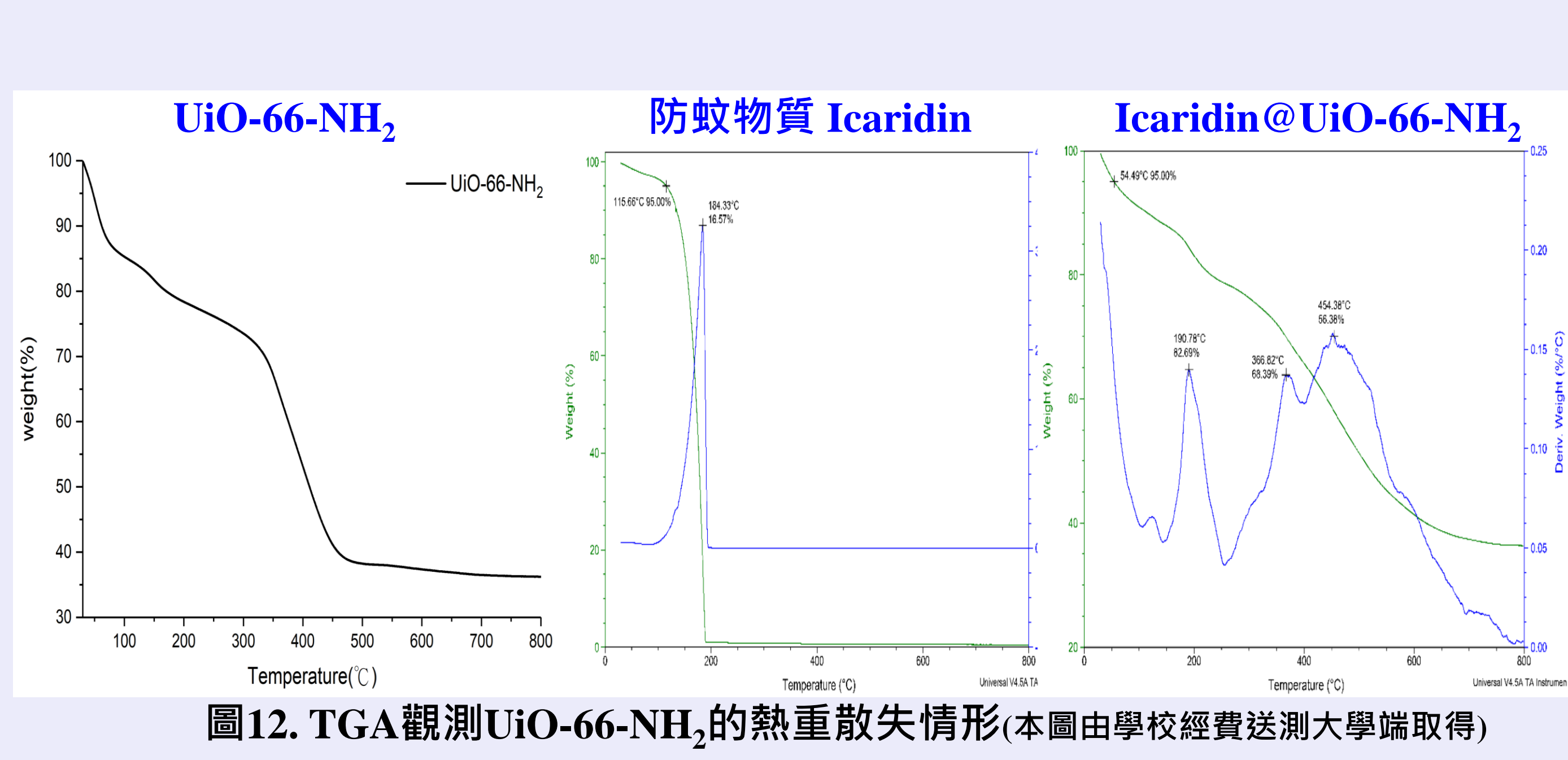


圖12. TGA觀測UiO-66-NH<sub>2</sub>的熱重散失情形(本圖由學校經費送測大學端取得)

(二)實驗結論：

TGA測試顯示，純Icaridin在115°C至184°C熱損率為**78.43%**；吸附後，在54°C至191°C，熱損率為**12.31%**，表明**UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin**。

(一)實驗數據: (詳細TGA分析請參考解說投影片)

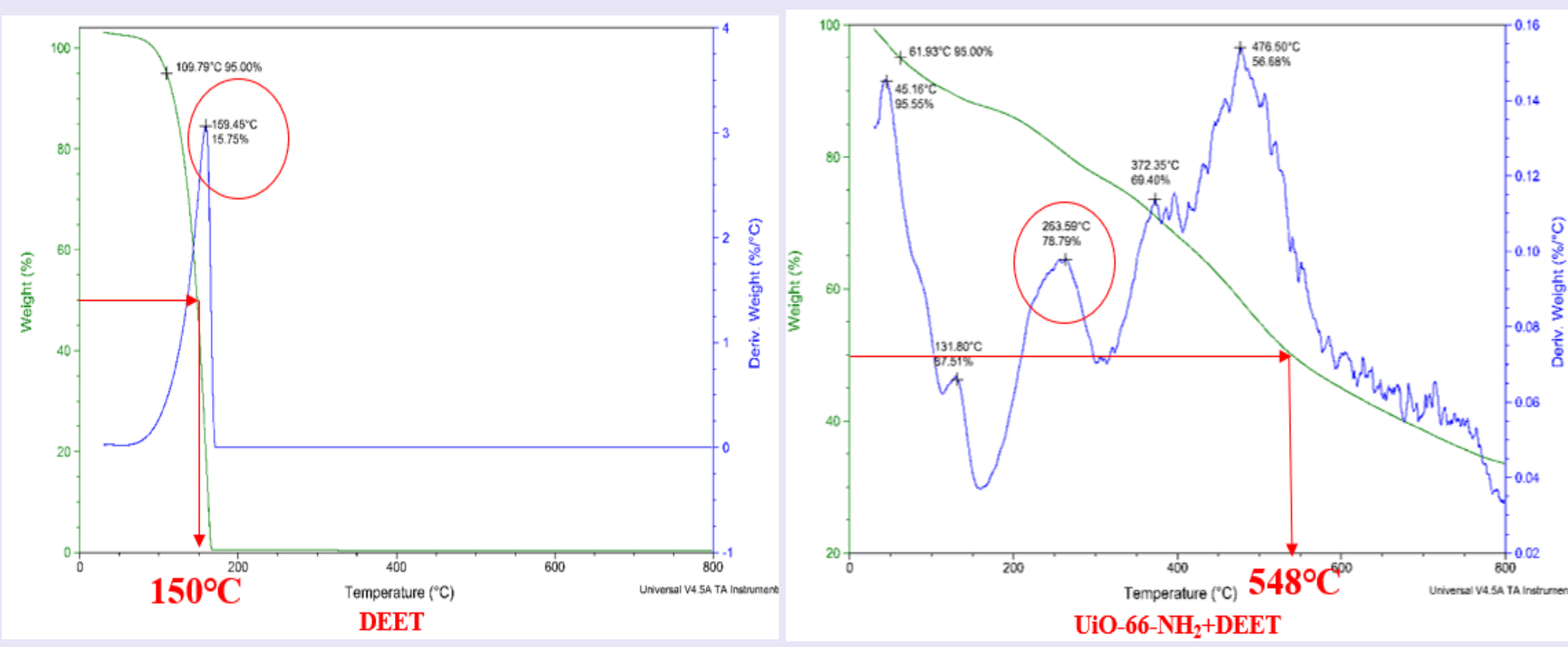


圖13. TGA觀測UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附防蚊物質DEET前後的差異性 (本圖由學校經費送測大學端取得)

(二)實驗結論:

- 由TG曲線得知溫度變化量 $\Delta T$ : DEET > IR3535 > Icaridin 故UiO-66-NH<sub>2</sub>對防蚊成分吸附能力: DEET > IR3535 > Icaridin。
- 由DTG曲線吸附後第1個高峰得知，溫度越高吸附能力越強，故吸附能力: DEET > IR3535 > Icaridin。
- 由DTG曲線吸附前後第1個高峰溫度變化量得知，變化量越大吸附能力越強，故吸附能力: DEET > IR3535 > Icaridin。

(一)實驗數據:

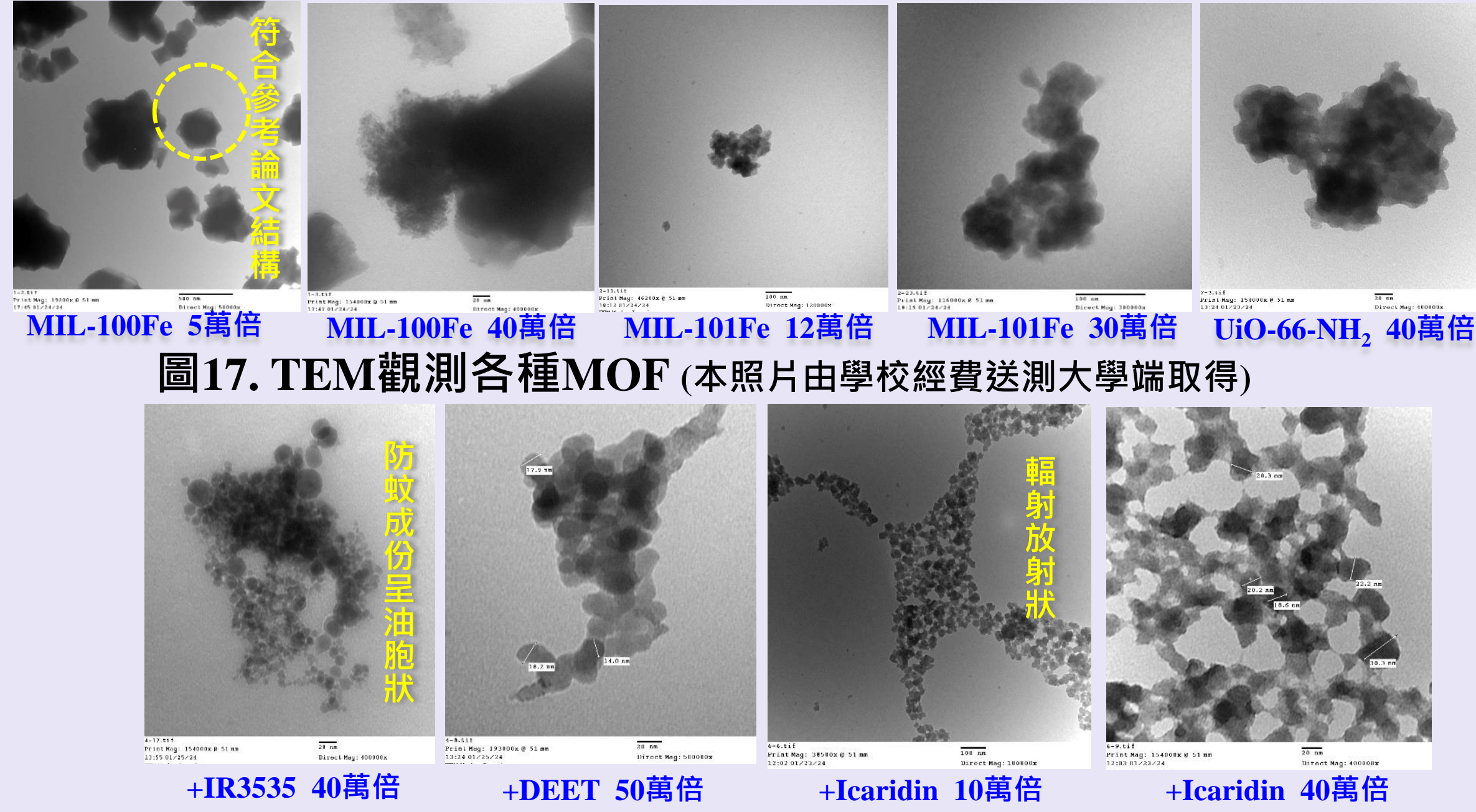


圖17. TEM觀測各種MOF (本照片由學校經費送測大學端取得)

(二)實驗結論:

圖18、19顯示UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附Icaridin後粒子排列呈放射狀，顯示出MOF框架主客體分子間的作用(host-guest interactions)關聯性，具有分子自組裝的現象。吸附IR3535後，出現油胞狀的防蚊物質，證明MOF能抓附防蚊物質。

十、動力學定量分析——人體體溫下MOF釋放防蚊物質 (散失多快)

(一)實驗數據: (詳細動力學數據請參考解說投影片)

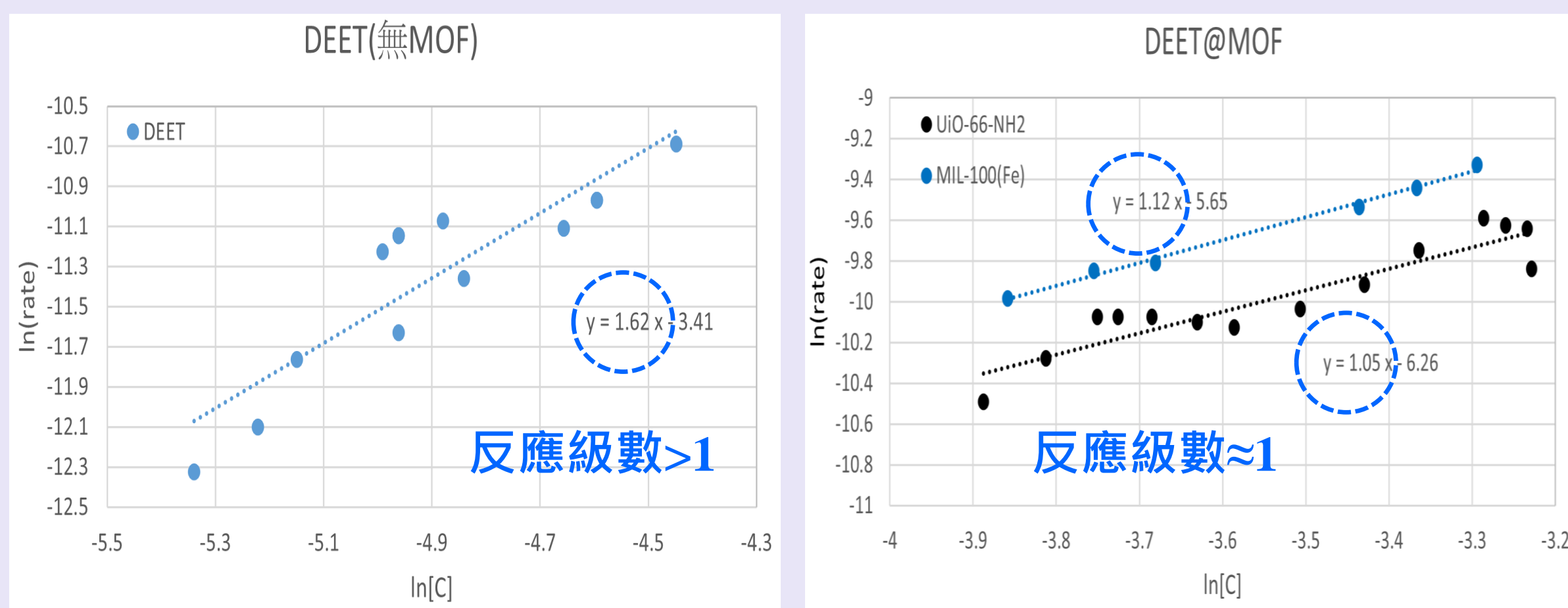


圖14. MOF合成吸附防蚊物質與純防蚊物質動力學測試 (本圖為作者/指導老師使用Excel繪製)

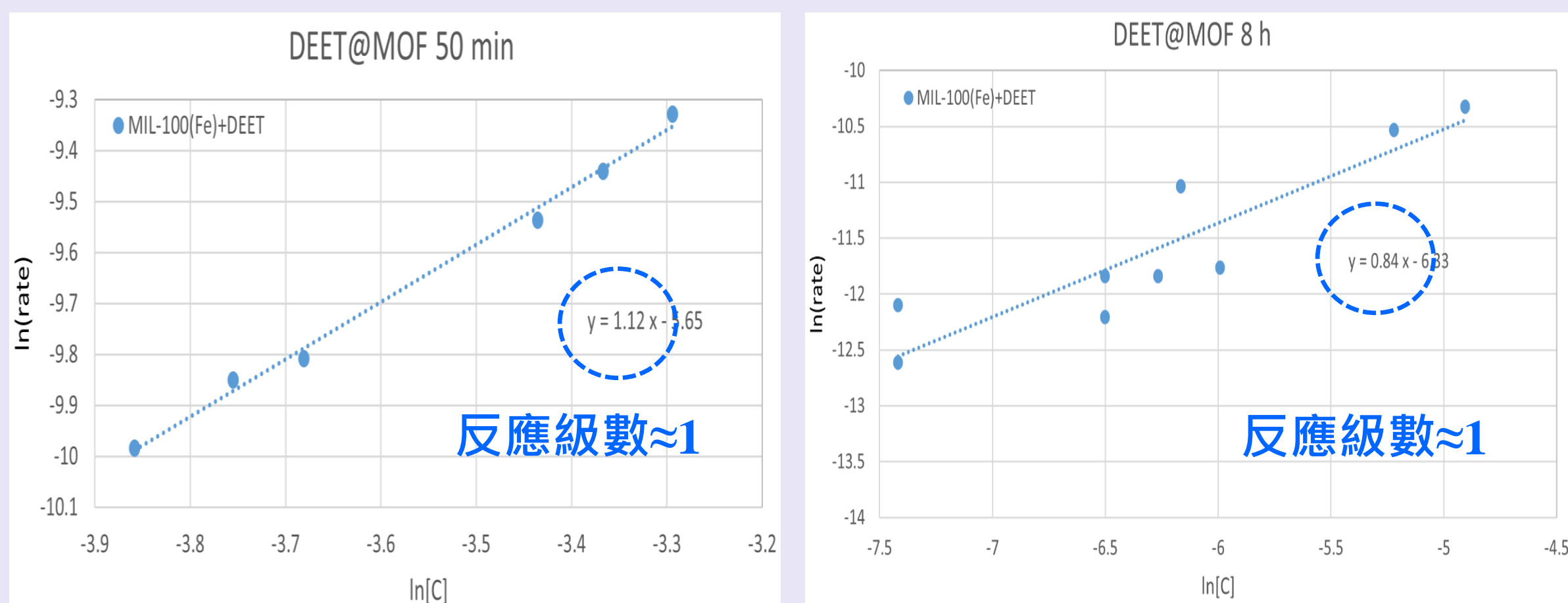


圖15. MOF釋放防蚊物質時間長短動力學測試 (本圖為作者/指導老師使用Excel繪製)

(一)平均速率法

- 剩餘總量定義為:  $[C] = 1 - \text{熱重損失}$
- 反應速率與定律式的關聯式:  
 $r = k [C]^n$   
 $\Rightarrow \ln(\text{速率}) = \ln(k) + n \ln [C]$   
 $\Rightarrow y = -b + ax$

圖16. 分子動力學計算

(本圖為作者/指導老師使用PowerPoint繪製)

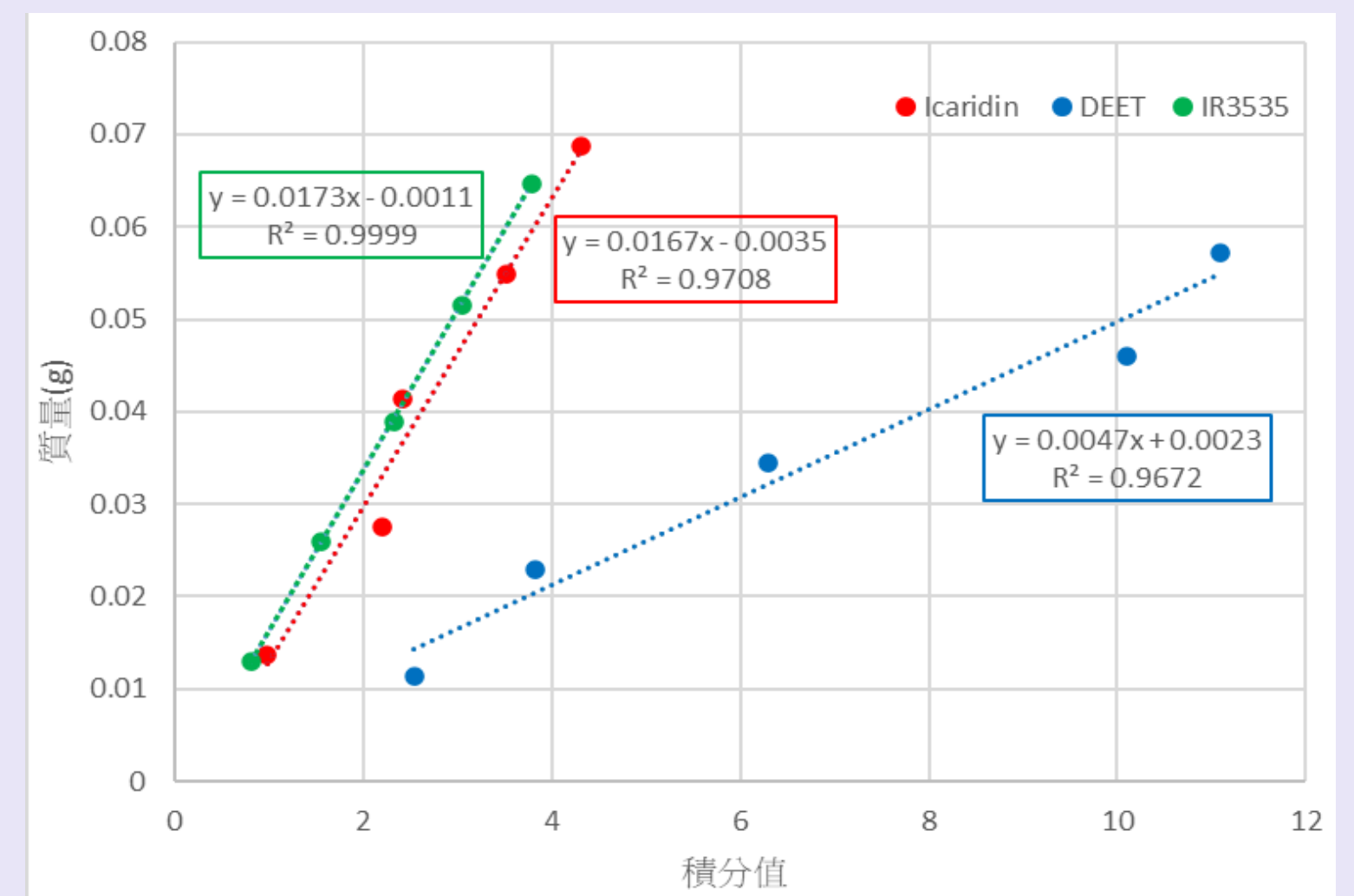
(二)實驗結論:

- 經MOF吸附的DEET其反應級數比直接釋放小，此一對比證明MOF的吸附具長效釋放的功用。
- 時間長短對釋放反應級數影響不大，證明MOF對防蚊液的釋放長效且穩定延長。

十二、以NMR製作檢量線，測量MOF對防蚊物質的洗脫率

(一)實驗數據:

UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附防蚊物質後，前兩次以正己烷洗脫，後五次以丙酮洗脫，取後五次的洗脫液，利用NMR測各洗脫液中防蚊成分濃度(積分值)，再代入檢量線回歸方程推算洗出質量。



UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附三種防蚊物質洗脫次數與洗出質量關係圖

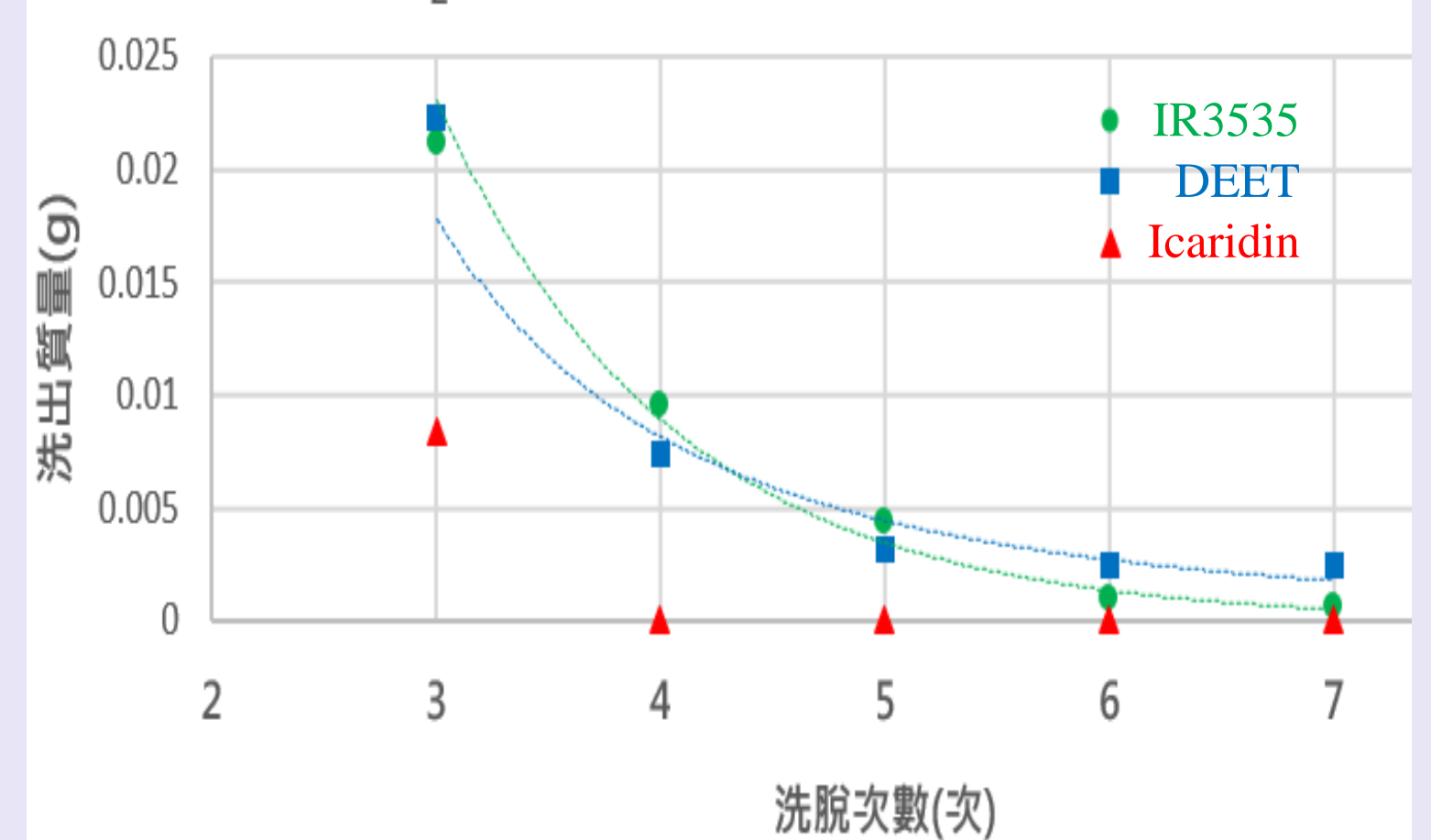


圖19. Icaridin、DEET、IR3535 檢量線迴歸方程式圖(上)及丙酮洗脫次數與洗出質量關係圖(下)

(二)實驗結論:

(本圖為作者/指導老師使用Excel製圖)

- Icaridin的第四次洗脫液中未檢測到防蚊物質，表示經兩次正己烷及兩次丙酮洗滌處理後，Icaridin已被完全移除。
- Icaridin 被洗脫後的質量總和約為0.0084g，洗脫率 ≈ 0.34%；DEET 被洗脫後的質量總和約為0.0377g，洗脫率 ≈ 1.51%；IR3535 被洗脫後的質量總和約為0.0367g，洗脫率 ≈ 1.47%。
- 正己烷大致洗去MOF外部的防蚊物質；丙酮則是洗去MOF孔洞內的防蚊物質。若洗脫液中含有較多防蚊成分(洗脫率愈高)，即表示MOF對該成分的吸附性越高。

由此可知:

洗脫率: DEET > IR3535 > Icaridin。  
 UiO-66-NH<sub>2</sub>對防蚊成分吸附能力: DEET > IR3535 > Icaridin。  
 實驗結論與TGA曲線的結果相符！與合成散失實驗的結果相符！

陸、結論

- 綠色合成MOF，提升溫度和延長反應時間可提升晶體結構和產率，但過長時間的效果有限；高劑量合成反而降低產率；加入試劑次序溶劑先於藥品，避免水氣影響造成合成不符合預期。優化製程：常溫減少能源消耗、長時提昇晶體結構、低劑量多次合成、HEVA快速再結晶提升晶體結構與產率。
- BET氮氣吸脫附等溫曲線顯示，UiO-66-NH<sub>2</sub>是I型吸脫附曲線、H1滯後環，具備大量均勻微孔結構，適合抓附防蚊物質於孔洞中。
- ATR圖在波數2900cm<sup>-1</sup>處出現防蚊物質的C-H Stretching vibration 印證MOF的吸附性。
- TGA測試顯示MOF吸附住防蚊物質；DG及DTG曲線皆說明，MOF對防蚊物質的吸附性: DEET > IR3535 > Icaridin。
- NMR透過檢量線計算出洗脫率，洗脫率愈高則MOF對該防蚊物質的吸附性愈強，吸附性: DEET > IR3535 > Icaridin。
- TEM圖顯示MOF於微觀尺度下分子自組裝及吸附現象。
- 分子動力學分析出，MOF釋放防蚊物質是一級反應，表現高穩定釋放；MOF以物理吸附為主，釋放與其多孔隙相關。
- 透過以上實驗，證實MOF確實能夠吸附防蚊物質並高效延長釋放時長，且對防蚊物質的吸附性是: DEET > IR3535 > Icaridin。

柒、參考資料文獻

[1] Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2010). Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. Accounts of Chemical Research, 43(8), 1166-1175.  
 [2] Schneemann, A., et al. (2014). Flexible metal-organic frameworks. Chemical Society Reviews, 43(17), 6062-6096