

2024年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 200004
參展科別 環境工程
作品名稱 利用碳化含鐵金屬有機架構物進行廢水中金之
選擇性回收

就讀學校 國立臺灣師範大學附屬高級中學
指導教師 席行政、江青釗
作者姓名 江拓澄、張予堯

關鍵詞 碳化金屬有機架構物、貴金屬回收、金屬選擇性吸附

作者簡介



大家好，我們是來自國立臺灣師範大學附屬高級中學科學班的江拓澄、張予堯。首先，我們想感謝科學班給予機會，讓我們能夠進入國立臺灣大學進行專題研究。在臺大的日子，透過與教授、助教的栽培，讓我們能成功完成研究。帶著一路所學，我們將發揮自己的能力，持續為科學領域貢獻，注入新的活水。

利用碳化含鐵金屬有機架構物進行廢水中金之選擇性回收

摘要

本研究旨在利用碳化含鐵金屬有機架構物回收廢棄印刷電路板廢水中的液相金，使用含鐵金屬有機架構物做為吸附劑基材，以不同溫度碳化提升材料對金回收性及金吸附選擇性，並針對吸附劑材料進行物化特性分析。首先，利用六水合氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 與 2-氨基對苯二甲酸 (2-Aminoterephthalic Acid) 合成 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ ，並將其碳化後得到 $\text{C-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 材料。於金吸附測試中發現 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 對液相金吸附效果優於 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 與其他溫度之 $\text{C-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 。此外， $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 在同時具有其他液相金屬的溶液中選擇性吸附能力明顯高於 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 。材料之物化特性方面，於 BET 分析發現 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 的比表面積可達 $180.9 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，說明碳化後可保留原材料特性；由 XPS 分析證實 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 部分鍵結型態改變使其還原能力增強，證實 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 是具有實際應用潛力的良好吸附劑，可以進一步增量、優化製成並評估商業應用經濟效益。

This study aims to recover gold from printed circuit board (PCB) waste water by using carbonization-modified metal organic framework (CMOF), $\text{C-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$. $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ was used as the base material for carbonization, its adsorption and selectivity adsorption capacity for gold recovery were enhanced, and the characteristics of the material were mostly kept. Firstly, $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ was synthesized using Ferric Chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and 2-Aminoterephthalic Acid. In gold adsorption tests, we found that $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ had better gold adsorption and selective gold adsorption capability compared to $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ and other $\text{C-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ carbonized in different temperature. Furthermore, the BET analysis discovered that the specific surface area of $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ reached $180.9 \text{ (m}^2/\text{g)}$, indicating the retention of the original material characteristics after carbonization. In addition, the XPS analysis confirmed that the bonding in $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ changed during carbonization, leading to improved reduction capabilities. All in all, this study confirms that $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ is a promising adsorbent with practical application potential. $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ can be optimized for production, and assessed for commercial applications.

壹、前言

一、研究動機

隨著半導體產業與科技迅速進步，世界對於電路板及其他電子元件的需求逐年攀升。在這樣的發展下，我們在短期間內淘汰了許多電子廢棄物，如：手機、平板、電腦等。根據聯合國「2020年全球電子垃圾監測報告」顯示，2019年全世界產生了5360萬噸的電子垃圾，其中只有17.4%的電子廢棄物得到妥善地收集和回收，也意味著許多金、銀、銅、鉑金等貴金屬大量地遭到浪費。根據學者統計，一噸電子廢棄物所含有的黃金，約是等重礦石的20倍。以上述數據計算，一年內半導體產業所報廢的電路板，含黃金的價值就達台幣百億元。另外，現階段黃金的原礦開採成本已遠高於回收電子廢棄物中黃金的成本，因此不須大量資金與人力的貴金屬回收產業已成現代環境工程的主流研究之一。[1]

近年來，環境工程學者致力於研究各種方法回收廢棄電子元件上的貴重金屬，渴望將這些電子廢棄物上的寶藏回收再利用。在部分自然礦產不足的國家與地區，會以其作為替代礦源。1980年代，日本東北大學採礦冶煉研究所的南條道夫教授提出「都市採礦」的概念，希望藉由都市淘汰的家電中分離出貴金屬，回收再製成可用的金屬。以2020東京奧運頒發的獎牌為例，奧運組委會從2017年4月開始向公眾回收電子設備。經過收集，一共得到78985噸的電子廢棄物，並從中提取出30公斤的金、4100公斤的銀與2700公斤的銅。而最終主辦方成功製作出5000面的獎牌，且金屬原料100%由都市採礦計畫提供。[2,3]

現今回收電路板廢水中的液相金之方法不勝枚舉，然而在這麼多種類的回收法中，卻沒有能有效率地選擇金進行回收的方法。因此，本研究將探討碳化改良後的金屬有機架構物是否對金有更好的選擇吸附回收能力。

二、研究目的

- (一) 合成NH₂-MIL101(Fe)作為基礎材料，利用不同溫度碳化得到碳化程度不同之C-NH₂-MIL101(Fe)。
- (二) 比較C-NH₂-MIL101(Fe)對不同劑量金的吸附能力和選擇性吸附能力。
- (三) 比較NH₂-MIL101(Fe) 與C-NH₂-MIL101(Fe)之物理及化學性質，包括元素組成、比表面積(BET分析)、孔徑分布、XRD晶格分析、XPS分析等。

三、文獻探討

(一) 廢水中貴金屬之回收

常見的廢水貴金屬回收法有化學還原法、電解法、離子交換樹脂法及吸附法。化學還原法是先以氨水或氯離子與廢水中之貴金屬形成錯離子，再利用草酸或氯化銨等還原劑將貴金屬離子還原成金屬。不過此方法會有貴金屬離子殘留於溶液中而無法分離的問題，較不符合經濟效益，目前僅有少數環保業者使用。[4]

電解沉積法是利用電極與貴金屬之間的電位差異，將廢水中的貴金屬離子還原並附著於陰極表面，同時在電解過程中，陽極亦可進行有機污染物與氰化物的降解反應。然而因廢水成份複雜，直接電解得到的產物時常夾雜不純物，導致回收貴金屬純度無法達標。此外，廢水濃度太低亦會造成電解回收產能不佳，須配合離子交換樹脂使用。[5,6]

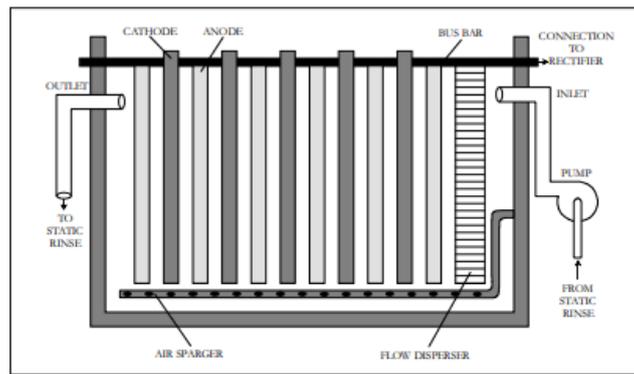


圖1-1 電解沉降回收法示意圖 [5]

離子交換樹脂法是利用離子交換樹脂中的交換基與溶液中貴金屬離子進行交換，進而回收廢水中所含之貴金屬。由於使用這種方法能避免運送大量毒性廢液，故以離子交換樹脂法搭配電解法成為現行含貴金屬廢液回收方法中較被廣泛使用之方式。圖3-2為利用離子交換樹脂法來回收環境中的污染物鉛離子。[5,6]

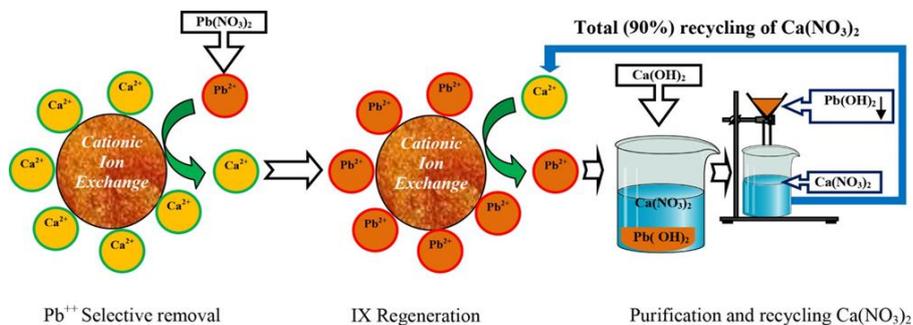


圖1-2 離子交換樹脂回收示意圖 [7]

吸附法是利用吸附基材與離子間的凡德瓦力或靜電吸引力來吸附金屬。近年來已經有越來越多高孔隙率的多孔性奈米材料被利用在廢水中金屬的吸附回收，如沸石、多孔碳材、金屬有機架構物等。

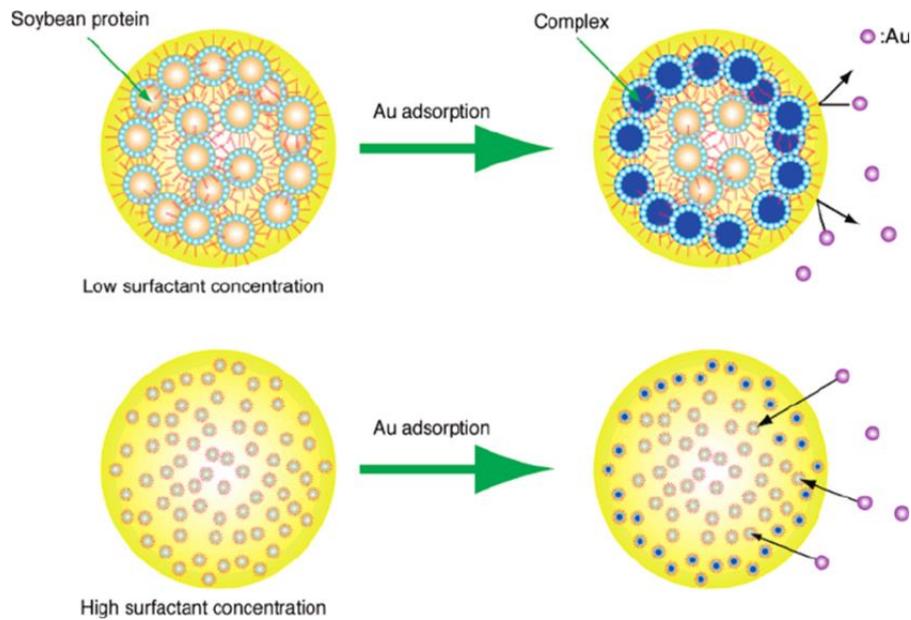


圖1-3 不同表面活性材料之金吸附示意圖 [8]

(二) 金屬有機架構物

金屬有機架構物(Metal Organic Frameworks, MOFs)，又稱為多孔性配位聚合物(Porous Coordination Polymers, PCPs)，泛指中心無機金屬離子與外層有機官能基化合物利用配位共價鍵結合，構成具有多孔性的先進材料。金屬有機架構物不但架起無機化學與有機化學的橋樑，亦與陶瓷材料、奈米材料共同稱為新型材料。MOFs結構如圖3-4所示，中心球體為材料的空隙，顯示MOFs為多孔材料。

MOFs在環境工程方面的優勢多，如：多孔洞、高比表面積、低密度與可調整的孔徑與結構。與傳統的多孔性材料相比，MOFs在結構與功能的設計性，可隨需求的不同進行調整，透過更改金屬離子或有機官能基化合物即可能使材料的性質有所不同。

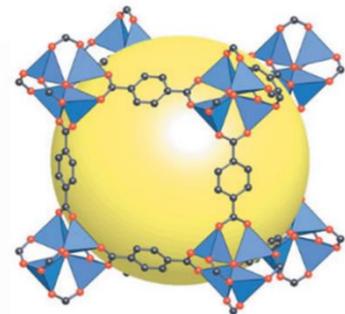


圖1-4 金屬有機架構物示意圖 [9]

此外，遍佈在材料上的孔洞及高比表面積的特性更可以有效地進行氣體或水溶液中顆粒物質的吸附，這樣的性質不論是在氣體儲存，抑或是去除水中汙染物質，甚至吸附水中貴重金屬都有許多貢獻。[10]

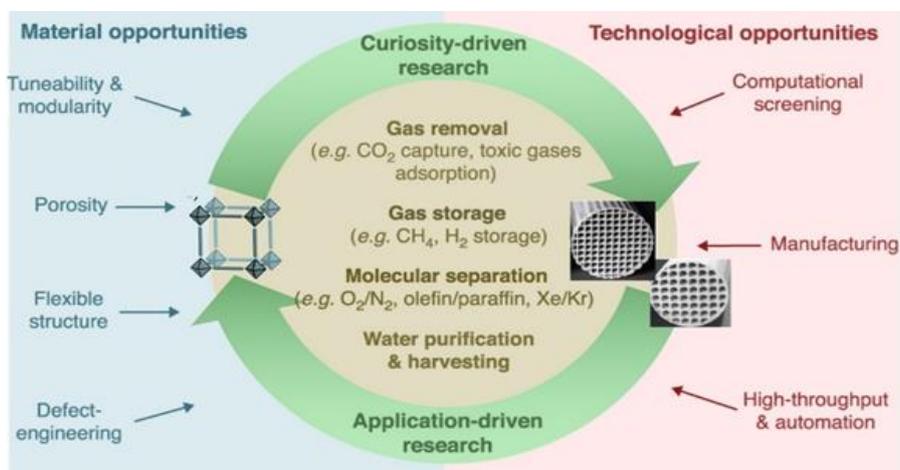


圖1-5 金屬有機架構物優點及其應用 [11]

全球有許多材料實驗室都在進行金屬有機架構物的合成，通常會以合成出材料的實驗室縮寫命名，如：MIL-53、MIL-101、HKUST-1等。金屬有機架構物基於結構的多樣及性質可調控性，在應用方面相當廣泛，從吸附廢水中具毒性且難分解的微量有機物(如苯或酚類)，到選擇性的氣體儲存與分離，作為傳感器來感測周圍環境變化，醫學上可以幫助藥物在生物體內傳送，化學反應中多相催化，甚至是螢光感應等。圖1-6為利用對苯二甲酸做為配位基所製成的各種MOF及它們的孔徑與比表面積大小。

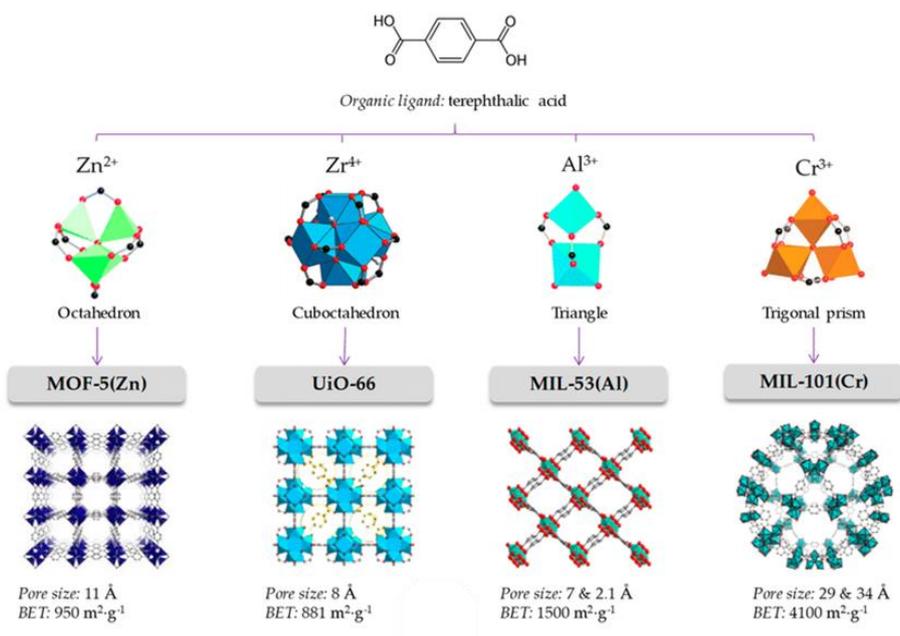


圖1-6 利用對苯二甲酸合成之金屬有機架構物 [12]

金屬有機架構物的合成方法眾多，其中最常使用水熱合成法。水熱合成法為目前固態材料合成的主要方法，過程將反應物混和均勻後置於高壓釜內的鐵氟龍內襯。利用高壓釜及烘箱製造常溫常壓下無法達到的反應條件，並同時控制晶體成長的速率。使用水熱法合成出的材料大多具有漂亮的結晶情形、高純度及粒徑分布窄。除了水熱法以外，有些學者為了量化材料的迴流合成法，使用電解的電化學合成法，為了加速反應的微波合成法，或傳統的水溶液合成法都是可以合成金屬有機架構物的方法。[13]

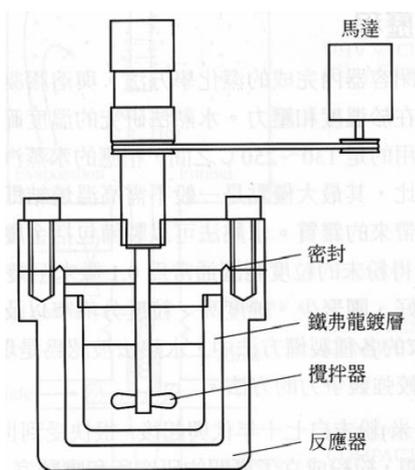


圖1-7 攪拌式水熱合成法示意圖 [14]

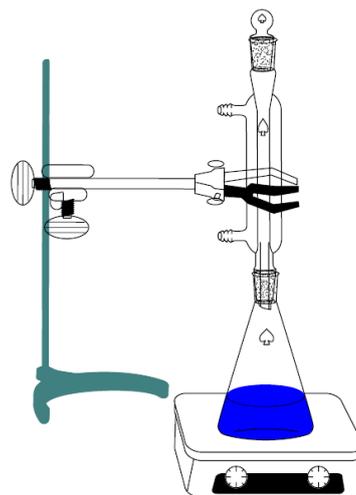


圖1-8 迴流合成法示意圖 [13]

看似完美的金屬有機架構物在工作時會出現一些美中不足之處，使工作效率降低。首先，這些以凡得瓦力與配位共價鍵結的分子在熱穩定性上表現不佳，高溫的工作環境可能會使結構被氧化(燃燒)或著某些重要官能基遭破壞，大幅降低吸附或儲存能力。接著，在極端酸鹼值下，金屬有機架構物的結構亦可能會崩壞。由於材料工作的特殊環境大多數非強酸即強鹼，以本研究之金屬有機架構物的工作環境為例，在電子產業所產生的電路板廢水中，pH值大多都在1至3，材料應具備耐極端酸鹼值之能力，才能從傳統多孔性材料之中脫穎而出。最後，在金屬有機架構物的合成過程中，溶劑的使用與廢棄物之產生會對環境造成一定程度的汙染，如：毒化物二甲基甲醯胺(DMF)的使用須向環保署申報，如何克服這些問題將是未來環境工程的共同目標。

(三) NH₂-MIL101(Fe)

本研究中使用的金屬有機架構物為NH₂-MIL101(Fe)，是基於主架構MIL101(Fe)改良而得到的材料。MIL101(Fe)最初是由法國聖康丁昂伊夫利納-凡爾賽大學的拉瓦錫研究所合成，透過鐵(III)離子與對苯二甲酸以莫耳數比2:1配位鍵結形成多孔的材料，在金屬選擇方面亦可使用鋁、錳(II)、鉻、銅等不同金屬進行合成。具備這樣多孔的性質，MIL101可以應用在儲存氣體(氫氣)、有毒氣體吸附、回收貴重金屬、水中有毒物質吸附等不同種類的吸附。

在MIL101(Fe) 原料之對苯二甲酸2號位上接一個氨基所形成的NH₂-MIL101(Fe)，能有效調整孔洞大小，使材料在吸附能力方面勝過MIL101(Fe)。另外，碳化後C-NH₂-MIL101(Fe)的官能基結構改變，高溫的碳化使表面的孔洞變得更寬，經過高溫淬鍊後的碳材在熱穩定性的表現也較原材料佳。[15]

觀察圖1-9可以發現加了氨基後的NH₂-MIL101(Fe) 變得較為細長，棕色的顏色也與MIL101(Fe)的橙色有所不同。

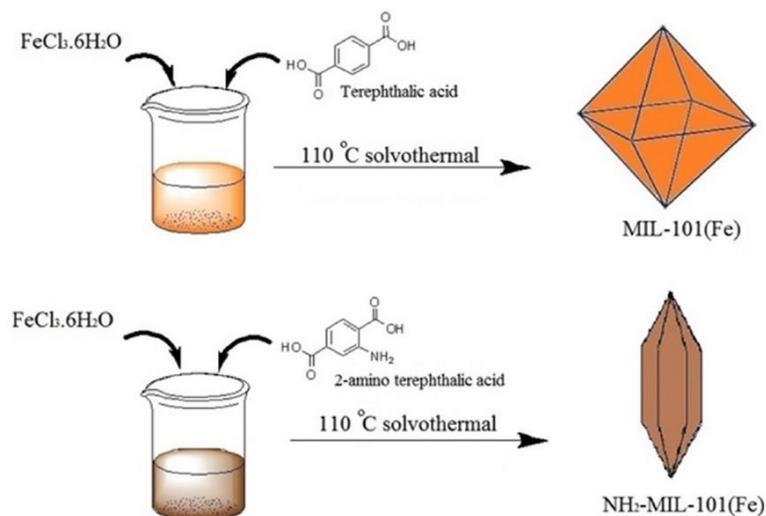


圖1-9 MIL101(Fe)、NH₂-MIL101(Fe)合成示意圖 [16]

(四) 碳化金屬有機架構物

為了加強金屬有機架構物的穩定性，可以將MOFs置於管式高溫爐中以高溫加熱使其結構碳化，形成MOFs衍生多孔碳材料(C-MOFs)。也因金屬有機架構物具有豐富的成分與結構、多樣化的孔徑、高比表面積和高孔隙率等特點，使其成為製備多孔碳材的優良模板與前驅物，而C-MOFs能有效保留前驅物MOFs多孔結構和高比表面積的特性，使C-MOFs成為具有高穩定性且同時在吸附物質方面表現優異之材料。圖1-10、1-11為CMOFs之穿透式電子顯微鏡掃描圖(SEM)，可發現具有許多孔洞。[17-19]

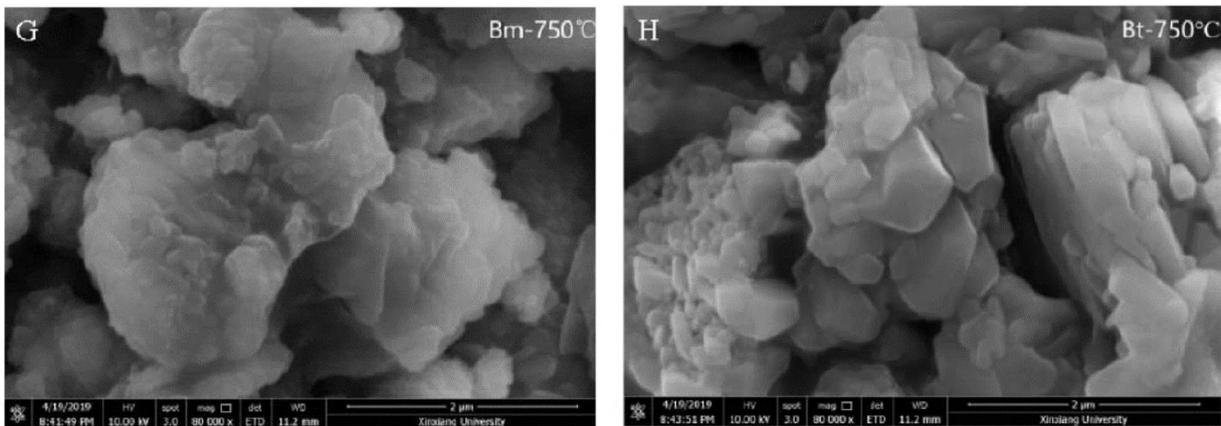


圖1-10、1-11 碳化金屬有機架構物之穿透式電子顯微鏡掃描圖 [17] [20]

隨著碳化溫度的差異，金屬有機架構物可以被轉換成多孔性碳材、多孔金屬、金屬氧化物等衍生物，即使是相同的前驅物MOFs，碳化後也可能得到形貌、孔洞性完全不同的衍伸材料。[18] 圖1-12為MOFs經過高溫碳化後，轉變為結構穩定之多孔奈米碳材。

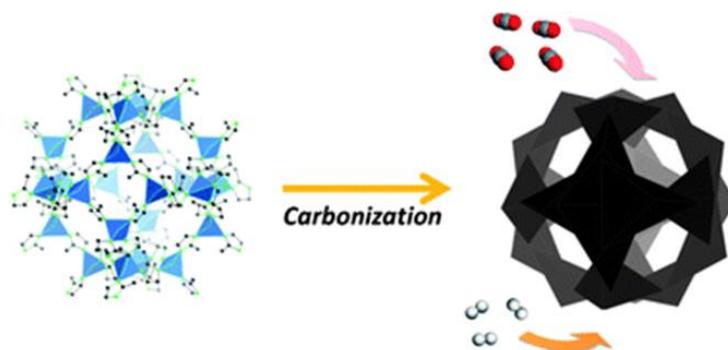


圖1-12 碳化金屬有機架構物結構示意圖 [21]

本研究將 $\text{NH}_2\text{-MIL101 (Fe)}$ 的碳化溫度設定在 400°C 至 800°C ，以 200°C 為間隔，設定每次碳化時間為3小時，再分析對液相金的吸附效果，藉此找出最佳碳化溫度與趨勢。

(五) 吸附理論

本實驗係是利用具有多孔性的金屬有機架構物來進行廢水中金離子的還原與吸附。吸附作用是指氣體離子或分子(吸附質)附著於吸附劑表面上，依鍵結方式及作用力不同，可以分為物理吸附(physisorption)與化學吸附(chemisorption)，兩種吸附之特性如下表1-1所示。

表1-1 物理吸附與化學吸附比較[22-24]

	物理吸附	化學吸附
吸附原理	凡德瓦力	化學鍵結
吸附速率	快速	緩慢
吸附層	單層或多層吸附	單層吸附
可逆性	可逆	不可逆
選擇性	不具選擇性	具選擇性
脫附	容易	困難

(六) 儀器分析

儀器分析技術伴隨現代科技發展、學術研究及電子產業需求發展迅速，為科學界帶來重大變革。借助前人所研發的分析儀器，才能讓本研究對碳化金屬有機架構物之吸附做更深入之探討。

本研究利用感應耦合電漿光學光譜儀(ICP-OES)進行微量液相金屬離子濃度之分析，並依分析數據加以討論。ICP-OES開始分析時，樣品溶液會經過霧化器形成氣膠(Aerosol)。藉由載流氣體輸送至電漿焰炬，再經無線電頻感應耦合電漿加熱，將各種待測元素激發。各激發原子或離子所發射出之光譜線，經分光光柵(Grating)會分解出各種特定波長之發射譜線，最後再以光檢器(Photosensitive devices)偵測光譜線強度。

本研究透過BET法(Brunauer, Emmett, Teller)，以吸附氮氣之等溫曲線計算碳化含鐵金屬有機架構物之比表面積。前置作業需先將試樣烘乾，並冷卻至液態氮溫度(-196°C)。

在定壓、定溫條件下，逐步增加氮氣之壓力，紀錄氮氣吸附量並建立等溫吸附曲線。最後，從吸附數據利用BET方程計算材料之比表面積大小，BET方程如以下算式：

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P^0}\right)$$

本研究採用X射線繞射分析儀(X-ray diffraction，簡稱XRD分析)以非破壞性的方法來分析晶體材料的結構與相的成分。將乾燥樣品上機並設定參數後，儀器會在指定的範圍進行XRD掃描，並得到數據與繞射圖譜。圖譜上的峰值為X射線在該角度有強繞射，利用數據庫進行比對可以得到材料的各種相，並確定材料的晶體結構(crystal structure)。

最後，本研究利用X射線光電子能階分析儀(X-ray photoelectron spectroscopy，簡稱XPS)，也稱為ESCA法 (electron spectroscopy for chemical analysis)，分析材料表面的鍵結情形。同樣將乾燥樣品上機、設定參數，儀器會進行抽真空確保背景無雜訊。儀器利用X射線照射樣品，收集逸出的光電子並測量其能量。取得數據後，再利用電腦軟體對圖譜進行擬合，分析材料表面的鍵結情形。



圖1-13 本研究室 ICP-OES 儀器照片

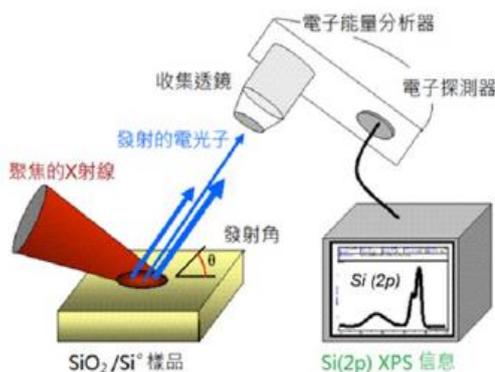


圖1-14 XPS 分析儀示意圖 [14]

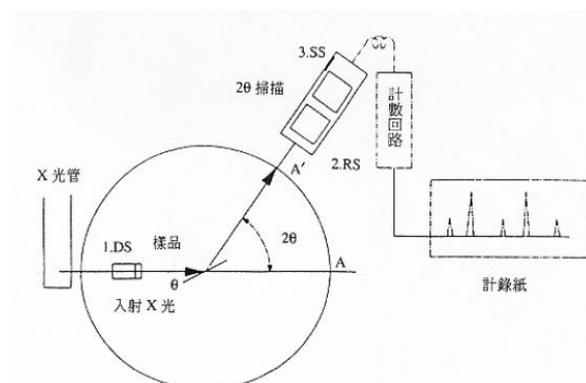


圖1-15 XRD 分析儀示意圖 [13]

貳、研究方法與過程

一、實驗設備及器材

(一) 實驗設備

1. 水浴搖床：DENG YNG; model: DKW-40
2. 分析天平：Ohaus; model: pioneer PA214
3. 烘箱：DENG YNG; model: DO-60
4. 標準篩：Hsin Hsin Instruments co. ltd
5. pH 儀：SUNTEX; model: SP-2300
6. 淨水系統：Millipore; model: Milli-Q
7. 定量瓶：Hirschmann; 100, 250 and 500 mL
8. 管式高溫爐：Deng Yng; model: D-55
9. 微量吸量管：Socorex; model: Acura 835 ;1 - 10 mL
10. 離心機：Thermo Fisher Scientific; Megafuge 16
11. 超音波震盪器：GT SONIC model: GT- 2200QTS

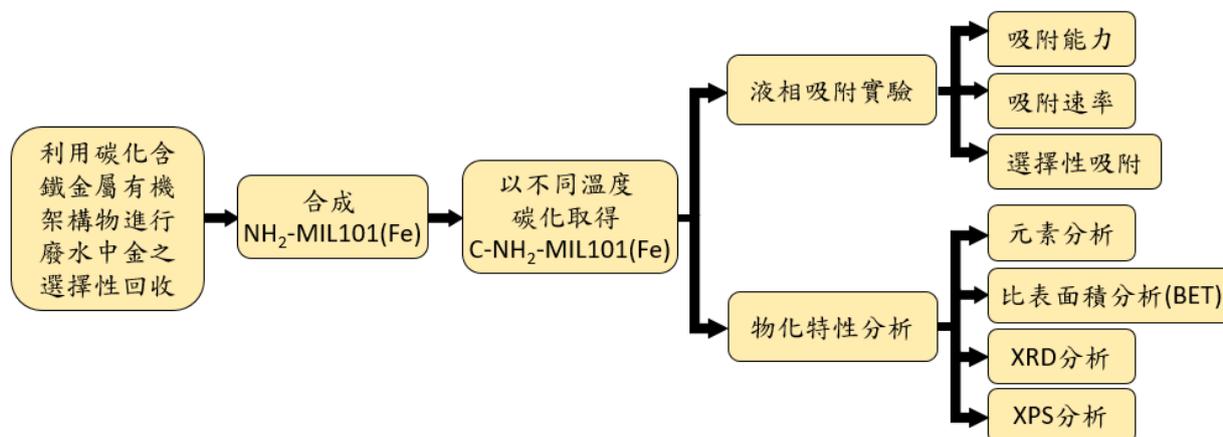
(二) 分析儀器

1. 感應耦合電漿光學發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)：Agilent Technologies; model: Agilent 720
2. 元素分析儀(分析氮、碳、氫、氧、硫)：Elementar; model: Vario EL cube
3. 比表面積分析儀(Specific Surface Area and Porosimetry Analyzer, BET)：Micromeritics; model: ASAP 2420
4. X 射線繞射分析儀(X-ray Diffractometer, XRD)：Rigaku; model: Ultima IV
5. X 射線光電子能譜分析儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)：ULVAC800-PHI; model: Quantes

(三) 化學藥品

1. 超純水(試劑水)
2. 氯化鐵(六水合物, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99% : Puriss p.a. (Honeywell)
3. 2-氨基對苯二甲酸(2-Aminoterephthalic Acid), 99% : Puriss p.a. (Sigma Aldrich)
4. 金標準液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$: (AccuStandard)
5. 二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide, DMF), 99.8%:ACS reagent (Honeywell)
6. 乙醇, 99.8% : Puriss p.a. (Honeywell)
7. 氫氧化鈉, 99% : Puriss p.a. (Honeywell)
8. 銅標準液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$: High Purity Standards
9. 鉛標準液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$: High Purity Standards
10. 鋅標準液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$: High Purity Standards
11. 鎳標準液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$: High Purity Standards

二、研究架構圖



三、合成與碳化吸附劑基材

(一) $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 之合成

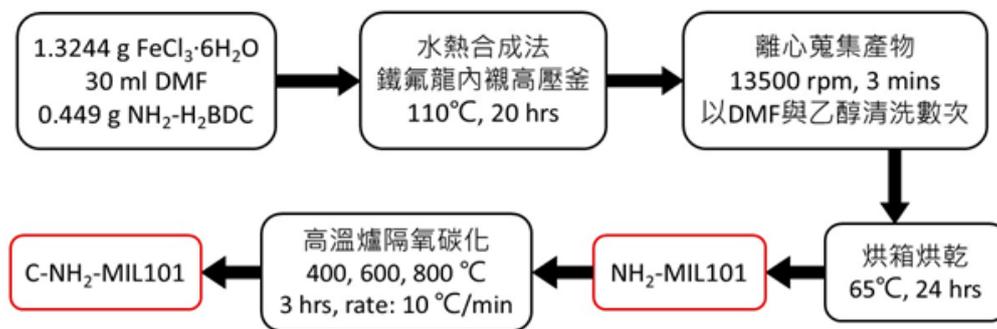
1. 精秤1.3244 g 六水合氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 加入 30 mL 的二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF)至燒杯中, 使其混和均勻。
2. 加入 0.449 g 2-氨基對苯二甲酸 (2-Aminoterephthalic Acid), 超音波震盪至完全溶解。

- 將溶液倒入100 mL 鐵氟龍內襯的高壓釜中，放入烘箱中以水熱合成法在110 °C 反應 20 小時。
- 取出混和物並冷卻至室溫後，以離心方式 (13500 rpm , 3 mins) 蒐集沉澱產物，並以 DMF 和乙醇 (C₂H₅OH) 分別清洗數次。
- 將沉澱物放入烘箱，以 65 °C 烘乾 24小時，得到棕色的 NH₂-MIL101(Fe)。

(二) NH₂-MIL101(Fe)之碳化

- 將約700 毫克之 NH₂-MIL101(Fe)放入石英管中，於管式高溫爐分別以400 °C、600 °C、800 °C通入氮氣隔氧碳化，控制升溫速率10 °C/min，並持溫3小時。
- 待 C-NH₂-MIL101(Fe) 冷卻後，取出並秤取碳化後重量，碳化後產物標示為 C400-NH₂-MIL101(Fe)、C600-NH₂-MIL101(Fe)、C800-NH₂-MIL101(Fe)。

(三) 合成流程圖



四、液相吸附測試

(一) 目的

找出吸附效果最佳之 C-NH₂-MIL101(Fe)進行進階吸附實驗。

(二) 步驟

- 以超純水及 1000 μg/mL 金標準液配製 10 μg/mL 之稀薄金溶液，並以氫氧化鈉調整溶液 pH 值至 pH = 2。
- 分裝為 50mL，分別加入 1 mg 之 NH₂-MIL101(Fe)、C400-NH₂-MIL101(Fe)、C600-NH₂-MIL101(Fe)、C800-NH₂-MIL101(Fe) 進行吸附實驗。
- 在 30 °C 恆溫下以 150 rpm 搖晃，持續吸附 24 小時。
- 將固液分離後，以 ICP-OES 分析液相金濃度。

五、液相吸附實驗

(一) C-NH₂-MIL101(Fe)對不同劑量金的吸附能力

1. 以超純水及 1000 $\mu\text{g/mL}$ 金標準液配製 5、10、15、20、25 $\mu\text{g/mL}$ 之稀薄金溶液，並以氫氧化鈉調整溶液 pH 值至 $\text{pH} = 2$ 。
2. 將溶液分裝為 50mL，並分別加入 1 mg 之 C-NH₂-MIL101(Fe)進行吸附。
3. 在 30 °C 恆溫下以 150 rpm 搖晃，持續吸附 24 小時。
4. 將固液分離後，以 ICP-OES 分析液相金濃度。

(二) 吸附速率

1. 以超純水及 1000 $\mu\text{g/mL}$ 金標準液配製 10 $\mu\text{g/mL}$ 之稀薄金溶液，並以氫氧化鈉調整溶液 pH 值至 $\text{pH} = 2$ 。
2. 將溶液分裝為 50mL，並分別加入 1 mg 之 NH₂-MIL101(Fe) 及 C-NH₂-MIL101(Fe)進行吸附。
3. 在 30 °C 恆溫下以 150 rpm 搖晃，持續吸附 4、14 與 24 小時。
4. 將固液分離後，以 ICP-OES 分析液相金濃度。

(三) 選擇性吸附(競爭吸附)

1. 以超純水及金、銅、鉛、鋅、鎳標準液配製各金屬濃度 15 $\mu\text{g/mL}$ 之混合金屬離子溶液，並以氫氧化鈉調整溶液 pH 值至 $\text{pH} = 2$ 。
2. 將溶液分裝為 50mL，並分別加入 1 mg 之 NH₂-MIL101(Fe) 及 C-NH₂-MIL101(Fe)進行吸附。
3. 在 30 °C 恆溫下以 150 rpm 搖晃，持續吸附 24 小時。
4. 將固液分離後，以 ICP-OES 分析液相金濃度。

(四) 模擬電子廢水金屬濃度之選擇性吸附

1. 以超純水及金、銅、鉛、鋅、鎳標準液配製各金屬濃度分別為 1、100、20、20、20 $\mu\text{g/mL}$ 之混合金屬溶液，並以氫氧化鈉調整溶液 pH 值至 $\text{pH} = 2$ 。
2. 將溶液分裝為 50mL，並分別加入 1 mg 之 NH₂-MIL101(Fe) 及 C-NH₂-MIL101(Fe)進行吸附。
3. 在 30 °C 恆溫下以 150 rpm 搖晃，持續吸附 24 小時。
4. 將固液分離後，以 ICP-OES 分析液相金濃度。

六、物化特性分析

將 C-NH₂-MIL101(Fe)、NH₂-MIL101(Fe)進行物化特性分析，包括：元素分析、孔徑分析、比表面積分析(BET)、X 射線光電子能譜分析(XPS)、X 射線晶格繞射分析(XRD)。

參、研究結果與討論

一、以 NH₂-MIL101(Fe)為基礎材料，利用不同溫度得碳化程度不同之 C-NH₂-MIL101(Fe)

(一) 實驗成功合成 NH₂-MIL101(Fe)與 C-NH₂-MIL101(Fe)

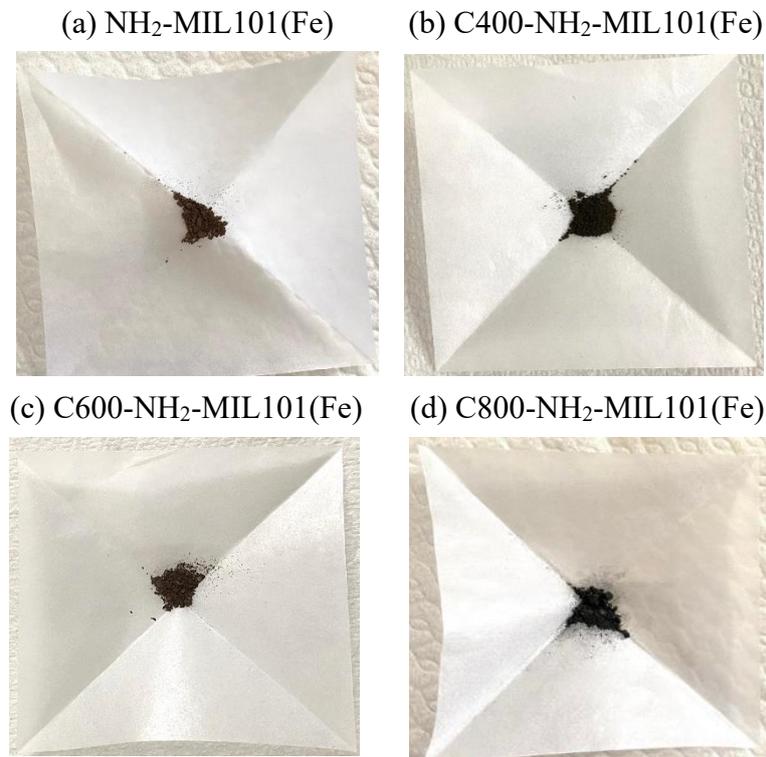


圖3-1 本研究合成之 (a) NH₂-MIL101(Fe) (b) C400-NH₂-MIL101(Fe)

(c) C600-NH₂-MIL101(Fe) (d) C800-NH₂-MIL101(Fe)

(二) 碳化過程之重量耗損

圖3-2可看出在碳化 NH₂-MIL101(Fe)過程中材料的重量損耗，可說明在碳化過程中結構上有物質離去。另外也可發現當碳化溫度上升時，重量損耗比例越高。

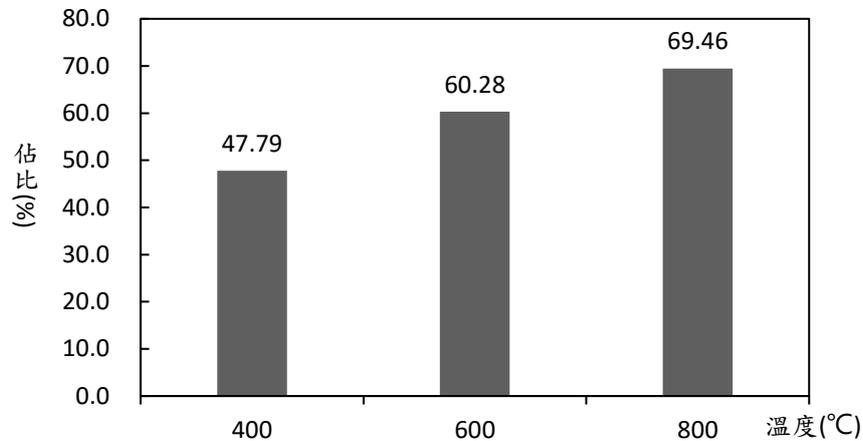


圖3-2 碳化過程材料重量耗損

二、比較 C-NH₂-MIL101(Fe)對不同劑量金的吸附能力和選擇性吸附能力

(一) 液相吸附測試

液相吸附測試之結果如圖3-3，可以發現 C800-NH₂-MIL101(Fe) 在所有 CMOF 中對金吸附效果最佳，其次依序為 C600-NH₂-MIL101(Fe)、C400-NH₂-MIL101(Fe)。因此在以下的實驗中將以 NH₂-MIL101(Fe)、C800-NH₂-MIL101(Fe)為主要研究對象。

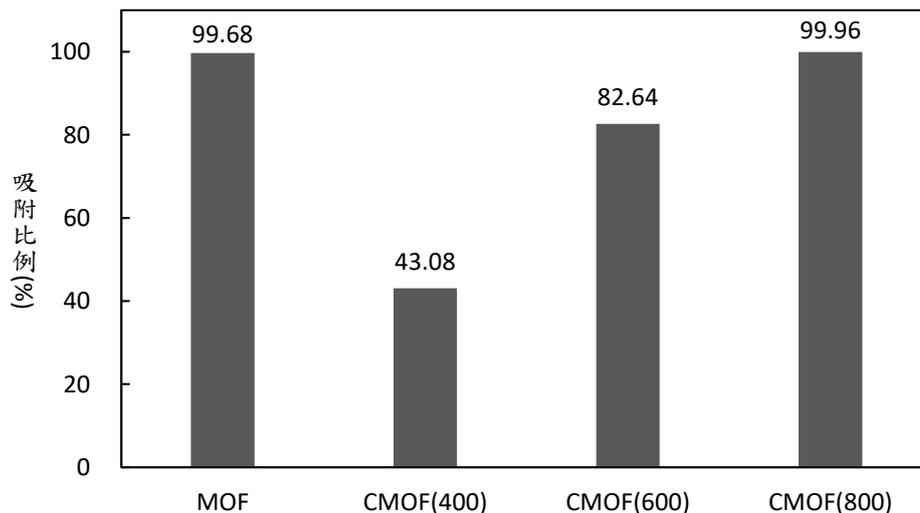


圖3-3 不同溫度之 C-NH₂-MIL101(Fe)對金吸附比例

(二) C800-NH₂-MIL101(Fe)對不同劑量金的吸附能力

觀察圖3-4 之長條圖部分可以發現當液相金濃度上升， C800-NH₂-MIL101(Fe) 所能吸附之金比例下降。經過計算後可得圖3-4 之 XY 分布圖部分，可以發現材料應有最大金吸附量，且 C800-NH₂-MIL101(Fe)吸附金飽和值約為700微克金/毫克材料。

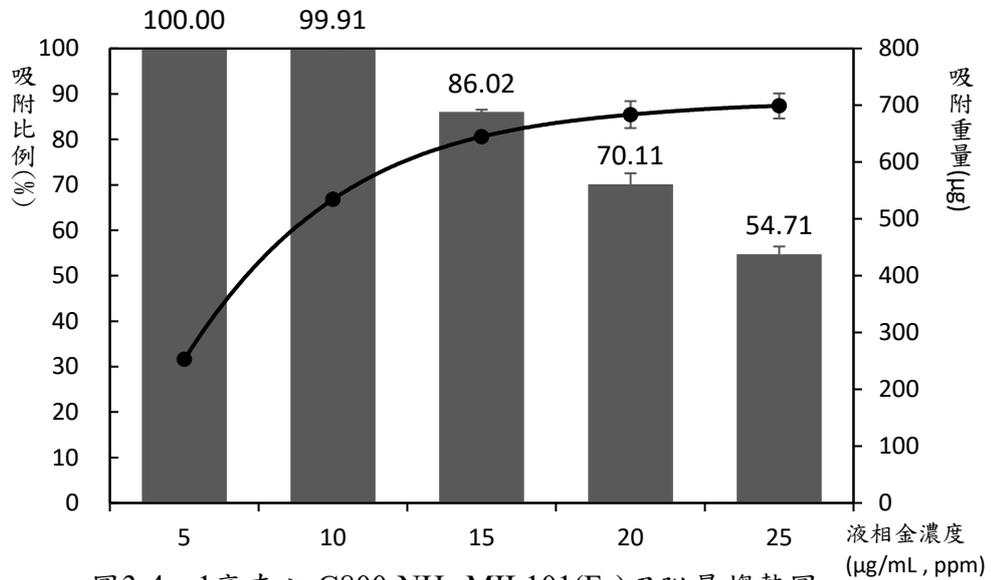


圖3-4 1毫克之 C800-NH₂-MIL101(Fe)吸附量趨勢圖

(三) 吸附速率比較

由圖3-5可以討論材料對液相金的吸附速率， C-NH₂-MIL101(Fe) 在吸附前期速率較 NH₂-MIL101(Fe) 快。於吸附後期測定液相金濃度，發現 C800-NH₂-MIL101(Fe) 與 NH₂-MIL101(Fe)可以接近完全吸附。

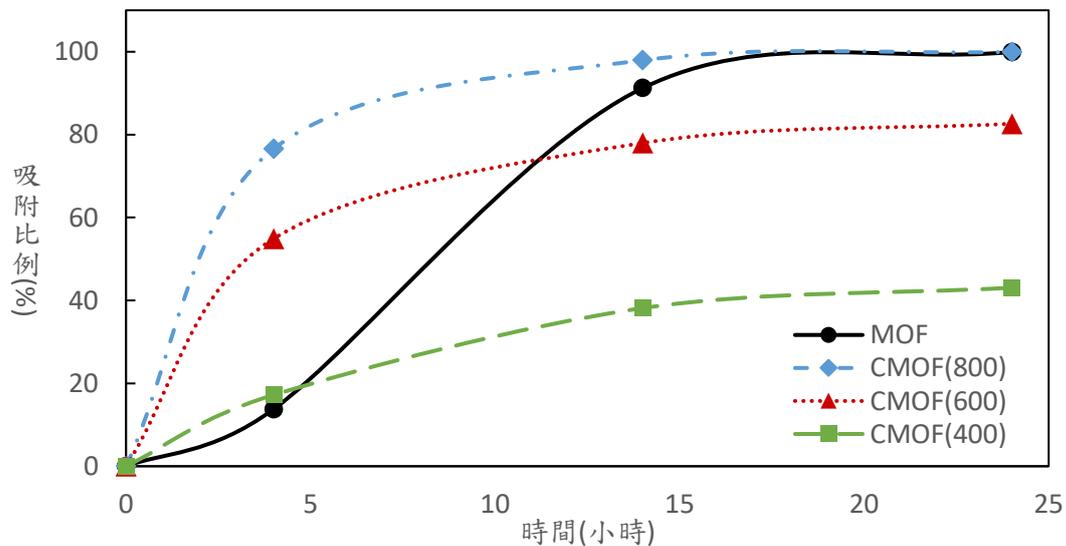


圖3-5 兩種吸附劑材料之吸附速率比較

(四) 選擇性吸附比較

由圖3-6可以看出 NH₂-MIL101(Fe)、C800-NH₂-MIL101(Fe) 在同時具有金、銅、鉛、鋅、鎳之溶液中對金的選擇性吸附能力。C800-NH₂-MIL101(Fe) 的 99.8701 % 勝過 NH₂-MIL101(Fe) 的 25.0317 %。

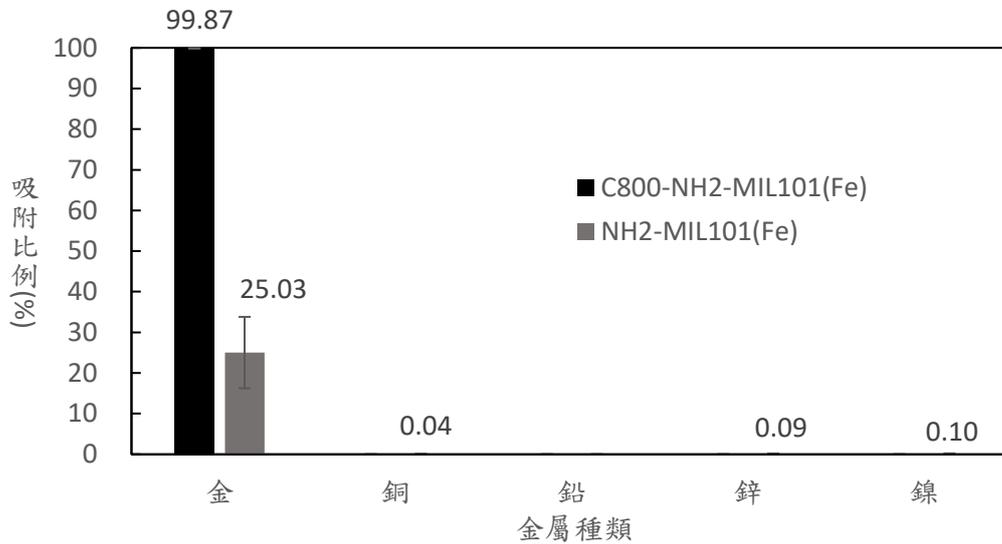


圖3-6 兩種吸附劑材料之選擇性吸附比較

(五) 模擬電子廢水之選擇性吸附

由圖3-7 可以發現 C800-NH₂-MIL101(Fe) 在加入高濃度之銅、鉛、鋅、鎳金屬離子干擾時對金選擇性吸附能力佳，較不容易吸附其他金屬；反觀 NH₂-MIL101(Fe)之吸附受干擾，吸附銅之重量高於吸附金之重量。

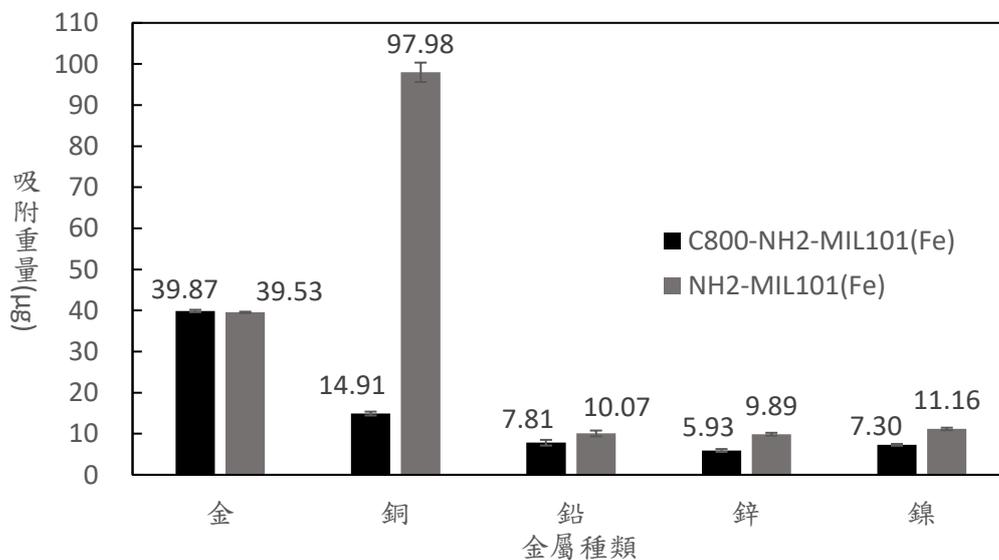


圖3-7 兩種吸附劑材料之模擬電路板廢水吸附比較

三、C-NH₂-MIL101(Fe)於吸附過程中鐵離子之釋出

圖3-8 為材料在吸附後溶液中的鐵離子濃度，可以發現 C800-NH₂-MIL101(Fe) 在吸附的過程中心鐵離子釋出較 NH₂-MIL101(Fe) 多，且多出約 2.7 倍。

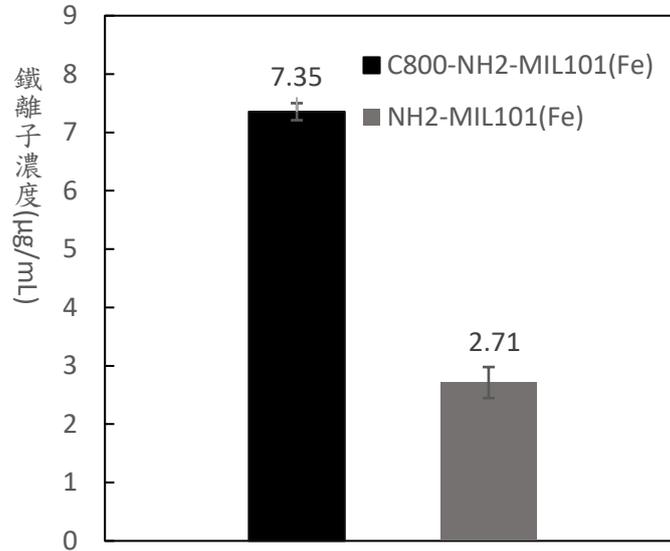


圖3-8 吸附過程兩材料鐵離子釋出濃度

四、比較 NH₂-MIL101(Fe)與 C-NH₂-MIL101(Fe)之物理及化學性質

(一) 氮氣吸脫附曲線

由圖3-9可看出本研究合成 NH₂-MIL101(Fe)、C800-NH₂-MIL101(Fe)的氮氣吸脫等溫線符合國際純化學和應用化學聯合會(IUPAC)所分類的 Type IV 吸脫附曲線，可初步推測材料為中孔結構。

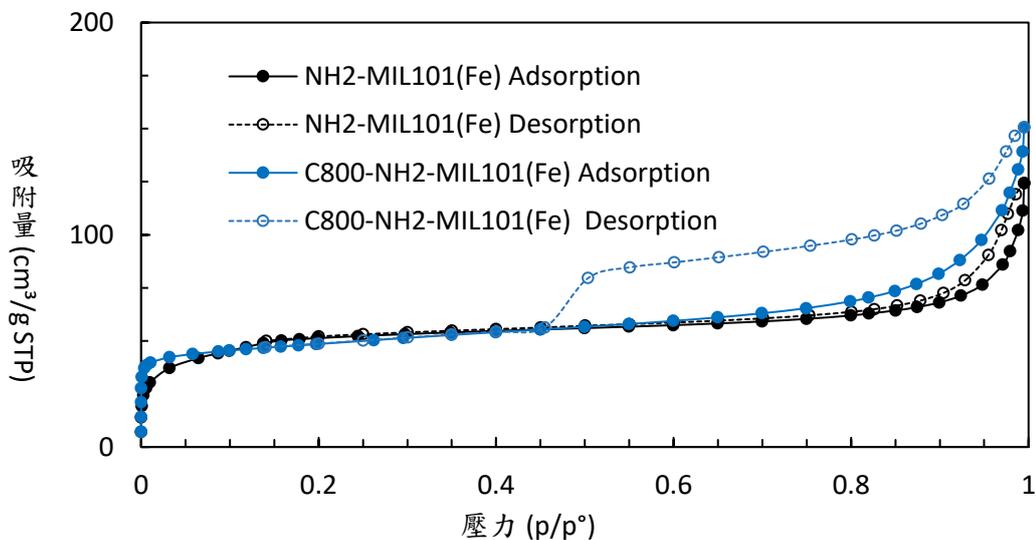


圖3-9 不同氮氣壓力下之吸附及脫附量

(二) 孔徑分析

由圖 3-10 可看出 NH₂-MIL101(Fe)表面同時具有微孔與中孔，孔徑大小分布在 1-2 nm 與 10-50 nm，而 C800-NH₂-MIL101(Fe) 中孔體積與比例有明顯增加。

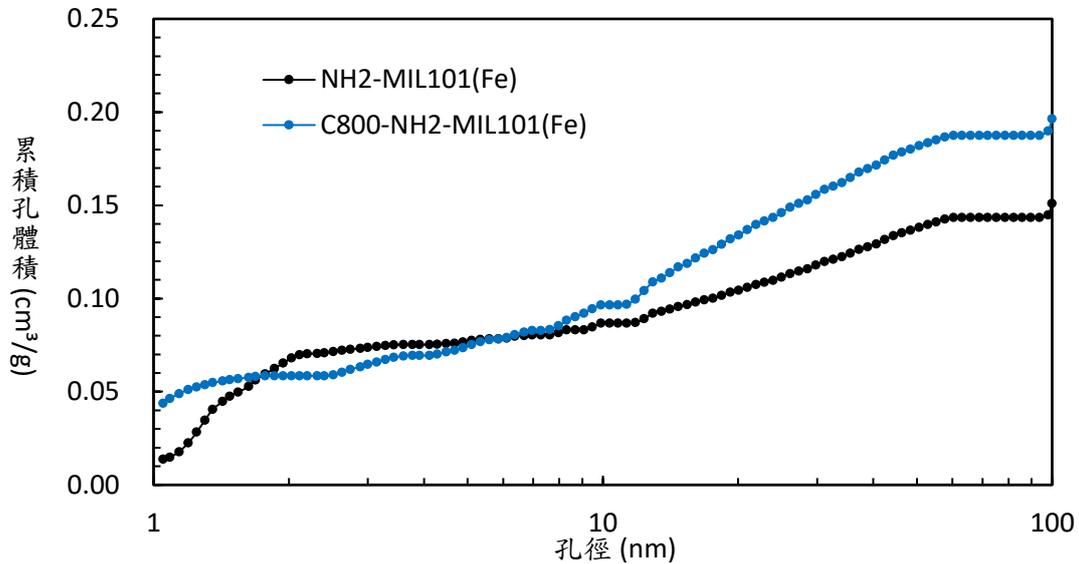


圖 3-10 兩種材料在 BJH 模型下的孔徑分析

(三) 比表面積分析

如表 3-1 結果所示，NH₂-MIL101(Fe) 和 C800-NH₂-MIL101(Fe) 比表面積分別為 193.7 及 180.9 m²/g，孔徑體積分別為 0.192 及 0.233 cm³/g。此外，兩者的平均孔徑大小分別為 3.9 nm 與 5.1 nm。

表 3-1 兩種材料的比表面積及孔徑分析

Samples	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	Pore size (nm)
NH ₂ -MIL101(Fe)	193.7	149.4	0.192	0.060	3.9
C800-NH ₂ -MIL101(Fe)	180.9	111.7	0.233	0.045	5.1

(四) 元素分析

由表 3-2 可看出 NH₂-MIL101(Fe)及三種碳化溫度的 C800-NH₂-MIL101(Fe)元素比例，其中 C400-NH₂-MIL101(Fe)、C600-NH₂-MIL101(Fe)、C800-NH₂-MIL101(Fe) 之氮、氧、氫含量皆有明顯下降，且所有吸附劑材料皆以碳為主要組成元素。

表 3-2 四種材料的元素分析圖

Samples	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)
NH ₂ -MIL101(Fe)	35.5	3.7	34.7	6.4	0.1
C400-NH ₂ -MIL101(Fe)	36.3	2.6	18.1	6.4	0.2
C600-NH ₂ -MIL101(Fe)	42.3	1.4	8.4	3.3	0.2
C800-NH ₂ -MIL101(Fe)	38.7	1.0	5.3	1.2	0.2

(五) XRD 晶格分析

由圖 3-11 的 XRD 晶體繞射圖譜中可見本研究合成之 NH₂-MIL101(Fe) 在 2 θ 為 10.6°、16.8°、19.1° 與 21.5° 時有波峰，與許多文獻[25-27]之 XRD 圖譜相符，證實本研究合成之 NH₂-MIL101(Fe)具有良好的晶體結構。

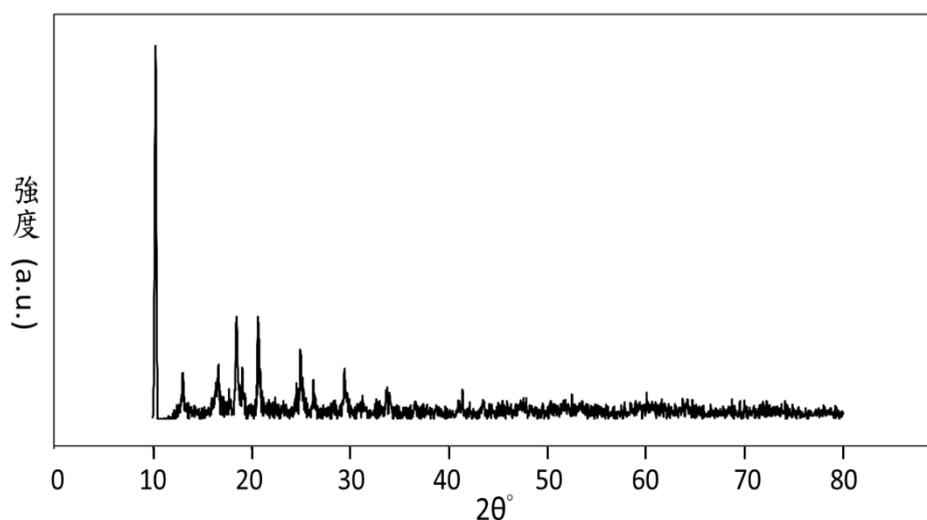


圖 3-11 NH₂-MIL101(Fe)之 XRD 晶格分析圖譜

(六) XPS 光電子能譜分析

圖 3-12、圖 3-13、圖 3-14、圖 3-14 及圖 3-15 為材料之 XPS 光譜分析結果。

在圖 3-12 與圖 3-13 中可以發現材料經過碳化後 C-O 鍵結比例下降，碳之鍵結以 C-C 鍵結與 C-N 鍵結為主。

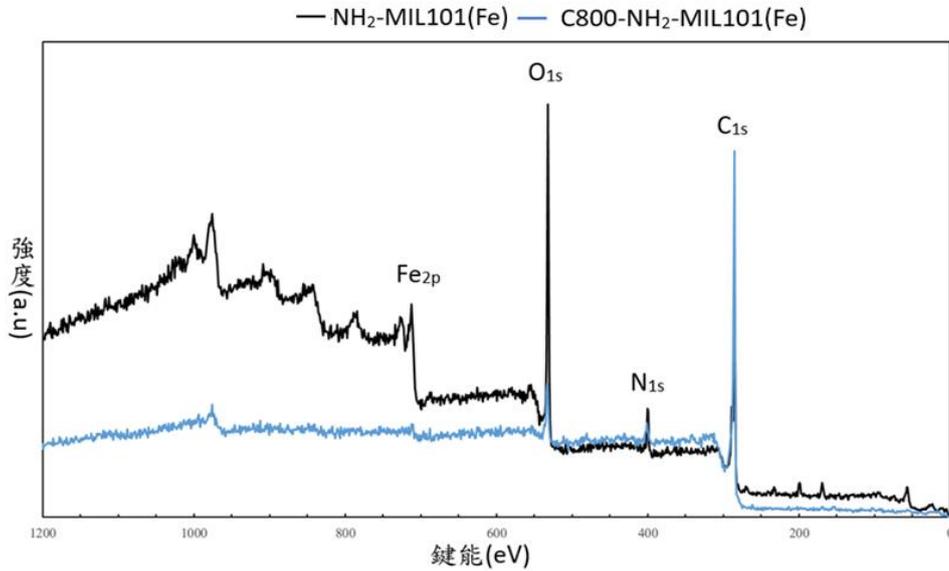


圖 3-12 XPS 全區光譜分析結果

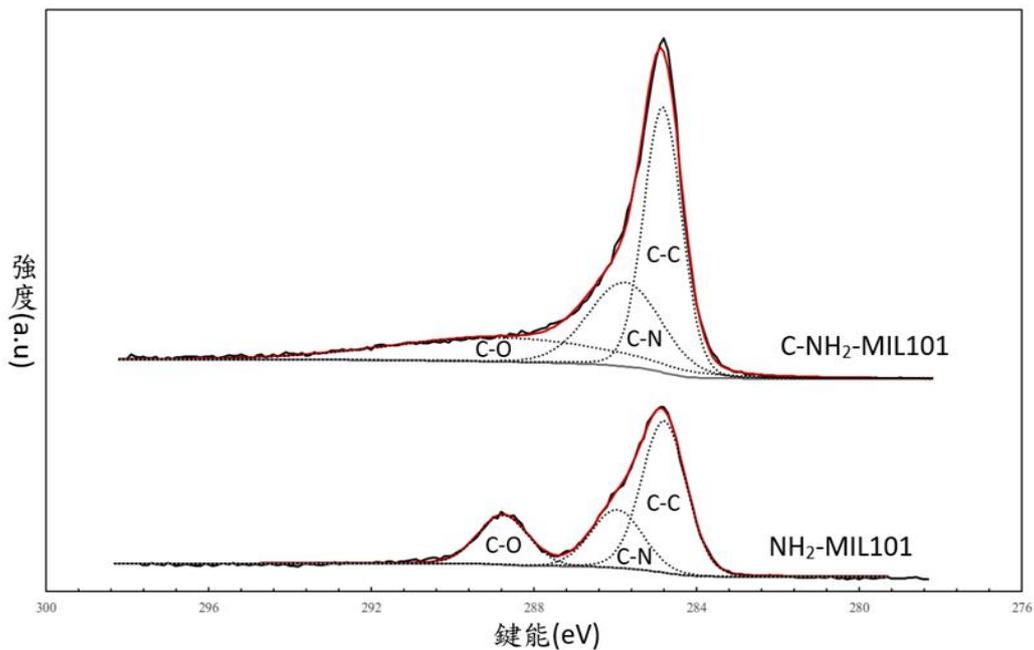


圖 3-13 C_{1s} XPS 光譜分析結果

於圖 3-14 中可見 NH₂-MIL101(Fe) 的氮以 2-氨基對苯二甲酸之原始氨基型式 (-NH₂) 存在於材料表面，而 C800-NH₂-MIL101(Fe) 的氮則是轉換了形式參雜於碳中形成(-NH-)、(=N-)、($\overset{\cdot}{N}$)等鍵結。

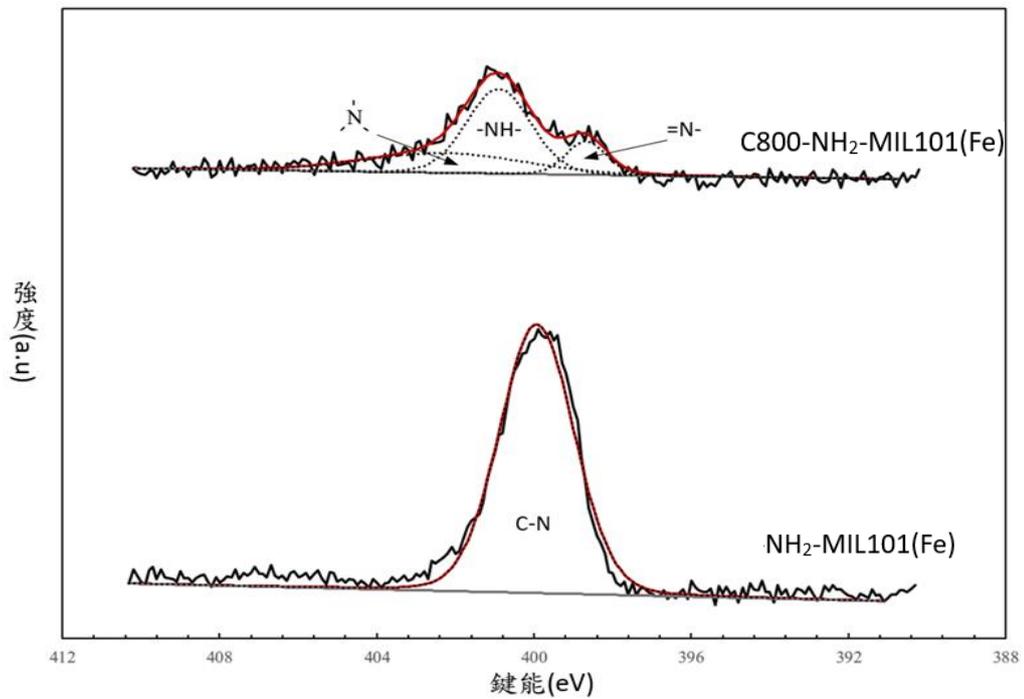


圖 3-14 N_{1s} XPS 光譜分析結果

於圖 3-15 可看出 NH₂-MIL101(Fe)材料中鐵以 Fe²⁺與 Fe³⁺兩種形式同時存在，而碳化後的 C800-NH₂-MIL101(Fe)則以還原力較強的 Fe²⁺佔比較高。

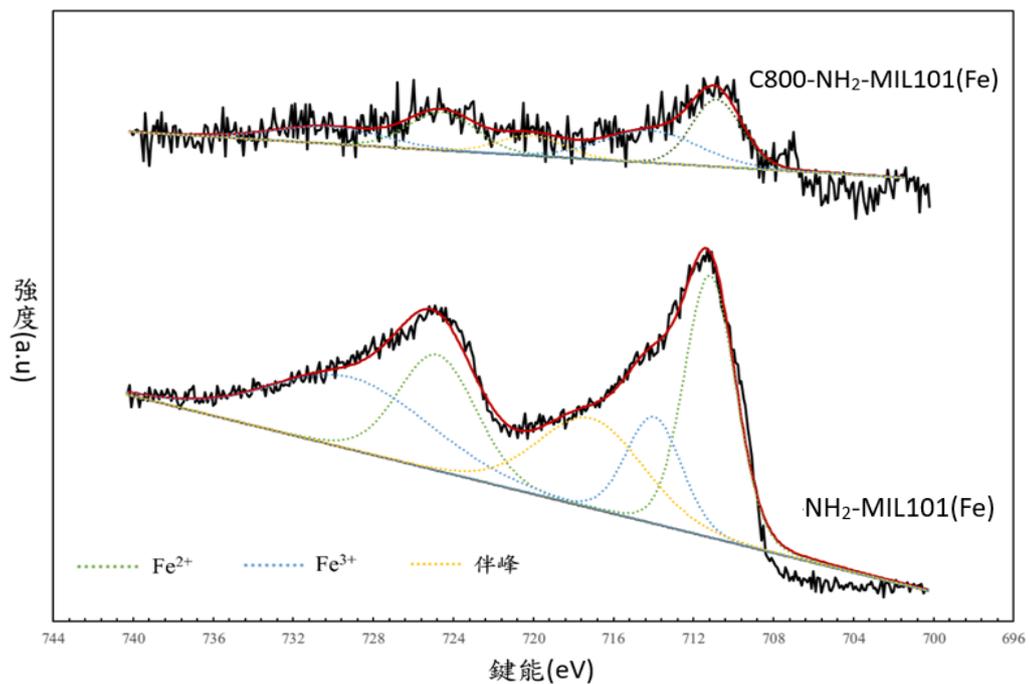


圖 3-15 Fe_{2p} XPS 光譜分析結果

由圖 3-16 可以發現吸附後 NH₂-MIL101(Fe) 中金以 Au 及 Au³⁺ 兩種形式同時存在，不過 C800-NH₂-MIL101(Fe) 在吸附後材料內被還原之 Au 含量明顯多於 Au³⁺。

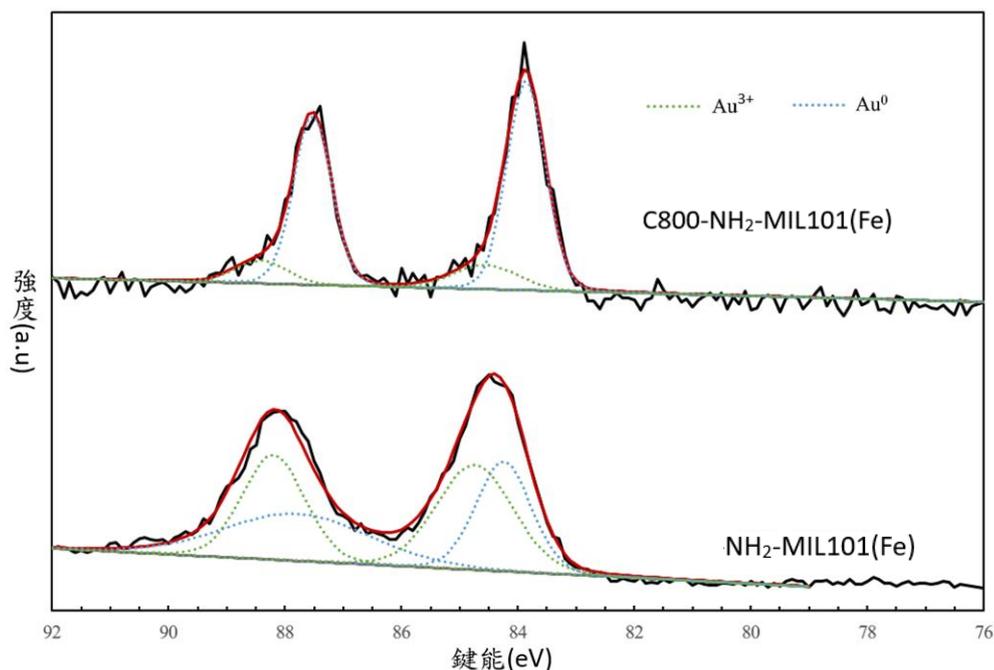


圖 3-16 Au_{4f}XPS 光譜分析結果

五、討論

- (一) 當碳化溫度上升，也就是材料的碳化程度越高，NH₂-MIL101(Fe) 的重量損失比例隨之上升，結合元素分析與 XPS 分析結果，推測為部分官能基隨著碳化而逐漸斷裂離開 C-NH₂-MIL101(Fe)，使材料轉為穩定的多孔性衍生碳材。另外，碳化過程損耗為材料製成過程不可避免的資源浪費，超過一半的原料離開使製備效率不佳，未來應設法改善。
- (二) 當環境加入其他液相金屬干擾時，C800-NH₂-MIL101(Fe)、NH₂-MIL101(Fe) 皆有對金選擇性吸附能力。不過，C800-NH₂-MIL101(Fe) 在選擇性吸附能力明顯優於 NH₂-MIL101(Fe)，在競爭的情況下維持 99.87% 對金的吸附能力。當調整金屬離子濃度使其更加接近電路板廢水，C800-NH₂-MIL101(Fe) 仍舊可以保持對金的優異選擇性吸附能力，證實本研究製備之 C800-NH₂-MIL101(Fe) 具有實際應用潛力。

(三) 由 XPS 分析得知 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 在吸附後，金分布在材料表層與內層，且材料內含有較多的 Au^{3+} ，推測 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 在吸附過程中易與金形成配位鍵結，對金的吸附方式同時具有物理吸附與化學吸附。而 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 吸附後的金則大多分布在材料表面，且 Au 比例遠高於 Au^{3+} ，推論材料在吸附過程中以氮的孤對電子之靜電力吸引 Au^{3+} ，再將其還原成 Au 並吸附在材料表面上，吸附方式主要為物理吸附，不過因 Au^{3+} 還原電位較其他金屬離子高， $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 仍具有對金的高吸附選擇性。此外，由 XPS 分析亦可得知碳化後材料的 Fe^{2+} 比例增加與氨基型式轉變，推測材料還原能力提升且吸附機制改變，使 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 能還原較多的液相金。

(四) 在模擬電子廢水實驗中可以發現在高濃度金屬離子的競爭下， $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 對金依舊具有選擇性吸附能力。本研究推測吸附劑材料以配位鍵結方式吸附其他金屬離子所需能量與利用還原方式吸附所需之能量相比，以配位方法吸附所需能量較低，故主要利用配位方式吸附的 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 較容易吸附溶液中高濃度之其他金屬離子，而運用還原方式之 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 仍對金有高度吸附選擇性。

(五) 由比表面積分析發現，本實驗合成的 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 及 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 之氮氣吸脫附曲線為第四型曲線，可以推測材料為多孔性中孔結構，由孔徑分析亦可以證實材料為中孔材料。觀察材料的吸附速率圖(圖3-5)，碳化後之 $\text{C-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 吸附速率變快，推測可能原因為 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 在碳化後孔洞增大或材料的吸附機制由化學吸附轉為物理吸附。

(六) 在液相金吸附實驗中，吸附劑材料有一項數據值得深入研究。 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 、 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 的鐵離子在吸附過程中會釋出，其中 $\text{C800-NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 中心鐵離子在吸附過程中釋出量較 $\text{NH}_2\text{-MIL101(Fe)}$ 高約 2.7 倍。推測碳化後材料內部分鍵結斷裂，使不必要的鐵離子在吸附過程中釋出。在貴重金屬吸

附過程中所釋出的鐵離子不但會影響材料吸附金的純度，也會造成材料的損耗。目前已有文獻嘗試利用化學方法去除釋出的中心金屬離子，如：利用硝酸酸洗材料等。本研究未來設法改善材料中心鐵離子的釋出問題，以獲取更高純度的液相金。

(七) 根據文獻[28]指出，1噸之電路板最多約能回收取得180克的黃金。本研究分析材料中心鐵離子在吸附過程的釋出情形，推測吸附過程中材料約有36.8%耗損。因此，若以 C800-NH₂-MIL101(Fe)進行印刷電路板廢水中金之吸脫附評估經濟效益，回收1噸之電路板所形成的廢水將需要約8000元吸附經費(包含製備材料過程所需藥品、電費)及2500元硫脲脫附經費(此部分尚未進行深入研究)，並可以取得約350000元的金(以黃金市場價格1940元/克計算)。

肆、結論與應用

- 一、本研究合成之 NH₂-MIL101(Fe)為具潛力的金屬有機架構物(Metal Organic Frameworks)，經過碳化後 C800-NH₂-MIL101(Fe) 重量減輕 69.46%，且實際應用效果優良，對液相金吸附能力較 NH₂-MIL101(Fe)佳。
- 二、本研究合成之 C800-NH₂-MIL101(Fe) 在吸附 10 μ g/mL 之液相金前期速率快，經過 24小時後吸附比例可達 99.96%。改變液相金濃度後，可以推得 C800-NH₂-MIL101(Fe) 對金之吸附飽和值為700 μ g 金/mg 材料。
- 三、本研究合成之 C800-NH₂-MIL101(Fe) 可以有效於 15 μ g/mL 金、銅、鉛、鋅、鎳離子溶液中選擇金進行吸附，且吸附比例達 99.87%。此外，C800-NH₂-MIL101(Fe)在模擬電路板廢水溶液中也能成功選擇金進行吸附。
- 四、本研究製備的 NH₂-MIL101(Fe) 及 C800-NH₂-MIL101(Fe) 經 BET 分析後，得知比表面積分別為 193.7 (m²/g)及 180.9 (m²/g)，孔隙體積分別為 0.192 (cm³/g)及 0.233

(cm^3/g)，平均孔徑分別為 3.9 (nm)與 5.1 (nm)。證實碳化後的 C800-NH₂-MIL101(Fe) 保留了原材料具有的特性。

五、本研究合成之 C800-NH₂-MIL101(Fe) 經 XPS 分析後證實材料內多以還原力較強 Fe²⁺、(-NH-)、(=N-) 等鍵結存在，使其還原能力較 NH₂-MIL101(Fe) 強，且對液相金吸附機制經過碳化後改變，由 Au_{4f} 之 XPS 分析亦可證實液相金較多被還原。

六、未來展望

- (一) 深入研究其他碳化溫度之材料
- (二) 探討吸附動力學、吸附熱力學
- (三) 探討 pH 值、溫度對吸附之影響
- (四) 探討中心鐵離子釋出原因及改善
- (五) 優化材料製成之步驟及增量製成
- (六) 評估材料之商業應用可行性

伍、參考資料

1. Vanessa Forti, Dr. Cornelis Peter Baldé, Dr. Ruediger Kueh, Garam Bel (2020). The Global E-waste Monitor 2020 - Quantities, flows, and the circular economy potential. Retrieved November 22, 2022, from <https://ewastemonitor.info/gem-2020/>.
2. 南條道夫 (1988年3月)。都市鉱山開発-包括的資源観による : リサイクルシステムの位置付け。日本東北大學選礦製錬研究所彙報, 43-2, 頁239-251。
3. Designs of Tokyo 2020's recycled medals unveiled. Retrieved November 23, 2022, from <https://olympics.com/en/news/designs-of-tokyo-2020-s-recycled-medals-unveiled>.
4. Azmi, A. A., Jai, J., Zamanhuri, N. A., & Yahya, A. (2018, May). Precious metals recovery from electroplating wastewater: A review. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 358, p. 012024). IOP Publishing.
5. Bloch, Laura. Metal Recovery and Wastewater Reduction Using Electrowinning, EPA Region 9, San Francisco, CA.
6. 陳偉聖 (2016)。廢棄物中回收稀貴金屬之技術評析。永續產業發展, 頁63-74。
7. Lalmi, A., Bouhidel, K. E., Sahraoui, B., & el Houda Anfif, C. (2018). Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Calcium nitrite for elution. *Hydrometallurgy*, 178, 287-293.
8. Kiyoyama, S., Maruyama, T., Kamiya, N., & Goto, M. (2008). Immobilization of proteins into microcapsules and their adsorption properties with respect to precious-metal ions. *Industrial & engineering chemistry research*, 47 (5), 1527-1532.
9. Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E. & Yaghi, O. M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329 (5990), 424-428.
10. Rocío-Bautista, P., Taima-Mancera, I., Pasán, J., & Pino, V. (2019). Metal-organic frameworks in green analytical chemistry. *Separations*, 6 (3), 33
11. Petit, C. (2018). Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation. *Current opinion in chemical engineering*, 20, 132-142.
12. 辜吉男 (2007)。金屬-有機架構物之合成方法及結構特性之研究(碩士論文)。桃園：私立元智大學化學工程與材料科學學系。
13. 林慧雯 (2005)。金屬-有機架構的自組裝：混配基金屬配位聚合物的結構、磁性及熱穩定性研究。臺中：私立東海大學化學系。
14. Atinafu, D. G., Dong, W., Hou, C., Andriamitantoa, R. S., Wang, J., Huang, X., ... & Wang, G. (2019). A facile one-step synthesis of porous N-doped carbon from MOF for efficient thermal energy storage capacity of shape-stabilized phase change materials. *Materials Today Energy*, 12, 239-249.

15. Zheng, F., Yang, Y., & Chen, Q. (2014). High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework. *Nature communications*, 5 (1), 5261.
16. Ren, J., Huang, Y., Zhu, H., Zhang, B., Zhu, H., Shen, S., ... & Liu, Q. (2020). Recent progress on MOF-derived carbon materials for energy storage. *Carbon Energy*, 2 (2), 176-202.
17. 张来苹、孙梦、陈帅军、余小乐、王炎、罗鹏 (2020)。碳化溫度對 MOFs 基碳材料吸附性能的影響。 *化學研究與應用*，32-6。
18. 龔仲偉(2020)。金屬有機骨架材料於電催化應用之挑戰。 *化工*，67 (4)，14-23。
19. Chaikittisilp, W., Ariga, K., & Yamauchi, Y. (2013). A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 14-19.
20. 蘇育賢 (2010)。MIL-101 / MIL-53 金屬-有機結構物之合成、特性鑑定極其儲氫能力之研究(碩士論文)。桃園：私立元智大學化學工程與材料科學學系。
21. Gecgel, C., Simsek, U. B., Gozmen, B., & Turabik, M. (2019). Comparison of MIL-101 (Fe) and amine-functionalized MIL-101 (Fe) as photocatalysts for the removal of imidacloprid in aqueous solution. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16, 1735-1748.
22. 林育旨 (2005)。沸石轉輪吸附材改良與結合冷凝器效能提升研究(博士論文)。新竹：國立交通大學。
23. Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., & Lim, D. W. (2012). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical reviews*, 112 (2), 782-835.
24. Li, J. R., Sculley, J., & Zhou, H. C. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical reviews*, 112 (2), 869-932.
25. Xie, Q., Li, Y., Lv, Z., Zhou, H., Yang, X., Chen, J., & Guo, H. (2017). Effective adsorption and removal of phosphate from aqueous solutions and eutrophic water by Fe-based MOFs of MIL-101. *Scientific reports*, 7 (1), 1-15.
26. Bauer, S., Serre, C., Devic, T., Horcajada, P., Marrot, J., Férey, G., & Stock, N. (2008). High-throughput assisted rationalization of the formation of metal organic frameworks in the iron (III) aminoterephthalate solvothermal system. *Inorganic chemistry*, 47 (17), 7568-7576.
27. Fu, J., Wang, L., Chen, Y., Yan, D., & Ou, H. (2021). Enhancement of aqueous stability of NH₂-MIL-101 (Fe) by hydrophobic grafting post-synthetic modification. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 68560-68571.
28. Yu-Fong Huang, Szu-Ling Chou, Shang-Lien Lo (2022). Gold recovery from waste printed circuit boards of mobile phones by using microwave pyrolysis and hydrometallurgical methods. *Sustainable Environment Research*, 32 (6), 1-11

【評語】 200004

本作品使用含鐵金屬有機架構物為吸附劑基材，探討不同溫度碳化提升金回收及金吸附之選擇性，並對吸附劑材料進行物化特性分析。由 XPS 分析證實 C800-NH₂-MIL101(Fe) 部分鍵結型態改變使其還原能力增強，證實 C800-NH₂-MIL101(Fe) 是具有實際應用潛力的良好吸附劑。實驗並未以實際電路板廢水來進行研究，而是以超純水及金、銅、鉛、鋅、鎳標準液 1000 $\mu\text{g/mL}$ 配置與模擬廢水，對實際廢水成份若不瞭解(其組成，尤其是陰離子物種)，其應用價值尚待進一步確認。