

國立台灣大學工學院化學工程研究所

碩士論文

Graduate Institute of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

金屬有機骨架薄膜吸附器之製備

Synthesis of Membrane Adsorber Comprising

Metal-Organic Framework

鮑姝楹

Szu-Ying Pao

指導教授：康敦彥博士

Advisor: Dun-Yen Kang, Ph.D.

中華民國107年7月

July, 2018





國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

金屬有機骨架薄膜吸附器之製備

Synthesis of Membrane Adsorber Comprising
Metal-Organic Framework

本論文係鮑妘楹君 (r05524008) 在國立臺灣大學化學工程學系、
所完成之碩士學位論文，於民國 107 年 7 月 18 日承下列考試委員審查
通過及口試及格，特此證明

口試委員：

(簽名)

(指導教授)

系主任、所長

(簽名)

(是否須簽章依各院系所規定)

致謝



本論文得以完成，首先要感謝我的指導教授-康敦彥老師的指導，除了在研究方面給予許多方向及建議，也透過各種方式讓我學習報告及其他軟體的能力，讓我在研究期間各方面都有所精進。

感謝臺大化工系徐振哲老師與謝之真老師擔任口試委員，並針對論文內容給予建議及提點，讓我對於本研究做更多深度的思考，使本篇論文更加完整。

謝謝多功能材料實驗室的成員。較早進入實驗室的凱昕、羅揚、浩哲、安之、婉綺、芷含、培舜、駿熙，為我們樹立實驗室良好的榜樣。與我一同進入實驗室的同儕名揚及兆文，給了我許多幫忙及想法，也成為鞭策我前進的動力。立偉、姁羽、彥儒、昭慶、丁翔、大軒、子慧、鼎翔，共同分擔許多事務。也謝謝專題生凱昱、嚴樞、永霖、予瑄、琬茹、冠翰、紹祥、意真、晏慈、俊廷、信宏。成員們對於研究及生活皆樂於交流，也讓實驗室的氣氛活絡。因為有這些成員，讓我在研究的過程中受益良多。

也謝謝臺大化工 B01 及 R05 的同學們，因為有你們互相傾吐、互相鼓勵，才能在面對挫折時越挫越勇，有力量地往目標邁進。

最後，謝謝我的家人們，讓我自己選擇想讀的科系，支持我念完研究所，並作為我經濟上的後盾。

僅以此篇論文獻給所有幫助過、支持我的人，謝謝你們。

鮑姁楹 謹誌

2018 年 7 月

於臺灣大學醉月湖畔

摘要

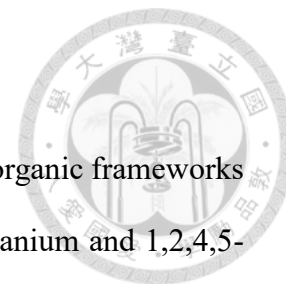


本研究致力於將金屬有機骨架材料製備成薄膜吸附器，並應用於水處理。選用的材料為以釷和均苯四甲酸為金屬及有機配位基之金屬有機骨架：Sm-MOF。使用非均相合成法嘗試將 Sm-MOF 成膜於五種不同的多孔性高分子基板上：PP 膜、PVDF 膜、PES 膜、nylon 膜及 PTFE 膜。接著嘗試吸附孟加拉玫紅(一種紅色染料)溶液。

我們研究發現 Sm-MOF 粉體對於孟加拉玫紅的飽和吸附量高達 400 mg/g，與過去文獻中大多低於 200 mg/g 的飽和吸附量，擁有很好的表現。我們也成功使用非均相合成法將 Sm-MOF 長於 PVDF 膜、PES 膜、PTFE 膜及 nylon 膜上等多孔性高分子基板上。而長於 nylon 膜上之 Sm-MOF 薄膜吸附器對於孟加拉玫紅溶液的處理有最好的吸附效果，因 Sm-MOF 在 nylon 膜上分布地最為均勻。此外，我們的 Sm-MOF 相較於過去文獻中的材料，擁有非常高的薄膜透性 (membrane permeance)，約為 4330 L/m²-bar-h。

關鍵字：金屬有機骨架、薄膜吸附器、水處理

Abstract



We investigate a novel membrane adsorber comprising metal-organic frameworks (MOFs) for water treatment. A type of MOF which consists of Samarium and 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid was grown on 5 different porous polymer substrates, including PP, PVDF, PES, nylon and PTFE to form membrane by heterogeneous reaction. The membranes were applied to adsorb dye molecule, Rose Bengal, in aqueous phase.

The maximum adsorption capacity for Rose Bengal of Sm-MOF powder was estimated to be about 400 mg/g, which is better than most of other materials. We also fabricated Sm-MOF successfully on various porous polymer substrates, including PVDF, PES, nylon and PTFE. The Sm-MOF membrane adsorber fabricated based on nylon was found to have the highest dynamic adsorption capacity, since it was the most uniform one. Our membrane adsorbers exhibited water permeance (4330 L/m²-bar-h) exceeding that of most existing membrane adsorbers.

Keywords: metal-organic framework, membrane adsorber, water treatment

目錄



口試委員審定書.....	i
致謝.....	ii
摘要.....	iii
Abstract.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 金屬有機骨架.....	3
2-1-1 金屬有機骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)簡介.....	3
2-1-2 鏽系-均苯四甲酸金屬有機骨架簡介.....	4
2-2 金屬有機骨架薄膜.....	6
2-2-1 非均相反應製膜.....	7
2-3 染料.....	8
2-3-1 染料簡介.....	8
2-3-2 染料吸附.....	10
第三章 實驗步驟.....	11
3-1 化學藥品.....	11
3-2 金屬有機骨架粉體之製備.....	11
3-2-1 均相反應製備.....	11
3-2-2 非均相反應製備.....	12

3-3 金屬有機骨架薄膜之製備	12
3-3-1 PP 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備	12
3-3-2 PVDF 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備	13
3-3-3 PES 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備	14
3-3-4 nylon 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備	14
3-3-5 PTFE 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備	15
3-4 染料吸附	16
3-4-1 粉體吸附	16
3-4-2 薄膜吸附	16
3-5 檢測設備	18
第四章 結果與討論	20
4-1 金屬有機骨架及其薄膜合成	20
4-1-1 金屬有機骨架粉體	20
4-1-2 金屬有機骨架薄膜	21
4-1-3 均相反應及非均相反應之金屬有機骨架比較	25
4-2 金屬有機骨架及其薄膜之染料吸附	28
4-2-1 有機金屬骨架粉體吸附染料	28
4-2-2 金屬有機骨架薄膜吸附染料	32
第五章 結論與未來展望	41
參考文獻	42

圖目錄



圖 2-1 MOF-5示意圖 ⁴	3
圖 2-2 MOF-5之金屬中心示意圖 ^{4,19}	3
圖 2-3 Sm-MOF結構示意圖(a)上視圖(b)正視圖(c)側視圖	5
圖 2-4 Sm-MOF金屬中心示意圖	5
圖 2-5 Sm-MOF多層結構示意圖(a)上視圖(b)側視圖	6
圖 2-6 均相反應及非均相反應示意圖	7
圖 2-7 二苯并吡喃結構	8
圖 2-8 常見的二苯并吡喃染料	8
圖 2-9 孟加拉玫紅之分子結構	9
圖 3-1 非均相薄膜反應裝置示意圖及實際照片	12
圖 3-2 端點過濾裝置	17
圖 4-1 Sm-MOF粉體之(a)巨觀照片(b)SEM照片	20
圖 4-2 Sm-MOF之XRD圖	20
圖 4-3 將(左)水及(右)正辛醇滴在(a) PP膜及(b)PVDF膜上之巨觀照片	22
圖 4-4 (a)空白PP膜、長完Sm-MOF的PP膜之接觸(b)有機相及(c)水相面； (d)空白PVDF膜、長完Sm-MOF的PVDF膜之接觸(e)有機相及(f)水相面；	22
圖 4-5 (a)PP膜及(b)PVDF膜與水之接觸角照片	23
圖 4-6 將(左)水及(右)正辛醇滴在(a) PES膜(b)nylon膜以及(c)PTFE膜上之照片	24
圖 4-7 (a)空白PES膜、長完Sm-MOF的PES膜之接觸(b)有機相面及(c)水相面； (d)空白nylon膜、長完Sm-MOF的nylon膜之接觸(e)有機相面及(f)水相面； (g)空白PTFE膜、長完Sm-MOF的PTFE膜之接觸(h)有機相面及(i)水相面 ..	25
圖 4-8 均相反應(a-b)及非均相反應(c-d)合成Sm-MOF之巨觀照片	26
圖 4-9 均相反應(a-b)及非均相反應(c-d)合成Sm-MOF之SEM照片	27
圖 4-10 均相反應及非均相反應合成Sm-MOF粉體之XRD比較圖	27
圖 4-11 Sm-MOF之有機配位基與RB吸附作用力	28
圖 4-12 吸附RB後之Sm-MOF粉體(a)巨觀照片及(b-d)SEM照片	29
圖 4-13 吸附RB後Sm-MOF之XRD圖	29
圖 4-14 Sm-MOF對RB之吸附曲線圖	30
圖 4-15 Sm-MOF與其他材料對RB之飽和吸附量比較圖	31
圖 4-16 長在(a)PVDF膜(b)PES膜(c)nylon膜及(d)PTFE膜上之Sm-MOF薄膜對染料RB之吸附貫穿曲線圖	32
圖 4-17 以PVDF膜為基板之Sm-MOF薄膜吸附RB(a)前、(b)後之SEM照片及(c)吸附後之巨觀照片；以PES膜為基板之Sm-MOF薄膜吸附RB(d)前、(e)後之SEM照片及(f)吸附後之巨觀照片；以nylon膜為基板之Sm-MOF薄膜吸附RB(g)前、(h)後之SEM照片及(i)吸附後之巨觀照片；以PTFE膜為基板之	

	Sm-MOF薄膜吸附RB(j)前、(k)後之SEM照片及(l)吸附後之巨觀照片	34
圖 4-18	長在(a)PVDF膜(b)PES膜(c)nylon膜及(d)PTFE膜上之Sm-MOF薄膜的SEM照片	36
圖 4-19	長在(a) PVDF膜(b)PES膜(c)nylon膜及(d)PTFE膜上Sm-MOF薄膜之EDS照片，紅色代表鈔元素.....	37
圖 4-20	(a)空白PES膜、(b)長完Sm-MOF之PES膜；(c)空白nylon膜、(d)長完Sm-MOF之nylon膜；(e)空白PTFE膜、(f)長完Sm-MOF之PTFE膜之截面SEM照片.....	38
圖 4-21	(a)連續薄膜示意圖及(b)Sm-MOF薄膜吸附器示意圖.....	40

表目錄

表 4-1 生成於各基板上之Sm-MOF重量.....	35
-----------------------------	----



第一章 緒論



1-1 前言

金屬有機骨架材料在近幾十年備受矚目，因為它擁有高孔洞性以及可根據不同的需求去設計結構¹⁻⁴，因此擁有十分廣泛的應用⁵。其中一類常見的應用為利用高比表面積的特性作為吸附劑。不同官能基及孔洞大小等性質也使得金屬有機骨架可以吸附不同物質，包含：氣體分子⁶、水分子^{7,8}、重金屬離子⁹⁻¹²、有機物¹³⁻¹⁶等物質。

在分離程序中，可以透過固體吸附劑將目標物質從氣體或溶液中吸附至表面來達成。吸附程序常被使用於移除污染物及物質回收再利用。固體吸附劑的形式主要為粉體或顆粒狀。然而這樣的形式在應用上會消耗施加的能量，且不易回收。因此趨向將吸附劑製備成泡棉、薄膜等型態。

1-2 研究動機

染料在紡織工業、化妝品、印刷、食物加工、醫療等範疇中十分廣泛的被使用，每年約有 100 噸的染料被排放至環境中。大多數的染料是有毒的，且對人體健康有害。因此我們希望能夠透過將溶液中的染料吸附，減低對環境的傷害，也讓染料能夠重複被利用。

染料的種類非常多，不同的染料會因為性質不同而適合不同的吸附劑來處理。基於此原因，高分子是一個常用的選擇，因其可以配合需求選擇具有特定官能基的單體。然而因為高分子常面臨化學穩定性、熱穩定性不佳¹⁷的問題，無機孔洞材料漸漸受到青睞。而金屬有機骨架因其可以根據不同目的而設計的特性而受到注目。過去也有許多文獻呈現金屬有機骨架在染料吸附上的優異表現。

金屬有機骨架常以粉體或顆粒狀的型態作為吸附劑。然而以粉體或顆粒狀作為應用時，使流體通過吸附劑時會消耗許多能量，且在回收吸附劑時較困難，甚

至容易造成二次汙染。因此將吸附劑製備薄膜是個較好的選擇。

基於以上理由，本研究嘗試將金屬有機骨架材料製備成薄膜吸附劑，並應用於染料吸附。我們選擇以釷及均苯四甲酸形成之 Sm-MOF 作為材料，於不同基板上製備成薄膜後，以端點過濾的操作方式測量薄膜吸附器之效能。



第二章 文獻回顧



2-1 金屬有機骨架

2-1-1 金屬有機骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)簡介

金屬有機骨架是一種具有結晶性的多孔材料，其組成為金屬陽離子或金屬團簇作為中心，與作為配位基之有機物鍵結形成具有結晶性的孔洞結構。圖 2-1 是一典型的金屬有機骨架：MOF-5，黑球代表碳原子；紅球代表氧原子；藍色四面體代表鋅原子；而中間的黃色大球則代表孔洞的大小。MOF-5 的孔洞直徑約為 18.5 \AA ¹⁸。圖 2-2 為 MOF-5 結構中藍色四面體內的完整形貌。

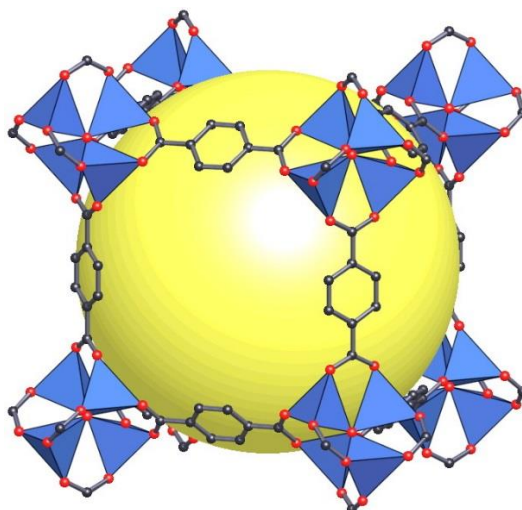


圖 2-1 MOF-5 示意圖⁴

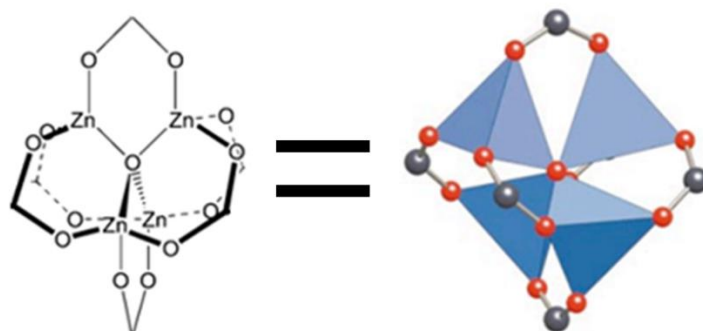


圖 2-2 MOF-5 之金屬中心示意圖^{4,19}

金屬有機骨架具有多孔的性質及高比表面積。除此之外，金屬有機骨架的孔洞大小、結構及表面性質也可以透過改變金屬中心及有機配位基來調整。而根據不同的應用目的，也可以選擇具有合適的官能基之有機配位基。

隨著不同的孔口大小、孔徑體積、有機配位基的官能基、及金屬中心的活性，金屬有機骨架有多種不同的應用。其常見的應用包含氣體儲存^{20,21}、催化^{22,23}、藥物傳輸^{24,25}、電子元件^{26,27}、發光層^{28,29}、感測器³⁰⁻³²、氣相分離³³⁻³⁵、液相分離³⁶⁻³⁸等。其中主要利用吸附的作為分離的方式，金屬有機骨架可以吸附的包含氣體⁶、金屬離子⁹⁻¹²、有機物質¹³⁻¹⁶等。

合成金屬有機骨架的方法常見的有：溶劑熱或水熱合成法³⁹、超音波合成法⁴⁰、微波合成法⁴¹、機械化學合成法⁴²、電化學合成法⁴³等。

2-1-2 鑰系-均苯四甲酸金屬有機骨架簡介

Sm-MOF 是由鑰系金屬鈔為金屬中心，與有機配位基均苯四甲酸鍵結形成的金屬有機骨架。Sm-MOF 的單層結構如圖 2-3 所示，為一個 2D 的結構，灰色代表碳原子，紅色代表氧原子，藍色多面體則代表鈔原子。多面體內部的結構如圖 2-4 所示，是以鈔原子為中心，周圍與氧原子鍵結。

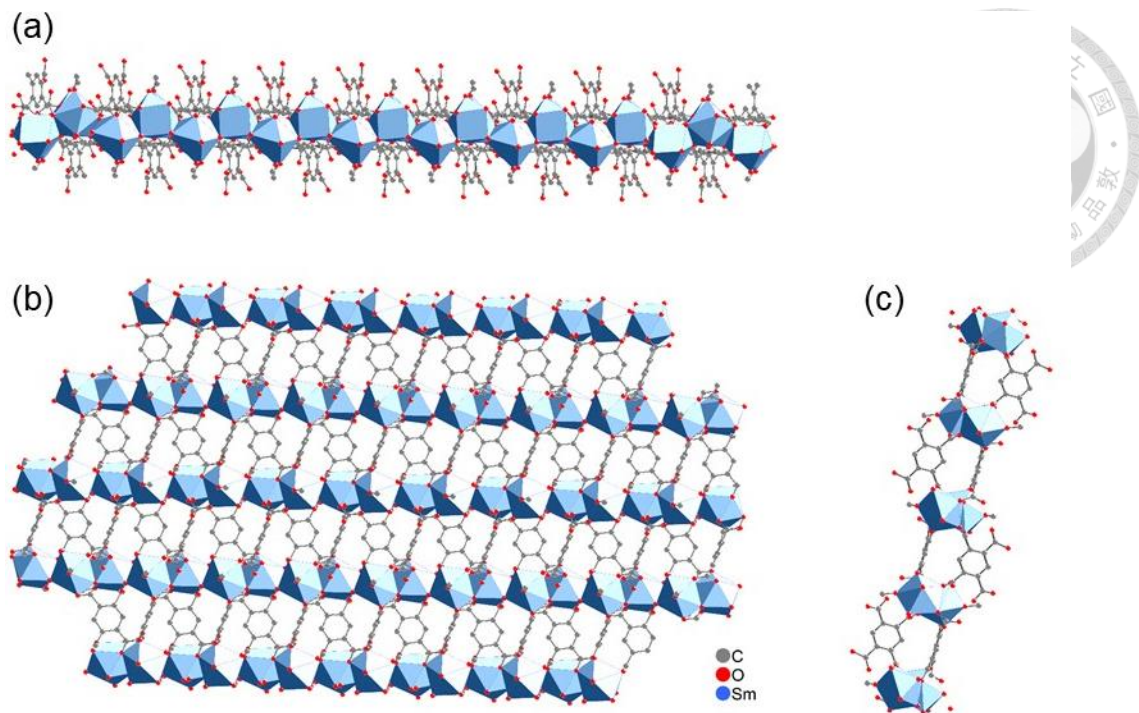


圖 2-3 Sm-MOF 結構示意圖(a)上視圖(b)正視圖(c)側視圖

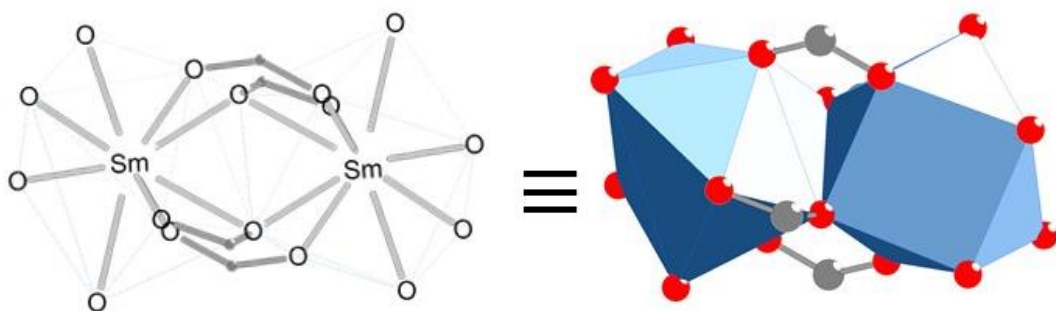


圖 2-4 Sm-MOF 金屬中心示意圖

Sm-MOF 層與層之間堆疊後形成如圖 2-5 的多層結構。層與層之間以氫鍵、凡得瓦作用力銜接，並無鍵結。這樣的結構讓 Sm-MOF 擁有彈性的結構，且周圍保有未鍵結的官能基。Sm-MOF 結構中具有直徑約 5\AA 的孔洞通道。

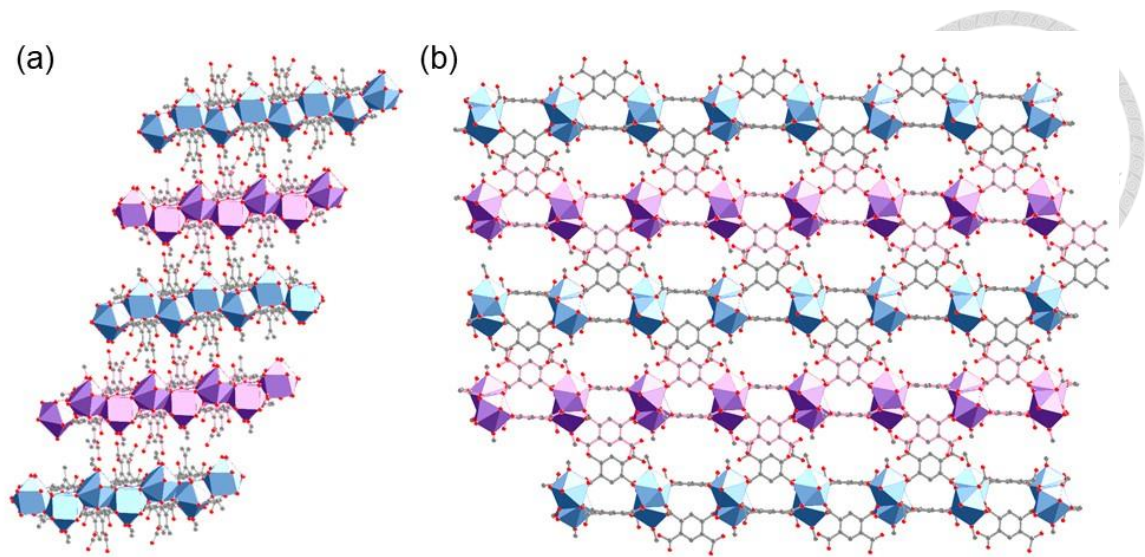


圖 2-5 Sm-MOF 多層結構示意圖(a)上視圖(b)側視圖

2-2 金屬有機骨架薄膜

將金屬有機骨架做應用時，常會將其製備成薄膜，例如做為電子元件中之介電層或發光層。而在分離程序中，為了操作及回收的考量，也會將材料製備成薄膜。

將金屬有機骨架成膜的常見方法包含：在位生長(in-situ growth)^{44,45}、二次生長(secondary growth)⁴⁶、逐層生長(layer-by-layer growth)^{47,48}、浸塗(dip coating)⁴⁹、旋轉塗布(spin coating)⁵⁰、超音波噴塗(spray coating)⁵¹等。

在位生長是將基板直接放進起始反應溶液中，讓金屬有機骨架直接於基板上成膜。二次生長是先在基板上鋪上一層少量的晶體做為種子層(seed layer)，再做第二次的反應長出完整的膜。逐層生長是將基板按照順序浸置於金屬離子溶液及有機配位基溶液，使金屬有機骨架一層一層接上去形成薄膜。浸塗是將基板泡入反應液後立刻取出，再使留在基板上之溶液反應生成金屬有機骨架薄膜。旋轉塗布法是將金屬有機骨架之懸浮液滴在基板上，透過快速旋轉基板將溶液多餘的溶液甩開後，留下一層薄的反應液在基板上成膜。而超音波噴塗則是利用超音波將金屬有機骨架之懸浮液分散後噴灑於基板上形成薄層再成膜。

2-2-1 非均相反應製膜

各種成膜方法皆有其限制。如欲使用浸塗、旋轉塗布、超音波噴塗等方法製膜，金屬有機骨架之顆粒大小必須足夠小，通常需於數百奈米以下。因此若金屬有機骨架的顆粒大小過大時，這些方法無法使其良好地成膜。除此之外，成膜的好壞也常受到基板與金屬有機骨架之親和性，尤其是在位生長及二次生長。逐層生長法可以解決金屬有機骨架直接生長時顆粒過大的問題，然而因為需要不斷重複浸泡溶液，在操作上相對耗時。為了解決這樣的困境，開始有人嘗試界面合成法(interfacial growth)^{52,53}。

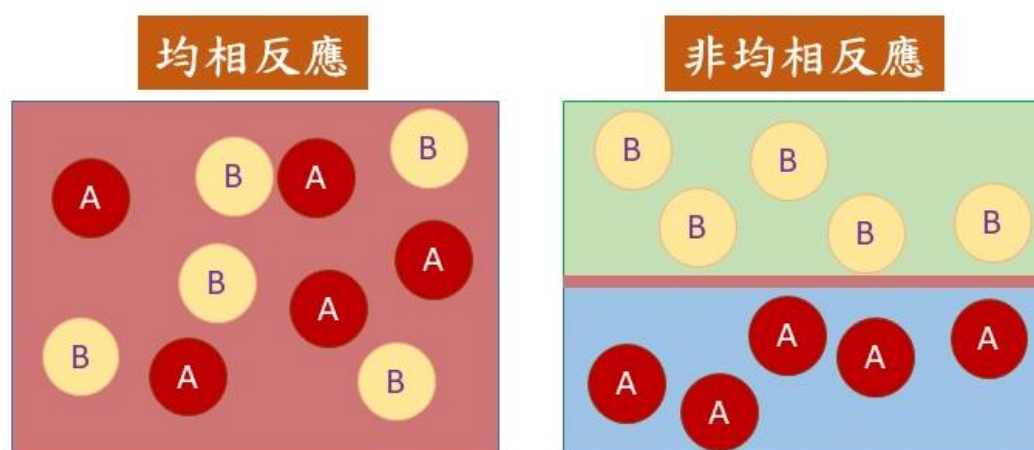


圖 2-6 均相反應及非均相反應示意圖

界面合成法所利用的概念為非均相反應。從圖 2-6 的示意圖可以看到，均相反應是將所有反應物溶於同一相的溶劑當中，因此反應物反應而產生生成物的區域範圍很廣。非均相反應將兩種反應物分別溶於不互溶的溶劑中，於是兩種反應物能夠碰撞並產生生成物的位置被限制在兩相的交界面，如圖 2-6 中的粉紅色區域。因為反應的區域只有交界面處，金屬有機骨架的顆粒大小也因此被限制而不會過大。在這樣的條件下，可以將基板置於兩相的交界面處，使金屬有機骨架直接生成於基板上。而基板所需具備的條件為具有孔洞，才能使兩相的反應物接觸。



2-3 染料

2-3-1 染料簡介

染料是一種有顏色的物質，可以附著在材料上使材料表面顏色改變。其用途非常廣泛，包含紡織工業⁵⁴、食物加工⁵⁵、藥物製作⁵⁶、化妝品⁵⁶、印刷⁵⁷等都會用到染料。

染料當中有一類為二苯并吡喃染料 (xanthene dye)，結構主要由二苯并吡喃 (xanthene) 組成(如圖 2-7)，常見的二苯并吡喃染料如圖 2-8 所示。此類染料通常具有螢光的特性。

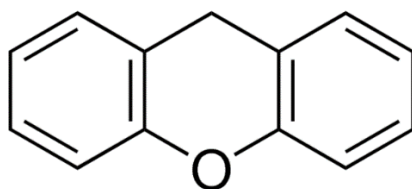


圖 2-7 二苯并吡喃結構

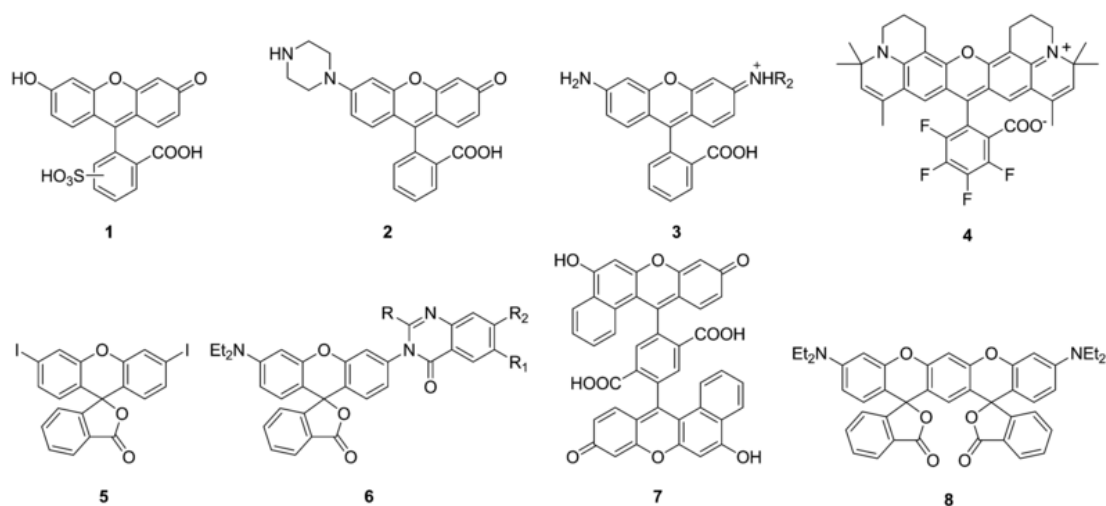


圖 2-8 常見的二苯并吡喃染料

(LUO Xiao, HE Haihong, YANG Youjun. Research Progress on Synthesis of Xanthene Dyes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2017, 34(12): 1403-1412.)

孟加拉玫紅 (Rose Bengal, 簡稱 RB) 是二苯并吡喃染料的一種，為溶於水之染料。孟加拉玫紅除了在紡織工業及光化學工業之外，也應用於肝功能測試、替壞死組織、失活細胞染色等醫療用途^{58,59}。儘管孟加拉玫紅有多種用途，它大量存在時將會對人體造成傷害，接觸到人體時會造成皮膚及眼睛不適等症狀。

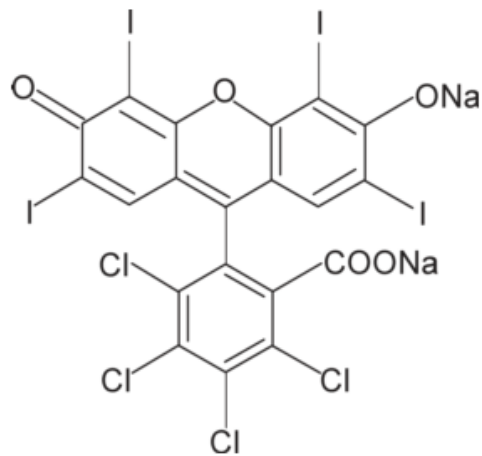


圖 2-9 孟加拉玫紅之分子結構

2-3-2 染料吸附

含有染料之廢水若直接排放會對環境造成汙染，也會影響人體及生物健康⁶⁰，因此處理含有有機染料之廢水是必要的。處理溶液中染料的方法包含電化學^{61,62}、光化學⁶²⁻⁶⁴、生物分解⁶⁵⁻⁶⁷、泡沫浮選^{68,69}、逆滲透⁷⁰、吸附等物理或化學方法。其中吸附因其操作容易、耗能較低、沒有副產物等優點而備受矚目。常作為染料吸附劑的材料有活性碳⁷¹⁻⁷⁴、高分子⁷⁵、沸石結構材料^{74,76,77}。

金屬有機骨架在2010年第一次被應用於染料吸附，利用 MIL-101-Cr 及 MIL-53-Cr 吸附甲基橙¹³。之後陸續有 MIL-100-Fe 吸附孔雀石綠⁷⁸、Er-MOF 吸附甲基藍¹⁵、Zn-MOF 吸附甲基藍及水晶紫等。

隨著應用於染料吸附的金屬有機骨架越來越多，其吸附的機制及原因也漸漸被重視。目前提出可能影響金屬有機骨架染料吸附量的原因包含：孔洞大小^{79,80}、界面電位(zeta-potential)^{13,81,82}、 π - π 交互作用力^{78,79}、氫鍵^{83,84}等。因此可以根據目標染料選擇適合的金屬有機骨架。

第三章 實驗步驟



3-1 化學藥品

1. 六水合硝酸鈿：Samarium(III) nitrate hexahydrate，99.9%，Alfa Aesar
2. 1,2,4,5-苯四甲酸：1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid，96%，Alfa Aesar
3. 正辛醇：1-Octanol，99%，Alfa Aesar
4. 耐綸膜：nylon，直徑 47 mm，孔洞大小 0.2 μm ，拓生科技有限公司
5. 聚四氟乙烯膜：poly(tetrafluoroethylene)，PTFE，hydrophilic，直徑 47 mm，孔洞大小 0.2 μm ，拓生科技有限公司
6. 聚硫醚膜：poly(ether sulfone)，PES，直徑 47 mm，孔洞大小 0.1 μm ，拓生科技有限公司
7. 聚(二氟亞乙烯)膜：poly(vinylidene fluoride)，PVDF，直徑 47 mm，孔洞大小 0.2 μm ，拓生科技有限公司
8. 聚丙烯膜：polypropylene，PP，直徑 47 mm，孔洞大小 0.1 μm ，拓生科技有限公司
9. 孟加拉玫紅：4,5,6,7-tetrachloro-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein，Rose Bengal

3-2 金屬有機骨架粉體之製備

3-2-1 均相反應製備

1. 將 60 毫升去離子水倒入 100 毫升圓底瓶中，再秤取 0.254 克 1,2,4,5-苯四甲酸加入上述圓底瓶中，加熱攪拌至完全溶解後取出攪拌子。
2. 秤取 0.445 克六水合硝酸鈿倒入步驟 1 之圓底瓶中溶解。
3. 以 50°C 迴流反應 22 小時。
4. 抽氣過濾蒐集粉體，並在抽氣過濾時以去離子水潤洗多次。
5. 以烘箱 60°C 烘至粉體完全乾燥。



3-2-2 非均相反應製備

1. 將 30 毫升正辛醇倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.254 克 1,2,4,5-苯四甲酸加入上述燒杯中，加熱攪拌至完全溶解。
2. 將 30 毫升去離子水倒入 100 毫升圓底瓶中，再秤取 0.445 克六水合硝酸鈿加入其中，搖晃至溶解。
3. 將步驟 1 之溶液倒入步驟 2 之圓底瓶中。
4. 以 50°C 迴流反應 22 小時。
5. 抽氣過濾蒐集粉體，並在抽氣過濾時以乙醇潤洗多次。
6. 以烘箱 60°C 烘至粉體完全乾燥。

3-3 金屬有機骨架薄膜之製備

3-3-1 PP 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備

1. 將 PP 膜夾於非均相薄膜反應器中間，反應裝置如圖 3-1 所示。

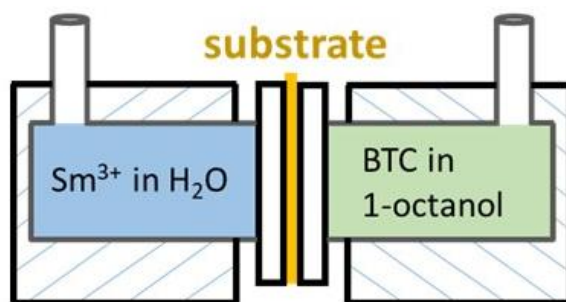



圖 3-1 非均相薄膜反應裝置示意圖及實際照片

- 
2. 在反應器外層注入水，並在兩側的內層及外層各放置一顆攪拌子。
 3. 將 30 毫升正辛醇倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.254 克 1,2,4,5-苯四甲酸加入上述燒杯中，加熱攪拌至完全溶解。
 4. 將 30 毫升去離子水倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.445 克六水合硝酸鈰加入其中，攪拌至溶解。
 5. 加熱外層水浴至 50°C。
 6. 將步驟 3 及步驟 4 之溶液分別倒入反應器左右兩側之內層。
 7. 保持水浴 50°C，反應 1.5 小時。
 8. 用滴管將兩側內層之反應溶液取出後，將 PP 膜取下，並用乙醇及水潤洗。
 9. 將 PP 膜放置於鋁盤上，以氧化鋁板將其壓平，並以烘箱 50°C 烘至乾燥。
 10. 將烘乾之 PP 膜再次夾於非均相薄膜反應器中間。
 11. 重複步驟 2-9。

3-3-2 PVDF 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備

1. 將 PVDF 膜夾於非均相薄膜反應器中間。
2. 在反應器外層注入水，並在兩側的內層及外層各放置一顆攪拌子。
3. 將 30 毫升正辛醇倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.254 克 1,2,4,5-苯四甲酸加入上述燒杯中，加熱攪拌至完全溶解。
4. 將 30 毫升去離子水倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.445 克六水合硝酸鈰加入其中，攪拌至溶解。
5. 加熱外層水浴至 50°C。
6. 將步驟 3 及步驟 4 之溶液分別倒入反應器左右兩側之內層。
7. 保持水浴 50°C，反應 1.5 小時。
8. 用滴管將兩側內層之反應溶液取出後，將 PVDF 膜取下，並用乙醇及水潤洗。
9. 將 PVDF 膜放置於鋁盤上，以氧化鋁板將其壓平，並以烘箱 50°C 烘至乾燥。



10. 將烘乾之 PVDF 膜再次夾於非均相薄膜反應器中間。
11. 重複步驟 2-9。

3-3-3 PES 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備

1. 將 PES 膜夾於非均相薄膜反應器中間。
2. 在反應器外層注入水，並在兩側的內層及外層各放置一顆攪拌子。
3. 將 30 毫升正辛醇倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.254 克 1,2,4,5-苯四甲酸加入上述燒杯中，加熱攪拌至完全溶解。
4. 將 30 毫升去離子水倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.445 克六水合硝酸鈿加入其中，攪拌至溶解。
5. 加熱外層水浴至 50°C。
6. 將步驟 3 及步驟 4 之溶液分別倒入反應器左右兩側之內層。
7. 保持水浴 50°C，反應 1.5 小時。
8. 用滴管將兩側內層之反應溶液取出後，將 PES 膜取下，並用乙醇及水潤洗。
9. 將 PES 膜放置於鋁盤上，以氧化鋁板將其壓平，並以烘箱 50°C 烘至乾燥。
10. 將烘乾之 PES 膜再次夾於非均相薄膜反應器中間。
11. 重複步驟 2-9。

3-3-4 nylon 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備

1. 將 nylon 膜夾於非均相薄膜反應器中間。
2. 在反應器外層注入水，並在兩側的內層及外層各放置一顆攪拌子。
3. 將 30 毫升正辛醇倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.254 克 1,2,4,5-苯四甲酸加入上述燒杯中，加熱攪拌至完全溶解。
4. 將 30 毫升去離子水倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.445 克六水合硝酸鈿加入其中，攪拌至溶解。

5. 加熱外層水浴至 50°C。
6. 將步驟 3 及步驟 4 之溶液分別倒入反應器左右兩側之內層。
7. 保持水浴 50°C，反應 1.5 小時。
8. 用滴管將兩側內層之反應溶液取出後，將 nylon 膜取下，並用乙醇及水潤洗。
9. 將 nylon 膜放置於鋁盤上，以氧化鋁板將其壓平，並以烘箱 50°C 烘至乾燥。
10. 將烘乾之 nylon 膜再次夾於非均相薄膜反應器中間。
11. 重複步驟 2-9。



3-3-5 PTFE 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜製備

1. 將 PTFE 膜夾於非均相薄膜反應器中間。
2. 在反應器外層注入水，並在兩側的內層及外層各放置一顆攪拌子。
3. 將 30 毫升去離子水倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.445 克六水合硝酸鈰加入其中，攪拌至溶解。
4. 將 30 毫升正辛醇倒入 100 毫升燒杯中，再秤取 0.254 克 1,2,4,5-苯四甲酸加入上述燒杯中，加熱攪拌至完全溶解。
5. 加熱外層水浴至 50°C。
6. 將步驟 3 及步驟 4 之溶液分別倒入反應器左右兩側之內層。
7. 保持水浴 50°C，反應 1.5 小時。
8. 用滴管將兩側內層之反應溶液取出後，將 PTFE 膜取下，並用乙醇及水潤洗。
9. 將 PTFE 膜放置於鋁盤上，以氧化鋁板將其壓平，並以烘箱 50°C 烘至乾燥。
10. 將烘乾之 PTFE 膜再次夾於非均相薄膜反應器中間。
11. 重複步驟 2-9。



3-4 染料吸附

3-4-1 粉體吸附

1. 秤取 0.01 克非均相反應合成之 Sm-MOF 粉體放入各個 10 毫升試管中。
2. 將 5 毫升已知濃度 C_0 之 RB 溶液分別加入各個試管，並將試管的蓋子蓋上。
3. 試管外部以鋁箔紙包住，攪拌溶液 15 小時後停止，放置等待粉體沉澱。
4. 將上方溶液收集並以 UV-vis 光譜儀測量 RB 之濃度 C_e 。
5. 根據下方公式計算吸附量 q_e ：

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

q_e (mg/g) 為平衡時之吸附容量； M (g) 為吸附劑之重量； V (ml) 為 RB 溶液之體積。

6. 將 q_e 對 C_e 做圖，得到吸附等溫線圖。

3-4-2 薄膜吸附

1. 以圓規刀將鋁膠帶裁剪成外徑 2 公分，內徑 1 公分之同心圓，並將其貼於待測之薄膜上。
2. 將適量之 AB 膠抹於鋁膠帶內圓及薄膜之交界處，並置於 50°C 烘箱至 AB 膠乾燥。
3. 將步驟 1 的薄膜放於端點過濾裝置中，裝置如圖 3-2 所示。

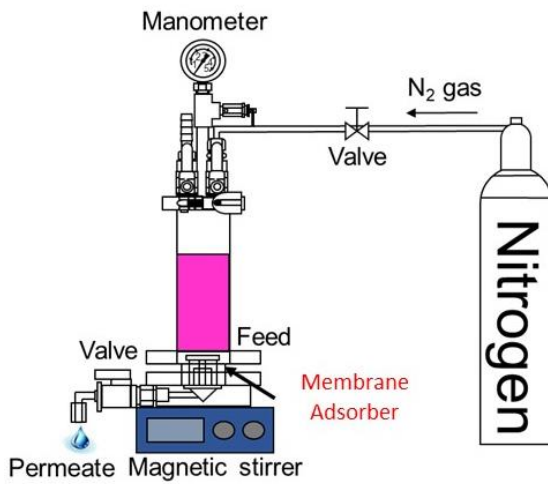


圖 3-2 端點過濾裝置

4. 配置 300 毫升 2.5 ppm 之孟加拉玫紅水溶液並倒入裝置中。
5. 調節裝置內壓力(用氮氣)至 60 psi。
6. 收集滲透之溶液，紀錄收集體積並以 UV-Vis 裝置量測孟加拉玫紅濃度。
7. 薄膜吸附器之薄膜透性(permeance)根據以下公式計算：

$$P = \frac{V_{feed,i} - V_{feed,f}}{\Delta t \times A \times \Delta p}$$

P (L/h-m²-bar)為薄膜透性； $V_{feed,i}$ (L)為溶液原始體積； $V_{feed,f}$ (L)為溶液剩下之體積； Δt (h)為操作時間； A (m²)為薄膜之有效吸附面積； Δp (bar)為薄膜上下之壓力差。



3-5 檢測設備

掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡是利用電子槍產生高能電子束，透過電磁透鏡組將電子數聚焦至樣品上，再利用掃描線圈偏折電子束，在樣品表面上做二度空間的掃描。偵測器接收產生的二次電子及背向散射電子訊號後，產生樣品表面之圖像。本研究分析所使用的 SEM 廠牌為 Hitachi，型號為 S-4800。使用的電壓為 10 kV，電流為 10 μ A。粉體樣品在拍攝前先鍍白金；薄膜樣品在拍攝前先鍍金 90 秒。

能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

能量散佈光譜儀的作用原理是：利用原子的內層電子受到電子束的激發而脫離原子時，原子的外層電子遷降至內層電子的空穴並釋放出能階差能量。釋出的能量可能以 X 光的形式釋出，或者轉而激發另一外層電子使其脫離原子。由於各元素的能階差不同，所釋出的 X 光能量也不同。透過分析 X 光之能量即可鑑定待測樣品的各個組成元素，進而得到材料的成分組成。本研究中使用 EDS 時，使用的電壓為 5 kV。

X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)

X 光繞射儀是將 X 光射入具有結晶性的材料，材料晶格內的層間距會對特定角度產生布拉格繞射，使得能量疊加，偵測器進而收到較強的訊號。將入射角度與訊號強度繪製成圖，再與粉末繞射標準連合委員會(Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS)所出版的粉末繞射檔(Powder diffraction file, PDF)比對，即可分析樣品的晶相。本研究分析所用的 XRD 廠牌為 Rigaku，型號為 Ultima IV，以銅靶為靶材，其波長 $K\alpha = 1.541838 \text{ \AA}$ 。量測電壓為 40 kV，電流 40 mA，角度掃描速率 $2^\circ 2\theta/\text{min}$ ，以 0.02° 為間隔收集 5 至 50° 之訊號。

紫外光-可見光譜儀(Ultraviolet-visible spectrometers, UV-vis)

紫外線/可見光分光光譜儀是一種分析物質對紫外光-可見光區段的光吸收強度的儀器。在分光光度計中，將不同波長的光連續地照射到一定濃度的樣品溶液時，便可得到與眾不同波長相對應的吸收強度。用紫外光源測定無色物質的方法，稱為紫外分光光度法；用可見光光源測定有色物質的方法，稱為可見光光度法。以 Beer-Lambert 定律為基礎，利用偵測物質對光的吸收度來得知物質的濃度變化。本研究所使用的 UV-Vis 廠牌為 CARY，型號為 300nc。偵測孟加拉玫紅溶液濃度的光為雙光束光，波長為 550 nm，帶寬(bandwidth)為 1.5 nm，偵測時間 0.1 秒。

接觸角儀(Contact angle system)

接觸角儀為量測液體與固體表面親和性的表現。將液滴滴於材料的表面，液體會因其本身之表面張力及對材料表面附著程度的差別呈現不同的接觸角度。透過量測液滴在表面上的接觸角可以判斷材料與液體的親和性。本研究所使用之接觸角儀廠牌型號為 FTA125。實驗中使用的液體為水，使用針筒每次約滴 6 μL 。

第四章 結果與討論



4-1 金屬有機骨架及其薄膜合成

4-1-1 金屬有機骨架粉體

我們將金屬離子-鈔(Sm^{3+})與有機配位基-均苯四甲酸(BTC)溶解於水中使其在均相溶液中反應，形成有機金屬骨架 Sm-MOF。Sm-MOF 巨觀為白色的粉體，如圖 4-1a 所示。從 SEM 照片(圖 4-1b)看起來則呈現長條柱狀。其粉體 XRD 如圖 4-2 所示，與模擬之 XRD 相同。

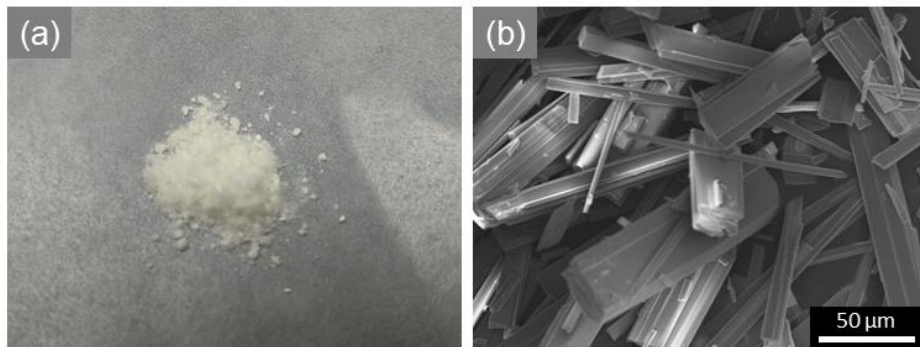


圖 4-1 Sm-MOF 粉體之(a)巨觀照片(b)SEM 照片

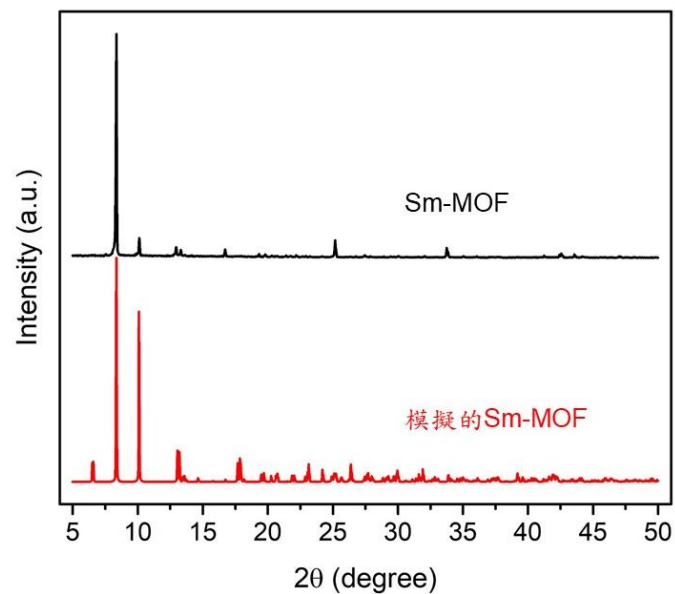


圖 4-2 Sm-MOF 之 XRD 圖

4-1-2 金屬有機骨架薄膜

在眾多薄膜製備方法中，最廣為被使用的方法包含浸塗法、在位生長法、二次生長法、旋轉塗布法、超音波噴塗法等。然而 Sm-MOF 在均相反應所形成的晶體太過大顆，且與基板親和性不佳，不利於使用這些方法成膜。因此我們選擇另一種比較適用的成膜法—非均相反應來製備 Sm-MOF 薄膜。

非均相反應是指兩個反應物分別溶於不互溶的水相及有機相溶劑，將反應限制於兩相的接觸面。透過讓具孔洞的基板兩側分別接觸兩相的反應物，使反應發生於基板放置處，進而讓有機金屬骨架(簡稱 MOF)長於孔洞基材上。其反應裝置如圖 3-1 所示。

我們使用了五種同樣具有孔洞，但不同孔洞大小及官能基的高分子膜作為基板，包含：耐綸膜(簡稱 nylon 膜)、聚四氟乙烯膜(簡稱 PTFE 膜)、聚硫醚膜(簡稱 PES 膜)、聚(二氟亞乙烯)膜(簡稱 PVDF 膜)以及聚丙烯膜(簡稱 PP 膜)，確認是否皆能成功用非均相合成法在表面生成 Sm-MOF 薄膜，並觀察不同高分子膜性質對於 Sm-MOF 薄膜生成的影響。

我們將五種高分子膜依照與水之親和性分成兩部分來討論：疏水的 PP 膜、PVDF 膜，以及相對親水的 PES 膜、nylon 膜、PTFE 膜。

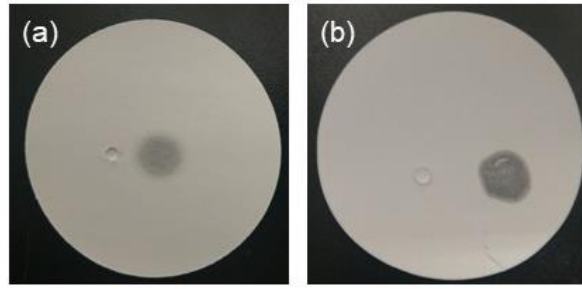


圖 4-3 將(左)水及(右)正辛醇滴在(a) PP 膜及(b)PVDF 膜上之巨觀照片

從圖 4-3 的照片中可以看到，水在 PP 膜及 PVDF 膜上都呈現明顯的水滴狀，而將正辛醇滴在 PP 膜及 PVDF 膜時，兩種膜都會被滲透。在這樣的性質下，我們看到圖 4-4 的 SEM 照片，可以發現 PP 膜及 PVDF 膜在接觸有機相面(圖 4-4b 及 e)皆沒有 Sm-MOF 生長，而在兩者的接觸水相面(圖 4-4c 及 f)則有 Sm-MOF 生成。因此我們推斷，這樣的結果源自於正辛醇能夠滲透至膜的內部，進而在接觸水相之表面與水相內之反應物反應生成 Sm-MOF。

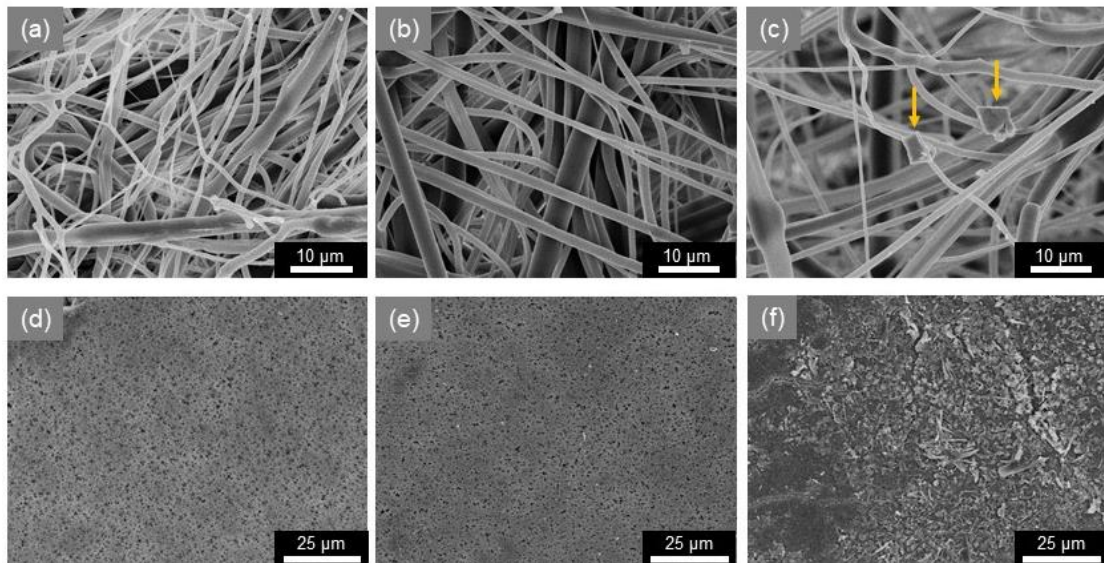


圖 4-4 (a)空白 PP 膜、長完 Sm-MOF 的 PP 膜之接觸(b)有機相及(c)水相面；
(d)空白 PVDF 膜、長完 Sm-MOF 的 PVDF 膜之接觸(e)有機相及(f)水相面；

接著我們看圖 4-4c 及 f，可以看到 Sm-MOF 只有少數部分以點狀的方式長在 PP 膜上面，但在 PVDF 膜上則可以大量生長成覆蓋率很高之 Sm-MOF。為了解當中的差別，我們利用接觸角儀來觀測水與 PP 膜及 PVDF 膜之親和性。

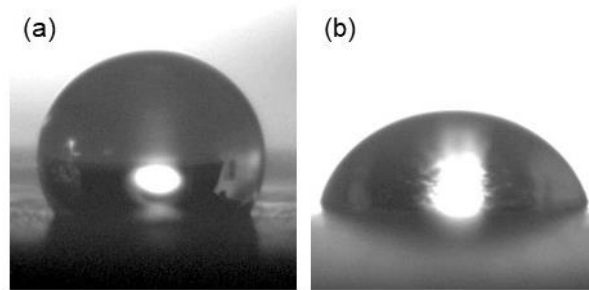


圖 4-5 (a)PP 膜及(b)PVDF 膜與水之接觸角照片

可以透過圖 4-5 的接觸角照片中發現，水在 PP 膜上的接觸角(120°)比在 PVDF 膜上(70°)大許多，代表水與 PVDF 膜的親和性比與 PP 膜好許多。我們推測這是造成兩者緻密性差異的原因。水相反應物難以及在 PP 膜上停留而反應，造成 Sm-MOF 在 PP 膜上只以少數點狀生成。而在 PVDF 膜的實驗中則能夠較良好的接觸而在其上面生成較平均的 Sm-MOF。

接著看另一組較為親水的，包含 PES 膜、nylon 膜以及 PTFE 膜。從圖 4-6 的照片可以看到將水滴在 PES 膜、nylon 膜及 PTFE 膜上後，水滴無法在表面維持形狀而滲進高分子膜內部。將正辛醇滴在這三種膜上時，正辛醇也都會滲進高分子內。其中又以 PTFE 膜上最為明顯，水及正辛醇在 PTFE 膜上皆會迅速擴散暈開。

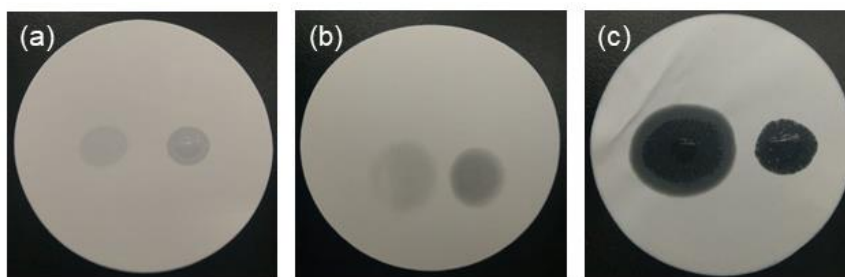


圖 4-6 將(左)水及(右)正辛醇滴在(a) PES 膜(b)nylon 膜以及(c)PTFE 膜上之照片

以這三組較親水的高分子膜做為基板長出的 Sm-MOF SEM 照片結果如圖 4-7 所示。可以看到在 PES 膜及 nylon 膜上接觸有機相面仍無 Sm-MOF 生成；而水相面則有大量 Sm-MOF 生成。在 PTFE 膜上的實驗則發現在兩面皆有大量且滿均勻的 Sm-MOF 薄膜生成。

造成 Sm-MOF 選擇在 PES 膜及 nylon 膜的接觸水相面生長的原因可能在於反應物於溶劑之溶解度。在實驗中，我們是將鈈離子溶於水，而均苯四甲酸溶於正辛醇。鈈離子幾乎不溶於正辛醇，然而均苯四甲酸在水中仍有不錯的溶解度。因此在反應時，均苯四甲酸會因為濃度梯度而趨向部分擴散並溶解至水相，但鈈離子並不會往有機相移動，最終使得 Sm-MOF 較易生成於接觸水相面。而 PTFE 膜因為較薄，且從圖 4-6c 可以看到水及正辛醇在 PTFE 膜上滲透度非常好。因此可能讓 Sm-MOF 穿透整個 PTFE 膜之厚度而在兩面皆可以看到覆蓋良好之 Sm-MOF。

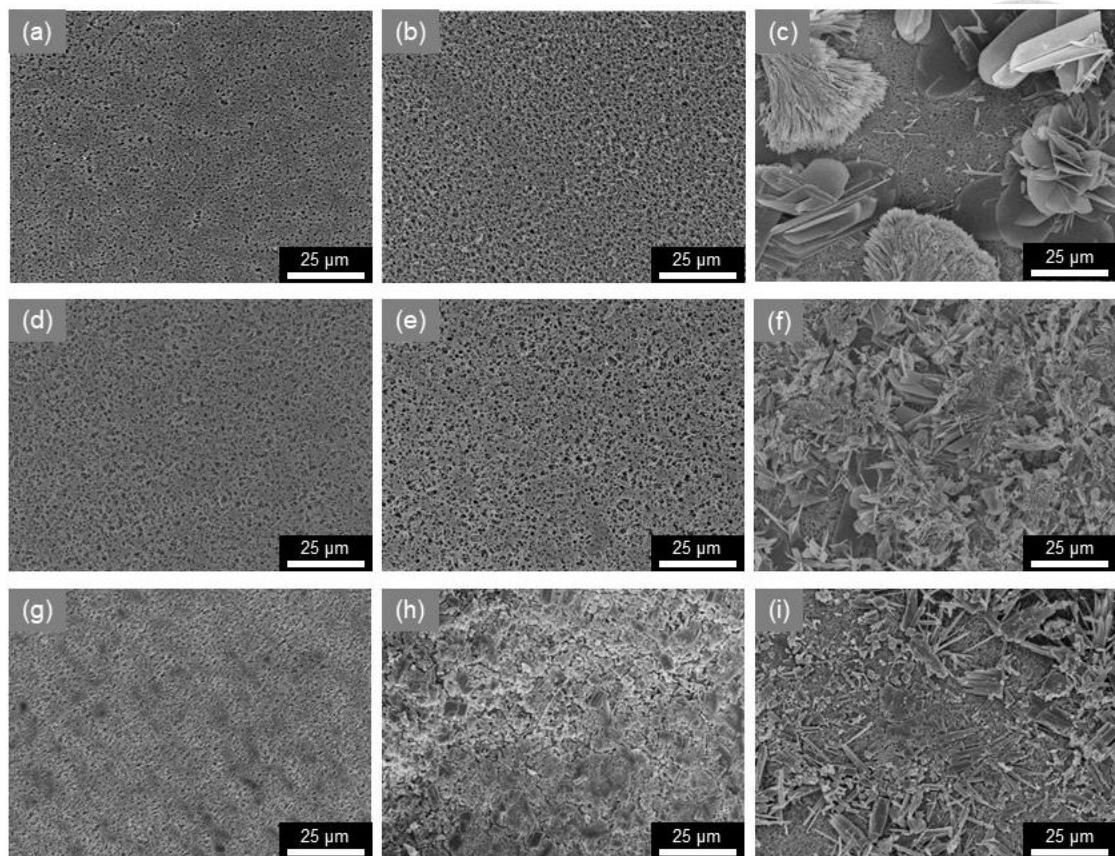


圖 4-7 (a)空白 PES 膜、長完 Sm-MOF 的 PES 膜之接觸(b)有機相面及(c)水相面；(d)空白 nylon 膜、長完 Sm-MOF 的 nylon 膜之接觸(e)有機相面及(f)水相面；(g)空白 PTFE 膜、長完 Sm-MOF 的 PTFE 膜之接觸(h)有機相面及(i)水相面

觀察 Sm-MOF 薄膜的型態，我們發現其中比較特別的是，相對於在 PVDF 膜、nylon 膜及 PTFE 膜上形成均勻的膜，Sm-MOF 在 PES 膜上偏向以某些分散的點為中心一叢一叢的聚集。造成這樣的差異我們推測與高分子膜本身的孔洞有關。在這四組當中，PES 膜之本身孔徑約為 $0.1\ \mu\text{m}$ ，而剩下的三組皆為 $0.2\ \mu\text{m}$ 。可能是由於 PES 膜之孔徑較小，而使得 Sm-MOF 在上面不易形成連續的薄膜。

4-1-3 均相反應及非均相反應之金屬有機骨架比較

在晶體結構分析的部分，我們嘗試直接對 Sm-MOF 薄膜打 XRD。然而作為基板的高分子膜太過柔軟，因而在打 XRD 的過程中會因為基板無法完全平整，

造成訊號的偏移，而無法正確比對長在基板上的 MOF 之 XRD 訊號。於是我們做了一組非均相反應合成粉體的實驗來對照。我們將鈔離子與均苯四甲酸分別溶於不互溶的水及正辛醇，而中間不放置任何基板，使兩個反應物在兩相交界面形成晶體。

巨觀來看，從圖 4-8 可以看到在反應完後，均相反應合成之產物沉在反應瓶的底部，並且呈現分開的顆粒狀；而非均相反應合成之產物生成於水相及有機相的介面，並且呈現連續的片狀型態。由此可以判斷非均相反應合成的反應區域被限制在兩相的交界面。

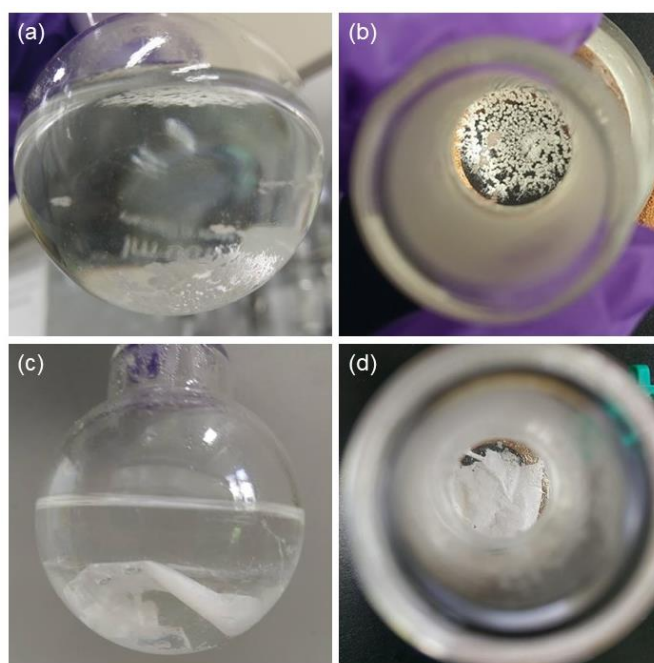


圖 4-8 均相反應(a-b)及非均相反應(c-d)合成 Sm-MOF 之巨觀照片

微觀來看，圖 4-9 的 SEM 照片顯示出在均相反應及非均相反應合成出的 Sm-MOF 型態皆為長條的柱狀，顯示晶格保持不變。然而比較兩者的大小，可以發現均相反應合成的 Sm-MOF 顆粒大小較非均相反應合成的大許多。這驗證了在非均相反應時，反應物只能在交界面反應而限制了 Sm-MOF 的生長空間，進而使得顆粒大小減小。除此之外，均相反應之 Sm-MOF 的顆粒較為分散，而非均相反應之 Sm-MOF 則有大量堆疊聚集的狀況。

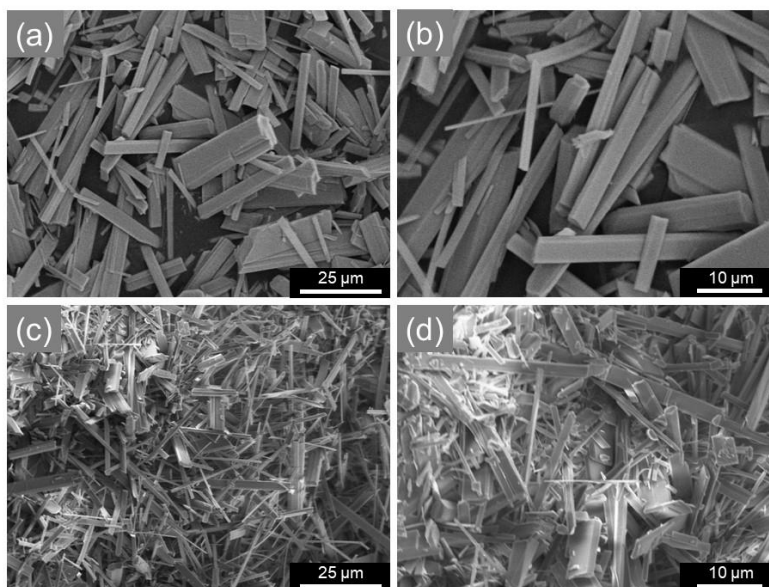


圖 4-9 均相反應(a-b)及非均相反應(c-d)合成 Sm-MOF 之 SEM 照片

從圖 4-10 的 XRD 可以發現：將合成方式改為非均相反應後，其特徵峰仍與均相反應合成之 Sm-MOF 吻合。代表將反應更換非均相反應後並沒有影響 Sm-MOF 結晶的型態。因此我們可以推論利用非均相反應長在孔洞基板上的晶體是 Sm-MOF。

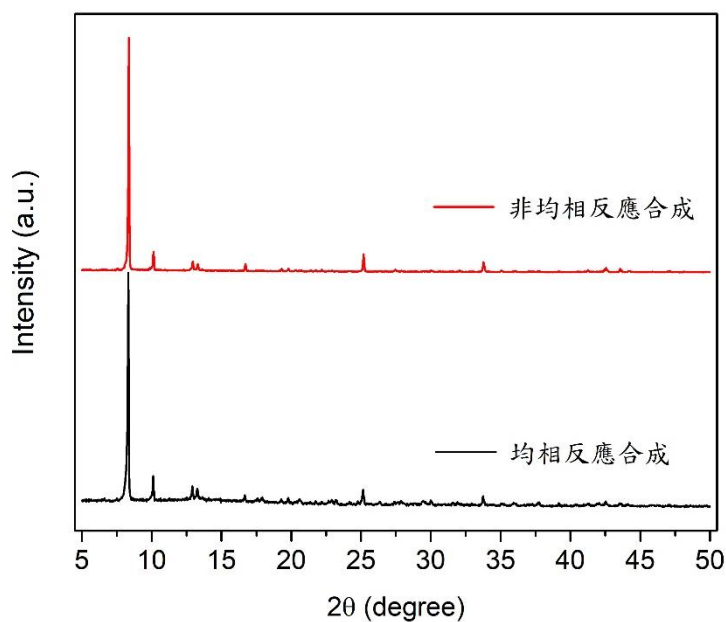


圖 4-10 均相反應及非均相反應合成 Sm-MOF 粉體之 XRD 比較圖



4-2 金屬有機骨架及其薄膜之染料吸附

根據文獻，MOF 因其孔洞特性及官能基的差別，能夠吸附金屬離子、氣體及有機物等等。其中讓 MOF 能吸附有機染料的原因有幾種，包含：孔洞吸附、MOF 之有機配位基與染料之間的 π - π 交互作用力、MOF 與染料之界面電位、配位基上官能基等等。

我們所挑選之 Sm-MOF 界面電位量測為 -10.9 mV，而 RB 在溶液中也為帶負電之分子，因此 Sm-MOF 無法藉由電位而吸附 RB 分子。然而 Sm-MOF 的有機配位基上有苯環，除此之外還有許多羧基。苯環能與 RB 結構中的苯環產生 π - π 交互作用力；而羧基則有機會與 RB 結構中之羧基產生氫鍵作用力。因此我們預期這樣的材料能夠對於孟加拉玫紅(Rose Bengal, 簡稱 RB)有吸附力。

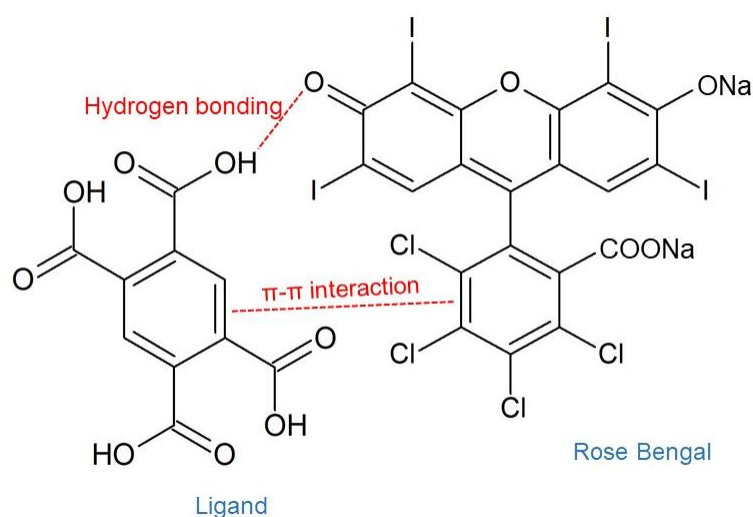


圖 4-11 Sm-MOF 之有機配位基與 RB 吸附作用力

4-2-1 有機金屬骨架粉體吸附染料

我們將 Sm-MOF 粉體浸置紅色染料-孟加拉玫紅(Rose Bengal, RB)溶液中，測試其吸附 RB 之能力。從圖 4-12a 可以看到做完吸附實驗之 Sm-MOF 粉體從原本的白色轉變為帶有紅色的狀態。而 SEM 照片中可以看到在吸附完 RB 後的 Sm-MOF 仍有保持原本的柱狀型態。放大看單顆晶體，我們從圖 4-12d 發現，吸

附完之 Sm-MOF 表面樣貌與原本不同。然而從圖 4-13 的 XRD 圖可以看到，吸
附完之 Sm-MOF 與未吸附之晶體訊號並無差異。因此我們推測表面的粗糙為 RB
被 Sm-MOF 吸附而堆積在表面所造成的。

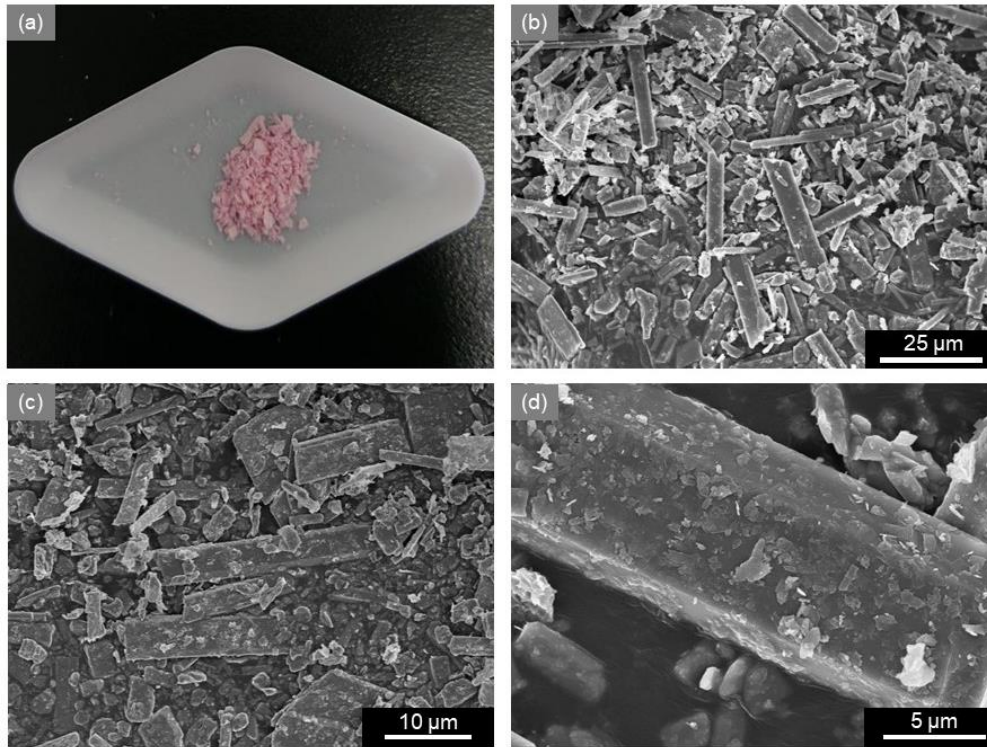


圖 4-12 吸附 RB 後之 Sm-MOF 粉體(a)巨觀照片及(b-d)SEM 照片

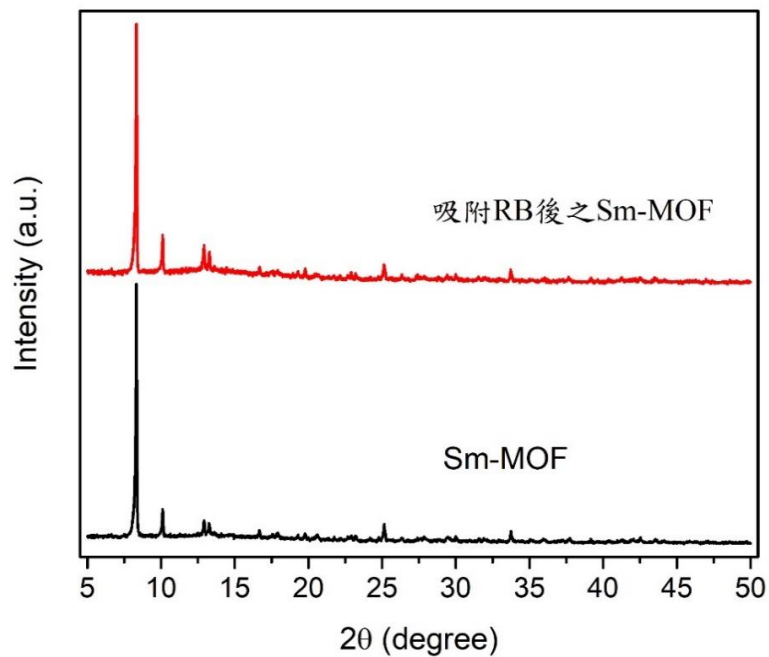


圖 4-13 吸附 RB 後 Sm-MOF 之 XRD 圖

在初步確認 Sm-MOF 具有能夠吸附 RB 的性質後，我們希望能知道 Sm-MOF 能夠吸附 RB 的最大量為何。於是將固定量之 Sm-MOF 粉體放入已知濃度知 RB 溶液攪拌，量測最終平衡濃度 C_e (ppm) 並計算該濃度下之 RB 吸附量 q_e ，繪製出圖 4-14 的吸附等溫線圖。

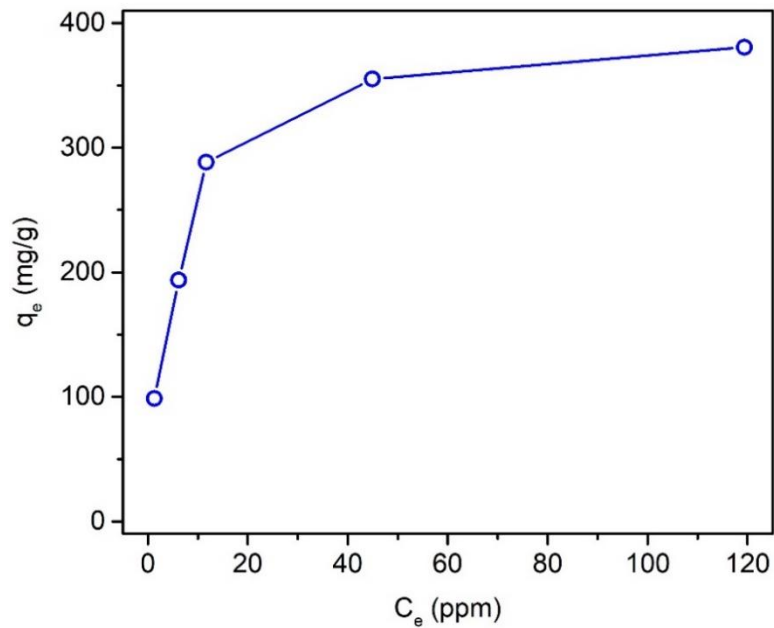


圖 4-14 Sm-MOF 對 RB 之吸附曲線圖

從圖 4-14 可以看到，Sm-MOF 對於 RB 的飽和吸附量趨近 400 mg/g，相較於過去文獻中其他材料對於 RB 吸附量⁸⁵⁻⁹⁰，Sm-MOF 的吸附量是相當高的，如圖 4-15 所示。這使得我們期待這個材料能夠成為良好的 RB 吸附劑。

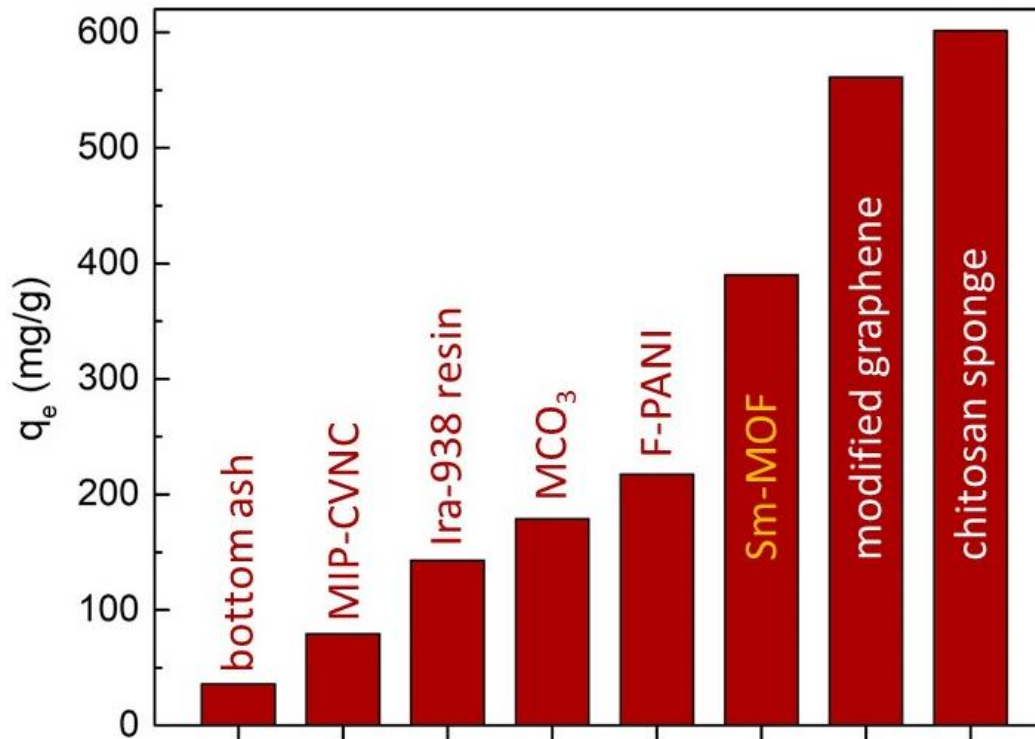


圖 4-15 Sm-MOF 與其他材料對 RB 之飽和吸附量比較圖

然而在實際應用時，吸附劑若直接以微珠(microbeads)、丸狀(pellet)等顆粒狀態使用，容易因其不易回收而產生二次廢物。因此我們希望吸附劑以單塊的型態應用，常見的包含膠囊、泡棉、薄膜等型態。於是我們試著使用 Sm-MOF 薄膜做 RB 之吸附。

4-2-2 金屬有機骨架薄膜吸附染料

我們測量長在 PES 膜、PTFE 膜、PVDF 膜以及 nylon 膜的 Sm-MOF 薄膜吸附 RB 的特性，在 PP 膜上因為幾乎無法長出 Sm-MOF 而沒有做此實驗。

測量的方式為將薄膜吸附劑放置於吸附薄膜吸附裝置(如圖 3-2)，利用氮氣在薄膜吸附劑的兩側產生壓力差，讓 RB 溶液通過薄膜吸附劑。RB 分子隨著溶液經過 Sm-MOF 薄膜時被吸附。隨著時間收集通過薄膜吸附劑之濾液，測量其濃度變化，進而得到薄膜對 RB 之吸附貫穿曲線(adsorption break through curve)圖。

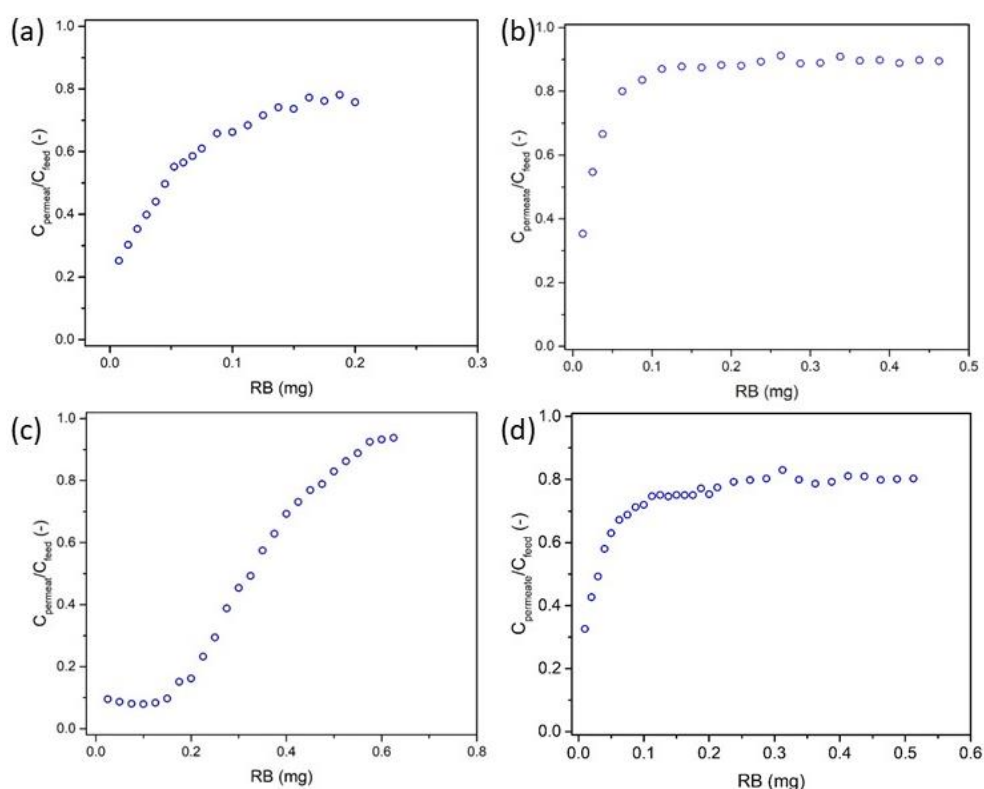


圖 4-16 長在(a)PVDF 膜(b)PES 膜(c)nylon 膜及(d)PTFE 膜上之 Sm-MOF 薄膜對染料 RB 之吸附貫穿曲線圖

圖 4-16 中橫軸代表通過薄膜吸附劑之 RB 的量，而縱軸代表通過薄膜吸附劑後後的濾液中 RB 濃度與原始濃度的比例。該比例越低代表溶液在通過時被吸附之 RB 越多。隨著通過薄膜吸附劑的 RB 量越多，薄膜上吸附的量越趨近於飽

和，所以濾液濃度會漸漸升高。在吸附貫穿曲線圖中，前端維持低濃度的部分越長，代表薄膜吸附劑的效能越好。

可以看到 RB 溶液在通過四種基板上合成出的 Sm-MOF 薄膜吸附劑時，一開始的濃度較低，之後的濾液也如同預期的濃度開始上升。這代表將 Sm-MOF 製備成薄膜後，仍具有吸附 RB 的效能。而我們也對做完吸附之薄膜拍攝 SEM 照片及巨觀照片。在圖 4-17 的巨觀照片中，我們可以看到做完吸附實驗後的薄膜從白色轉為具有紅色。而 SEM 照片中我們也可以看到在吸附後，除了原本就不太均勻之 PES 膜，其他三組薄膜的表面皆出現一層沉積物，我們推測為被吸附之染料。

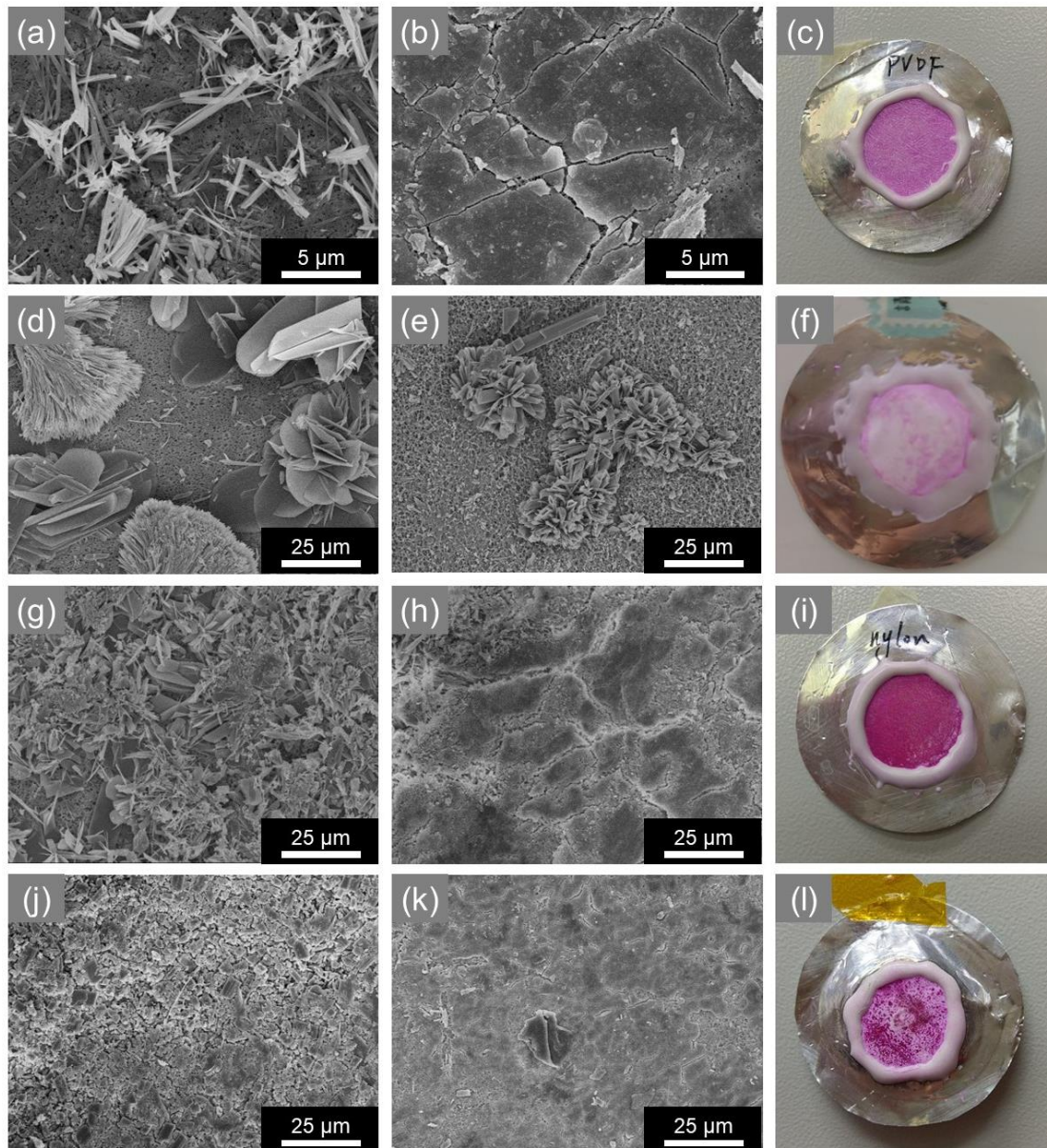


圖 4-17 以 PVDF 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜吸附 RB(a)前、(b)後之 SEM 照片及(c)吸附後之巨觀照片；以 PES 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜吸附 RB(d)前、(e)後之 SEM 照片及(f)吸附後之巨觀照片；以 nylon 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜吸附 RB(g)前、(h)後之 SEM 照片及(i)吸附後之巨觀照片；以 PTFE 膜為基板之 Sm-MOF 薄膜吸附 RB(j)前、(k)後之 SEM 照片及(l)吸附後之巨觀照片

接著我們細看四張吸附貫穿曲線圖。在四者當中，長在 nylon 膜上的薄膜能在前面看到維持低濃度的區段，而其他三者則很快就往上升。說明了長在 nylon 膜上的 Sm-MOF 薄膜具有最好的吸附效果。

影響吸附效果的因素可能為薄膜吸附器上 Sm-MOF 的量：Sm-MOF 生成的量越多，吸附量也應該越高。於是我們量測在不同高分子基板上生成之 Sm-MOF 之重量，其結果如表 4-1 所示。我們發現在吸附效果表現最好的 nylon 膜上生成之 Sm-MOF 並不是最高的，因此 Sm-MOF 的量不是最主要影響吸附效能的因素。

高分子基板	生成於基板上之 Sm-MOF 之重量 (g)
PES	0.0237
nylon	0.0040
PTFE	0.0126

表 4-1 生成於各基板上之 Sm-MOF 重量

第二個可能原因為 Sm-MOF 之分布。若 Sm-MOF 在高分子基板上分布得不均勻時，RB 溶液在通過薄膜吸附劑時，部分會經過有 Sm-MOF 生成處被吸附，而部分經過沒有生成處則沒被吸附，造成整體被吸附的量下降。我們從 SEM 照片知道 Sm-MOF 在 PES 膜上長得並不均勻，所以效果如預期的並不太好。然而在圖 4-4 及圖 4-7 的 SEM 照片中，Sm-MOF 在 PVDF 膜、nylon 膜及 PTFE 膜上看起來都長得均勻，在 PVDF 膜及 PTFE 膜上之 MOF 薄膜吸附效果卻仍不太好。然而我們觀察圖 4-17c、f、i 及 j，發現吸附表現最好的 nylon 膜在做完之後的確也有最深且均勻的紅色，而其他三個吸附表現較差的薄膜則可以看到紅色並不均勻。於是我們猜想 Sm-MOF 在高分子膜上的分布並不完全如我們在圖 4-4

及圖 4-7 中的 SEM 照片中所看到的。因此我們嘗試更進一步的檢視 Sm-MOF 薄膜的 SEM 照片，並搭配 EDS 對薄膜做元素分析。

我們對圖 4-18 中的四組樣品中所拍攝到的 SEM 畫面做鈔(Sm)的元素分析，其分布如圖 4-19 所示。紅色越深代表該區域鈔元素的量越高，也代表 Sm-MOF 在該處的量較多。

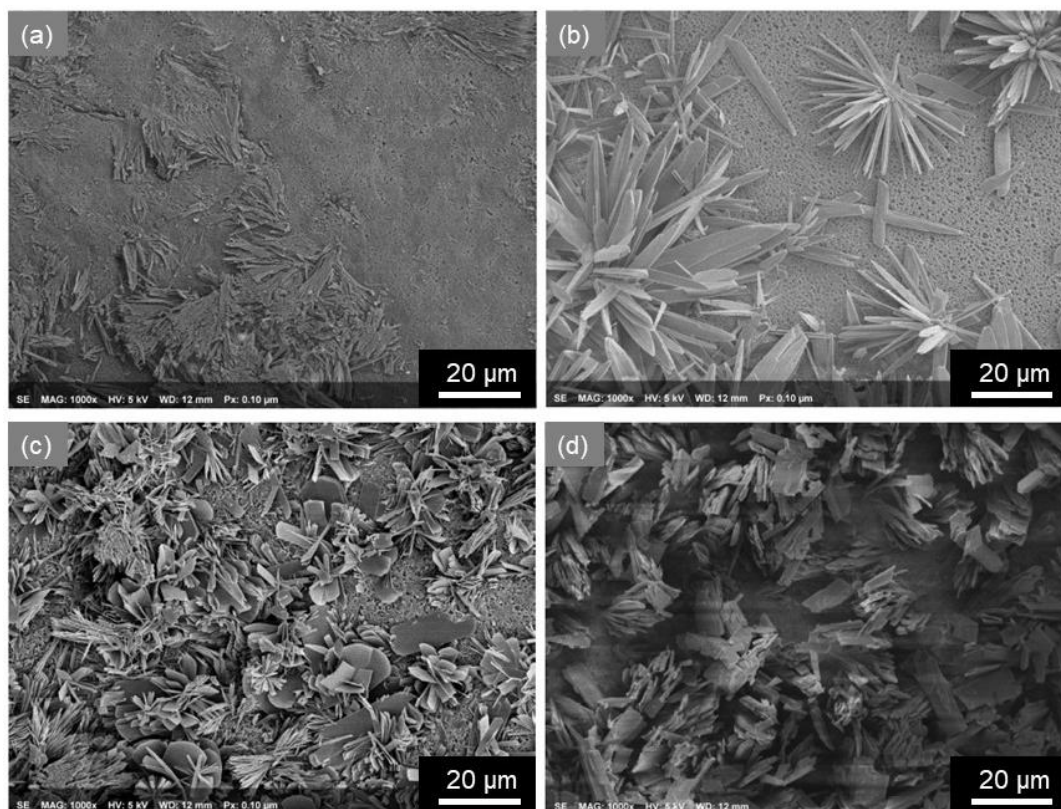


圖 4-18 長在(a)PVDF 膜(b)PES 膜(c)nylon 膜及(d)PTFE 膜上之 Sm-MOF 薄膜的 SEM 照片

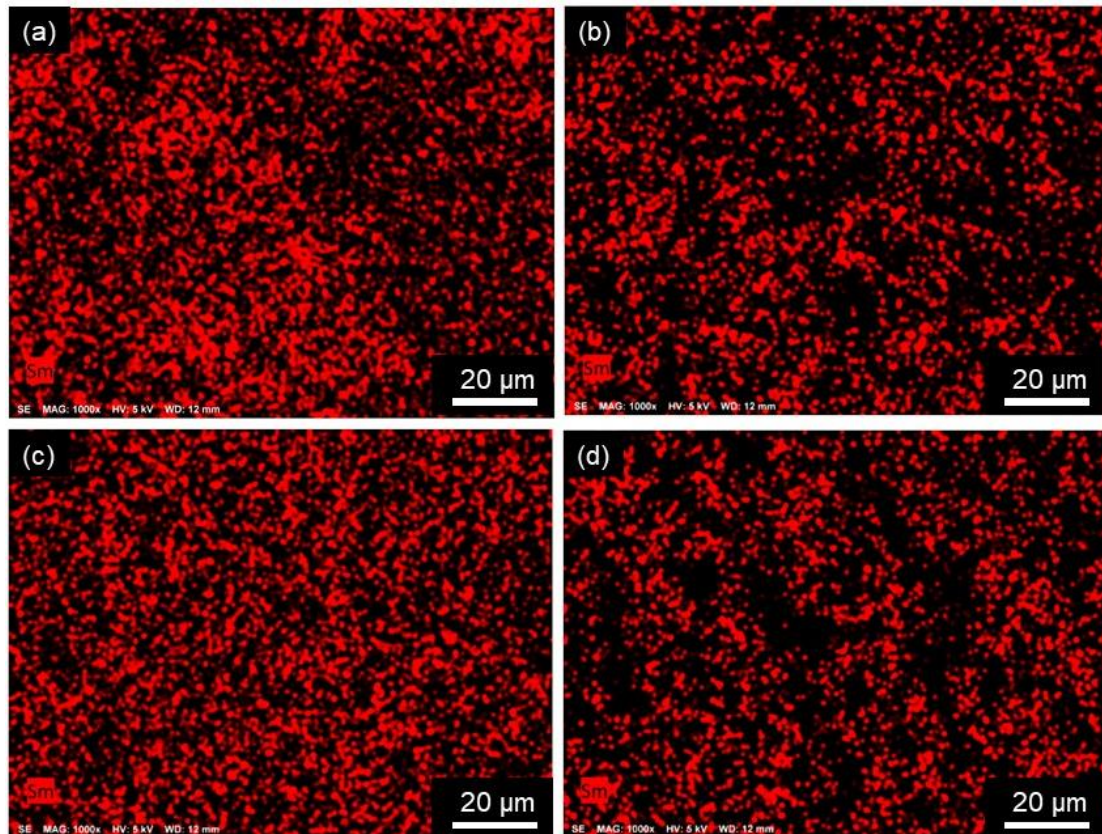


圖 4-19 長在(a) PVDF 膜(b)PES 膜(c)nylon 膜及(d)PTFE 膜上 Sm-MOF 薄膜之 EDS 照片，紅色代表釔元素

在圖 4-18 之 SEM 照片中，除了長在 PES 膜上的 Sm-MOF 薄膜覆蓋率看起來較低之外，其他三組看起來差不多。然而我們比對圖 4-19 的元素分布照片，發現在 SEM 照片中看起來像是裸露高分子的部分，實際上仍有些許釔的訊號出現，代表在高分子膜的內部仍有些許 Sm-MOF 存在。我們進而去查看薄膜吸附器之截面。從圖 4-20 的 SEM 照片可以看到，Sm-MOF 在 PES 膜及 PTFE 膜上主要生成於上方表面，而基板孔洞內部並無生成。然而從圖 4-20d 可以發現，Sm-MOF 在 nylon 膜上主要生成於基板孔洞內部，因此在 EDS 照片顯示於 nylon 膜上分布最為均勻。

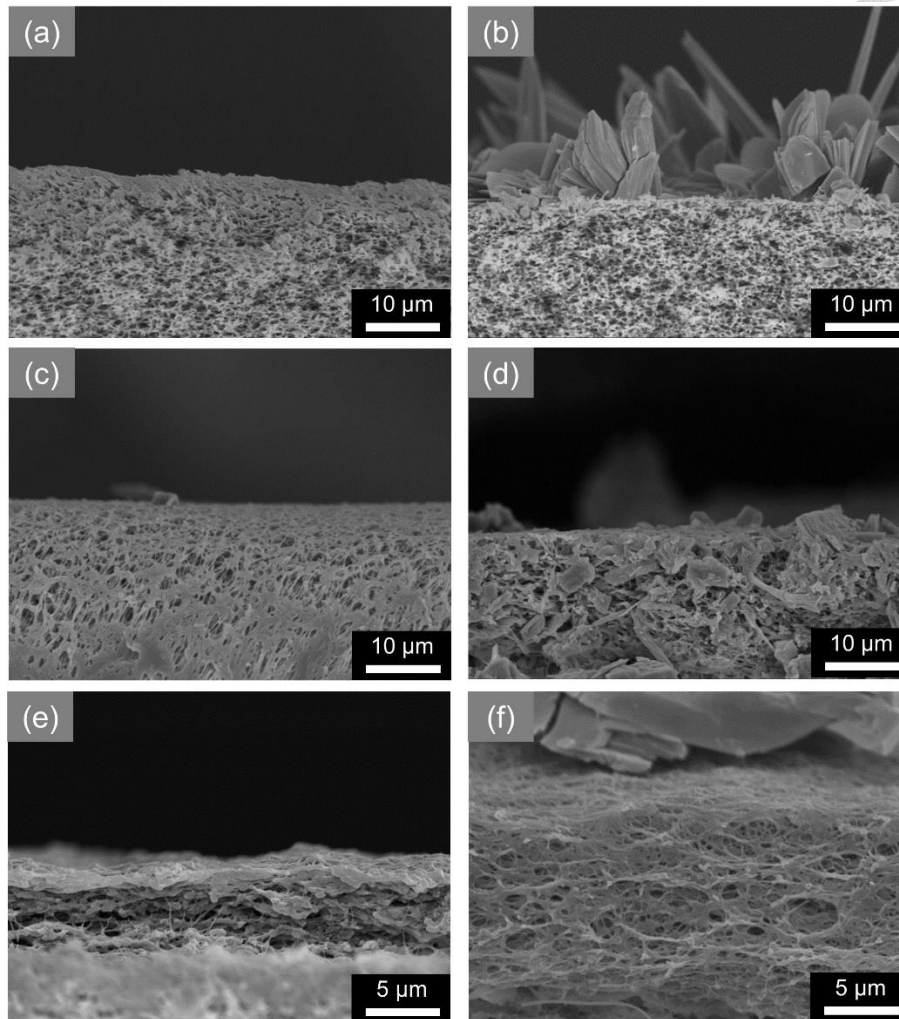


圖 4-20 (a)空白 PES 膜、(b)長完 Sm-MOF 之 PES 膜；(c)空白 nylon 膜、(d)長完 Sm-MOF 之 nylon 膜；(e)空白 PTFE 膜、(f)長完 Sm-MOF 之 PTFE 膜之截面 SEM 照片

Sm-MOF 在聚合物基板上分布的不同也影響吸附貫穿曲線中濾液的起始濃度與最終濃度。nylon 膜上之 Sm-MOF 分布均勻，使得最初溶液通過時 RB 均勻被吸附，濾液濃度比例趨近 0，如圖 4-16c。而當吸附到達飽和時，吸附器中各處皆無法再吸附 RB，最終濃度比例趨近於 1。然而在 PTFE 膜中，從圖 4-16d 發現最初濃度比例並無趨近 0，而後段的濃度比例一直保持在 0.8 左右。可以推測在 PTFE 膜上的 Sm-MOF 有吸附 RB 的效果。然而由於 Sm-MOF 在 PTFE 膜上

分布並不均勻，使得 RB 溶液在通薄膜吸附器時，部分有被吸附而部分沒有，造成濃度被稀釋。

我們將薄膜吸附劑之吸附量與粉體吸附量作比較。長在 nylon 膜上的 Sm-MOF 約為 0.004 g，而從圖 4-16c 得到 RB 吸附量約為 0.2 mg，可以算出 Sm-MOF 薄膜之吸附量約為 50 mg/g。這與我們使用粉體做吸附時得到的 400 mg/g 相差很多。我們認為造成這樣差別的原因主要可能為接觸時間及接觸面積。

在粉體吸附時，我們的吸附時間為 10 小時以上，有足夠充分的時間讓吸附反應達平衡。然而在薄膜吸附的操作中，RB 溶液與 Sm-MOF 薄膜接觸的時間只有通過薄膜時的短短幾秒內。因此可能並未有足夠時間達成吸附平衡，進而造成吸附量較低。

除此之外，在粉體吸附時，粉體是被均勻攪拌於溶液中的。所以 Sm-MOF 粉體與溶液中的 RB 接觸面積是較大的。然而在薄膜吸附時，Sm-MOF 是固定於特定位置的，因此可能造成接觸面積減少，進而使得吸附量較低。

除了吸附量之外，薄膜透性(membrane permeance)也是薄膜吸附器效能很注重的一個項目。薄膜透性越高，代表讓溶液通過薄膜時所需要施加的壓力越低，也代表耗能較低。而我們長在 nylon 膜上的 Sm-MOF 薄膜透性約為 4330 L/m²-bar-h，與過去文獻中的數值⁹¹⁻⁹⁴相比高了約一個數量級。造成這樣的原因可能為 Sm-MOF 在 nylon 膜上生成的分布。從圖 4-20 的截面 SEM 照片我們可以發現，Sm-MOF 並非在 nylon 膜的上方形成連續的一層膜(如圖 4-21a)，而是在 nylon 的各處表面生成(如圖 4-21b)。因此 Sm-MOF 薄膜吸附器仍保有 nylon 膜原本的大孔洞通道，使得薄膜透性較高。

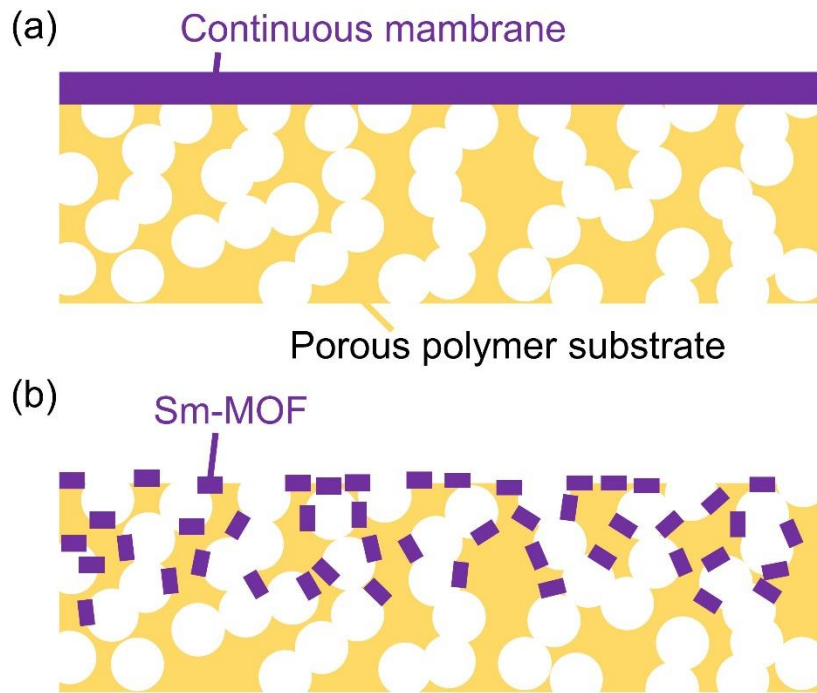


圖 4-21 (a)連續薄膜示意圖及(b)Sm-MOF 薄膜吸附器示意圖

第五章 結論與未來展望



本研究中將金屬有機骨架材料製備成薄膜，並應用於水處理，吸附水溶液中的染料。我們合成出以釷及均苯四甲酸為中心金屬及有機配位基之 Sm-MOF，並應用於孟加拉玫紅染料之吸附。從粉體吸附的實驗中，Sm-MOF 對孟加拉玫紅具有高達 400 mg/g 的吸附量。

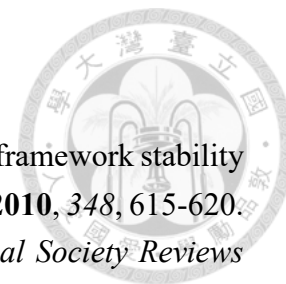
我們也使用非均相合成法合成 Sm-MOF，利用將金屬及有機配位基分別溶於不互溶之兩溶劑使有機金屬骨架顆粒大小下降。也使用非均相合成法使 Sm-MOF 成膜於 5 種不同的高分子基板上。Sm-MOF 幾乎無法在極疏水的 PP 膜上長出，而在 PVDF 膜上接觸水相面生成。在 PES 膜及 nylon 膜上之接觸水相面也生長出 Sm-MOF，其中在 PES 膜上分布的較為不連續。Sm-MOF 在 PTFE 膜上則是兩面都有生成。

以 nylon 膜為基板的 Sm-MOF 薄膜擁有最好的吸附效果。而我們也使用 EDS 對薄膜做元素分析，證實 nylon 膜上之 Sm-MOF 分布最為均勻。本研究中的薄膜吸附器之薄膜透性約為 4330 L/m²-bar-h，比既有的薄膜吸附器高。

Sm-MOF 在不同的高分子基板上成膜的狀況不同，影響的原因可能包含高分子膜之官能基、孔洞大小等。未來可以嘗試不同條件的高分子膜作為基板，或者將高分子基板做改質，使 Sm-MOF 能更均勻的在多種基板上成膜。

Sm-MOF 對於孟加拉玫紅擁有很高的吸附量，且吸附後的 Sm-MOF 結構並未崩解。未來可再進一步進行脫附的實驗，期望將 Sm-MOF 薄膜成為一個可重複使用之吸附器。

參考文獻



- (1) Saha, D. P.; Deng, S. G. Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *348*, 615-620.
- (2) Ferey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 191-214.
- (3) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H. L.; Chen, B. L.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 319-330.
- (4) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- (5) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, 974-+.
- (6) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1477-1504.
- (7) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y. M.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5594-5617.
- (8) Jeremias, F.; Khutia, A.; Henninger, S. K.; Janiak, C. MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes-a promising application. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 10148-10151.
- (9) Zou, F.; Yu, R. H.; Li, R. G.; Li, W. Microwave-Assisted Synthesis of HKUST-1 and Functionalized HKUST-1-@H3PW12O40: Selective Adsorption of Heavy Metal Ions in Water Analyzed with Synchrotron Radiation. *Chemphyschem* **2013**, *14*, 2825-2832.
- (10) Fang, Q. R.; Yuan, D. Q.; Sculley, J.; Li, J. R.; Han, Z. B.; Zhou, H. C. Functional Mesoporous Metal-Organic Frameworks for the Capture of Heavy Metal Ions and Size-Selective Catalysis. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 11637-11642.
- (11) Zhu, B. J.; Yu, X. Y.; Jia, Y.; Peng, F. M.; Sun, B.; Zhang, M. Y.; Luo, T.; Liu, J. H.; Huang, X. J. Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic Metal-Organic Coordination Polymers Prepared by Solvothermal Method and Their Application in Efficient As(V) Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8601-8607.
- (12) Ke, F.; Qiu, L. G.; Yuan, Y. P.; Peng, F. M.; Jiang, X.; Xie, A. J.; Shen, Y. H.; Zhu, J. F. Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg²⁺ from water. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *196*, 36-43.

- (13) Haque, E.; Lee, J. E.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Jegal, J.; Jhung, S. H. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *181*, 535-542.
- (14) Yang, J. M.; Ying, R. J.; Han, C. X.; Hu, Q. T.; Xu, H. M.; Li, J. H.; Wang, Q.; Zhang, W. Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal-organic framework: effects of Ce(III) doping. *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 3913-3920.
- (15) Mohammadnejad, M.; Hajiashrafi, T.; Rashnavadi, R. An erbium-organic framework as an adsorbent for the fast and selective adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Porous Materials* **2018**, *25*, 761-769.
- (16) Ting, H.; Chi, H. Y.; Lam, C. H.; Chan, K. Y.; Kang, D. Y. High-permeance metal-organic framework-based membrane adsorber for the removal of dye molecules in aqueous phase. *Environmental Science-Nano* **2017**, *4*, 2205-2214.
- (17) Pourahmady, N.; Bak, P. I. CHEMICAL MODIFICATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) - IMPROVED THERMAL-STABILITY BY PARTIAL REDUCTION WITH ORGANOBORON REAGENTS. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **1994**, *A31*, 185-198.
- (18) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- (19) James, S. L. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 276-288.
- (20) Marco-Lozar, J. P.; Juan-Juan, J.; Suarez-Garcia, F.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2370-2381.
- (21) Alezi, D.; Belmabkhout, Y.; Suyetin, M.; Bhatt, P. M.; Weselinski, L. J.; Solovyeva, V.; Adil, K.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N.; Emwas, A. H.; Eddaoudi, M. MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 13308-13318.
- (22) Nguyen, L. T. L.; Nguyen, T. T.; Nguyen, K. D.; Phan, N. T. S. Metal-organic framework MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction. *Applied Catalysis a-General* **2012**, *425*, 44-52.
- (23) Li, B. Y.; Zhang, Y. M.; Ma, D. X.; Li, L.; Li, G. H.; Li, G. D.; Shi, Z.; Feng, S. H. A strategy toward constructing a bifunctionalized MOF catalyst: post-synthetic modification of MOFs on organic ligands and coordinatively unsaturated metal sites. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6151-6153.

- (24) Torad, N. L.; Li, Y. Q.; Ishihara, S.; Ariga, K.; Kamachi, Y.; Lian, H. Y.; Hamoudi, H.; Sakka, Y.; Chaikittisilp, W.; Wu, K. C. W.; Yamauchi, Y. MOF-derived Nanoporous Carbon as Intracellular Drug Delivery Carriers. *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 717-719.
- (25) Li, Q. L.; Wang, J. P.; Liu, W. C.; Zhuang, X. Y.; Liu, J. Q.; Fan, G. L.; Li, B. H.; Lin, W. N.; Man, J. H. A new (4,8)-connected topological MOF as potential drug delivery. *Inorganic Chemistry Communications* **2015**, *55*, 8-10.
- (26) Gu, Z. G.; Chen, S. C.; Fu, W. Q.; Zheng, Q. D.; Zhang, J. Epitaxial Growth of MOF Thin Film for Modifying the Dielectric Layer in Organic Field-Effect Transistors. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 7259-7264.
- (27) Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D. MOF-based electronic and optoelectronic devices. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5994-6010.
- (28) Xie, W.; He, W. W.; Du, D. Y.; Li, S. L.; Qin, J. S.; Su, Z. M.; Sun, C. Y.; Lan, Y. Q. A stable Alq₃@MOF composite for white-light emission. *Chemical Communications* **2016**, *52*, 3288-3291.
- (29) He, H. M.; Sun, F. X.; Borjigin, T.; Zhao, N.; Zhu, G. S. Tunable colors and white-light emission based on a microporous luminescent Zn(II)-MOF. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 3716-3721.
- (30) Ma, D. X.; Li, B. Y.; Zhou, X. J.; Zhou, Q.; Liu, K.; Zeng, G.; Li, G. H.; Shi, Z.; Feng, S. H. A dual functional MOF as a luminescent sensor for quantitatively detecting the concentration of nitrobenzene and temperature. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 8964-8966.
- (31) Wang, J. H.; Li, M.; Li, D. A dynamic, luminescent and entangled MOF as a qualitative sensor for volatile organic solvents and a quantitative monitor for acetonitrile vapour. *Chemical Science* **2013**, *4*, 1793-1801.
- (32) Sanda, S.; Parshamoni, S.; Biswas, S.; Konar, S. Highly selective detection of palladium and picric acid by a luminescent MOF: a dual functional fluorescent sensor. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 6576-6579.
- (33) Keskin, S.; Sholl, D. S. Assessment of a Metal-Organic Framework Membrane for Gas Separations Using Atomically Detailed Calculations: CO₂, CH₄, N₂, H₂ Mixtures in MOF-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 914-922.
- (34) Wang, H.; Yao, K. X.; Zhang, Z. J.; Jagiello, J.; Gong, Q. H.; Han, Y.; Li, J. The first example of commensurate adsorption of atomic gas in a MOF and effective separation of xenon from other noble gases. *Chemical Science* **2014**, *5*, 620-624.
- (35) Basu, S.; Cano-Odena, A.; Vankelecom, I. F. J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations. *Separation and Purification Technology* **2011**, *81*, 31-40.
- (36) Kasik, A.; Lin, Y. S. Organic solvent pervaporation properties of MOF-5 membranes. *Separation and Purification Technology* **2014**, *121*, 38-45.

- (37) Sorribas, S.; Kudasheva, A.; Almendro, E.; Zornoza, B.; de la Iglesia, O.; Tellez, C.; Coronas, J. Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chemical Engineering Science* **2015**, *124*, 37-44.
- (38) Ibrahim, A.; Lin, Y. S. Pervaporation Separation of Organic Mixtures by MOF-5 Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 8652-8658.
- (39) Forster, P. M.; Thomas, P. M.; Cheetham, A. K. Biphasic solvothermal synthesis: A new approach for hybrid inorganic-organic materials. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 17.
- (40) Li, Z. Q.; Qiu, L. G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z. Y.; Jiang, X. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters* **2009**, *63*, 78-80.
- (41) Ni, Z.; Masel, R. I. Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12394-12395.
- (42) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *Crystengcomm* **2006**, *8*, 211-214.
- (43) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. Metal-organic frameworks - prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 626-636.
- (44) Liu, Y.; Wang, N. Y.; Pan, J. H.; Steinbach, F.; Caro, J. In Situ Synthesis of MOF Membranes on ZnAl-CO₃ LDH Buffer Layer-Modified Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 14353-14356.
- (45) Kang, Z. X.; Xue, M.; Fan, L. L.; Ding, J. Y.; Guo, L. J.; Gao, L. X.; Qiu, S. L. "Single nickel source" in situ fabrication of a stable homochiral MOF membrane with chiral resolution properties. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10569-10571.
- (46) Yoo, Y.; Lai, Z. P.; Jeong, H. K. Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *123*, 100-106.
- (47) Wang, N. X.; Liu, T. J.; Shen, H. P.; Ji, S. L.; Li, J. R.; Zhang, R. Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through in situ layer-by-layer self-assembly for nanofiltration. *Aiche Journal* **2016**, *62*, 538-546.
- (48) Lee, D. J.; Li, Q.; Kim, H.; Lee, K. Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *163*, 169-177.
- (49) Lin, K. Y. A.; Chang, H. A. A zeolitic imidazole framework (ZIF)-sponge composite prepared via a surfactant-assisted dip-coating method. *Journal of Materials*

Chemistry A **2015**, 3, 20060-20064.

(50) Chernikova, V.; Shekhah, O.; Eddaoudi, M. Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8, 20459-20464.

(51) Arslan, H. K.; Shekhah, O.; Wohlgemuth, J.; Franzreb, M.; Fischer, R. A.; Woll, C. High-Throughput Fabrication of Uniform and Homogenous MOF Coatings. *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 4228-4231.

(52) Ameloot, R.; Vermoortele, F.; Vanhove, W.; Roeffaers, M. B. J.; Sels, B. F.; De Vos, D. E. Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability. *Nature Chemistry* **2011**, 3, 382-387.

(53) Li, Y.; Wee, L. H.; Martens, J. A.; Vankelecom, I. F. J. Interfacial synthesis of ZIF-8 membranes with improved nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science* **2017**, 523, 561-566.

(54) SokolowskaGajda, J.; Freeman, H. S.; Reife, A. Synthetic dyes based on environmental considerations .2. Iron complexed formazan dyes. *Dyes and Pigments* **1996**, 30, 1-20.

(55) Wang, Y. T.; Wang, S. S.; Lei, J. Q.; Sun, H.; Jin, W. P.; Ye, T.; Li, B.; Wang, L. Removal of reactive dyes by a solid waste product from food processing: crayfish carapace. *Desalination and Water Treatment* **2014**, 52, 5541-5552.

(56) Levitan, H. FOOD, DRUG, AND COSMETIC DYES - BIOLOGICAL EFFECTS RELATED TO LIPID SOLUBILITY. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1977**, 74, 2914-2918.

(57) Petrinic, I.; Andersen, N. P. R.; Sostar-Turk, S.; Le Marechal, A. M. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes and Pigments* **2007**, 74, 512-518.

(58) Lee, Y. C.; Park, C. K.; Kim, M. S.; Kim, J. H. In vitro study for staining and toxicity of rose bengal on cultured bovine corneal endothelial cells. *Cornea* **1996**, 15, 376-385.

(59) Tabery, H. M. Toxic effect of rose bengal dye on the living human corneal epithelium. *Acta Ophthalmologica Scandinavica* **1998**, 76, 142-145.

(60) Inthorn, D.; Singhtho, S.; Thiravetyan, P.; Khan, E. Decolorization of basic, direct and reactive dyes by pre-treated narrow-leaved cattail (*Typha angustifolia* Linn.). *Bioresource Technology* **2004**, 94, 299-306.

(61) Ogutveren, U. B.; Koparal, A. S. COLOR REMOVAL FROM TEXTILE EFFLUENTS BY ELECTROCHEMICAL DESTRUCTION. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **1994**, 29, 1-16.

(62) Pelegrini, R.; Peralta-Zamora, P.; de Andrade, A. R.; Reyes, J.; Duran, N.

Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B-Environmental* **1999**, *22*, 83-90.

(63) Slokar, Y. M.; Le Marechal, A. M. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments* **1998**, *37*, 335-356.

(64) Yang, Y. Q.; Wyatt, D. T.; Bahorsky, M. Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation. *Textile Chemist and Colorist* **1998**, *30*, 27-35.

(65) Banat, I. M.; Nigam, P.; Singh, D.; Marchant, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology* **1996**, *58*, 217-227.

(66) McMullan, G.; Meehan, C.; Conneely, A.; Kirby, N.; Robinson, T.; Nigam, P.; Banat, I. M.; Marchant, R.; Smyth, W. E. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2001**, *56*, 81-87.

(67) Fu, Y. Z.; Viraraghavan, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology* **2001**, *79*, 251-262.

(68) James, G. V. PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES FOR WATER QUALITY CONTROL - WEBER, WJ. *International Journal of Environmental Studies* **1973**, *4*, 314-314.

(69) Wang, H.; Chen, X. L.; Bai, Y.; Guo, C.; Zhang, L. Application of dissolved air flotation on separation of waste plastics ABS and PS. *Waste Management* **2012**, *32*, 1297-1305.

(70) Li, D.; Wang, H. T. Recent developments in reverse osmosis desalination membranes. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4551-4566.

(71) Hameed, B. H.; Din, A. T. M.; Ahmad, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *141*, 819-825.

(72) Namasivayam, C.; Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments* **2002**, *54*, 47-58.

(73) Malik, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments* **2003**, *56*, 239-249.

(74) Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rodrigues, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research* **2001**, *35*, 3357-3366.

(75) Crini, G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 415-426.

(76) Ozdemir, O.; Armagan, B.; Turan, M.; Celik, M. S. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and Pigments* **2004**,

62, 49-60.

(77) Armagan, B.; Turan, M.; Celik, M. S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* **2004**, *170*, 33-39.

(78) Huo, S. H.; Yan, X. P. Metal-organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 7449-7455.

(79) Huang, X. X.; Qiu, L. G.; Zhang, W.; Yuan, Y. P.; Jiang, X.; Xie, A. J.; Shen, Y. H.; Zhu, J. F. Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks: supramolecular template-directed synthesis and accelerated adsorption kinetics for dye removal. *Crystengcomm* **2012**, *14*, 1613-1617.

(80) Wang, H. N.; Liu, F. H.; Wang, X. L.; Shao, K. Z.; Su, Z. M. Three neutral metal-organic frameworks with micro- and meso-pores for adsorption and separation of dyes. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 13060-13063.

(81) Haque, E.; Lo, V.; Minett, A. I.; Harris, A. T.; Church, T. L. Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal-organic framework, amino-MIL-101(Al). *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 193-203.

(82) Haque, E.; Jun, J. W.; Jhung, S. H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185*, 507-511.

(83) Hasan, Z.; Jhung, S. H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *283*, 329-339.

(84) Liu, B. J.; Yang, F.; Zou, Y. X.; Peng, Y. Adsorption of Phenol and p-Nitrophenol from Aqueous Solutions on Metal-Organic Frameworks: Effect of Hydrogen Bonding. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2014**, *59*, 1476-1482.

(85) Naushad, M.; Alothman, Z. A.; Awual, M. R.; Alfadul, S. M.; Ahamad, T. Adsorption of rose Bengal dye from aqueous solution by amberlite Ira-938 resin: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57*, 13527-13533.

(86) Gupta, V. K.; Mittal, A.; Jhare, D.; Mittal, J. Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent. *Rsc Advances* **2012**, *2*, 8381-8389.

(87) Das, S.; Chakraborty, P.; Ghosh, R.; Paul, S.; Mondal, S.; Panja, A.; Nandi, A. K. Folic Acid-Polyaniline Hybrid Hydrogel for Adsorption/Reduction of Chromium(VI) and Selective Adsorption of Anionic Dye from Water. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 9325-9337.

(88) Ahmed, M. A.; Abdelbar, N. M.; Mohamed, A. A. Molecular imprinted chitosan-TiO₂ nanocomposite for the selective removal of Rose Bengal from wastewater.

International Journal of Biological Macromolecules **2018**, *107*, 1046-1053.

(89) Cai, R.; Du, Y. P.; Peng, S. J.; Bi, H. C.; Zhang, W. Y.; Yang, D.; Chen, J.; Lim, T. M.; Zhang, H.; Cao, Y. C.; Yan, Q. Y. Synthesis of Porous, Hollow Metal MCO₃ (M=Mn, Co, Ca) Microstructures and Adsorption Properties Thereof. *Chemistry-a European Journal* **2014**, *20*, 421-425.

(90) Ying, Y. L.; He, P.; Ding, G. Q.; Peng, X. S. Ultrafast adsorption and selective desorption of aqueous aromatic dyes by graphene sheets modified by graphene quantum dots. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 10.

(91) Baheri, B.; Ghahremani, R.; Peydayesh, M.; Shahverdi, M.; Mohammadi, T. Dye removal using 4A-zeolite/polyvinyl alcohol mixed matrix membrane adsorbents: preparation, characterization, adsorption, kinetics, and thermodynamics. *Research on Chemical Intermediates* **2016**, *42*, 5309-5328.

(92) Ngang, H. P.; Ooi, B. S.; Ahmad, A. L.; Lai, S. O. Preparation of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *197*, 359-367.

(93) Sehaqui, H.; Michen, B.; Marty, E.; Schaufelberger, L.; Zimmermann, T. Functional Cellulose Nanofiber Filters with Enhanced Flux for the Removal of Humic Acid by Adsorption. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 4582-4590.

(94) Abolhassani, M.; Griggs, C. S.; Gurtowski, L. A.; Mattei-Sosa, J. A.; Nevins, M.; Medina, V. F.; Morgan, T. A.; Greenlee, L. F. Scalable Chitosan-Graphene Oxide Membranes: The Effect of GO Size on Properties and Cross-Flow Filtration Performance. *Acs Omega* **2017**, *2*, 8751-8759.