

金屬有機架構(Metal Organic Frameworks, MOFs)為一具有結晶性奈米孔洞的有機、無機混成材料，主要由各種過渡金屬離子中心藉由有機配體分子連結，形成具有規則性孔洞的結構。近年來，因其具有孔洞性質且結構多變，開始被利用在各種催化反應例如化學感測器、超電容、氣體儲存等，且都有優異的表現。

若要可以實際應用且獲得良好的吸附表現以及長效性，則應選擇化學性質較穩定之 MOF。MOF 之穩定性受到許多因素的影響，包含實際操作時之溫度、pH 值範圍、構成金屬中心元素、有機配位基特性、金屬中心與有機配位基幾何關係等。縱使 MOF 種類繁多且結構各異，仍有些準則可以判斷 MOF 之化學穩定性。由文獻結果顯示，MOF 的穩定性也有類似於 Pearson's Hard/Soft Acid/Base (HSAB) 原則。在 MOF 結構中，金屬中心通常扮演著路易斯酸，可接受各有機配位基提供之電子，故有機配位基通常為路易斯鹼。而 Hard 與 Soft 分別意指該離子之電荷密度較高與低。電荷密度與電荷量及離子半徑有關，當電荷量較高或離子半徑較小，則電荷密度大，稱為 Hard，反之則為 Soft。根據此原則，具有強金屬與有機配位基鍵結而結構穩定的 MOF，可以由 Hard base + Hard acid，或是 Soft base + Soft acid 組成，而這兩種組合分別主要由 high-valency metal-carboxylate frameworks 以及 low-valency metal-azolate frameworks 代表。由下圖可以清楚地了解穩定 MOF 形成的原則。Carboxylate-based ligands 被視為 Hard bases，而 Azolate-based ligands 被視為 Soft bases。金屬中心方面，因價數影響電荷極大，故通常 2 價以上被視為 Hard acid，2 價以下為 Soft acid。

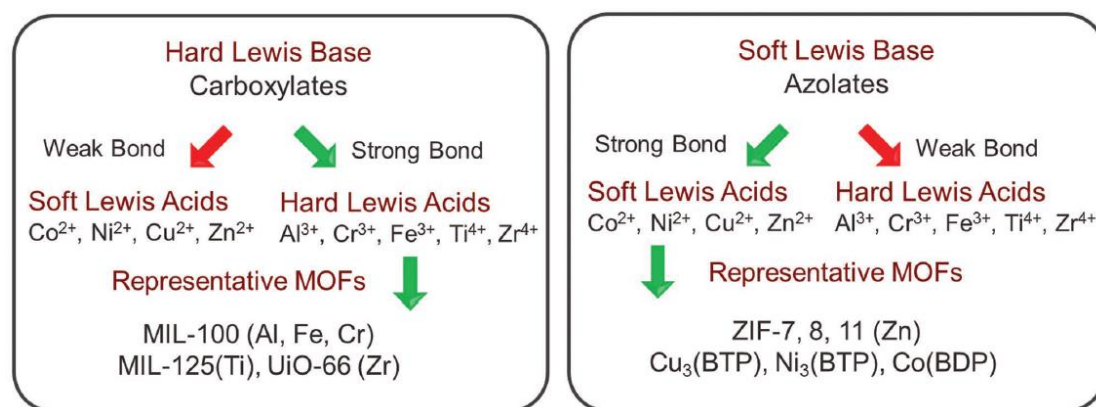


圖 1 化學性質穩定之兩大類 MOF 結構¹

由於可藉由選擇或是分子設計來調控 MOF 結構之孔隙度、孔徑大小及官能基種類等等因素，使其被認為可成為相較於傳統材料更優異的新興吸附材料。在吸附領域方面，通常認為比表面積大、孔隙率高或是適當孔徑大小之材料有利於目標氣體有效地吸脫附。一般而言，MOF 結構的比表面積可達 1000~5000 m²/g 以上，而在吸附機制方面，MOF 材料吸附主要藉由微孔填充作用，其吸附容量由 MOF 材料的孔徑大小和 VOCs 氣體的分子直徑共同決定，故選擇適當之孔徑大小的 MOF 材料也與高比表面積、高孔隙率相同重要。

總結來說，將 MOF 材料與傳統吸附材料相比時，其主要優勢如下：

1. 較高的比表面積與孔隙率，使其具有對大多數 VOCs 有較高的基本吸附量
2. 若欲吸附帶電荷之目標 VOCs，因 MOF 材料的骨架存在配位未飽和金屬中心 (Coordinatively Unsaturated Metal Centers, CUMCs)，其可扮演如路易斯酸的角色，產生較強的靜電力場，故能提高對目標 VOCs 之吸附表現。
3. 許多 MOF 結構中具有大量的芳香環配體，其容易與 VOCs 分子形成 p- π 共軛或 π - π 共軛，故亦能提高對目標 VOCs 之吸附表現。

最後，若要將 MOF 材料實際應用於商業 VOCs 吸附處理，除了需選擇高比表面積、高孔隙率及適當的孔徑大小結構之外，仍須使其具有足夠之疏水性，來克服高濕度環境下與水氣的競爭吸附問題。

參考文獻：

1. Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P. Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications. *Advanced Materials* **2018**, 30 (37), 1704303.
2. Morozan, A.; Jaouen, F. Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Energy & environmental science* **2012**, 5 (11), 9269-9290.
3. Miller, S. E.; Teplensky, M. H.; Moghadam, P. Z.; Fairen-Jimenez, D. Metal-organic frameworks as biosensors for luminescence-based detection and imaging. *Interface Focus* **2016**, 6 (4), 20160027.
4. Kazemi, S. H.; Hosseinzadeh, B.; Kazemi, H.; Kiani, M. A.; Hajati, S. Facile synthesis of mixed metal-organic frameworks: electrode materials for supercapacitors with

excellent areal capacitance and operational stability. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10* (27), 23063-23073.

5. Wei, Z.; Zhu, W.; Li, Y.; Ma, Y.; Wang, J.; Hu, N.; Suo, Y.; Wang, J. Conductive leaflike cobalt metal–organic framework nanoarray on carbon cloth as a flexible and versatile anode toward both electrocatalytic glucose and water oxidation. *Inorganic chemistry* **2018**, *57* (14), 8422-8428.
6. Tian, T.; Zeng, Z.; Vulpe, D.; Casco, M. E.; Divitini, G.; Midgley, P. A.; Silvestre-Albero, J.; Tan, J.-C.; Moghadam, P. Z.; Fairen-Jimenez, D. A sol–gel monolithic metal–organic framework with enhanced methane uptake. *Nature materials* **2018**, *17* (2), 174-179.
7. 陳三元 (2015)。奈米孔洞之層狀複合材料於高溫 CO₂ 捕捉與抗劣化技術開發。行政院原子能委員會委託研究計劃研究報告。
8. Khan, N. A.; Jhung, S. H. Remarkable adsorption capacity of CuCl₂-loaded porous vanadium benzenedicarboxylate for benzothiophene. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (5), 1198-1201.