

2025年臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

作品編號	030008
參展科別	化學
作品名稱	開發回收PET合成UiO-66並應用於催化合成羥甲 香豆素
得獎獎項	三等獎

就讀學校	臺北市立第一女子高級中學
指導教師	吳嘉文 許名智
作者姓名	陳姝澄

關鍵詞 聚對苯二甲酸、UiO-66、羥甲香豆素

作者簡介



我是北一女中的陳姝澄。因為對科學實驗的興趣，我到了台大化工系的實驗室學習，開啟了這段研究之旅。在實驗室的時光，不但增進了我的實驗能力，更使我擁有更完善的思辨能力。感謝吳嘉文教授，不但讓我在他的實驗室做研究，也常針對關鍵疑問提點；還有陪我走過實驗點滴的學長姊們；最後是許名智老師，是你們造就了今日的我！

2025 年臺灣國際科學展覽會

研究報告

區別：

科別：化學科

作品名稱：開發回收 PET 合成 UiO-66 並應用於催化合成羥甲香豆素

關鍵詞：聚對苯二甲酸、UiO-66、羥甲香豆素

編號：

摘要

本研究利用乙二醇處理後的聚對苯二甲酸(PET)及氯氧化鋯，以創新的無溶劑方式“solvent-free PET-to-MOF conversion”合成一類金屬有機框架材料(MOF) —— UiO-66(Zr)，並發現此材料可用於催化 Pechmann condensation、以間苯二酚和乙醯乙酸乙酯合成羥甲香豆素。於 190 °C 之環境下，乙二醇處理 6 小時的 EG-PET 可合成出晶型最接近模擬模型的 UiO-66 晶體；而我們開發的合成方法中，最佳的反應條件為反應物質量比(氯氧化鋯:PET)= 2:1、130 °C 合成 24 小時。

對於合成出的 UiO-66(Zr)，我將其進行了 XRD、FTIR、BET、SEM 檢測，結果符合 UiO-66(Zr)的特徵；唯比表面積僅有約 900 平方公尺/克，推測此方法合成出的材料之有機 linker 數量和一般 UiO-66(Zr)有所差異。

對於催化合成羥甲香豆素之反應，我們首先發現 UiO-66(Zr)可作為非均相催化劑參與此反應；且實驗結果顯示，相較於溶劑熱合成的 UiO-66(Zr)，以本研究的方法所得之 UiO-66(Zr)作為催化劑可得到更高產率的羥甲香豆素。

Abstract

Although metal-organic frameworks (MOFs), microporous materials composed of metal clusters and linked with organic ligands, have been intensively studied for the last two decades, bringing them into large production scale remains one of the biggest challenges owing to the high cost of organic ligands and energy-consuming synthesis processes. To address this issue, polyethylene terephthalate (PET) has been recently used as a linker source to decrease the total cost of MOF synthesis. However, PET-derived MOFs are generally prepared through a solvothermal or hydrothermal technique where the large-scale applications are limited by high temperatures and long reaction times owing to the sluggish nucleation and crystallization rates, leading to high total cost and energy. Herein, I demonstrate that ethylene glycol (EG)-treated PET can be used as a linker source for the

solvent-free synthesis of UiO-66(Zr) MOF via the “grinding and heating” technique. While the partial noncatalytic glycolysis process allowed PET to be readily crushed into fine powder, hydrolysis of the treated PET by water molecules from the Zr precursor was the key to the crystal growth of UiO-66(Zr). At 130 °C and without the addition of any additives, highly porous and crystalline UiO-66(Zr) can be synthesized within 24 h with Zr:PET ratio of 2:1 (w/w). The as-synthesized material was even active for Pechmann condensation of resorcinol and ethyl acetoacetate to produce hymecromone. Overall, this work demonstrates the most sustainable and economical way to convert PET plastic into MOF material applicable for catalysis application.

壹、前言

一、研究動機

由於世界上的塑膠廢棄物越來越多，如何將回收的塑膠廢棄物，高效率**轉換成高經濟價值產物，以提高回收再利用的誘因**。而在被蒐集、回收的塑膠廢棄物中，超過半數都是 PET。但目前所用的化學回收方式雖可再製塑膠製品，但過程中大部分回收塑膠結構會被破壞，必須加入大量新材，產物中只有約 30%是廢棄塑膠，效率差。另外物理回收方式是將 PET 再製成衣物，但過程緩慢、且產品經濟價值較低。於是我想找出一種將 **PET 廢棄物轉換成高價值產物的簡單方式**。至於產物，我選擇合成 MOF 中的 UiO-66，因為 MOF 有廣大應用，可做為催化劑、藥物載體等。其中 UiO-66 更是學界常用的 MOF，且其金屬原子間的 Linker 為對苯二甲酸(Terephthalic acid)，可從 PET 分解後獲得。

二、文獻探討

(一)世界塑膠廢棄物量及回收方法[1]

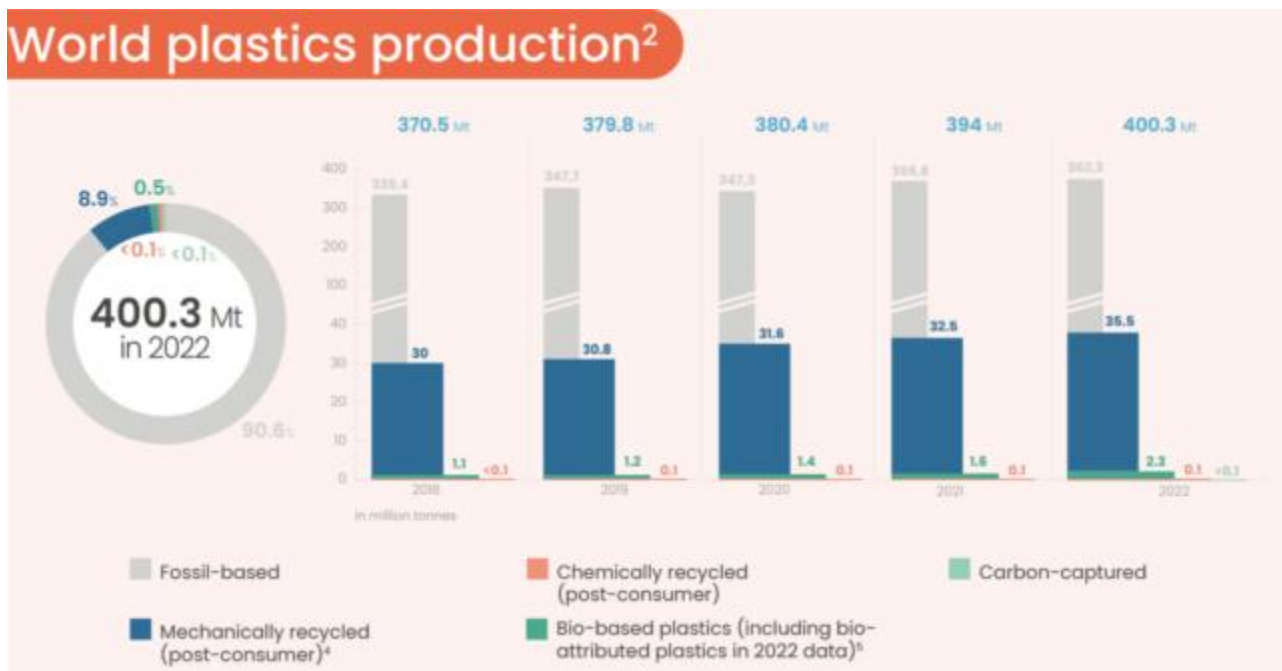


圖 1-1：近年來世界塑膠廢棄物之重量及回收方法之比例(圖片來源：文獻[1]摘錄)

根據文獻[1]的統計數據，2022 年全世界塑膠廢棄物的量已達到驚人的 400.3 噸，且仍在快速增加。然而，如此大量的塑膠廢棄物，卻只有約 9.4 %被回收再利用，其餘皆被掩埋。另外，塑膠廢棄物被回收的方法大致可分為三類：

1. 機械回收 (Mechanical Recycling)

將熱塑性塑膠熔化後，再加工為塑膠產品。

此技術雖便宜、較易操作，但再製後的塑膠會有品質低下的問題發生。

2. 能量回收 (Energy Recovery)

即焚燒塑膠廢棄物，並從中獲得能量。

此方法能處理大量塑膠廢棄物，但並不是真正的循環利用，焚燒塑膠也容易產生有害氣體和污染物。

3. 化學回收 (Chemical Recycling)

意為把塑膠通過催化劑等途徑降解為其單體後，重新聚合為塑膠製品。

此方法能得到高純度的回收塑膠，但過程繁複、且僅是把廢棄塑膠再製為新的塑膠製品，產物價值未提高、但需要大量能源。

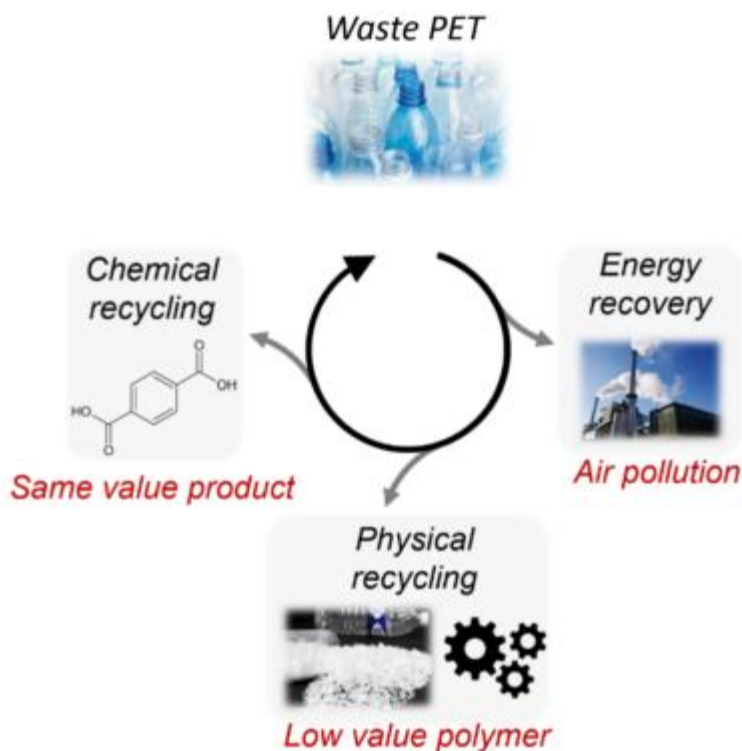


圖 1-2：PET 廢棄物回收方法示意圖(圖片來源：作者繪製)

於是，本研究想嘗試把 PET 合成為具有更高價值的產物。

(二)金屬有機框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs) [2]

MOF 是一種新興材料的統稱，由金屬簇(cluster)有機 linker 交替連結成具有規則孔洞多面體的形狀。而金屬和有機 linker 的不同組合便能使材料擁有不同特色。

基於 MOF 高比表面積、結構變化多樣的特色，它常見的應用有下四者：

1. 氣體儲存與分離
2. 作為催化劑
3. 藥物載體
4. 高靈敏度的物質檢測。

(三)UiO-66[3-5]

UiO-66 是最穩定的 MOF 之一，且具有許多功能、應用廣泛。其結構由鋯(Zr)作為金屬 cluster、對苯二甲酸(terephthalic acid, 也稱 TPA、H₂BDC)之離子作為有機 linker。

UiO-66 的傳統合成方式為溶劑熱合成法(solvothermal)，以 TPA 及鋯鹽做為反應物、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)作為溶劑，攪拌後放入高壓釜反應

備註：溶劑熱合成法之步驟詳見實驗步驟(五)。

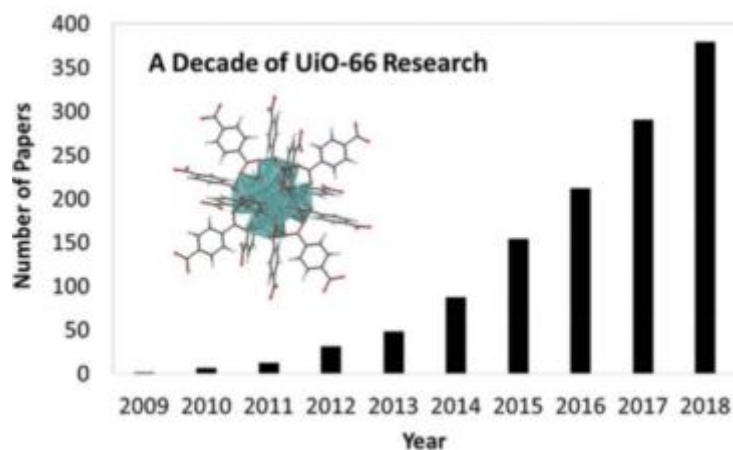


圖 1-3：近年使用 UiO-66 的論文數不斷增加，顯示其重要性。(圖片來源：文獻[4]節錄)

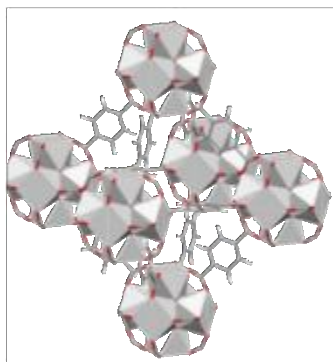


圖 1-4：UiO-66 之結構示意圖(圖片來源：作者繪製)

而塑膠種類中的聚對苯二甲酸乙二酯(PET)降解後的單體即為 TPA，故本研究選擇用處理後的 PET 及氯氧化鋯做為反應物合成 UiO-66(Zr)。

(四)以 PET 合成 MOF 的方法[6–9]

根據文獻[8]，本論文中使用 Two-step approach hydrothermal-solvothermal route 方法

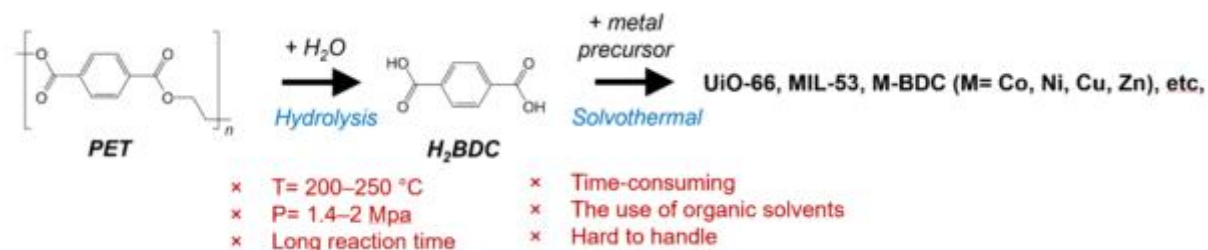


圖 1-5：Two-step approach hydrothermal-solvothermal route 之示意圖(圖片來源：作者繪製)

此方法需先將 PET 催化水解為其單體：對苯二甲酸(H_2BDC)，再以溶劑熱合成 (solvothermal Synthesis)，藉以合成各種 MOF。

然而，此方法中的催化水解反應需高溫高壓、且反應時間長；溶劑熱合成更需要長時間反應及有機溶劑的參與，不符合綠色化學的精神。

根據文獻[9]，此篇論文中使用了 Two-step approach glycolysis-solvent free route.

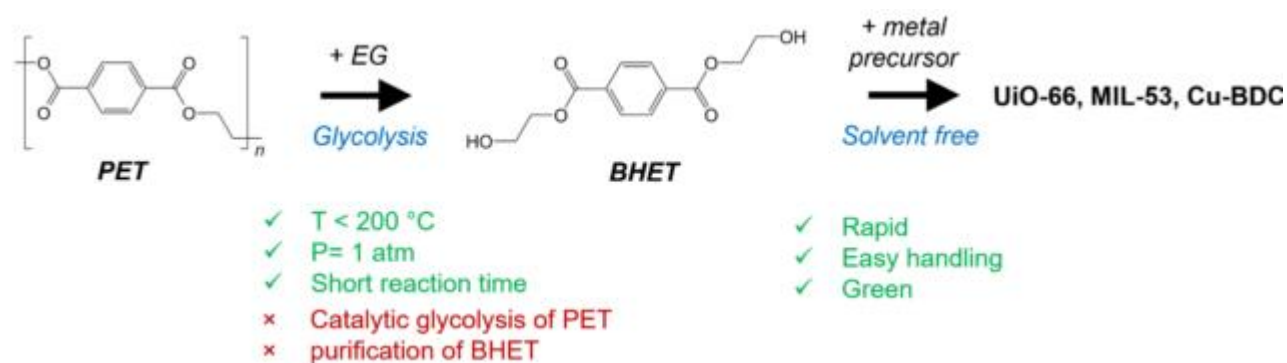


圖 1-6：Two-step approach glycolysis-solvent free route 之示意圖(圖片來源：作者繪製)

此方法改良了文獻[8]的方法，以乙二醇解反應(glycolysis)取代水解反應，可使反應溫度、壓力、及時間降低，消耗較少能源；無溶劑的"Grind and Bake"合成技術也更加環保。

不過，此方法中的乙二醇解反應仍需要催化劑參與、且催化劑無法回收；產物 BHET 更

需要經過多步驟純化才可做為合成 UiO-66 的反應物。

故本研究嘗試改良 Two-step approach glycolysis-solvent free route，創新提出名為 "Solvent-free PET-to-MOF conversion" 之 UiO-66 合成法，僅以乙二醇處理 PET(不需催化劑的處理法)，且處理後的 PET 無須純化，可直接作為合成 UiO-66 之反應物。

(四)以間苯二酚(resorcinol)和乙醯乙酸乙酯(ethyl acetoacetate) 的 Pechmann

Condensation 反應合成羥甲香豆素[10]

Pechmann condensation 為一類用於合成各種香豆素的反應。而其中，本研究選擇的反應物為間苯二酚、乙醯乙酸乙酯，以上兩種化合物在催化劑的作用下，可合成羥甲香豆素。羥甲香豆素是一種常見藥物成分，且常作為化妝品、殺蟲劑的原料，應用廣泛、且用量大。

此反應的催化劑可分為勻相和非勻相兩種，如下：

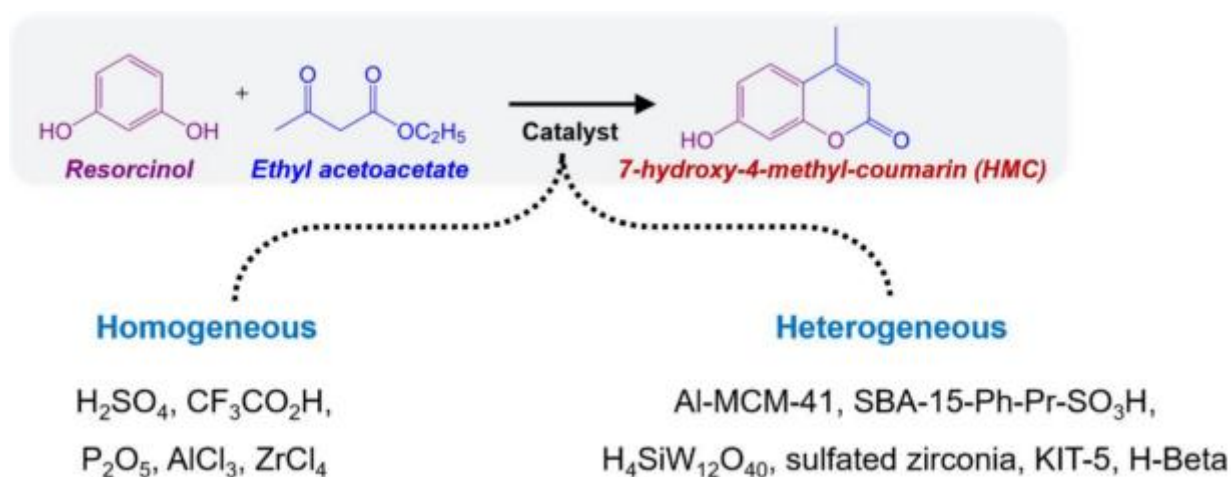


圖 1-7：催化合成羥甲香豆素之反應及其催化劑種類(圖片來源：作者繪製)

以上催化劑皆有良好催化效果，其中，左方的催化劑皆為路易斯酸，但因為其勻相的特性，不容易分離、無法回收消耗量大。

於是，藉於 UiO-66(Zr)中的鋇離子也具有路易斯酸的特性，且 UiO-66 不溶於反應物，故屬非勻相催化劑，反應後可輕易回收、重複使用。

貳、研究目的及研究問題

- 一、探討乙二醇處理 PET 的反應之最佳處理時間
- 二、尋找合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中的最佳反應條件
(改變變因：反應時間、溫度、反應物質量比)
- 三、比較本研究開發之方法合成 UiO-66 和溶劑熱合成法所得的 UiO-66 之差異
- 四、以不同合成方法所得 UiO-66 應用於催化合成羥甲香豆素(Pechmann condensation)

參、研究設備與器材

一、研究器材&設備

表 3-1：器材&設備細項

三口燒瓶&塞子	磁攪拌器	溫度計	金屬刮勺
磁攪拌子	高壓釜(autoclave)	鐵氟龍內襯	塑膠刮勺
烘箱	隔熱手套	吸濾瓶&軟管	研鉢
抽氣機	燒杯	超音波清洗機	

二、耗材&藥品

表 3-2：耗材&藥品細項

乙二醇	市售 PET 顆粒	氯氧化鋯($ZrOCl_2$)	乙醯乙酸乙酯
乙醇	丙酮	間苯二酚	一次性手套
塑膠滴管	塑膠刮勺	秤量紙	20 ml 樣品瓶
濾紙	去離子水	濾紙	50 ml 樣品瓶
N,N-二甲基甲醯胺(DMF)		三氯甲烷(Chloroform)	
1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇(HFIP)			

三、鑑定用儀器

(一) XRD (X-Ray Powder Diffraction, X 射線繞射儀)

原理：以 X 射線打向樣品，若該樣品具有規律的晶格，則會使 X 射線於特定的入射角度發生繞射現象。在本研究中，如合成出的產物進行 XRD 鑑定後，有和電腦模擬 UiO-66 結構所得的類似峰形，可證實樣品中含有 UiO-66 晶體。

(二) GPC (Gel Permeation Chromatography, 凝膠色層分析儀)

原理：將待測物溶於適當溶劑中(本研究使用 HFIP：Chloroform = 1：9)，將其打入

儀器，溶液會緩慢通過含有凝膠粒子的管柱(本研究的管柱為恆溫 40 °C)，過程中，分子量較小的物質會於凝膠粒子間的孔洞中擴散，故需較長時間才會流出管柱，而管柱盡頭設有折射率偵測器 (Refractive Index Detector)，可檢測是否有非溶劑的物質通過。故本研究以此儀器檢測不同處理時間的 **EG-PET** 之間的分子量差異。

(三)FTIR (Fourier-transform infrared spectrometer, 傅立葉轉換紅外光譜儀)

原理：以不同波長的紅外光打向樣品，依據樣品所擁有的官能基與鍵結，會在特定的波長產生不一的吸收。藉由比對文獻資料，可推測出樣品中含有哪些鍵結。

(四)SEM (Scanning Electron Microscope, 掃描式電子顯微鏡)

原理：在真空環境中，利用電子束掃向樣品表面，再以感應器收集電子的動向，可取得樣品的表面圖片。本研究中，藉由此儀器可觀察到 UiO-66 的多面體外觀。

(五)BET (Specific Surface Area and Porosimetry Analyzer, 比表面積分析儀)

原理：利用液態氮的吸脫附曲線(nitrogen adsorption-desorption isotherm)及 BET 理論(Brunauer-Emmett-Teller theory)，可計算出含奈米孔洞樣本之比表面積 (Specific surface area)；比對其吸脫附曲線的形式，更能推測出奈米孔洞的直徑長度區間。

(六) TGA (Thermogravimetric Analysis, 熱重分析儀)

原理：藉由逐漸增加溫度、並觀測樣本質量隨溫度變化的減少，比對樣本中可能出現的化合物之沸點，可推測不同化合物於該樣品之中的含量比例。

肆、研究過程或方法

一、研究架構圖

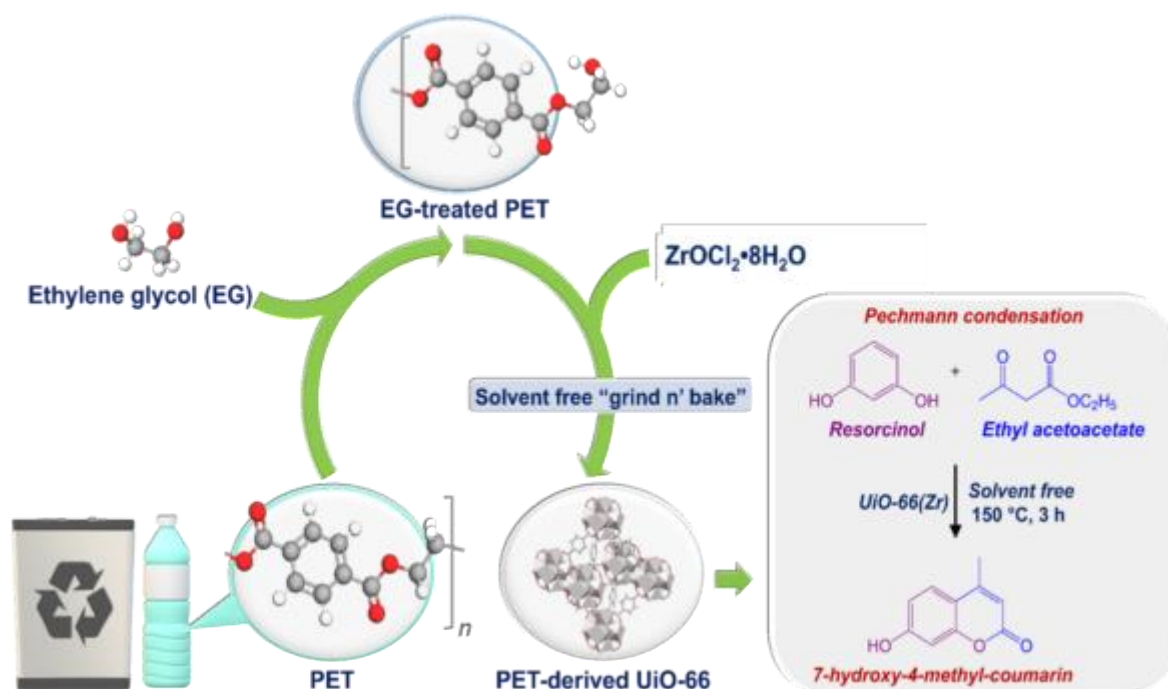


圖 4-1：研究架構圖(圖片來源：作者繪製)

二、研究流程

- (一)以乙二醇處理市售 PET 顆粒(改變反應時間)，並配置 GPC 檢測用溶液
- (二)研磨反應物後，放入烘箱反應(改變反應條件)
- (三)用乙醇、離心機清洗產物
- (四)鑑定產物，以證明其為 UiO-66、並和溶劑熱合成之 UiO-66 進行比較
- (五)利用合成出的 UiO-66 催化合成羥甲香豆素，並純化產物
- (六)計算產率及鑑定產物

三、實驗步驟

- (一)用乙二醇處理 PET 顆粒 & GPC 溶液配置

- 1.秤 5 g PET 顆粒後，加入三口燒瓶中。
- 2.取 27 mL 乙二醇，加入三口燒瓶中，並放入磁攪拌子。

- 3.把三口燒瓶固定於磁攪拌器之上，加熱到 190 °C 後持續攪拌 1 / 3 / 6 小時。
- 4.將 PET 顆粒取出。
- 5.放入燒杯中，加入大量去離子水清洗數次。
- 6.以抽氣過濾法再次用去離子水清洗 PET 顆粒。
- 7.置入烘箱中，以 80 °C 烘乾 24 小時。
- 8.取出 PET 顆粒，保留少許顆粒，其餘放入研鉢中，研磨至細小粉末。
- 9.將顆粒、粉末狀之 PET 各自取 0.1 g，放入不同樣品瓶中。
- 10.於上步驟之樣品瓶加入 1 mL HFIP，置於超音波清洗機至 EG-PET 完全溶解。
- 11.取出樣品瓶後，加入 9 mL chloroform。

備註：本研究中將經以上處理的 PET 粉末稱為「EG-PET」。

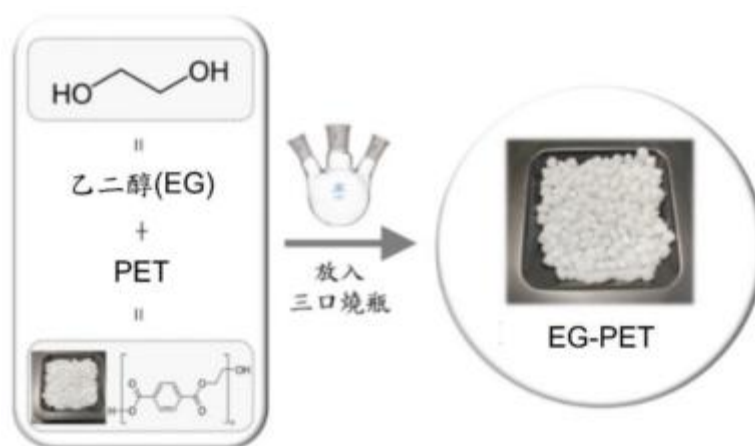


圖 4-2：以乙二醇處理 PET 顆粒之流程圖(圖片來源：作者繪製)

(二)以 EG-PET 合成 UiO-66_“solvent-free PET-to-MOF conversion”合成法

- 1.將 EG-PET 與氯氧化鋯($ZrOCl_2$)混和，放入研鉢中研磨 15 分鐘。
- 2.將步驟 1 所得之混和粉末轉移至鐵氟龍內襯、水熱高溫高壓反應器的反應釜中，再置入烘箱反應 3 / 6 / 12 / 24 / 48 小時。
- 3.取出反應釜後以冰塊降溫，再取出產物。

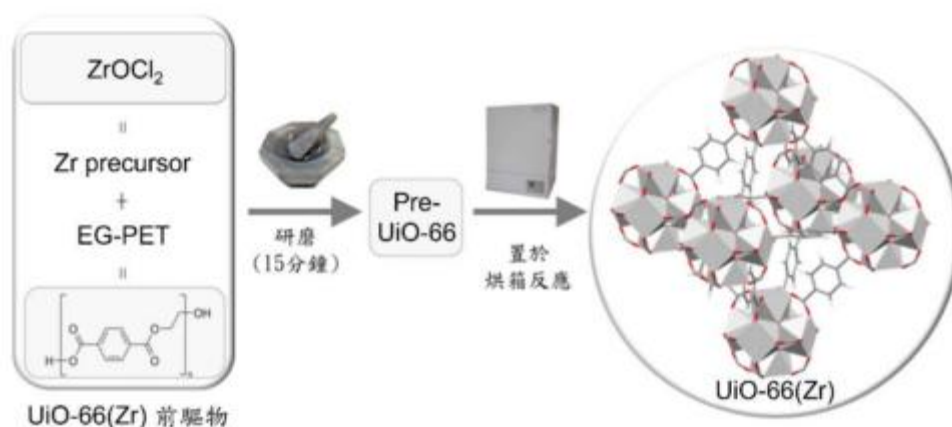


圖 4-3：合成 UiO-66(Zr)之“solvent-free PET-to-MOF conversion”方法流程圖(圖片來源：作者繪製)

(三)以 EG-PET 合成 UiO-66_溶劑熱合成[5]

- 1.將 EG-PET 與氯氧化鋯(ZrOCl_2)混和，放入燒杯中，加入 DMF 20 mL 作為溶劑，攪拌 15 分鐘。
- 2.將步驟 1 所得之混和液轉移至鐵氟龍內襯、水熱高溫高壓反應器的反應釜中，再置入烘箱反應 24 小時。
- 3.取出反應釜後降溫，再取出產物。

(四)清洗產物(UiO-66)

- 1.將步驟(三)合成的產物放入研鉢中加入約 20 mL 的 99 % 乙醇，研磨至無明顯大顆粒。
- 2.將步驟 1、含有產物的乙醇溶液倒入離心管中
- 3.添加 99 % 乙醇至八分滿(約 80 mL)。
- 4.將步驟 3 的離心管放入離心機，以 19000 rpm 運轉 5 分鐘。
- 5.將離心管內的乙醇倒出、重複步驟 3、4 兩次(共清洗三次)。
- 6.倒出乙醇後，放入凍乾機 1 日，確保材料中的溶劑皆被去除。



圖 4-4：清洗產物(UiO-66)之流程圖(圖片來源：作者繪製)

(五) 催化合成羥甲香豆素(Pechmann Condensation)[10]

1. 秤間苯二酚及乙醯乙酸乙酯各 30 mmol，放入三口燒瓶中，並放入磁攪拌子。
2. 把三口燒瓶固定於磁攪拌器之上，加熱到 150 °C。
3. 加入催化劑 0.1 g 後，維持溫度、持續攪拌 3 小時。
4. 關閉攪拌器，靜置數分鐘。
5. 待溫度退至 80~90 °C 時，進行抽氣過濾分離非均相催化劑(需事先秤量濾紙重)。
6. 將過濾後的濾紙+催化劑置於凍乾機中 24 小時。
7. 取步驟 5 所得之濾液，加入少許 0 °C 去離子水，並搖晃至產物析出。
8. 再次進行抽氣過濾，收集濾紙上的產物。
9. 取 50 mL 99% 乙醇，加熱至 60~70 °C 後放入產物，攪拌至完全溶解。
10. 把步驟 9 的混和溶液放置冰箱中靜置 24 小時，等待產物再結晶。
11. 進行第三次抽氣過濾分離產物(需事先秤量濾紙重)。
12. 將過濾後的濾紙+產物置於凍乾機中 24 小時，後計算產率。

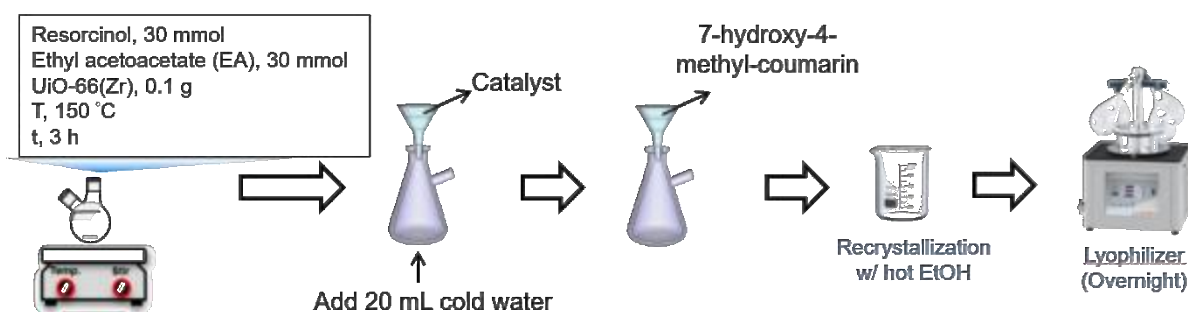


圖 4-5：催化合成羥甲香豆素之反應流程圖(圖片來源：作者繪製)

伍、研究結果

一、探討乙二醇處理的反應之最佳處理時間

表 5-1：不同處理時間的 PET 研磨前後之樣貌(圖片來源：作者拍攝)

	未處理	1 h treatment	3 h treatment	6 h treatment
研磨前				
研磨後	(無法被磨碎)			

實驗結果顯示，乙二醇處理後的 PET 樣貌無明顯變化，但隨著處理時間的增加，其 EG-PET 顆粒能更容易地被磨成粉末，其粉體也更加細緻。

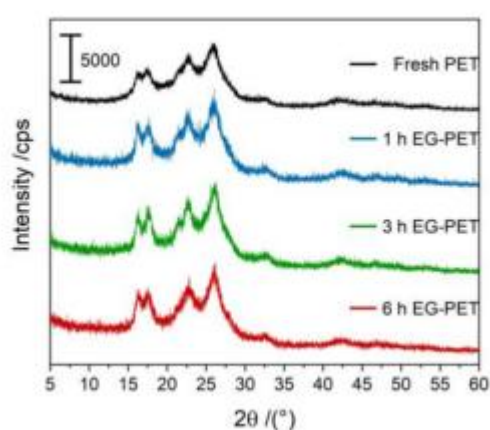


圖 5-1：未處理之 PET 及不同處理時間(1 h / 3 h / 6 h)的 EG-PET 之 XRD 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，當處理時間增加，EG-PET 的結構並無明顯改變，但藉由其 diffraction

patterns 的高度些微增加，可推測其結晶度有稍微增加。

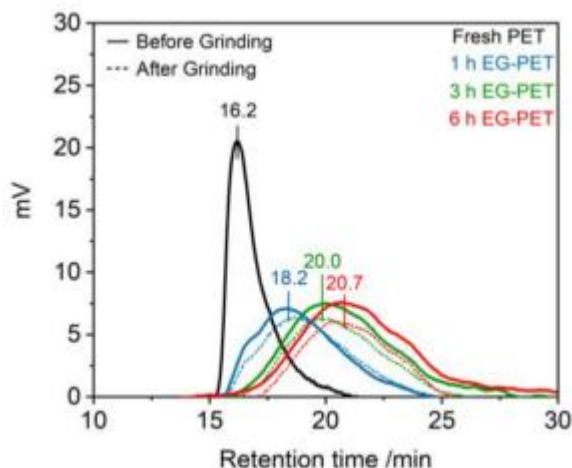


圖 5-2：研磨前後的未處理之 PET 及不同處理時間(1 h / 3 h / 6 h)的 EG-PET 之 GPC 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

表 5-2：研磨前後的未處理之 PET 及不同處理時間(1 h / 3 h / 6 h)的 EG-PET 於之滯留時間(RT)和分子量(MW)

Sample	RT /min	MW /Da
Fresh PET	16.20	75316
1 h EG-PET before grinding	18.18	31624
1 h EG-PET after grinding	18.18	31485
3 h EG-PET before grinding	20.05	13862
3 h EG-PET after grinding	20.05	13842
6 h EG-PET before grinding	20.70	10402
6 h EG-PET after grinding	20.70	10402

依圖 5-2、表 5-2 可發現，於 GPC 管柱中之滯留時間長短為：6 h EG-PET > 3 h EG-PET > 1 h EG-PET > Fresh PET，而研磨前後的同一種 EG-PET 或 PET 其滯留時間幾乎相同。

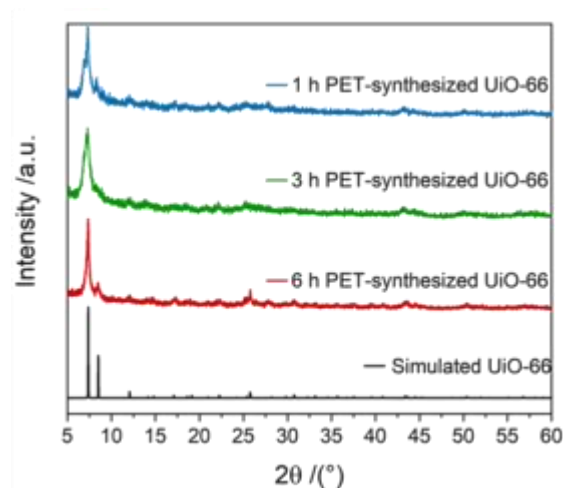


圖 5-3：以乙二醇處理 1 / 3 / 6 小時的 EG-PET 合成的 UiO-66 之 XRD 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，被乙二醇處理 6 小時的 EG-PET 可合成出最符合電腦模擬結構(圖中標註 Simulated Structure 之曲線)的 UiO-66 晶體。

二、尋找合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中的最佳反應條件

(一)探討合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中，最佳之反應時間

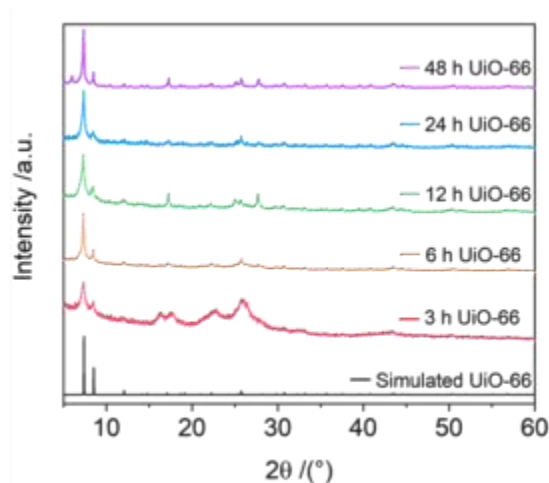


圖 5-4：反應時間為 3 / 6 / 12 / 24 / 48 小時的 UiO-66 之 XRD 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，除了反應時間為 3 小時的產物仍未成型，其餘反應 6 / 12 / 24 / 48 小時的產物皆有符合 UiO-66 的特徵峰。

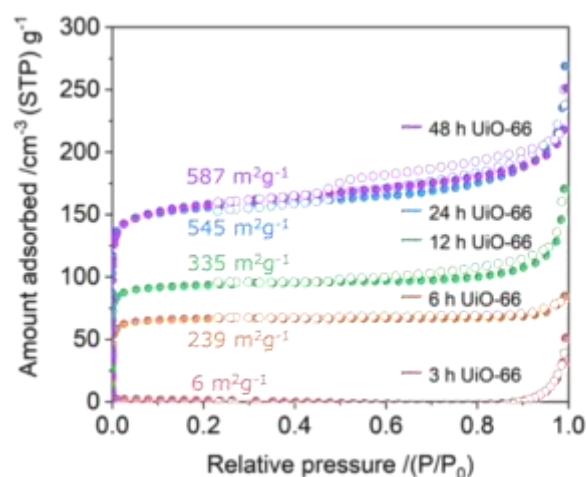


圖 5-5：反應時間為 3 / 6 / 12 / 24 / 48 小時的 UiO-66 之 BET 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，除了反應 48 小時的產物，其餘產物(反應時間為 3 / 6 / 12 / 24 小時)的比表面積(Specific surface area)和反應時間有正相關的趨勢。但反應 48 小時的產物的比表面積則約等於反應 24 小時的產物。

(二) 探討合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中，最佳之反應溫度

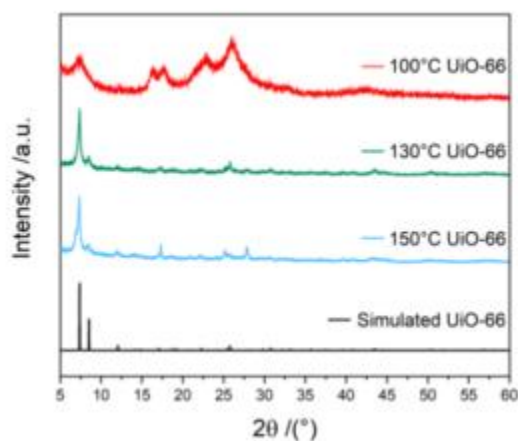


圖 5-6：反應溫度為 100 / 130 / 150 °C 的 UiO-66 XRD 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，除了反應溫度為 100 °C 的產物仍未成型，反應於 130 / 150 °C 的產物皆有符合 UiO-66 的特徵峰。

(三) 探討合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中，

最佳之反應物質量比

備註：以下比例皆以(氯氧化鋯：EG-PET)表示

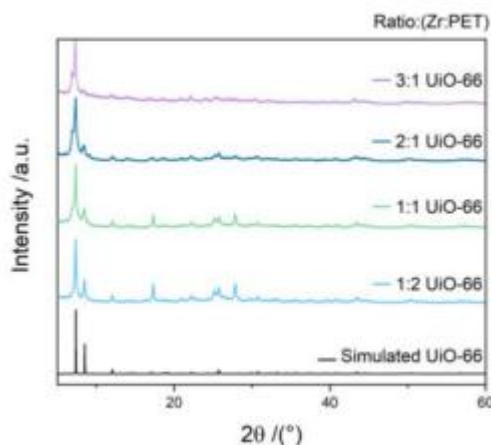


圖 5-7：反應物比例為 1：1 / 1：2 / 2：1 / 3：1 所合成的 UiO-66 之 XRD 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，所有比例合成出的產物皆有 UiO-66 的特徵峰。

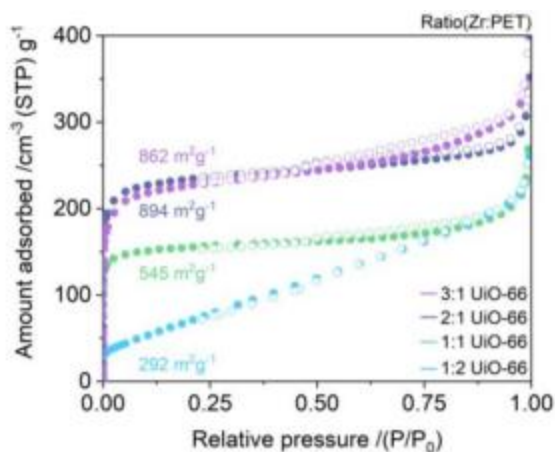


圖 5-8：反應物比例為 1：1 / 1：2 / 2：1 / 3：1 所合成的 UiO-66 之 BET 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，反應物比例為 2：1 及 3：1 所合成的 UiO-66 可得到約 $900 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 的比表面積。

三、比較本研究開發之方法合成 UiO-66 和溶劑熱合成法所得的 UiO-66 之差異

備註：以下圖表中，本研究開發的“solvent-free PET-to-MOF conversion”方法所得 UiO-66 稱為「UiO-66(Zr)-Solvent free」；使用溶劑熱合成的 UiO-66 稱為「UiO-66(Zr)-Solvothermal」。

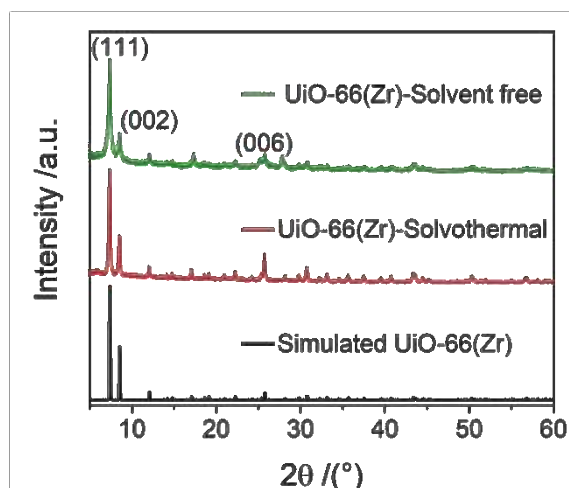


圖 5-9：不同合成方法(solvent-free PET-to-MOF conversion、溶劑熱合成法)所得 UiO-66 之 XRD 鑑定結果(圖片來源：作者繪製)

依上圖可發現，兩者皆具有和模擬結構相似的 UiO-66 特徵峰。

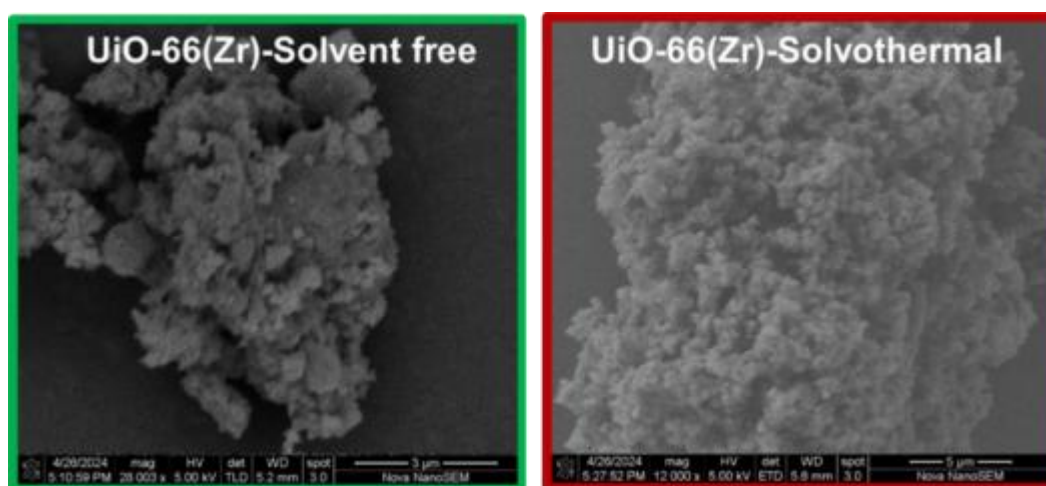


圖 5-10、5-11：不同合成方法(solvent-free PET-to-MOF conversion、溶劑熱合成法)所得 UiO-66 之 SEM 照片(圖片來源：作者拍攝)

以上兩圖皆可觀察到多邊形的結晶。

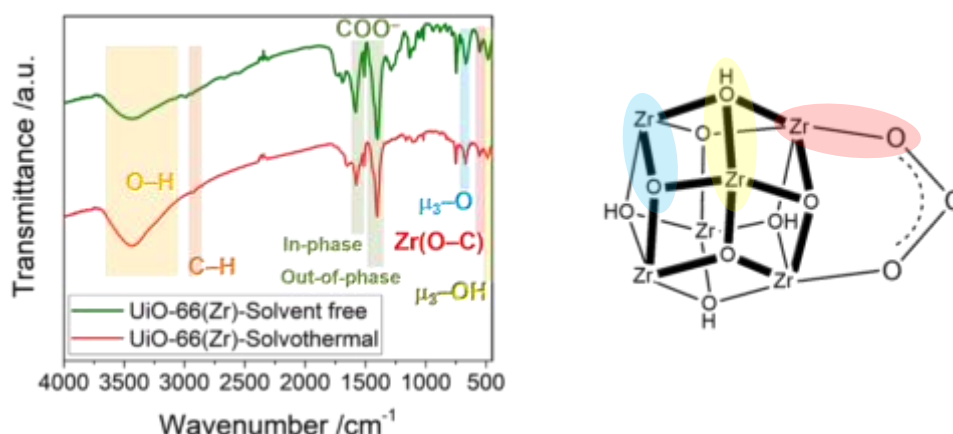


圖 5-12：不同合成方法(solvent-free PET-to-MOF conversion、溶劑熱合成法)所得 UiO-66 之 FTIR 鑑定結果及 UiO-66 之鍵結對照 (圖片來源：作者拍攝)

依上圖可發現，兩者皆具有 UiO-66 應有的鍵結。

四、以不同合成方法所得 UiO-66 應用於催化 Pechmann condensation 合成羥甲香豆素

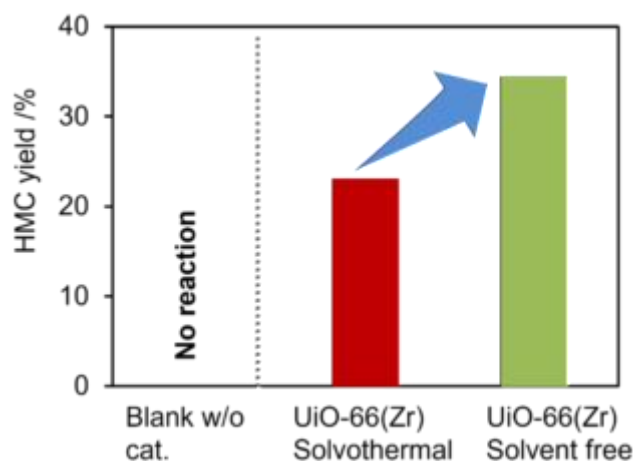


圖 5-13：加入不同催化劑的 Pechmann Condensation 反應產率比較(反應條件由左至右：無加入催化劑(對照組)、以溶劑熱合成的 UiO-66 催化、以 solvent-free PET-to-MOF conversion 合成的 UiO-66 催化) (圖片來源：作者繪製)

根據上圖，可發現在無催化劑的情況下，反應無法進行；

而比對後兩個反應，可發現以 solvent-free PET-to-MOF conversion 合成出的 UiO-66，相較於溶劑熱合成法所得的 UiO-66，可合成更高產率的 HMC、有較佳的催化效果。

陸、討論

一、探討用於合成 UiO-66 的 PET 顆粒，和乙二醇的最佳反應時間

依照不同處理時間 EG-PET 於 GPC 鑑定中滯留時間的差異，可得知分子量大小為：**6 h PET < 3 h PET < 1 h PET < Fresh PET**，但**研磨前後**(顆粒、粉末 EG-PET)的滯留時間幾乎相同、可推測分子量未改變。推測處理時間增加時，更多 PET 分子連接上乙二醇、斷為低聚物(oligomer)、導致分子量變小，也因此能夠更加順利的連接鋁原子。依照 XRD 結果，也可發現僅有以處理 6 小時的 EG-PET 合成之產物有符合 UiO-66 的特徵峰。故 **PET 的最佳乙二醇處理時間為 6 h**。

二、尋找合成 UiO-66 的最佳反應條件

(一)探討合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中，最佳之反應時長

反應 3 小時的 UiO-66 仍可看到 PET 特徵峰的存在，比表面積也約等於零，代表幾乎沒有 UiO-66 生成；而 24 小時為飽和點，此後就算再增加反應時間，也不會合成更多 UiO-66，而此時比表面積約為 $550 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，故**最佳反應時間為 24 h**。

(二)探討合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中，最佳之反應溫度

合成於 130、150 °C 的產物皆可觀察到 UiO-66 晶型的特徵峰，但反應時 150 °C 的環境會消耗更多能量，故**最佳反應溫度為 130 °C**。

(三)探討合成 UiO-66 之 solvent-free PET-to-MOF conversion 方法中，

最佳之反應物質量比

於 1 : 2、1 : 1、2 : 1 的 UiO-66 實驗結果可知，氯氧化鋁的比例越高、合成出的 UiO-66 會有更高的比表面積；但 3 : 1 的 UiO-66 的比表面積則約等於 2 : 1 合成之材料。故**最佳反應物質量比為 2 : 1**，其比表面積約為 $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。

三、比較本研究開發之方法合成 UiO-66 和溶劑熱合成法所得的 UiO-66 之差異

依據儀器鑑定結果，可發現無溶劑方法合成出的 MOF 材料無論晶型、鍵結、外觀皆和文獻方法合成出的 UiO-66 高度相似，唯有比表面積明顯較低。對於此結果，推測因本

研究 **linker** 合成原料的改變，可能造成合成之 UiO-66 中，部分鋁離子連接 **linker** 的數量較一般結構少。未來將用 TGA 儀器，以得知氧化鋁的重量佔高溫處理後的 UiO-66 殘餘物之百分比，進而驗證此推測是否正確。

四、以不同合成方法所得 UiO-66 應用於催化 Pechmann condensation 合成羥甲香豆素

實驗結果可發現，本研究開發之方法合成出的 UiO-66 比文獻方法合成出的 UiO-66 有更好的催化效果。若上點中敘述的推測「本研究開發之方法合成出的 UiO-66 部分鋁離子連接 **linker** 的數量較預期的少」為真，則這些鋁離子便會帶有更多正電荷、並因此擁有更佳的催化效果(路易士酸催化原理：吸引反應物中的特定電子、使反應得以進行)。

柒、結論與應用

一、本研究創新開發出以乙二醇處理的 PET(EG-PET)和氯氧化鋁 ($ZrOCl_2$)為原料，合成 UiO-66 的“solvent-free PET-to-MOF conversion”方法，經由 XRD、FTIR 等鑑定合成的 UiO-66，顯示其晶形、鍵結皆符合 UiO-66 的特徵，證明合成方法的有效性。

二、“solvent-free PET-to-MOF conversion”合成 UiO-66 的最佳反應條件如下：

烘箱溫度 130 °C、靜置反應 24 小時、反應物質質量比(Zr : PET) = 2 : 1。

三、“solvent-free PET-to-MOF conversion”方法有以下特色：

1. 為利用回收的 PET 再製成高價值產物的技術，對環保具有重大貢獻。
2. 對比文獻[4]、[6]的合成法，本製程不使用溶劑、反應溫度及壓力較低，且反應物的前處理不需使用催化劑、不必純化，符合綠色化學。

四、本研究首創將 UiO-66 應用於催化 Pechmann Condensation 反應，合成具高經濟價值的羥甲香豆素，本研究創新合成的 UiO-66 比溶劑熱合成法的催化力更高。

五、創新“solvent-free PET-to-MOF conversion”合成法相較於其它合成法，合成出的 UiO-66 在結構上有重大的差異。因為此方法的反應物中，以 EG-PET 取代對苯二甲酸做為合成有機 linker 的反應物，因此推測晶體中會有部分的有機 linker 遺失，但這也使得鋁離子更裸露、帶更多正電荷，而成為更強的路易士酸，具有更佳的催化能力。

六、有鑑於本研究合成出的 UiO-66 有更好的催化能力，其催化應用性優於其它合成法

UiO-66，預期需要以路易士酸催化的反應，都可以使用本研究的 UiO-66 進行催化；另外，外來可以嘗試將本研究合成之 UiO-66 應用於氣體吸附、生醫(作為藥物載體)等領域。

捌、未來展望

一、將無溶劑方法合成出的材料、和文獻方法合成出的 UiO-66 分別以 **TGA** 鑑定，觀察兩者間金屬占總質量的比例是否有差異。

二、以 XRD 圖表計算本研究合成之 UiO-66 和溶劑熱合成之 UiO-66 的結晶度、並比較差異。

三、嘗試調整合成 HMC 的 Pechmann Condensation 之反應條件，並找出最佳者。

四、以 **¹H NMR** 鑑定合成出的 HMC。

五、重複使用催化劑，並觀察其催化效果在多次使用後，是否有變化。

六、以文獻[7]中提到的催化劑催化合成羥甲香豆素，並和 **UiO-66** 的催化效果比較優劣。

七、以本研究創新方法合成出的 UiO-66 材料，進行 UiO-66 已被廣泛使用的其他應用(催化其他反應、氣體吸附、藥物載體等)，並觀察其效果。

玖、參考資料

- [1] Plastic Europe, Plastics – the fast Facts 2023, <https://Plasticseurope.Org/Knowledge-Hub/Plastics-the-Fast-Facts-2023/> (Accessed on October 30, **2024**, 5:33) (2023).
- [2] H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Introduction to Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 112 (**2012**) 673–674.
- [3] M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs, *Chem. Mater.* 22 (**2010**) 6632–6640.

- [4] J. Winarta, B. Shan, S.M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, B. Mu, A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework, *Cryst. Growth Des.* 20 (**2020**) 1347–1362.
- [5] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (**2008**) 13850–13851.
- [6] E.-S.M. El-Sayed, D. Yuan, Waste to MOFs: sustainable linker, metal, and solvent sources for value-added MOF synthesis and applications, *Green Chem.* 22 (**2020**) 4082–4104.
- [7] Q. Wang, Y. Geng, X. Lu, S. Zhang, First-Row Transition Metal-Containing Ionic Liquids as Highly Active Catalysts for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (**2015**) 340–348.
- [8] W.P.R. Deleu, I. Stassen, D. Jonckheere, R. Ameloot, D.E. De Vos, Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis, *J. Mater. Chem. A* 4 (**2016**) 9519–9525.
- [9] P.A. Krisbiantoro, T.-J. Kuo, Y.-C. Chang, W. Liao, J.-P. Sun, C.-Y. Yang, Y. Kamiya, F.-K. Shieh, C.-C. Chen, K.C.-W. Wu, PET-derived bis(2-hydroxyethyl) terephthalate as a new linker source for solvent-free and hydrothermal synthesis of BDC-based MOFs, *Mater. Today Nano* 25 (**2024**) 100459.
- [10] M. Opanasenko, M. Shamzhy, J. Čejka, Solid Acid Catalysts for Coumarin Synthesis by the Pechmann Reaction: MOFs versus Zeolites, *ChemCatChem* 5 (**2013**) 1024–1031.

【評語】 030008

利用乙二醇處理後的聚對苯二甲酸(PET)及氯氧化鋯，以創新的“無溶劑方式” solvent-free PET-to-MOF conversion” 合成一類金屬有機框架材料(MOF) —— UiO-66(Zr)，並發現此材料可用於催化 Pechmann condensation、以間苯二酚和乙醯乙酸乙酯合成羥甲香豆素。實驗有新意亦符合綠色化學之環保意題。學生要確定水的來源，及是否有許多起始物未完全轉化成 UiO-66(Zr)。