

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 工程學科(二)

探究精神獎

052401

大氣常壓微電漿合成共價有機框架應用於光催化
化降解汙染物

學校名稱： 國立員林高級中學

作者：	指導老師：
高二 陳玟錡	陳芳君

關鍵詞： 大氣常壓微電漿、共價有機框架、光催化降
解

摘要

本研究使用一種快速、環保的共價有機框架（COF）合成技術，並應用於水中有機污染物的光催化降解。相較於傳統高溫高壓或需有機溶劑的合成法，本研究採用大氣常壓微電漿技術，在室溫條件下、以水為溶劑，於一小時內快速合成 COF，展現綠色化學優勢。合成後以 XRD 與 FTIR 確認其具結晶結構與 C=N 官能基，均證明反應成功。實驗結果顯示，該 COF 能有效降解結晶紫（CV）與亞甲基藍（MB），分別在 40 與 20 分鐘內達到 56.12% 與 68.09% 降解率，明顯優於未加 COF 只照光的對照組。動力學分析亦符合擬一級反應模型。SEM 影像顯示其具高度有序孔洞結構，有助提升光催化效率。本研究證實大氣常壓微電漿合成 COF 具高效率、低能耗與環境友善等優勢，未來可望應用於廢水處理與環境淨化等領域。

壹、前言

一、研究動機

自工業革命以來，水汙染問題日益嚴重，無論是來自農業的化肥農藥、工業的有害廢水，或是藥物殘留，這些汙染物無法經由傳統物理或化學處理方式有效去除。曾以為汙水處理廠能解決這一切，但事實是，許多汙染物仍悄悄滲透進我們的水源，影響生態環境，甚至回到我們的生活中。

當我接觸到共價有機框架（COF）時，彷彿看到一線曙光，這種材料的規則的孔洞結構和高度可設計性，讓它在光催化降解汙染物方面具有巨大的潛力。COF不僅是單純的吸附劑，而是一種積極參與反應的催化劑，能分解汙染物，消除污染物對環境的危害。

傳統的 COF 合成方法通常需要高溫高壓條件，消耗大量資源、操作難度高，使我開始思考是否有更溫和環保的合成 COF 方式，這正是我研究核心——利用大氣常壓微電漿合成 COF。大氣常壓微電漿技術不僅能在常溫常壓下進行，還能以水合成，是一具高效、節能的綠色化學技術。

水與人類生活密切相關，乾淨水源的稀缺成為我們必須面對的嚴峻挑戰。隨著污染的日益加劇，找到有效的解決方案變得尤為重要。希望通過對這創新的研究，能夠為解決水污染問題貢獻力量。當我們選擇使用更環保、低耗能的方式合成 COF，並應用於水汙染治理時，我相信我們將能迎向更清潔、可持續的未來。

二、研究目的

研究的核心目標是在成功用大氣常壓微電漿合成共價有機框架的基礎上，探討所合成的COF在光催化降解水污染物方面的應用，本研究選擇結晶紫（CV）與亞甲基藍（MB）作為汙染物，並評估COF降解效率與機制，驗證其在水污染處理中的實際潛力。

三、文獻回顧

藉由查閱相關文獻資料，對合成共價有機框架 (COF) 的方法進行比較：

(一) 溶劑熱合成

- 1、在封閉容器中，以高溫高壓溶解材料
- 2、通常需要 2 至 9 天
- 3、最常用的 COF 合成方法之一
- 4、冷卻後收集沉澱物，進行清洗並在真空下乾燥

(二) 微波合成

- 1、利用微波加熱加速反應速率，與傳統加熱方法相比，產率更高且產品更純淨
- 2、其顯著優勢是反應時間更短且節省能源，但僅適用於極性溶劑(具有明顯電荷分佈不的溶劑)有較好的加熱效果
- 3、並非所有的反應物和溶劑都適合微波合成，有些材料可能對微波不敏感，限制其應用範圍

(三) 離子熱合成

- 1、使用熔鹽或離子液體創造離子熱條件進行 COF 合成
- 2、離子液體可回收，該方法具有環保優勢
- 3、能在較短的反應時間內提高純度和產量，具備高效性
- 4、得到的結晶體，結晶度無法固定

(四) 機械化學合成

- 1、這種方法時間效率高，合成通常不需使用溶劑
- 2、反應快速，但在某些情況下，機械化學合成的
- 3、產率可能不如傳統方法高合成的材料結晶度較低，這種方法在COF合成中較少使用

(五) 聲化學合成

- 1、使用超聲波作為能量源來促進化學反應。
- 2、通常在室溫下進行並減少有害溶劑的使用，被視為環保的合成方法
- 3、快速且高效
- 4、空化現象的局部極端條件，聲化學反應可能不易精確控制，可能產生副反應或出現不希望的副產物

(六) 室溫溶液合成

- 1、在室溫下進行 COF 合成，簡化了合成過程並減少能耗
- 2、室溫溶液合成通常不需要大量能源，也可以使用環保型溶劑，減少對環境的影響
- 3、合成的材料通常具有較高的穩定性，不易因過熱而降解或變性
- 4、在室溫下，化學反應速率通常較低，合成過程可能需要較長的時間，導致產率不如高溫合成

(七) 界面合成

- 1、在兩個不相容的液相的界面上進行的合成，界面提供了一個高度有序的環境，有利於形成規則的結構
- 2、該方法可以精確控制 COF 薄膜的生長，並且適用於催化和光電應用
- 3、界面反應通常較慢，需要較長時間才能完成，可能影響大規模生產的效率
- 4、目前控制薄膜的厚度和均勻性仍有挑戰，對於某些應用要求高精度的薄膜厚度可能會有所限制

(八) 大氣常壓微電漿合成

- 1、花費時間較短：與傳統的共價有機框價合成方法相比，大氣微電漿能顯著縮短反應時間。傳統方法可能需要二到九天才能完成，而微電漿方法能在一個小時即可完成。

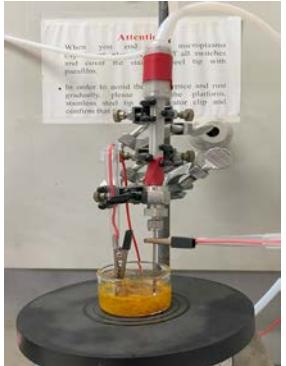
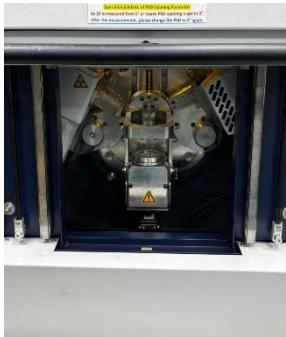
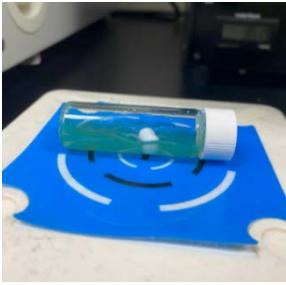
- 2、能夠在室溫下進行反應：無需高溫或加熱設備，降低了對能源的需求，使得實驗流程更加簡單。
- 3、水為溶劑：以水作為溶劑有環保和經濟的優勢。水為最常見的綠色溶劑，無毒且價格低廉，不需要使用有害或昂貴的化學試劑，也減少了對環境的污染。此外，水作為溶劑也有助於溶解性好、反應物分散均勻，能促進共價有機框架的高效生成
- 4、結晶性和結構均勻性：大氣微電漿合成通常能生成結晶性較高且結構均勻的共價有機框架
- 5、靈活可調整的反應條件：大氣微電漿的參數（電壓、電流）可以靈活調整，能控制反應的能量輸入和進行速度。這種可調性能夠更精確控制 COFs 的結構、孔徑和化學組成，根據不同應用需求能有不同的材料的性能
- 6、可在大氣壓環境下操作：不需要真空設備，在常壓下就能進行，這使得設備成本較低，且易於大規模應用。這一特性讓該技術具有更高的可操作性和實用性，特別適合大批量合成和工業化生產。也降低了設備的安全風險，避免了高壓或高溫環境下的安全隱患
- 7、廣泛應用潛力：這種合成方法所生成的共價有機框架在氣體分離、催化、傳感器等領域的潛在應用，顯示出其多功能性和應用前景
- 8、較安全，能降低的操作風險：相較於高壓、高溫或使用有毒溶劑的方法，大氣微電漿合成在常壓、常溫下進行，安全風險較低，操作環境友好

對比多項合成方法後，我使用大氣微電漿合成，其快速、環保且成本較低的特點，是我認為合成共價有機框架最理想的選擇。相比於傳統的合成方法，它能在常溫常壓下進行反應、使用水作為溶劑的優勢，都有明顯優勢。同時，該技術具有廣泛的應用潛力，隨著未來的技術優化與材料創新，大氣微電漿合成將為共價有機框架的研究和應用開啟更多可能性，成為推動材料科學發展的重要力量。

貳、研究過程與方法

一、研究藥品與設備

(一) 實驗設備

太陽能模擬器	大氣常壓微電漿	超音波震盪槽震盪	紫外-可見光光譜儀
			
傅立葉轉紅外光譜儀	X光繞射儀	離心機	攪拌器
			

表一、實驗硬體設備

圖表來源、研究者繪製及拍攝

(二) 藥品

1,3,5 苟三甲醛 BTCA (-CHO)	1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 TAPB (-NH ₂)	亞甲基藍 MB	結晶紫 CV
			

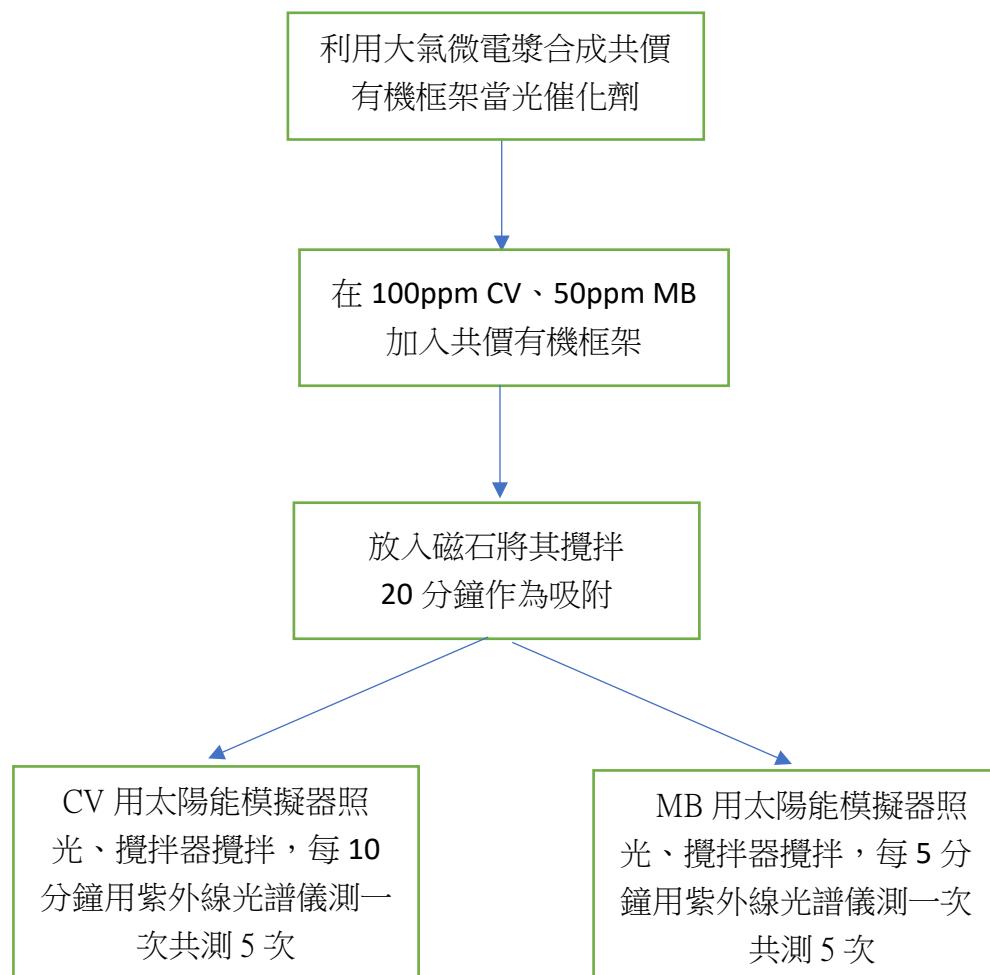
表二、實驗藥品圖

圖表來源、研究者拍攝 (參加 2025 台灣國際科展延續性作品)

(三) 實驗器材

- 1、滴管
- 2、刮勺
- 3、離心管
- 4、微量離心管
- 5、微量滴管
- 6、微量吸管尖
- 7、樣品瓶
- 8、乙醇
- 9、丙酮
- 10、封口蠟膜
- 11、去離子水
- 12、洗滌瓶
- 13、磁石
- 14、鉑片
- 15、電子天秤

二、實驗流程圖



圖一、圖為本實驗總流程圖

圖表來源:研究者繪製

(三) 實驗流程

實驗一、大氣為電漿合成共價有機框架 (COF)

一、實驗步驟

(一) 配藥

Step1. 秤 TAPB(-NH₂) 0.1mmole 35.1mg 、 BTCA(-CH) 0.1mmole 16.2mg

Step2. 加入 H₂O 4mL 、 CH₃COOH 6mL

(二) 合成

Step1. 打開氫氣鋼瓶和氣體調節閥

Step2. 開啟電漿反應時間為 1 小時

Step3. 離心，將產物用丙酮洗兩次

Step4. 最後加入酒精後放入烘箱等待揮發，即可得到共價有機框架

二、實驗設置

(一) 合成 COF

1、使用氫氣作為電漿源

2、使用 8 mA 的電流

3、氫氣出口為反應器陽極，鉑片為反應器陽極

4、陰陽極之間距離為 2 公分

(二) 純化 COF

1、把產物和 20mL 的去離子水，加入一離心管中，而另一個離心管加入 20mL 的去離子水

2、為去除為反應的溶液，在管中加入 10mL 的丙酮，用超聲波清理機清洗 10 分鐘，再以 6000 rpm 離心 15 分鐘

3、因為共價有機框架不溶於丙酮，而利用丙酮進行沖洗，將沒有反應的物質或是非產物洗掉，為純化

實驗二、降解染劑

為測試所合成 COF 的降解效果，染劑降解可分為吸附和光催化降解兩部分。吸附，目的為了讓染劑能充分吸附在 COF 表面，不讓後續的光催化反應受影響，因此本實驗在光催化進行前先吸附 COF 20 分鐘，達成吸附平衡後，再開始光催化反應。結晶紫 CV 為每 10 分鐘用紫外-可見光光譜儀量測一次，亞甲基藍 MB 為每 5 分鐘測量一次。

一、結晶紫 CV 100 ppm 降解

Step1. 秤共價有機框架 COFs 6mg

Step2. 在樣品瓶加入 COFs、CV 0.6mL、磁石

Step3. 將樣品瓶放到攪拌器下將其攪拌 20 分鐘，讓 COFs 吸附染劑

Step4. 利用紫外-可見光光譜儀測吸光度和波長的關係

Step5. 將樣品瓶放到攪拌器下攪拌、太陽光模擬器下照光

(使用 150W Xe-lamp 作為光源)

Step6. 利用紫外-可見光光譜儀測吸光度和波長的關係，每 10 分鐘測量一次共測 4 次

Step7. 將數據在 SpectraAnalysis 轉成文字檔、Origin 轉成圖檔

二、亞甲基藍 MB 50 ppm 降解

Step1. 秤共價有機框架 COF

Step2. 在樣品瓶加入磁石、COF、MB

Step3. 將樣品瓶放到攪拌器下將其攪拌 20 min，讓 COF 吸附染劑

Step4. 利用紫外-可見光光譜儀測吸光度和波長的關係

Step5. 將樣品瓶放到攪拌器下攪拌、太陽光模擬器下照光

Step6. 利用紫外-可見光光譜儀測吸光度和波長的關係，每 5min 測量一次共測 4 次

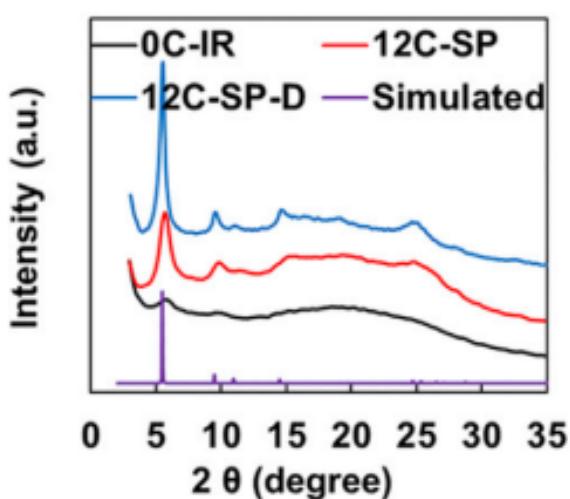
Step7. 將數據在 SpectraAnalysis 轉成文字檔、Origin 轉成圖檔

參. 研究結果與數據分析

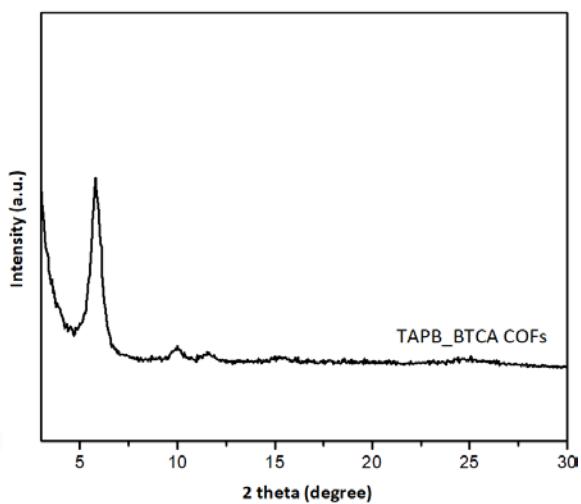
一、合成共價有機框架

(一) X光繞射 (X-ray Diffraction, XRD)

共價有機框架 (COF) 具有高度結晶性，因此 X光繞射 (X-ray Diffraction, XRD) 為判斷其是否成功合成的重要工具。本研究參考相關文獻（圖三）作為比對依據，該文獻中 COF 在 $2\theta = 5.8^\circ$ 處出現明顯繞射峰。將本研究所合成之 COF 進行 XRD 分析（圖四）後，於 $2\theta = 5.8^\circ$ 處亦觀察到一清晰尖峰，顯示本實驗成功合成出具結晶結構之 COF，進一步驗證其合成的真實性。



圖二、TAPB-BTCA COF 之 XRD 圖譜

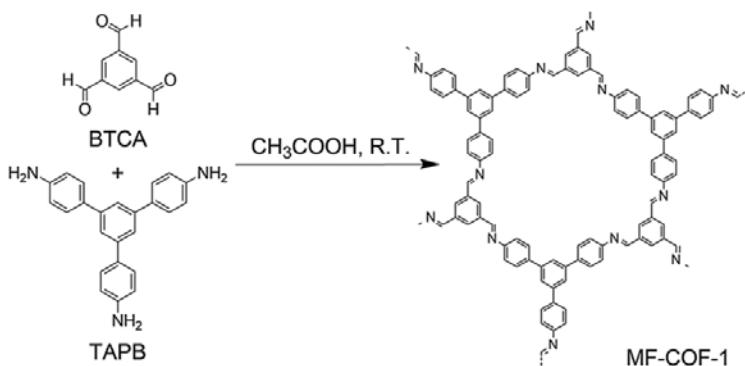


圖三、TAPB-BTCA COF 之 XRD 圖譜

圖二來源：Rosenbaum, L. (2019). The less-is-more crusade—Are we overmedicalizing or oversimplifying? *NEJM Catalyst Innovations in Care Delivery*, 1(4), 1 – 3.

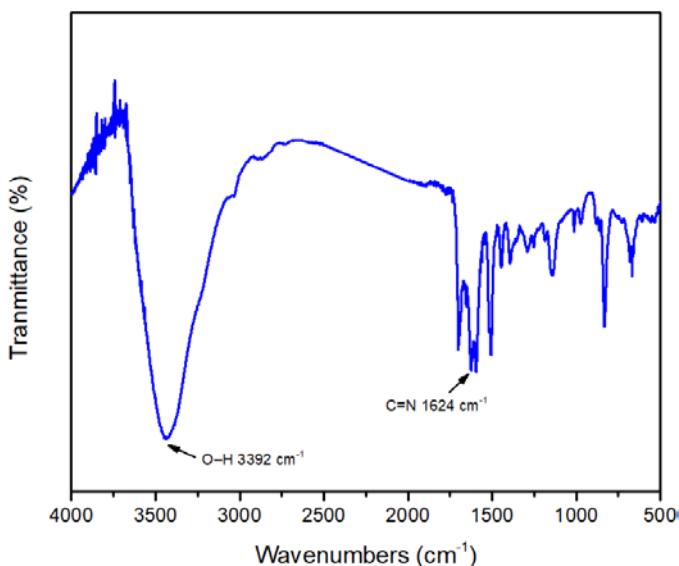
圖三來源：研究者繪製

(二) 傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR))



圖四、TAPB-BTCA COF 之合成結構

圖片來源：Crystalline fibres of a covalent organic framework through bottom-up microfluidic synthesis. *Nature Synthesis*, 2(7), 619 – 627.



圖五、TAPB-BTCA COF 之 FTIR 光譜

圖片來源：研究者繪製

為更進一步確認 TAPB、BTCA 成功合成 COF，本研究利用 FTIR 對產物進行分析。如圖四所示 TAPB 有三個胺基 ($-\text{NH}_2$)、BTCA 有四個醛基 ($-\text{CHO}$)，兩者在醋酸催化下會進行縮合反應，產生具共軛 $\text{C}=\text{N}$ 鍵的 TAPB-BTCA COF，在此反應過程中， $-\text{NH}_2$ 與 $-\text{CHO}$ 官能基會結合成新的亞胺鍵 ($\text{C}=\text{N}$)，並釋出水分子。 $\text{C}=\text{N}$ 是否成功生成，即為 COF 結構形成的關鍵指標。

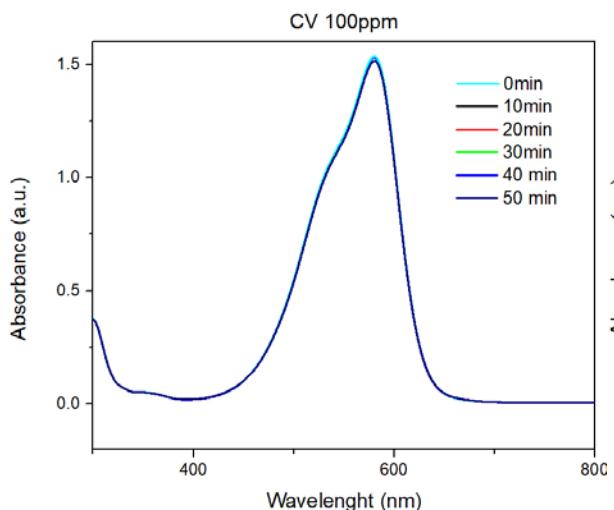
如圖五，在 COF 的 FTIR 光譜中，觀察到的特徵吸收峰：

- 1、 在 1624 cm^{-1} 處出現明顯吸收峰，可對應 C=N 鍵的紅外吸收。此特徵峰可顯示亞胺鍵已成功形成
- 2、 在 3392 cm^{-1} 處出現一寬廣吸收峰，可對應 O - H 鍵的紅外吸收，其可能為起始物 BTCA 中的羧酸官能基 (- COOH)、合成後樣品的殘留水分或濕氣、COF 表面或孔洞中吸附的水分。此訊號不僅顯示樣品中存在羥基，亦反映材料本身具吸水性

綜上所述，FTIR 光譜中 1624 cm^{-1} 的 C=N 吸收峰清楚證明 TAPB 與 BTCA 之間發生縮合反應成功合成 COF。此光譜分析不僅為合成驗證的重要依據，也為後續光催化或吸附提供支持。

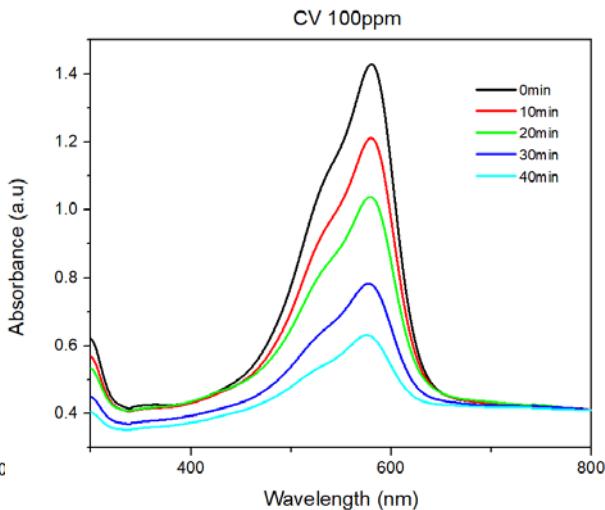
二、結晶紫 (CV) 降解

(一) 吸光度和波長的關係



圖六、結晶紫 (CV) 未加 COF 降解結果

圖表來源：研究者繪製



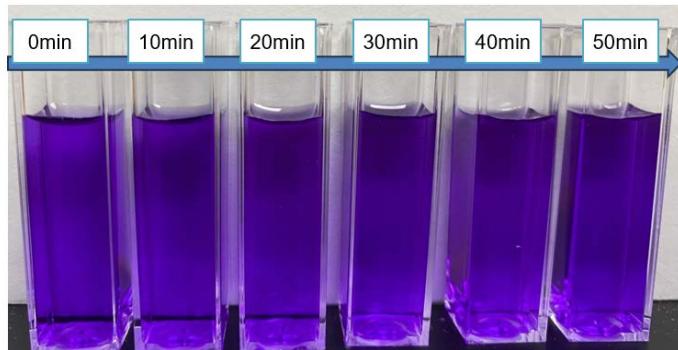
圖七、結晶紫 (CV) 加入 COFs 降解結果

圖表來源：研究者繪製

結晶紫 (CV) 在 581 nm 處具有主要特徵吸收峰，為其最大吸收波長。圖六為未加入 COF 並進行光照的對照組，可見在照光 50 分鐘後，吸收峰並無明顯變化，顯示 CV 濃度幾乎未下降。相對地，由圖七可觀察，隨著光催化時間增加，CV 的吸收峰明顯下降，顯示其濃度逐漸降低，推測為 COF 在光照下能促進染劑分解。實驗中兩組條件僅差於是否加入 COF，故此差異可歸因於其光催化效應。吸收度下降趨勢明確，亦可觀察其樣品顏色變化與利用比爾-朗伯定律 $A = \varepsilon cl$ 計算其降解率變化。

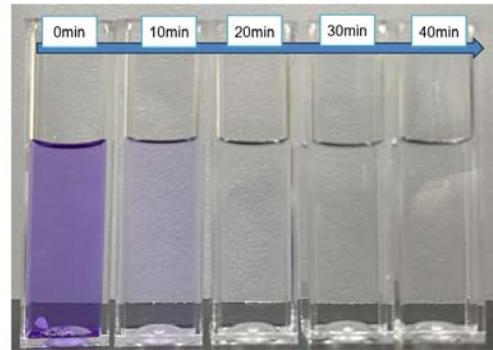
另外，吸收光譜曲線顯示，隨著時間推移，各光催化時間點 (10、20、30、40 分鐘) 對應的吸收峰均呈現下降趨勢，且沒有產生新的吸收峰，顯示 CV 主要發生了氧化降解，而非轉化為其他染料衍生物。

(二) 樣品顏色變化



圖八、未加 COFs 樣品顏色變化

圖片來源：研究者拍攝及繪製



圖九、加入 COFs 樣品顏色變化

圖片來源：研究者拍攝及繪製

由圖八與圖九可進一步觀察樣品顏色變化之對比，未加入 COF 的樣品（圖八）呈深紫色，且經過 50 分鐘照光後顏色幾乎無變化。而加入 COF 的樣品（圖九）顏色隨時間由深逐漸轉為近乎透明，顯示染劑在光催化過程中已被有效降解。此外，圖九中 0 分鐘為吸附 20 分鐘後的顏色，其顏色明顯較單純照光 50 分鐘後（圖八）來得淺，進一步證明 COF 不僅具優異的光催化降解能力，亦具良好的染劑吸附效果，展現其在水污染處理中的潛力。

(三) 吸光度和降解率

時間	未照光	照光 10min	照光 20min	照光 30min	照光 40min
吸光度(a.u)	1.42888	1.21154	1.03817	0.78122	0.62696
降解率	0.00%	15.21%	27.34%	45.33%	56.12%

表三、CV 在加入 COF 照光下吸收峰為 581nm 的吸光度和各時間的降解率

時間	未照光	照光 10min	照光 20min	照光 30min	照光 40min	照光 50min
吸光度(a.u)	1.53404	1.52807	1.52807	1.52736	1.52734	1.52704
降解率	0.00%	0.39%	0.39%	0.44%	0.44%	0.46%

表四、CV 在不加 COF 照光吸收峰為 581nm 的吸光度和各時間的降解率

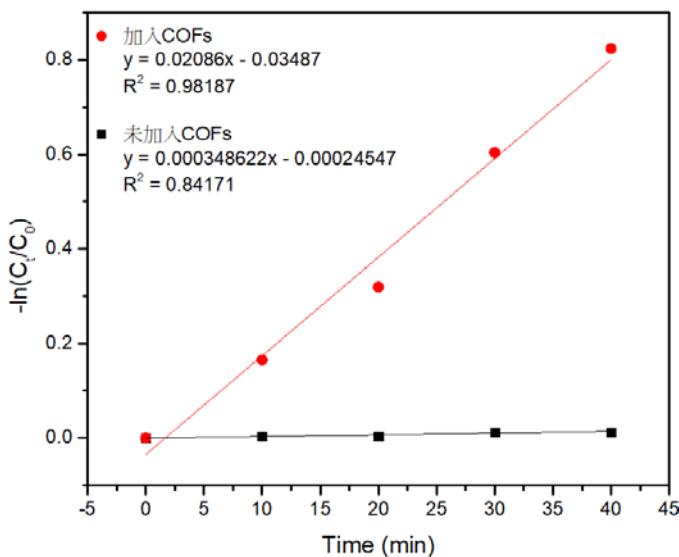
表三、表四來源：研究者繪製

由表三與表四可知，COF 在 CV 降解反應中具有顯著的催化效果。在未加入 COF 的條件下，CV 溶液經照光 50 分鐘，吸光度僅從 1.53404 微幅下降至 1.52704，整體降解率僅為 0.46%，顯示在無催化劑情況下，光照對 CV 幾乎無實質降解效果。

相較之下，加入 COF 經過 20 分鐘吸附後進行光催化，降解效果明顯提升。如表三所示，CV 的吸光度自初始的 1.42888 降至 0.62696，40 分鐘內降解率高達 56.12%。此外，降解率隨時間穩定上升，特別是在 20 至 30 分鐘的區間內，降解率由 27.34% 快速提升至 45.33%，每 10 分鐘增幅達 17.89%，推測此階段為反應的主要活性期。而 30 至 40 分鐘的增幅則明顯趨緩，可能是由於 CV 濃度逐漸降低，導致反應速率受限於反應物濃度。

整體而言，加入 COF 後的光催化降解反應效率遠高於對照組，並展現良好的反應活性，有效證實 COF 作為光催化劑在分解染料方面的應用潛力。

(四) 動力學模型分析圖



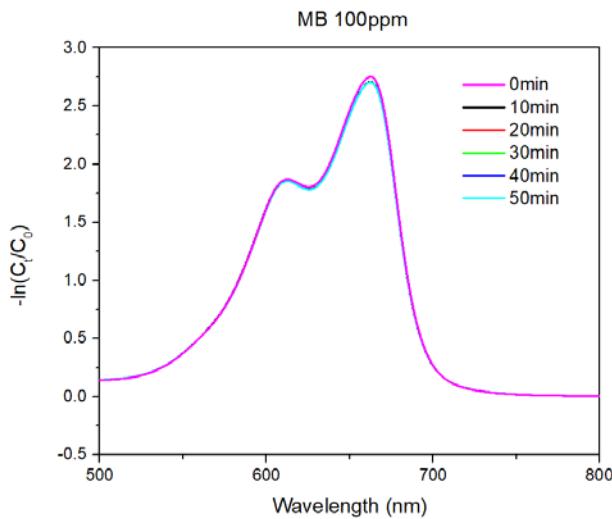
圖十、CV 動力學擬合曲線圖

圖表來源:研究者繪製

為更具體了解 COF 對 CV 光催化降解反應的影響，本研究以擬一級動力學模型對反應過程進行分析，並繪製其線性擬合圖（圖十），可知其加入 COF 反應下，其線性回歸方程式為 $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = 0.02086t - 0.03487$ ($R^2 = 0.98187$)，高相關係數 $R^2 = 0.96704$ 表示該反應符合擬一級動力學模型，表明 CV 降解速率與其濃度成正比。由反應速率常數 $k = 0.02086 \text{ min}^{-1}$ 可進一步計算半衰期 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.02086} \approx 33.22 \text{ min}$ ，可知 CV 濃度每過 33 分鐘會減半，此結果進一步驗證 COF 作為光催化劑在降解 CV 的有效性。對比未加入 COF 對照組的擬合曲線為 $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = 0.00035t - 0.00025$ ($R^2 = 0.84171$)，反應速率常數 $k = 0.00035 \text{ min}^{-1}$ ，半衰期為 1980 分鐘，遠高於加入 COF 的情況，說明單靠光照射 CV 無明顯效果，也證明 COF 在此光催化反應的重要性。

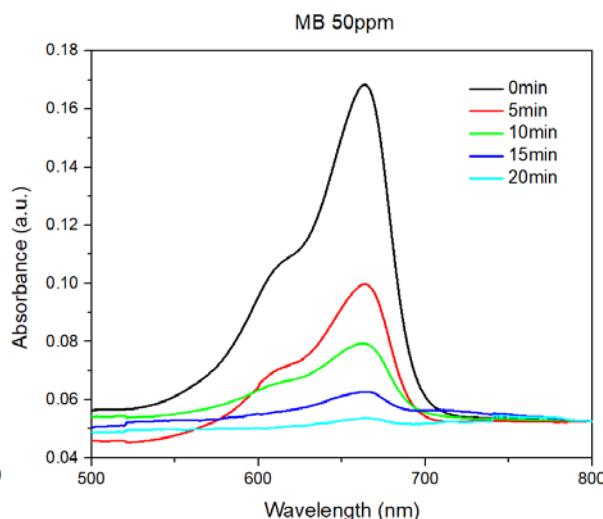
三、亞甲基藍 (MB) 降解

(一) 吸光度和波長的關係



圖十一、100 ppm MB 未加 COF 降解結果

圖表來源：研究者繪製



圖十二、50 ppm MB 加入 COF 降解結果

圖表來源：研究者繪製

亞甲基藍 (MB) 在 663nm 處具有主要特徵吸收峰，為其最大吸收波長。圖十一為未加入 COF 並進行光照的對照組，可見在照光 50 分鐘後，吸收峰並無明顯變化，顯示 MB 濃度幾乎未下降。相對地，由圖十二可觀察，隨著光催化時間增加，MB 的吸收峰明顯下降，顯示其濃度逐漸降低，推測為 COFs 在光照下能促進染劑分解。實驗中兩組條件僅差於是否加入 COF，故此差異可歸因於其光催化效應。吸收度下降趨勢明確，亦可利用比爾-朗伯定律 $A = \varepsilon cl$ 計算其降解率變化。

另外，吸收光譜曲線顯示，隨著時間推移，各光催化時間點 (5、10、15、20 分鐘) 對應的吸收峰均呈現單調下降趨勢，且沒有產生新的吸收峰，顯示 MB 主要發生了氧化降解，而非轉化為其他染料衍生物。

(二) 吸光度和降解率

時間	未照光	照光 5min	照光 10min	照光 15min	照光 20min
吸光度(a.u)	0.16827	0.06849	0.08886	0.10551	0.11458
降解率	0.00%	40.70%	52.81%	62.70%	68.09%

表五、MB 在加入 COF 照光下吸收峰為 663nm 的吸光度和各時間的降解率

時間	未照光	照光 5min	照光 10min	照光 15min	照光 20min	照光 25min
吸光度(a.u)	2.75171	2.75169	2.7471	2.746	2.73986	2.73264
降解率	0.00%	0.00%	0.17%	0.21%	0.43%	0.69%

表六、MB 在不加 COFs 照光吸收峰為 581nm 的吸光度和各時間的降解率

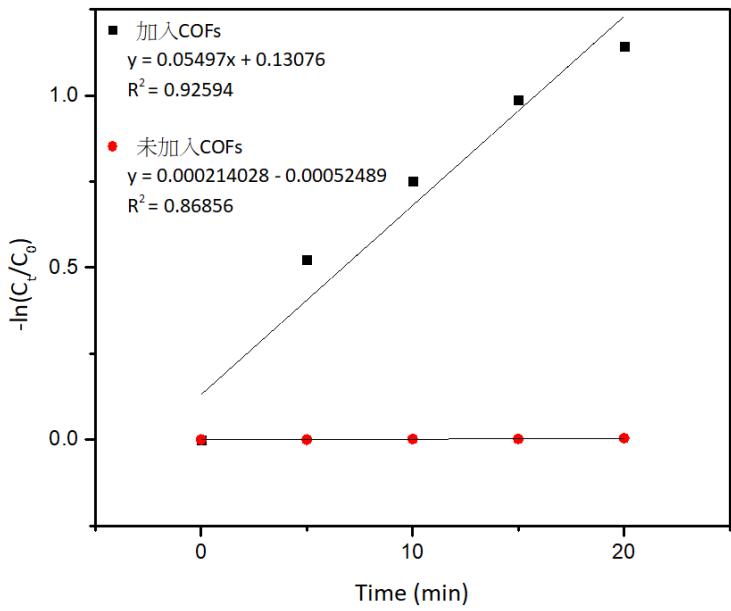
表五、表六來源：研究者繪製

由表五與表六可知，COF 在 MB 降解反應中具有顯著的催化效果。在未加入 COF 的條件下，MB 溶液經照光 50 分鐘，吸光度僅從 2.75171 微幅下降至 2.73264，整體降解率僅為 0.69%，顯示在無催化劑情況下，光照對 MB 幾乎無實質降解效果。

相較之下，加入 COF 並經過 20 分鐘吸附後進行光催化，降解效果明顯提升。如表六所示，MB 的吸光度自初始的 1.42888 降至 0.62696，20 分鐘內降解率高達 68.09%。此外，降解率隨時間穩定上升，特別是在 0 至 5 分鐘的區間內，降解率由 0% 快速提升至 40.7%，在 5 分鐘增幅達 40.7%，推測此階段為反應的主要活性期。而後 5 至 20 分鐘的增幅則明顯趨緩，可能是由於 MB 濃度逐漸降低，導致反應速率受限於反應物濃度。

整體而言，加入 COF 後的光催化降解反應效率遠高於對照組，並展現良好的反應活性，有效證實 COF 作為光催化劑在分解染料方面的應用潛力。

(三) 動力學模型分析圖



圖十三、MB 動力學擬合曲線圖

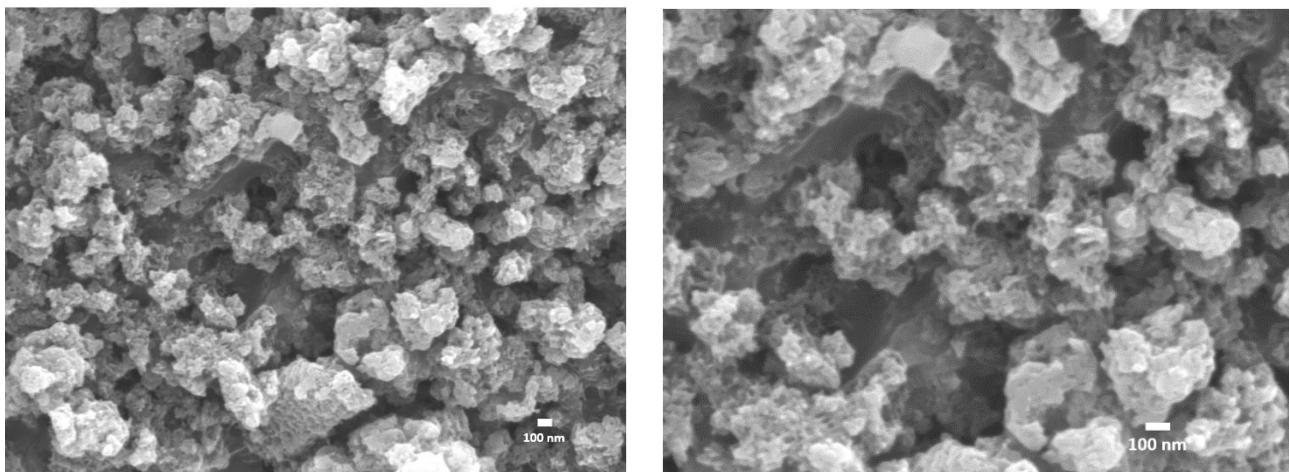
圖表來源：研究者繪製

為更具體了解 COF 對 MB 光催化降解反應的影響，本研究以擬一級動力學模型對反應過程進行分析，並繪製其線性擬合圖（圖十三），可知其加入 COF 反應下，其線性回歸方程式為 $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = 0.05497t + 0.13076$ ($R^2 = 0.92594$)，高相關係數 $R^2 = 0.92594$ 表示該反應符合擬一級動力學模型，表示 MB 降解速率與其濃度成正比。由反應速率常數

$k = 0.05497$ 可進一步計算半衰期 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.05497} \approx 12.6\text{min}$ ，可知 MB 濃度每過 12.6 分鐘會減半，此結果進一步驗證 COF 作為光催化劑在降解 MB 的有效性。相較下，未加入 COFs 對照組的擬合曲線為 $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = 0.00021t - 0.00052$ ($R^2 = 0.86856$)，反應速率常數 $k = 0.00021\text{ min}^{-1}$ ，半衰期為 3300 分鐘，遠高於加入 COF 的情況，說明單靠光照射 CV 無明顯效果，也證明 COF 在此光催化反應的重要性。

肆、討論

一、共價有機框架（COF）的表面結構



圖十四、為掃描電子顯微鏡（SEM）觀察共價有機框架（COF）的表面結構

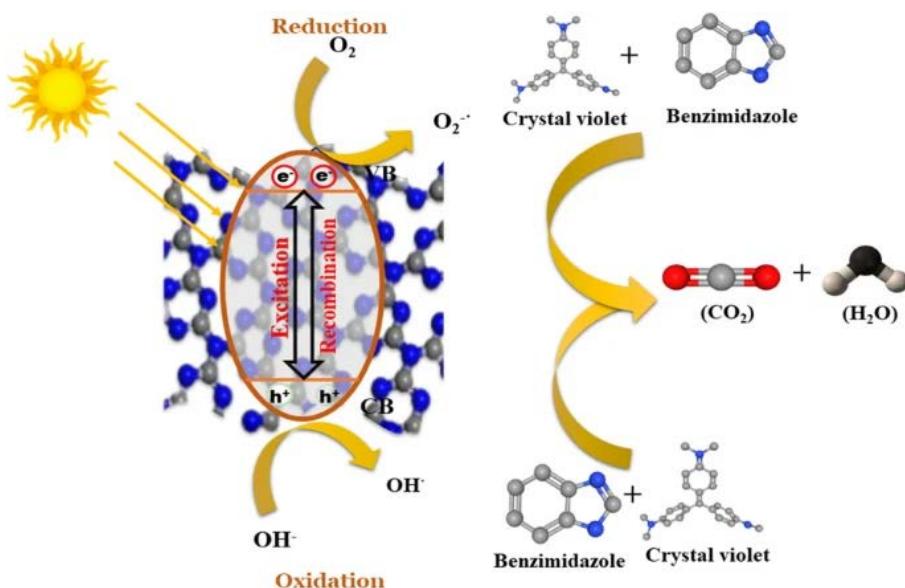
圖片來源:研究者拍攝(為參加 2025 台灣國際科展延續性作品)

由電子顯微鏡（SEM）可看出共價有機框架（COF）通過共價鍵形成有序的網狀結構，這結構的最大特點就是其高度規則的孔洞結構。孔洞結構的特點與其特色為：

- 1、有高度可控的孔徑：COF 的孔徑大小可以通過選擇不同的有機分子單元來調整，這使得其孔徑可精確控制，能適用於不同的需求
- 2、高比表面積(單位質量所擁有的表面積)：COF 材料的多孔性帶來了極大的比表面積，這使其在吸附和儲存氣體（如氫氣、二氧化碳）方面具有優異的性能
- 3、高穩定性：由於 COF 是通過共價鍵連接的，這賦予其相對較高的熱穩定性和化學穩定性。這使得 COF 能夠在苛刻條件下使用，比其他光催化劑（ TiO_2 、MOF）穩定
- 4、功能性可調控：可通過使用不同的材料來合成不同結構的 COF，而賦予其不同的化學性質，這對於選擇性吸附和催化反應具有重要意義。

在掃描電子顯微鏡（SEM）圖像中，能看出 COF 的明顯孔洞，這些孔洞的形狀、大小以及分佈可以直觀地呈現在微觀尺度上。孔洞的尺寸通常在數十到數百奈米之間，且排列方式可以呈現出高度對稱或特定的有序性。這些孔洞是由 COF 的有機框架分子自組裝形成的，表現出一定的穩定性和可重現性。

(二) 共價有機框架(COF)的光催化降解機制

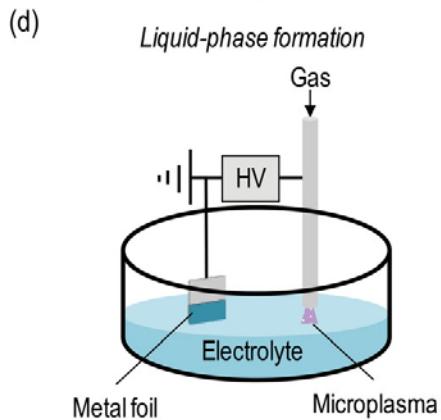


圖十五、共價有機框架降解染劑的過程圖

圖片來源:*Macromolecular Research*, 31, 91 – 104.

- 1、COF在光照下，會吸收光能，激發電子(e^-)從價帶(VB)跳到導帶(CB)，同時生成電洞(h^+)
- 2、這些電子和空穴之間可能發生重組，如果重組被抑制，電子和電洞會分別進行氧化和還原反應。
 - 還原反應：電子與氧氣反應，生成超氧陰離子($\cdot O_2^-$)，這些陰離子有助於降解染劑分子
 - 氧化反應：電洞與水或氫氧根反應，生成強氧化性的氫氧自由基($OH\cdot$)，進一步攻擊並分解染劑
- 3、右側的箭頭顯示了染劑降解的過程，最終產物是二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)，表明染劑降解。

(三) 大氣常壓微電漿



圖十六、微電漿運作示意圖

圖片來源: 《Advanced Materials》, 32, 1905508

1、基本理論

(1) 非平衡性特徵

- 微電漿中的電子溫度（通常在 1-10 eV）遠高於離子和中性粒子的溫度（接近室溫）。
- 非平衡特性使其能夠進行高效化學反應，而不會對周圍材料造成熱損傷。

(2) 等離子體化學

- 在微電漿中，氣體分子被激發形成活性粒子，如自由基、離子、和活化分子。
- 不同氣體選擇會產生特定的活性粒子。例如：
 - 氮氣：穩定且易於維持電漿，適合作為基氣。
 - 氧氣：適合氧化處理。
 - 氮氣：適合引入氮化作用。
 - 混合氣體：根據需求選擇特定混合比例。

2、主要運作機制

(1) 放電機制

- 輝光放電：利用低電壓實現穩定放電，適合表面處理。
- 介質阻擋放電 (DBD)：兩電極間加介質層限制電流，常用於穩定運行。
- 射頻與微波放電：通過高頻電場持續激發，適合均勻性要求高的應用。

(2) 電極設計

- 平行電極：穩定性高，適合材料處理。
- 針板電極：集中電場，適合高強度局部處理。
- 環形與點狀電極：應用於生物組織的精確修復。

(3) 操作環境控制

- 精確控制電壓波形、頻率和脈衝寬度，以實現穩定電漿。
- 調節氣體流速和組成以優化反應條件。

3、電子移動的基本原理

電子在微電漿中的移動通常受到外加電場、電漿內部的空間電荷場以及碰撞過程的影響：

- (1) 外加電場：電子受電場力作用沿電場方向移動，加速形成高能量電子。
- (2) 碰撞機制：電子在移動過程中與氣體分子或原子發生彈性或非彈性碰撞：
 - 彈性碰撞：改變電子動能或運動方向，但不改變內能。
 - 非彈性碰撞：引發激發、電離或分子分解等過程。

伍、總結

本研究開發出一套高效處理染劑污染的新方法，成功運用大氣常壓微電漿技術，在室溫條件下僅用一小時，即可快速、綠色合成具高結晶性與光催化活性的共價有機框架（COF）。此方法以水為唯一溶劑，無需高溫高壓，顯著簡化流程、降低能耗，展現綠色化學的核心精神。合成產物經 XRD 與 FTIR 分析驗證，均顯示具結晶結構及 C=N 官能基，證實 COF 成功合成。

實驗結果顯示，所合成 COF 能在 40 分鐘內將結晶紫（CV）降解 56.12%，在 20 分鐘內將亞甲基藍（MB）降解 68.09%；對照組幾乎無明顯降解效果，展現出卓越的光催化效率與穩定性。反應動力學符合擬一級模型，半衰期遠低於對照組，進一步證明其降解速率快速且可靠。

本研究不僅突破 COF 合成門檻，亦證明其在水污染治理上的實際應用潛力。未來可進一步拓展至工業廢水處理、空氣淨化、能源轉換等多元領域。若結合人工智慧材料設計與表面改質技術，COF 有望成為推動永續環境科技的重要關鍵材料。

陸、參考文獻

1. Zhao, W., Yan, P., Yang, H., Bahri, M., James, A. M., Chen, H., ... & Cooper, A. I. (2022)。Covalent organic frameworks: Synthesis and applications。《Nature Synthesis》, 1, 87-95
2. Chiang, W. H., Mariotti, D., Sankaran, R. M., Eden, J. G., & Ostrikov, K. (2020)。Advances in microplasma synthesis。《Advanced Materials》, 32, 1905508
3. Dey, K., Pal, M., Rout, K. C., Kunjattu, S. H., Das, A., Mukherjee, R., ... & Banerjee, R. (2017)。The emerging field of covalent organic frameworks。《Journal of the American Chemical Society》, 139, 13083-13091
4. Mariotti, D., & Sankaran, R. M. (2010)。Microplasma: A new frontier in plasma science and technology。《Journal of Physics D: Applied Physics》, 43(32), 323001
5. Yang, C., Chen, B., Ma, X., Zhang, Q., Zhang, W., & Xie, R. (2020)。Recent advances in microplasma-assisted synthesis of nanomaterials for energy and environmental applications。《Nanomaterials》, 10(1), 24
6. Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008)。High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture。《Science》, 319(5865), 939-943
7. Zhao, X., & Paidi, P. (2021). Covalent organic frameworks (COFs) for electrochemical applications. Chemical Society Reviews, 50(13), 6871 – 6913.
8. Gonçalves, R. S. B., Ng, M. K., Lin, R., Moser, J., Nguyen, T. C., Reid, D., ... & Zhang, B. (2023). Crystalline fibres of a covalent organic framework through bottom-up microfluidic synthesis. *Nature Synthesis*, 2(7), 619 – 627.

【評語】052401

該研究相較於傳統需透過高溫高壓之溶劑熱合成法，僅需於室溫條件及水作為溶劑，以大氣常壓微電漿技術合成具高度規則孔洞結構及光催化活性之共價有機框架 COF 材料，著重於綠色化學合成及汙染物之降解概念，建議以下幾點方可讓研究更具發展潛力。

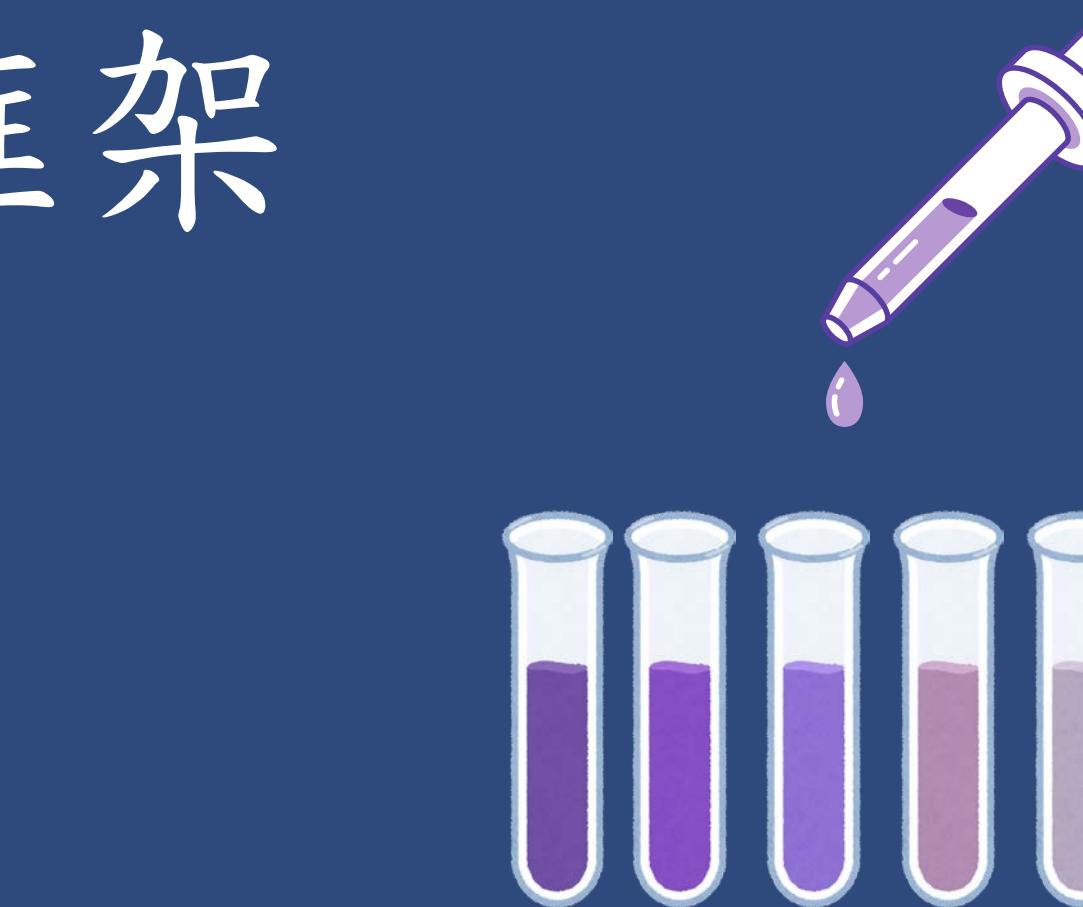
1. 在實驗中是否考慮了共價有機框架（COF）在多次使用後的降解效率變化？將可對後續於實際應用中的長期效能進行探討。
2. 是否有進一步的實驗來探討 COF 在光催化過程中的具體反應機制？例如，生成的自由基及其對染劑分解的具體影響。
3. 此創新合成方式中電漿與溶液之化學反應應可多方闡述，以其了解其材料合成之機制。
4. 光降解之數據處理上對於使用擬一階反應需說明為何可如此使用。

作品海報



大氣常壓微電漿合成共價有機框架

應用於光催化降解汙染物

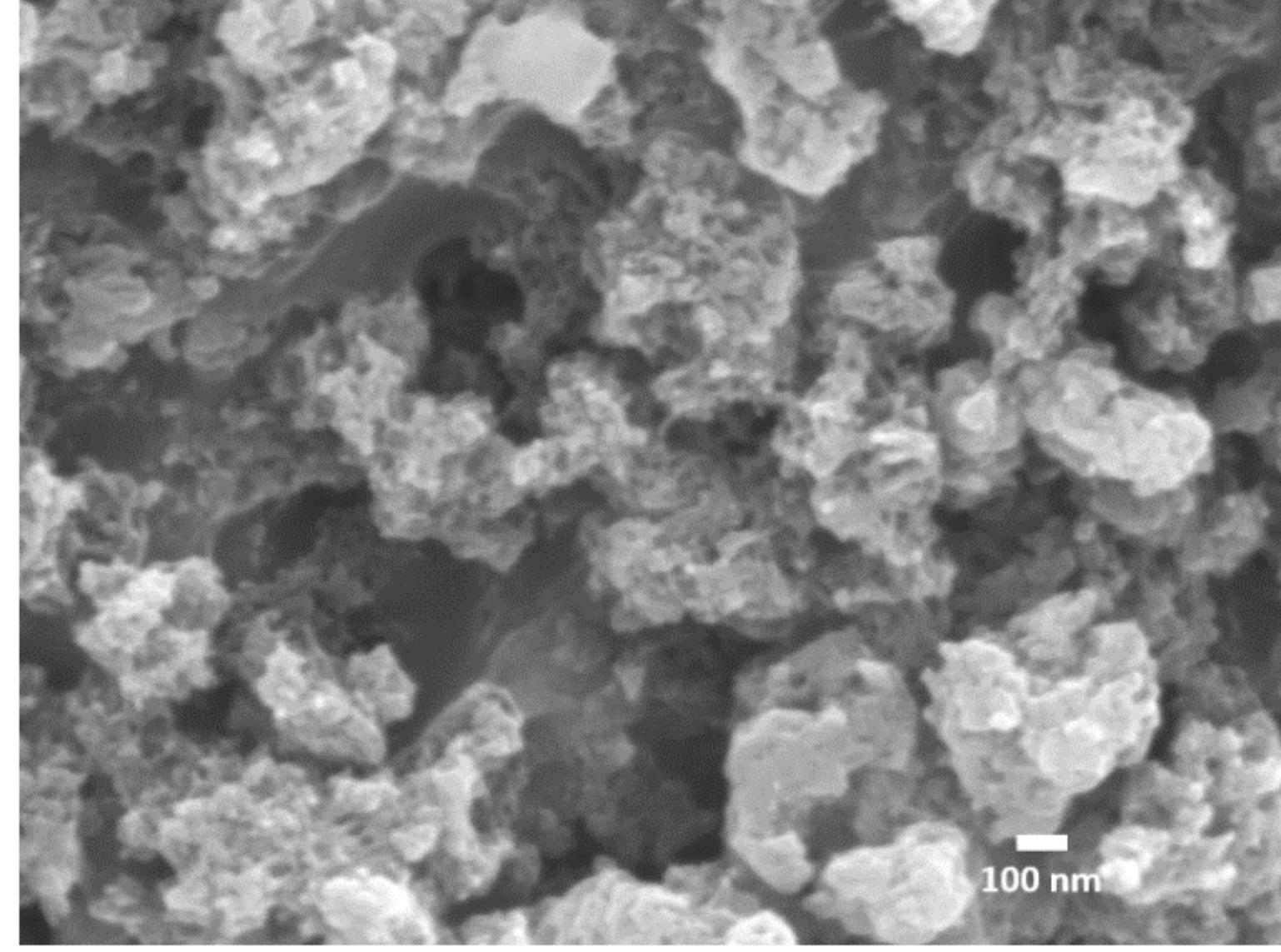
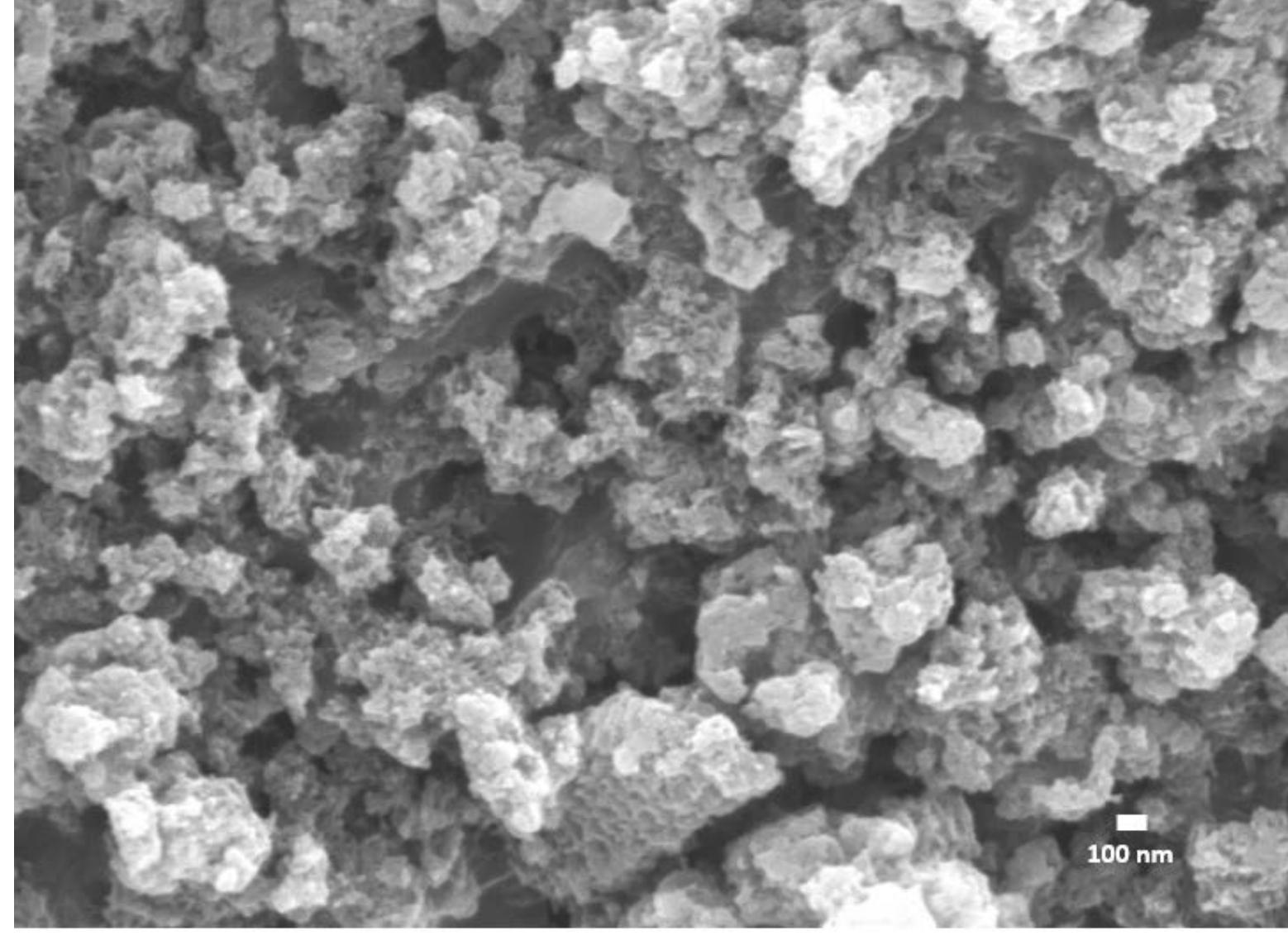


傳統廢水處理方法包含物理性的初級處理、生物性的次級處理，以及化學性的高級處理，雖能有效去除部分污染物，但對於藥物殘留、農藥等微量有機污染物的處理效果仍有限，導致這些物質持續殘留於環境與生物體內，對生態與人體健康構成潛在風險。因此，開發具高效性與環保性的水處理技術已成為當前重要課題。本研究以共價有機框架（COF）作為光催化劑，探討其於水污染處理中的應用潛力，並採用大氣常壓微電漿合成COF，強調其綠色合成特性。實驗選用結晶紫（CV）與亞甲基藍（MB）作為代表性染劑污染物，透過紫外可見光光譜儀進行吸光度量測，評估材料之光催化降解效率與反應機制。

實驗物質與合成方法

共價有機框架（Covalent Organic Framework, COF）

- 由有機單體(TAPB、BTCA)形成的多孔結晶材料
- 具有高比表面積
- 為有機材料晶共價鍵連接而成，化學穩定性高
- 可透過選擇不同有機單元設計不同結構、孔徑的COF



圖一、圖二、掃描電子顯微鏡 (SEM) 觀察共價有機框架 (COF) 的表面結構

圖三、共價有機框架 (COF) 的表面結構

大氣常壓微電漿

微電漿：高能電子和活性粒子組成的等離子體，可在室溫和常壓下形成

	大氣常壓微電漿	傳統合成方法
時間	1hr	2~9天
溫度	25°C	80~120°C
溶劑	水	有毒物質



表一、傳統方法與大氣常壓微電漿合成方法對比

圖四、大氣常壓微電漿

實驗步驟與目標

結合材料合成、結構驗證與應用測試，評估於染劑降解之光催化潛力

合成COF

製備具光催化潛力之COF材料

結構確認

確認材料結構與化學鍵成功形成

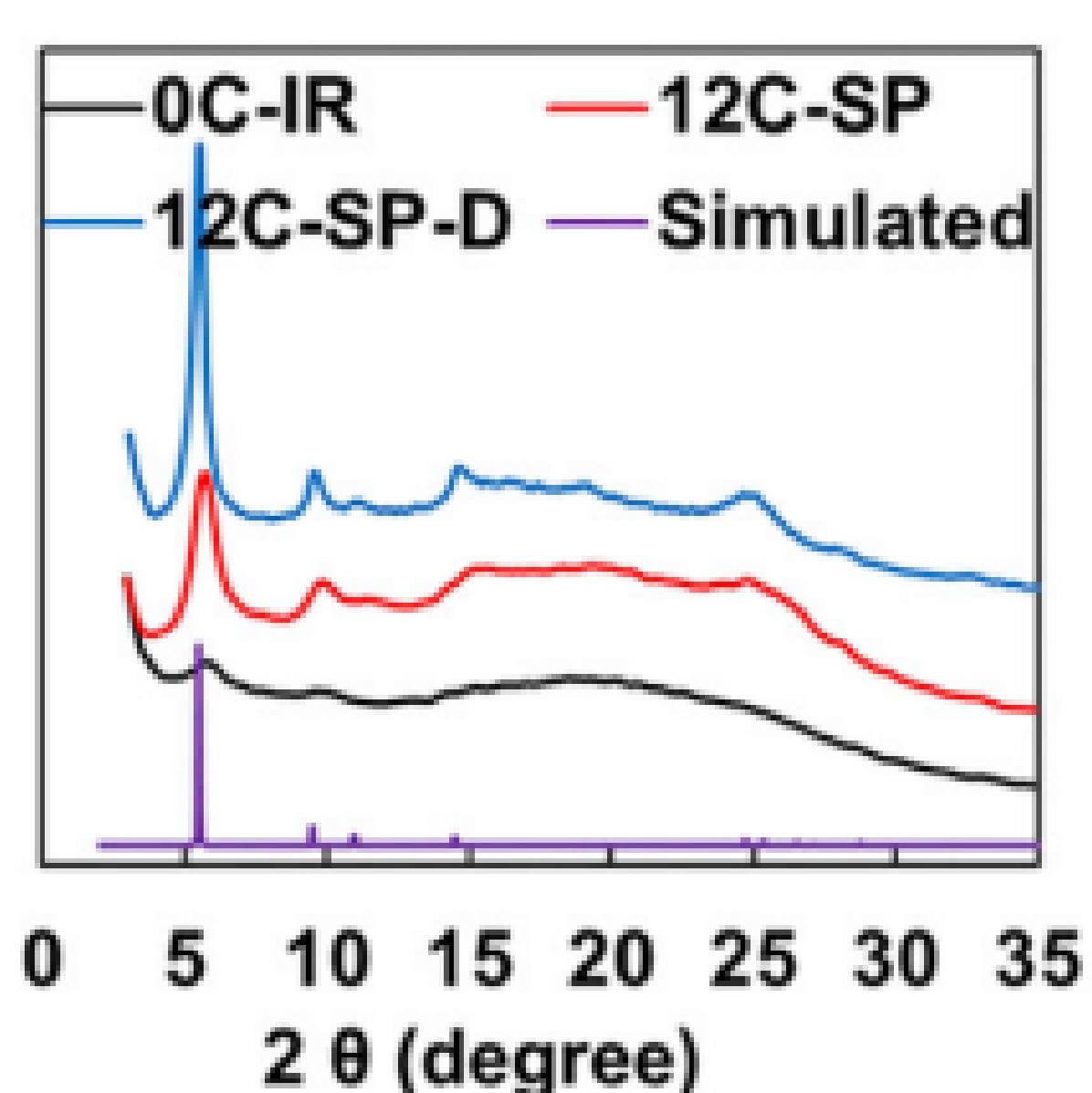
光催化

評估COF降解染劑之效能與動力學

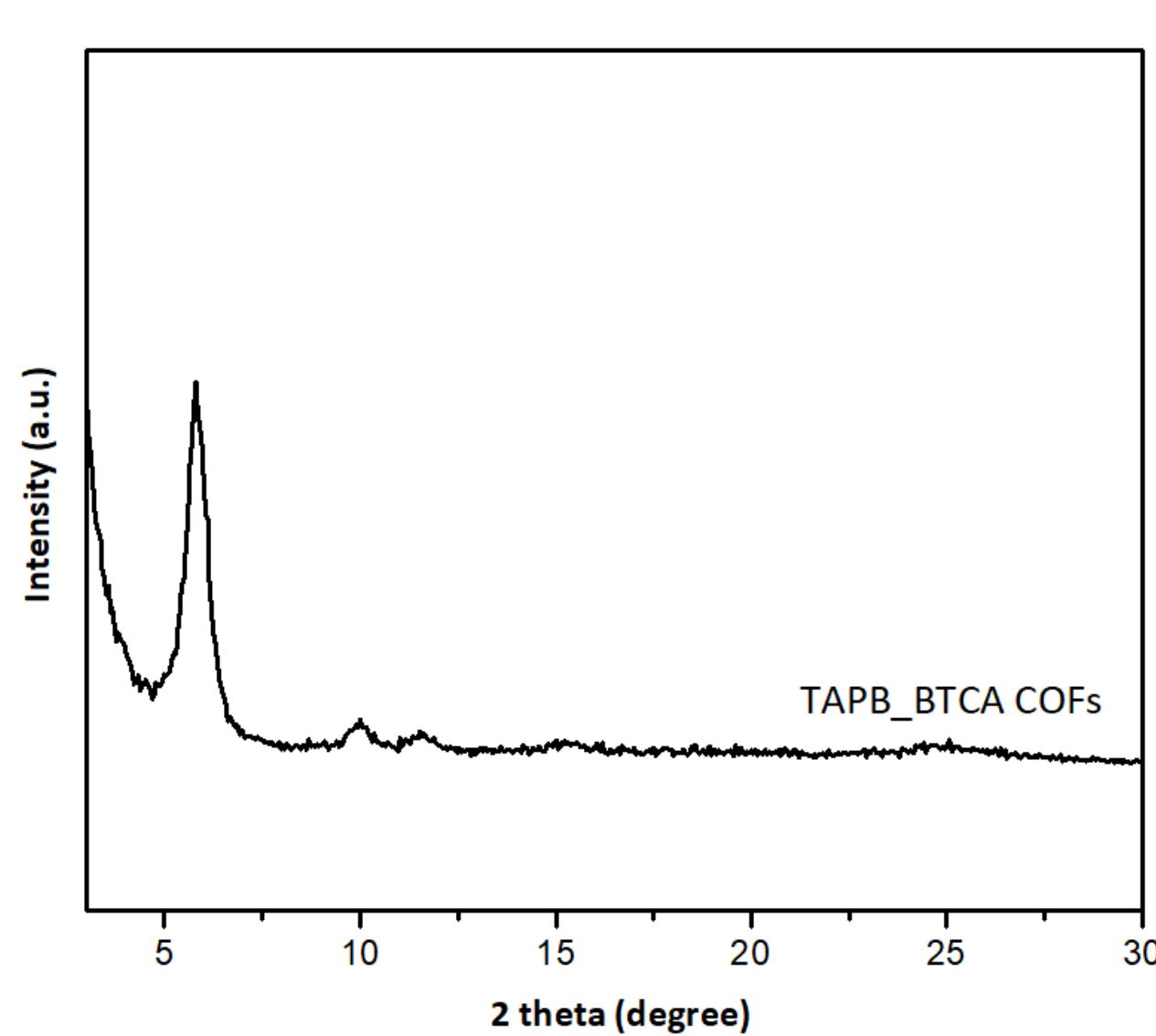
- 使用TAPB與BTCA溶於醋酸中
- 以大氣常壓微電漿誘導反應
- 合成具光催化性的COF材料
- 利用XRD分析材料結晶性
- 利用FTIR鑑定官能基與鍵結型態
- 進行結晶紫與亞甲基藍降解測試
- 分析吸光度變化，評估光催化效率

共價有機框架(COF)結構分析

一、X光繞射(X-ray Diffraction, XRD)



圖五、TAPB-BTCA COF之XRD圖譜
圖片來源：
Rosenbaum, L. (2019), 1(4), 1 - 3.

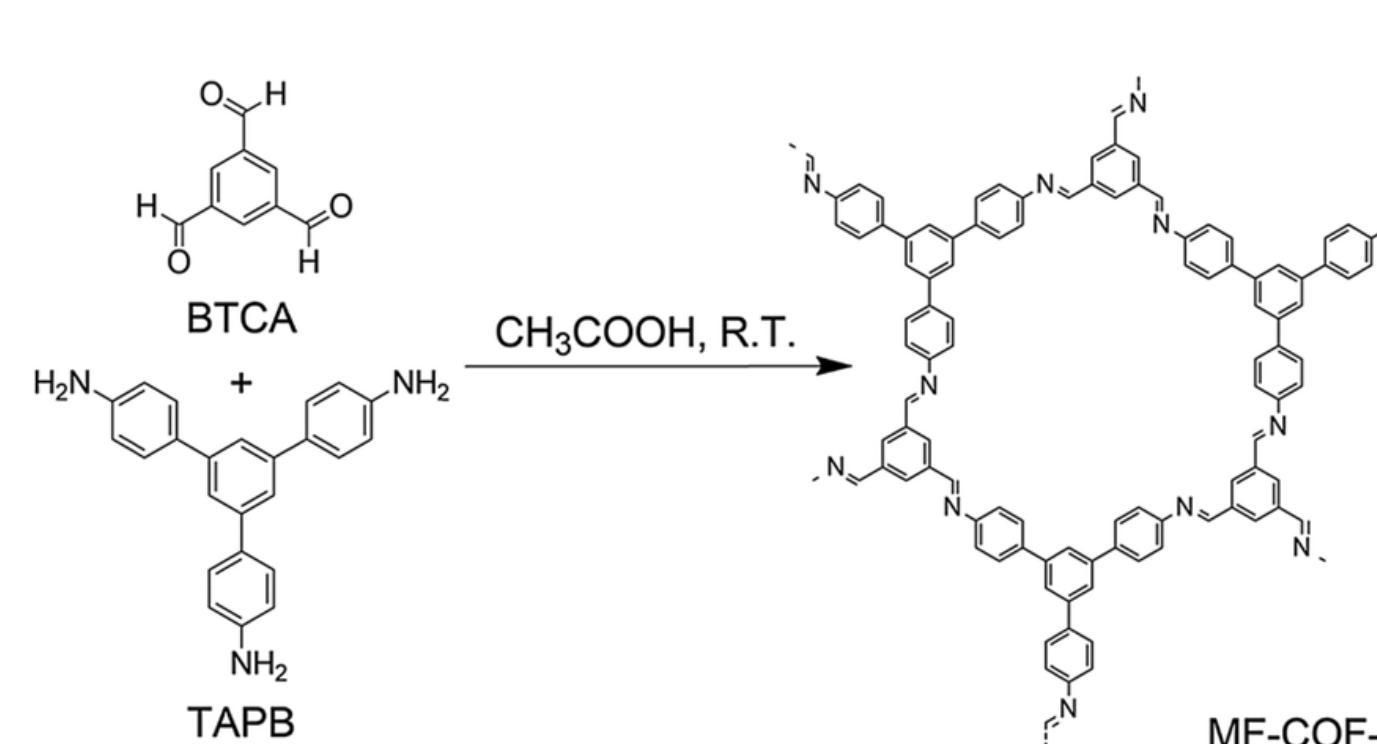


圖六、TAPB-BTCA COF之XRD圖譜

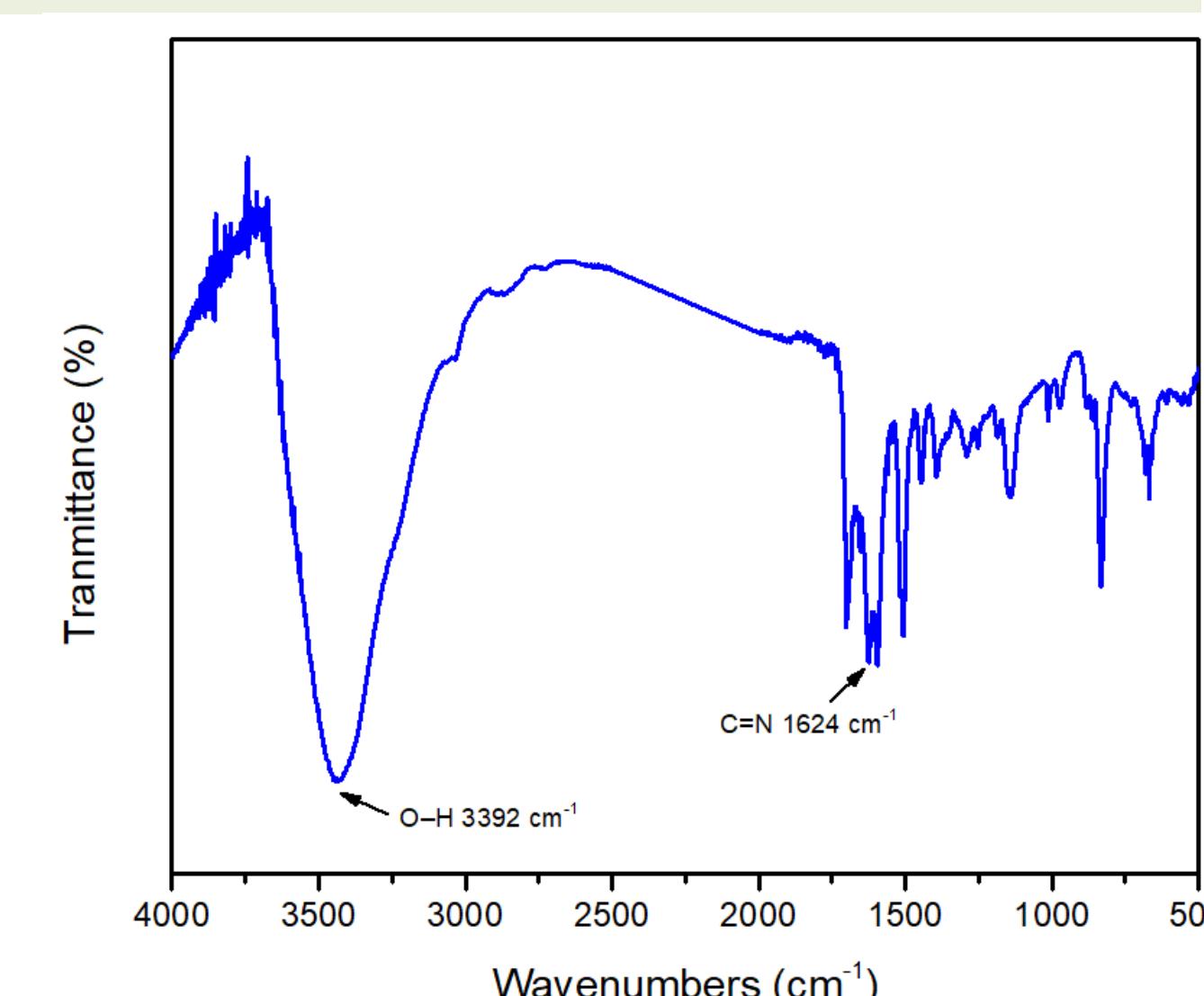
參考文獻中COF於 $2\theta = 5.8^\circ$ 處具有明顯繞射峰(圖五)，實驗合成之COF在相同角度亦出現清晰尖峰，顯示具結晶性，證實成功合成COF

二、傅立葉轉換紅外光譜

(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)



圖七、TAPB-BTCA COF之合成結構
圖片來源：
Nature Synthesis, 2(7), 619 - 627.

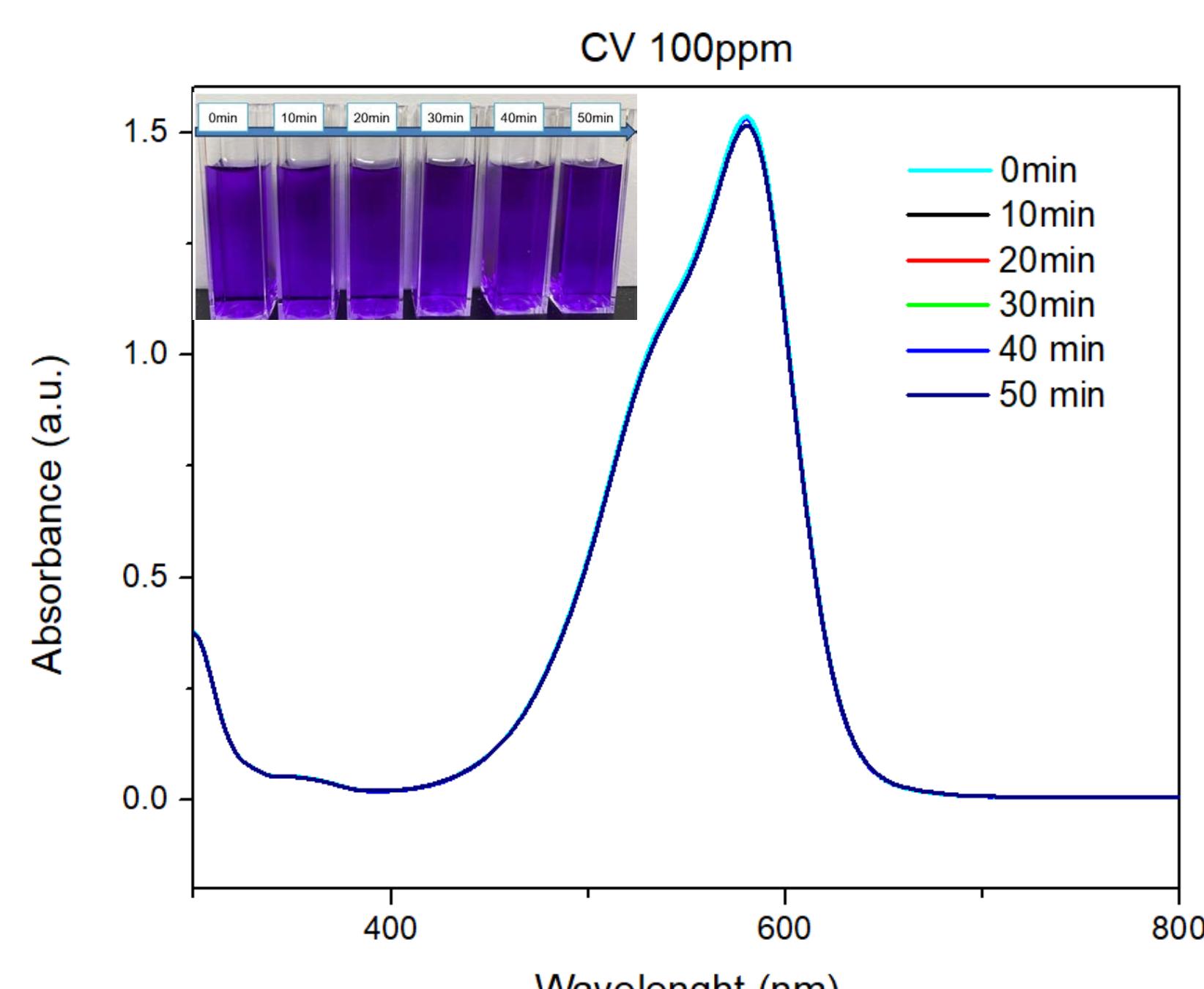


圖八、TAPB-BTCA COF之FTIR光譜

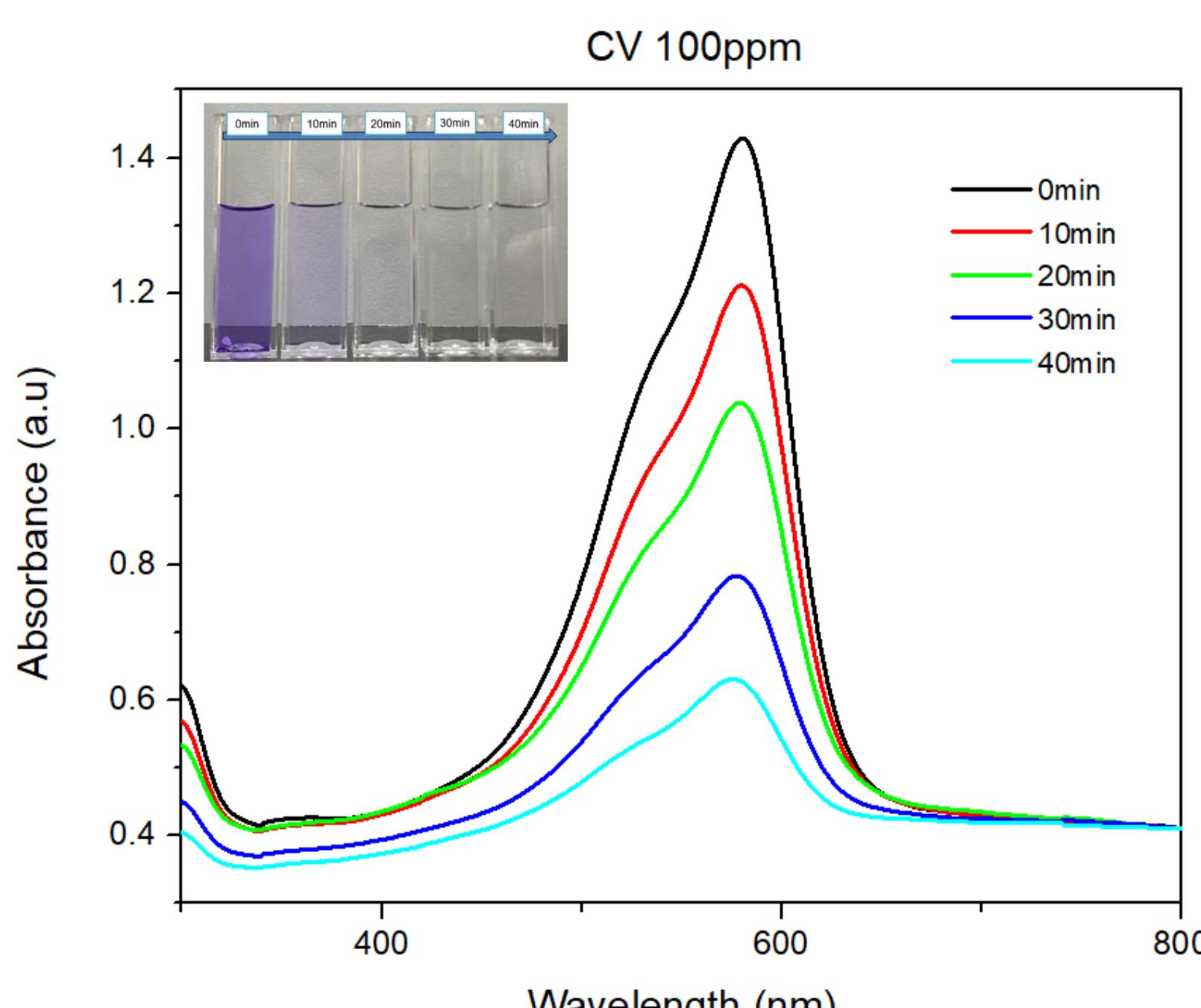
TAPB含有三個胺基($-NH_2$)，BTCA含有四個醛基($-CHO$)。在醋酸催化下，兩者經由縮合反應生成亞胺鍵($C=N$)，並伴隨水分子脫除。FTIR圖譜中於 1624 cm^{-1} 出現吸收峰，對應於 $C=N$ 鍵的振動，證實TAPB與BTCA間已成功形成亞胺鍵，顯示COF結構成功建立

結晶紫(crystal violet, CV)與亞甲基藍(methylene blue, MB)降解結果

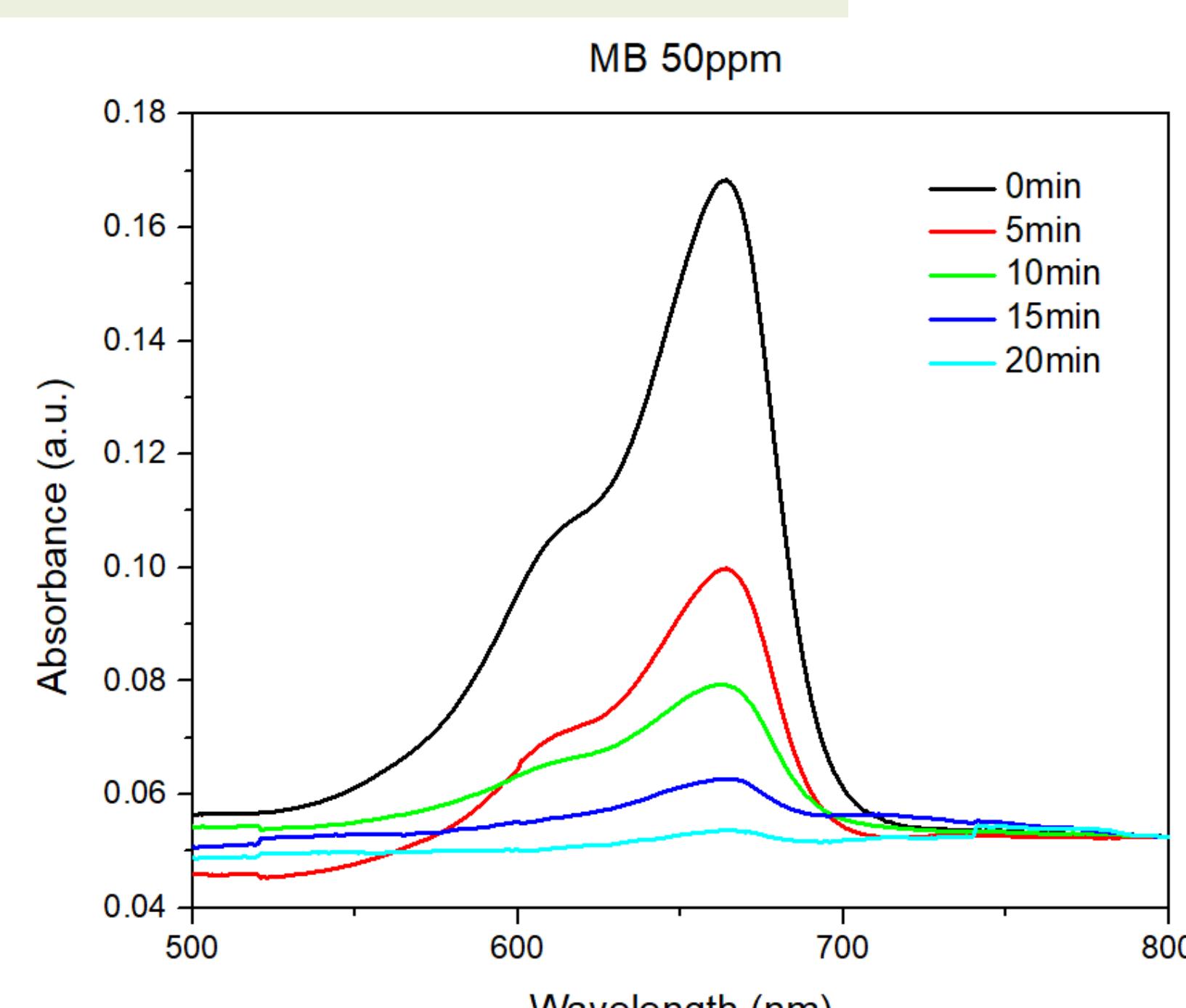
一、吸光度和波長的關係(實驗組：加入COF並照光；對照組：未加入COF，僅照光)



圖九、CV未加COF降解結果(對照組)



圖十、CV加入COF降解結果(實驗組)



圖十一、MB加入COF降解結果(實驗組)

- 照光50分鐘後吸收峰變化不明顯
→ CV幾乎未被降解

- 吸收峰隨照光時間明顯下降
→ CV濃度逐漸降低

- 吸收峰隨照光時間明顯下降
→ MB濃度逐漸降低

二、吸光度和降解率

時間	未照光	照光10min	照光20min	照光30min	照光40min
吸光度	1.42888	1.21154	1.03817	0.78122	0.62696
降解率	0.00%	15.21%	27.34%	45.33%	56.12%

表二、CV在加入COF照光下的吸光度和各時間的降解率

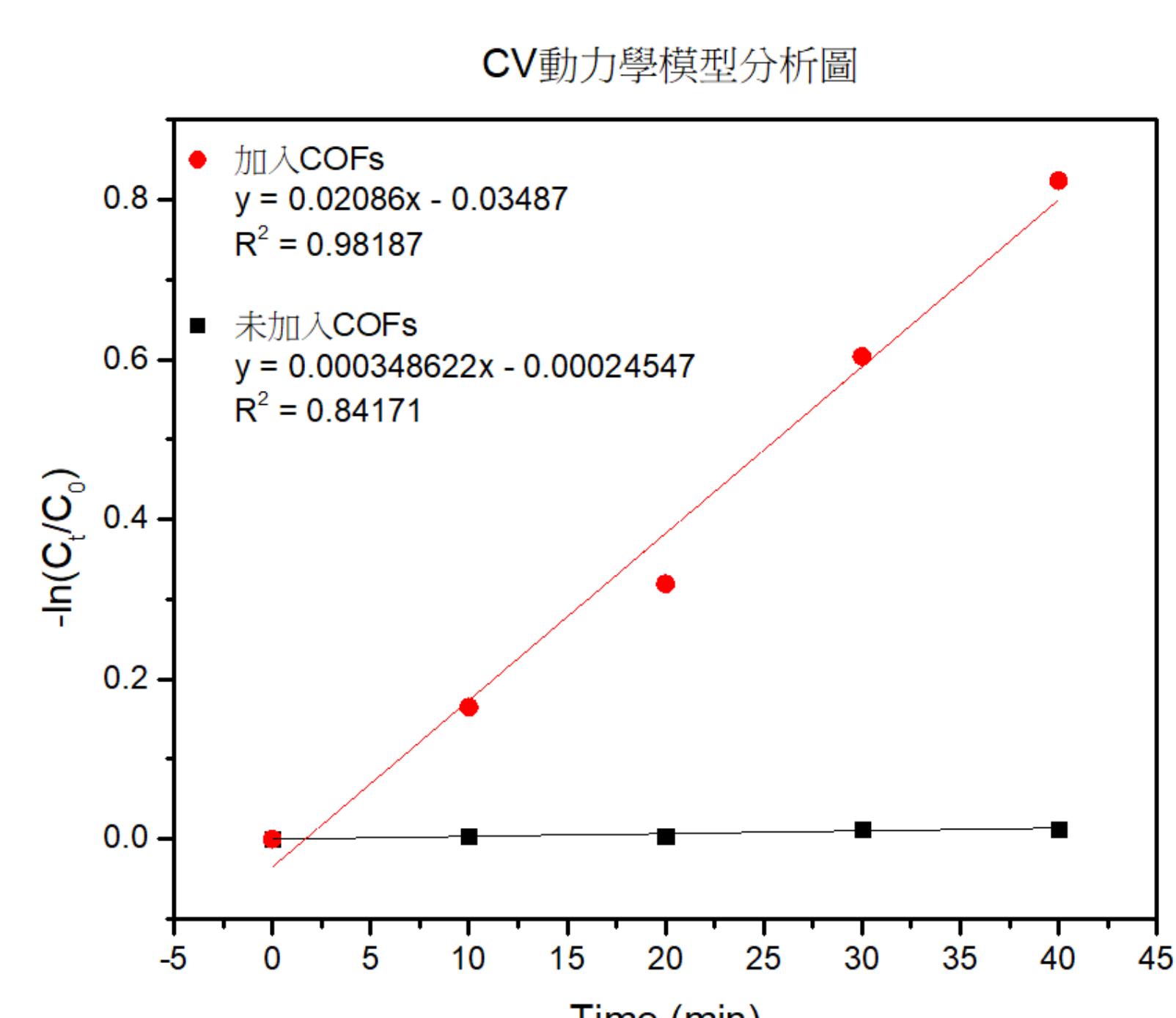
- CV實驗組40分鐘內降解率達56.12%；對照組僅0.46%

時間	未照光	照光5min	照光10min	照光15min	照光20min
吸光度	0.16827	0.06849	0.08886	0.10551	0.11458
降解率	0.00%	40.70%	52.81%	62.70%	68.09%

表三、MB在加入COF照光下的吸光度和各時間的降解率

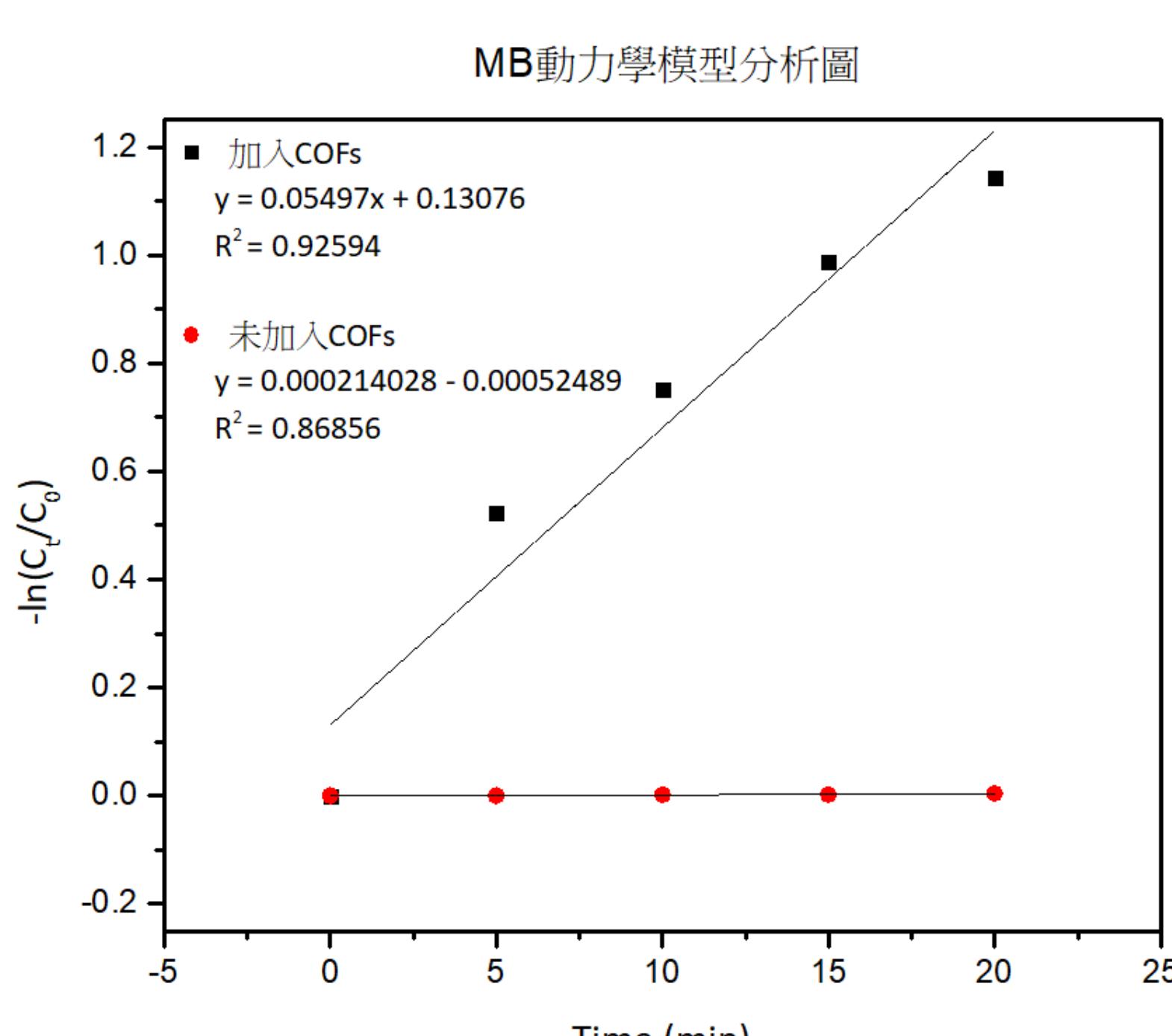
- MB實驗組20分鐘降解率達68.09%；對照組僅0.69%

三、動力學模型分析圖



圖十二、CV動力學擬合曲線圖

- CV加入COF
- $R^2 = 0.96704$
 - $k = 0.02086\text{ min}^{-1}$
 - 半衰期 $\approx 33.22\text{ min}$



圖十三、MB動力學擬合曲線圖

- MB加入COF
- $R^2 = 0.92594$
 - $k = 0.05487\text{ min}^{-1}$
 - 半衰期 $\approx 12.6\text{ min}$

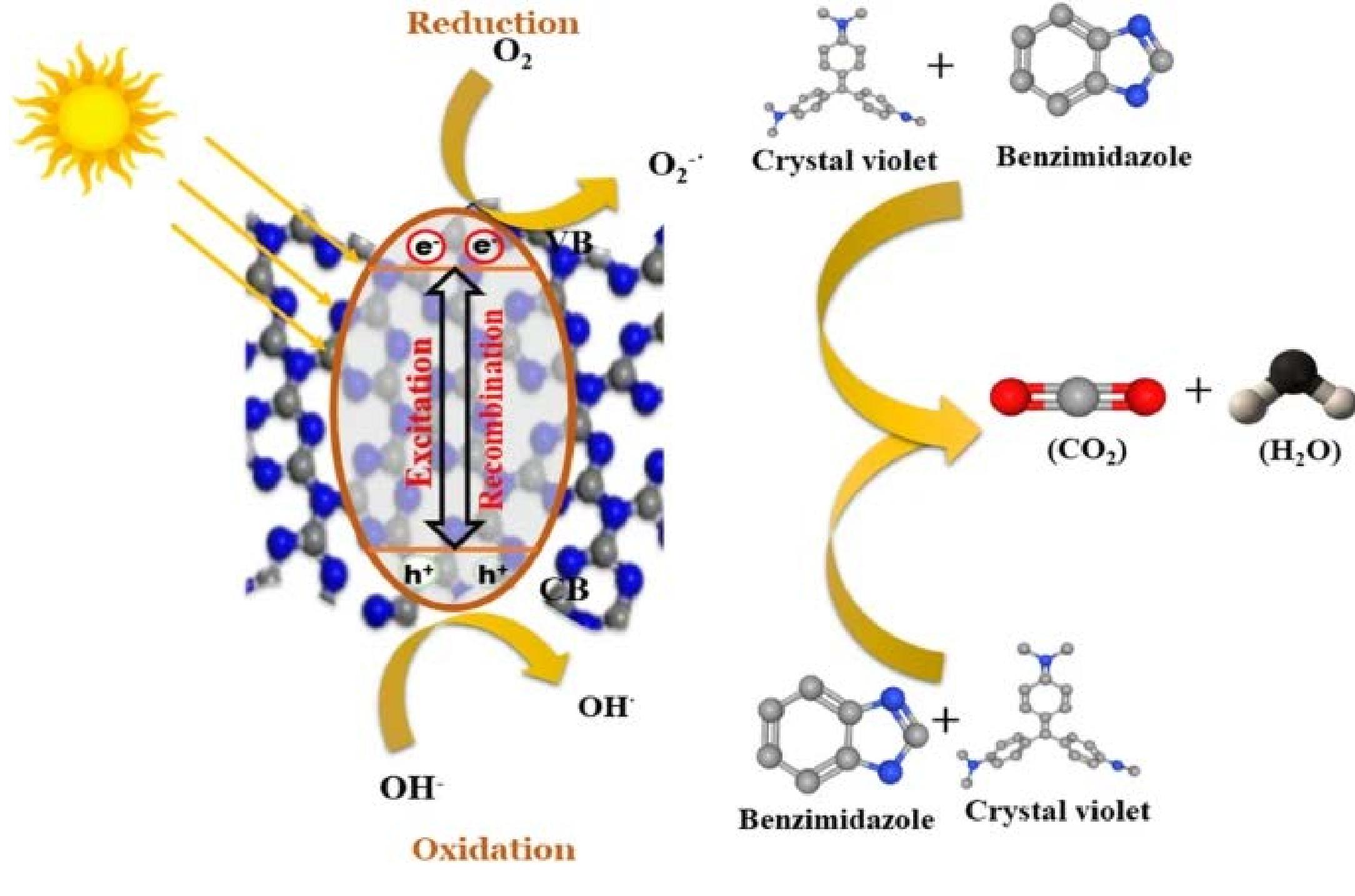
討論

共價有機框架 (COF) 和二氧化鈦 (TiO_2) 比較

	共價有機框架 (COF)	二氧化鈦 (TiO_2)
吸收光譜範圍	可調整，由紫外光到可見光	主要吸收紫外光
電子-電洞分離	π -共軛結構提升分離效率	易復合，需表面改質
比表面積	高	中等
選擇性降解能力	高，可針對特定染劑	低，多為非選擇性氧化

表四、COF與 TiO_2 比較

共價有機框架 (COF) 的光催化降解



COF光催化降解反應方程

- 1、 $COF + \text{光子} \rightarrow e^- + h^+$
- 2、 $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$
- 3、 $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$
4. 、Dye + $\cdot O_2^- + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H_2O$

圖十四、共價有機框架降解染劑的過程圖

圖片來源:Macromolecular Research, 31, 91 – 104

結論

- 本研究成功利用大氣常壓微電漿合成共價有機框架 (COF)，並透過 XRD 與 FTIR 驗證其結構與官能基，證明合成成功
- 合成過程不需高壓與氧氣設備，具備環保、低成本等優勢，克服傳統合成條件的限制
- 實驗結果顯示，COF 於光照條件下可高效降解染劑：CV 於40分鐘內降解率達56.12%；MB 於20分鐘內降解率達68.09%
- 本研究證實 COF 具良好光催化活性，可有效應用於染劑處理，展現應用於水污染治理的潛力，亦為未來廢水處理提供更具綠色化學意義的方向

未來展望

- 結合現有廢水處理系統，探討COF實際應用於連續處理流程的可行性
- 優化COF結構設計，提升其光催化效率與對多種有機污染物的適用性
- 評估COF與活性碳的結合效果，發展更高效且多功能的廢水處理解決方案

參考文獻

- Zhao, W., Yan, P., Yang, H., Bahri, M., James, A. M., Chen, H., ... & Cooper, A. I. (2022)。Covalent organic frameworks: Synthesis and applications。《Nature Synthesis》, 1, 87-95
- Chiang, W. H., Mariotti, D., Sankaran, R. M., Eden, J. G., & Ostrikov, K. (2020)。Advances in microplasma synthesis。《Advanced Materials》, 32, 1905508
- Dey, K., Pal, M., Rout, K. C., Kunjattu, S. H., Das, A., Mukherjee, R., ... & Banerjee, R. (2017)。The emerging field of covalent organic frameworks。《Journal of the American Chemical Society》, 139, 13083-13091