

第 2 屆大專校院綠色化學創意競賽成果報告書

組 別：大專組；研究組

隊伍名稱：高科大咖係讚

主 題：咖啡渣/奈米銀複合材料的綠色合成及其在殺菌、觸媒及光熱效應的應用

摘 要：

這項工作的重點是使用廢咖啡渣 (Spent coffee grounds, SCGs) 用作生物分子載體和還原劑，通過綠色合成法以製備 SCGs/銀奈米顆粒 (Silver nanoparticles, AgNPs) 之複合材料，並藉由改變合成時的 pH 條件和 AgNO_3 濃度，控制 AgNPs 的生成，最後，分析 SCGs/AgNPs 的殺菌性質、觸媒活性及光熱效應。透過掃描式電子顯微鏡的觀察與 X 射線衍射儀的分析，可發現 AgNPs 可錨定在 SCGs 的表面上。當控制合成時的 pH 值時，pH 4.5 的條件可在 SCGs 表面上所生成均勻且無雜質的 AgNPs。通過控制 AgNO_3 濃度可以調節 SCG 上 AgNPs 的負載量。與 SCGs 相比，SCGs/AgNPs 複合材料對大腸桿菌具有極好的抗菌能力。此外，SCGs/AgNPs 具有很高的催化性能，可用於降解具有毒性的 4-nitrophenol。我們還發現 SCGs/AgNPs 具有良好的光熱效應，可包覆於 PNIPAM 凝膠中，以製作成光熱促動器 (Actuator)。這項研究，以綠色合成法將廢棄物再利用，製得的複合材料在抗菌產品、觸媒產品用以消除危害化學物質、或是具有光熱驅動的促動器，皆具有潛在的應用價值。

壹、動機

指尖散揚著咖啡香，唇間抵著濃香的味道，已成現代人們的習慣。一般來說，沖泡 180 cc 的咖啡是約由 10~20 克的咖啡豆所沖提，最後殘留約 8~16 克的咖啡渣(Spent coffee grounds, SCGs)。這些經年累月囤積的咖啡渣若用物理破壞或丟棄的處理方法，經常造成環境及經濟壓力。因此，如何將大量的咖啡渣回收再利用，使其賦予新生命，是許多業者/科研汲汲追求的目標。

咖啡渣主要由大分子纖維素和木質纖維素所組成，因此常用於農業的堆肥、園藝或蘑菇生長。這些纖維素經處理後具有多孔性，使得高表面積的咖啡渣具有強大的吸附能力。除了纖維的成分，咖啡渣還含有許多功能性的化學成分，如蛋白質、脂質、木質素(Lignin)、多酚(Polyphenol)等[1, 2]。一些科學研究是萃取咖啡渣內的油脂，企圖使其轉換成脂質，以做為固體燃料、生物柴油或乙醇燃料[3-6]。近年來，咖啡渣也被用於重金屬的吸附，研究指出，咖啡可以移除水中的重金屬離子，如鉛、汞、銅、鎂、鈷、及鋁。這些重金屬離子藉由咖啡渣中的帶負電之官能基形成離子鍵，進而移除水中的重金屬[7]。

咖啡渣中的功能性之化學成分還包含多酚，這類的成分在許多的植物中經常可發現，如單寧(Tannin)、兒茶素(Catechin)、花青素(Anthocyanin)、黃酮類化合物(Flavonoids)等。多酚類化合物在生物化學的調節具有優秀的效果，其可排除自由基及調節金屬螯合的反應能力，以維持健康的代謝功能。此外，也可降低發炎指數，在抗癌及預防心血管疾病都有一定的效用[8]。近年來，多酚與金屬離子的作用之研究越來越受到注目，多酚中的鄰苯二酚(Catechol)可與高價位的金屬離子，如 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 產生配位反應，形成穩定的錯合物[9, 10]；此外，鄰苯二酚也可與金屬離子進行氧化還原反應，將高價位態的金屬離子還原成低價位態，進而製備金屬奈米顆粒(Metal nanoparticles)、或發展無電電鍍(Electroless plating)技術。

由於工業的快速發展，全球已開始針對資源枯竭、能源耗竭展開布局，其中綠色製程更是蓬勃發展。舉例來說，金屬奈米粒子是將其體積縮小至 10^{-9} ，導致能隙變寬，而使得奈米化後的物化性質和未奈米化的粒子大不相同，因此在光學、電磁、生化感測、疾病治療及催化各領域都展現實際的應用發展[11, 12]。為了將金屬奈米化，現有的方式通常屬於耗能的技術，如雷射消融法(Laser ablation)[13-15]，係利用高能量的雷射不斷地打向金屬溶液，使其產生金屬奈米顆粒，最後以低溫的溶液及穩定劑使奈米粒子均勻分散在溶液中。其他的金屬奈米化技術還包括蒸發冷凝(Evaporation-condensation)或通過有機/無機還原劑進行化學還原。然而，這些生產方法通常需要昂貴的設備，或則是使用的化學試劑對環境和生物有害。因此，發展安全的、環境友好的金屬奈米化方法是有必要的。

近年來，利用植物提取物合成金屬奈米粒子已被視為一種綠色製程，藉由植物提取物中的多酚、醣、生物鹼、酚酸或蛋白質將無機金屬離子轉化成金屬奈米顆粒。其中，咖啡豆的提取物也曾被用來合成奈米顆粒，但是，不曾有相關的信息將咖啡渣直接用作生物合成金屬納米粒子的系統。考慮咖啡工業的廢料通常以固體廢物處理，在本次綠色化學創意競賽中，我們使用咖啡渣作為載體，嘗試將奈米銀直接固定在咖啡渣表面，以製作咖啡渣/奈米銀的複合材料，並測試其抗菌能力、觸媒活性、及光熱性質，使原始的咖啡渣賦予新的生命，得以應用在殺菌材料、觸媒及軟質致動機(Actuator)等。此外，咖啡渣/奈米銀複合材料的製備過

程中無須額外添加分散劑、封端劑或還原劑，藉由減少化學藥品的使用，更是環境友善的綠色生產。

貳、目的

在本綠色化學創意競賽，我們使用農業廢棄物「咖啡渣」作為素材，藉由綠色化學之合成法，雇用咖啡渣作為生物系統及有機載體，使奈米銀直接固定在咖啡渣表面，以製成咖啡渣/奈米銀的複合材料，最後將其發展在殺菌材料、觸媒及軟質致動機等應用（圖 1）。根據本計畫的研究目的，我們設立以下幾個目標，藉由探討綠色合成時所使用的反應參數，如 pH 值、銀離子濃度等，探討咖啡渣/奈米銀複合材料的性質。

- 一、研究咖啡渣將銀離子轉化成奈米銀（Silver Nanoparticles, AgNPs）的能力
- 二、探討咖啡渣/奈米銀複合材料之抗菌性質
- 三、探討咖啡渣/奈米銀複合材料之觸媒活性
- 四、檢測咖啡渣/奈米銀複合材料對進紅外光的光熱效應

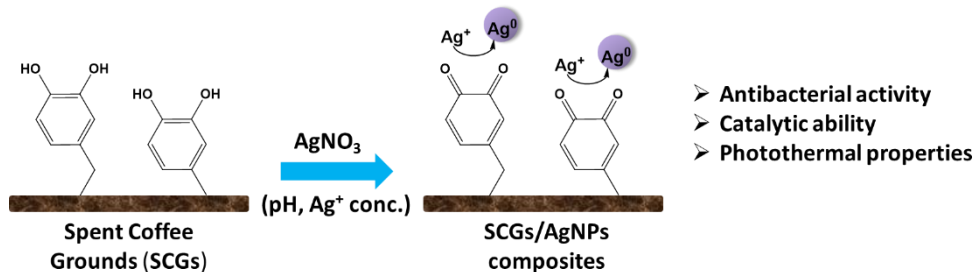


圖 1 使用 SCGs 合成 AgNPs 之示意圖。

參、設備及器材

一、掃描電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope）

由 Thermo Fisher 公司出品，型號為 Phenom ProX，放大倍率為 80~150.000X。在真空環境下，通過聚焦電子束掃描電子表面以得到樣品表面的圖像。

二、紫外光可見光分光光譜儀（UV/Vis spectrophotometer）

由 ChromTech 公司出品，型號為 CT-2800。其原理乃是利用 UV/Vis 燈管做為光源，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線，而後射入樣品管中之水樣中，最後射入光電管中將光能轉換為電器訊號，藉由樣本及空白水樣間所吸收之光能量差，與標準液之能量吸收值相比較，以檢測樣本中之待測物濃度。

三、X-射線繞射分析儀（X-ray Diffractometer）

由 PANalytical 公司出品，型號為 X'Pert³ Powder，其原理是當一束 X 射線和樣品交互，用生成的衍射圖譜來分析物質晶體結構。本實驗以 4°/min 的掃描速率、2θ 掃描範圍為 10°~80°、電壓 40 kV、電流 40 mA 的條件下進行分析。

四、紅外線二極管雷射（Laser Diode）

由 CNI 公司出品，型號為 MDL-III-808。操作功率為 1.5 W，雷射光譜範圍為 808 nm。

五、電感耦合電漿體發射光譜 (Inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)

使用 Thermo Scientific 公司出產，型號為 iCAP 700 之 ICP-OES 進行 AgNPs 的含量分析。首先將樣品以硝酸消化，接著使用 DI 水稀釋。通過 0.22 μm 的過濾器過濾後，分析樣品中的銀的含量。使用三個重複樣品來分析銀濃度。

肆、過程或方法

一、SCGs 的前處理

收集超商沖泡咖啡後所殘留的 SCGs 廢棄物。首先，以 DI 水沖洗數次，經 50°C 烘乾後，使用異丙烷提取殘油與不純物，接著以 30 mesh 的篩子過篩，再以研鉢細磨出所需用量。

二、SCGs/AgNPs 複合材料之製備

將 1 mg 的 SCGs 浸泡於 10 ml 之 50 mM AgNO_3 水溶液，並在該溶液中以 0.1 M HCl 或 0.1 M NaOH 分別調配出為 pH 值為 2.5、4.5 或 9.5 的反應溶液，經 3 小時浸泡後，收集 SCGs/AgNPs，並以大量 DI 水洗滌，以去除殘留物及多餘試劑。最後，置於 50°C 之烘箱乾燥。所製得樣品以 SEM 觀察樣本形貌，XRD 確認奈米銀生成。

三、PET/SCGs/AgNPs 複合材料之製備

將所回收的 coca cola 之 polyethylene terephthalate (PET) 寶特瓶以 DI 水沖洗數次，並將其剪成小於 0.5×0.5 cm^2 的碎片。首先，先以 Trifluoroacetic acid (TFA) 將 PET 溶解，使其成為 15% (w/v) 之溶液，進一步秤取 15% (w/v) SCGs 及 22.5% (w/v) NaCl，並均勻混合於上述溶液，待溶液分散成泥狀，且其酌量倒於乾淨之玻璃板上，並以間距為 350 μm 的刮刀進行推展以形成 PET/SCGs 薄膜，最後以大量 DI 水浸泡，使 NaCl 溶出。完成後，將 PET/SCGs 薄膜裁切成 1×1 cm^2 方形大小，並個別浸泡在 1、10 及 50 mM AgNO_3 溶液 6 小時，最後以大量 DI 水沖洗數次。所製得樣品以 SEM 觀察樣本形貌，XRD 確認奈米銀生成，並使用 ICP-OES 定量奈米銀含量。

四、SCGs/AgNPs 凝膠之製備

秤取 500 mg 的 *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) 及 10 mg 的 *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA) 於 1 mL 的 DI 水予以溶解，再分別加入 5%、10%、15% (w/w) 的 SCGs/AgNPs，使其得以均勻散佈，最後加入 1.2% (w/w) 起始劑 ammonium persulfate/*N,N,N',N'*-tetramethyl ethylenediamine (APS/TEMED)，並將混合溶液倒入模具，待凝膠化後浸入 DI 水使其膨潤。

五、抗菌測試

培養基的配製：15 g 的 tryptone type、5 g 的 soya peptone 和 5 g NaCl 混合於 1 L 的去離子水，並以高溫高壓滅菌釜滅菌 30 分鐘。細菌緩衝溶液的配製：9 g 的 NaCl 溶於 1 L 的去離子水，並以高溫高壓滅菌釜滅菌 30 分鐘。首先，將儲存於 4°C 之大腸桿菌 (*E. coli*) 接種至培養液，以 80 rpm 的轉速 37°C 培養 24 小時。活化的細菌以緩衝溶液稀釋

到 10^6 CFU。取 1 毫升的菌液與樣品接觸 1 小時後，經稀釋並塗佈於固態培養基上，隔日，利用計算活菌生長之菌落數 (N)，以求得存活分率 (Fractional survival)，公式如下：

$$\text{Fractional survival} = \frac{N_{\text{sample}}}{N_{\text{control}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中 N_{sample} 為樣品的菌落數； N_{control} 為未經樣品處理的菌落數。

抑制圈法 (Zone of inhibition)：首先，將 6 mm 的濾紙浸泡在 50 mg/mL 的樣本中 1 小時。另取 0.1 mL 之 10^6 CFU 之菌液均勻塗抹於固態培養基，將以製備好的樣本濾紙放置在固態培養基上，接著放入 37°C 的培養箱 24 小時。觀察並量測抑菌圈的大小，測量方式為包含樣品在內的抑菌圈直徑，單位為 mm；若無抑菌圈，則以樣本之直徑表示。

六、催化測試

將 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的 PET/SCGs/AgNPs 浸泡於 15 mL 的 4-nitrophenol (0.08 mM) 及 3.3 mL NaBH_4 溶液 (0.64 M) 的混合溶液。使用 UV-vis 光譜儀檢測 400 nm 的吸光度，以研究 4-nitrophenol 還原為 4-aminophenol 的催化活性。對照組採用無 AgNPs 負載的 PET/SCGs 複合材料。

七、光熱效應測試

為了研究 SCGs/AgNPs 的光熱效應，將不同含量的 SCGs/AgNPs 分散於 DI 水中，用 NIR 激光 (808nm) 照射，並使用電子式溫度計紀錄溫度的變化。

SCGs/AgNPs 凝膠的光熱效應，同樣也是用 NIR 激光照射，通過攝像機實時監控凝膠的尺寸變化。

伍、 結果與討論

一、SCGs/AgNPs 的製備及其抗菌性質

(一) pH 值對於 SCGs/AgNPs 製備之影響

在本研究中，我們使用 SCGs 用作為綠色合成之生物系統，使其同時作為有機載體及還原劑，來製造 SCGs/AgNPs 複合材料。首先，我們試圖了解反應 pH 值對 SCGs 表面 AgNPs 分佈的影響。圖 2A 為 SCGs 及 SCGs/AgNPs 的 SEM 影像。透過電子束掃描，可觀察到 SCGs 的表面呈現不規則狀的形貌且有許多的內孔隙。進一步觀察 pH 2.5、pH 4.5 及 pH 9.5 條件下所製備之 SCGs/AgNPs 的形貌。從 SEM 影像可觀察到 SCGs/AgNPs 表面上有許多的小亮點。在 pH 2.5 的 SCGs/AgNPs 表面，可見少量的小亮點，其平均直徑為 $24.6 \pm 3.3 \text{ nm}$ ，推測為 AgNPs。在 pH 4.5 的 SCGs/AgNPs 表面，可見更多的小亮點分佈在 SCGs 表面，這些小亮點呈現均勻的球狀，平均直徑約為 200 nm。不同於 pH 2.5 及 pH 4.5 所製備的 SCGs/AgNPs，pH 9.5 所製成的 SCGs/AgNPs 有大量的小亮點團簇在 SCGs 表面上。

通過 XRD 分析可以確認 SCGs 上的小亮點和團簇是 AgNPs 的存在。從圖 2B 中可以看出，SCGs 中 2θ 值為 22° ，其為纖維素的結晶峰[16]。當 SCGs 浸泡於硝酸銀溶液後，pH 2.5 所製備的 SCGs/AgNPs 可觀察到 6 個新增的峰，除了在 $2\theta = 22^\circ$ 時有一個 SCGs 的強峰，6 個新增的峰，其 2θ 值分別為 28° 、 32° 、 38° 、 44° 、 64° 和 75° ，其中， $2\theta = 28^\circ$ 及

32°為 AgCl (111) 和 (200) [17], $2\theta=38^\circ$ 、 44° 、 64° 及 75° 為銀晶體的 (111)、(200)、(220) 和 (311)。值得注意的是, 在 pH 4.5 及 9.5 所製備的 SCGs/AgNPs, 其 XRD 圖譜上只觀察得到 4 個新增的峰, 包含 $2\theta=38^\circ$ 、 44° 、 64° 及 75° , 皆為銀晶體的 (111)、(200)、(220) 和 (311)。我們推斷, 在非常低的 pH 值, 由於溶液中含有氯離子, 氯離子和銀離子會結合形成 AgCl 晶體, 因此在 pH 2.5 的製備條件下會得到 AgCl 的異質成核。相反的, pH 4.5 和 pH 9.5 因溶液不含氯離子, 因此 XRD 所得之晶體只有銀晶體。這個結果可確認, 在 pH 4.5 和 pH 9.0 的反應條件下, 可以產生無雜質的 AgNPs。

一般而言, 使用植物提取物中的酚類化合物進行金屬還原之機理是藉由酚類化合物 (例如咖啡因或茶鹼) 與金屬鹽溶液混合時, 多酚化合物的羥基和羧基可與金屬離子形成絡合物, 使其還原成金屬原子, 形成的金屬核進一步生長, 從而產生金屬奈米粒子, 因此這些酚類化合物被視為金屬奈米顆粒合成的還原劑和穩定劑[18, 19]。早期的研究指出, SCGs 含有大量的 chlorogenic acid 及其衍生物, 例如 caffeoylquinic acids、feruloylquinic acids 和 *p*-coumaroylquinic acids [20]。我們推測這些酚類化合物扮演還原劑的作用, 將 Ag 離子還原為銀原子。因此, 通過 SEM 圖像可以觀察到 SCGs 表面上有 AgNPs 的形成, 並且可以通過 XRD 圖證實。

近年來, 有許多研究使用植物提取物合成金屬奈米顆粒, 研究發現 pH、銀離子濃度等皆在合成中起了關鍵作用[21]。通常, 在酸性 pH 下, 由於形成銀奈米晶的成核過程較少, 因此通常可合成出少量且大尺寸的奈米顆粒。相反的, 在高 pH 值下, 由於可用官能團 (例如 -OH 離子) 發生快速成核的過程, 因此通常合成出大量且尺寸較小的奈米顆粒 [22]。在這項研究中, 我們直接使用 SCGs 生成 AgNPs, 並研究 pH 的效應, 結果發現, 由於 pH 值太低, 在 SCGs 上觀察到 AgCl 的生長。而在 pH 4.5 時, 則可在 SCG 表面上形成高度分散且大尺寸的 AgNPs。相反的, 在 pH 9.5 條件下, 所觀察到的 AgNPs 團簇皆是由小尺寸的奈米顆粒所構成。這些結果也證實 pH 對控制 SCGs 合成 AgNPs 的形狀, 大小和純度的影響是重要的因素。

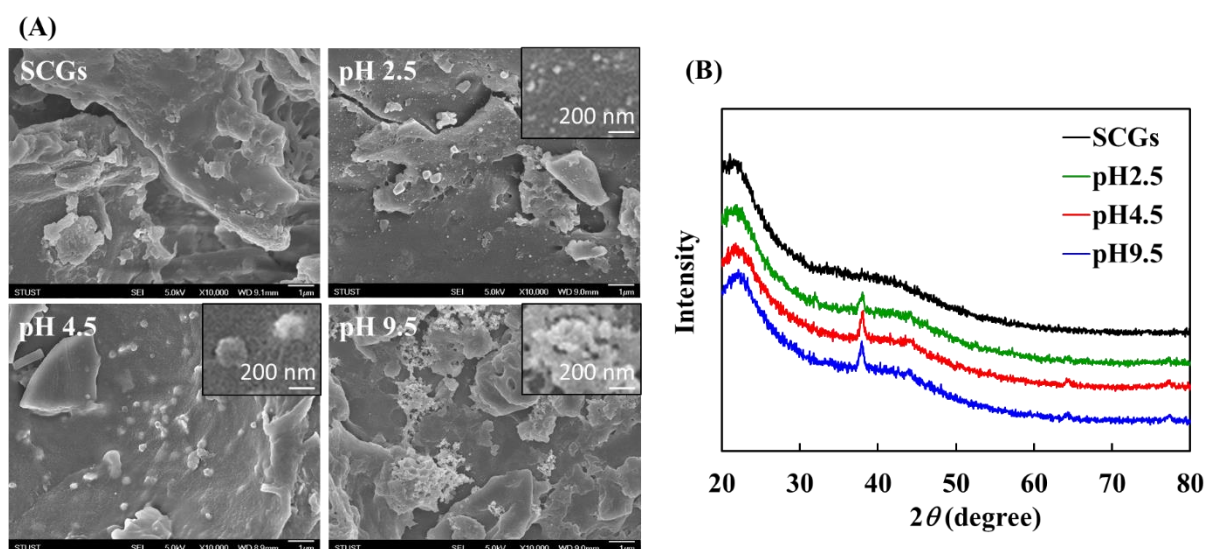


圖 2 SCGs 及 SCGs/AgNPs 的 SEM 影像 (A) 及 XRD 圖譜 (B)。

(二) SCGs/AgNPs 的抗菌活性

自古以來，研究表明銀及咖啡渣具有抗菌功能[23, 24]，因使我們假設，所製備的 SCGs/AgNPs 應該同時具有銀及咖啡產品的抗菌協同作用。在此，我們選用分散性及純度較佳的 pH 4.5 之 SCGs/AgNPs 進行研究，為了比較 SCG 和 SCGs/AgNPs 的滅菌效率，我們以接觸殺滅法及抑制圈法研究對 *E. coli* 的殺菌效率。圖 3A 顯示 5-100 mg/mL 的 SCGs 對 *E. coli* 的殺滅沒有明顯的增加或減少，然而，5 mg/mL 的 SCGs/AgNPs 表現出輕微的抗菌性能。當 SCGs/AgNPs 的含量增加時，*E. coli* 的存活率逐漸下降，特別是在 25-100 mg/mL 的範圍內，SCGs/AgNPs 對接種物的殺滅效果最佳。

SCGs/AgNPs 的抗菌活性也可用抑制圈法來驗證，這種方法可研究浸出的殺菌劑對於抑制細菌生長的能力。圖 3B 顯示 *E. coli* 在對照組和 SCGs 組上皆未形成抑制圈。相反的，SCGs/AgNPs 樣品具有 8.3 ± 0.3 mm 的清晰抑制區，表明對細菌生長具有抑制作用。這個現象可能是因為 AgNPs 的存在，當釋放 Ag^+ ，可與細菌酶的巰基結合而干擾 DNA 複製[25]，因此表現出極佳的殺菌能力。根據接觸殺滅法和抑制圈法的結果，我們也可以結論，接觸殺傷機制 (Contact killing) 和釋放殺菌機制 (Release killing) 皆是 SCGs/AgNPs 主要的抗菌機制。

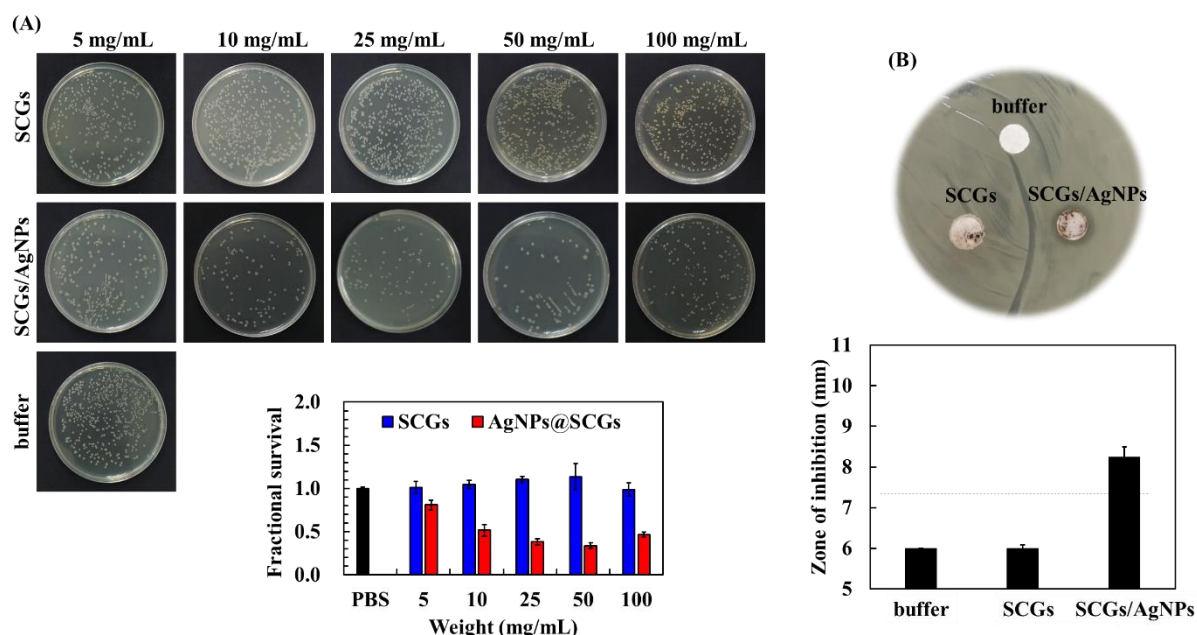


圖 3 SCGs 及 SCGs/AgNPs 對抗大腸桿菌之抗菌活性。

(A) 接觸殺滅法；(B) 抑制圈法。

二、PET/SCGs/AgNPs 的製備及其光觸媒活性

(一) 銀離子濃度對於 PET/SCGs/AgNPs 製備之影響

不同於直接使用咖啡渣進行銀離子還原，在此段落，是將所製備的 PET/SCGs 浸入不同的 $AgNO_3$ 溶液 (1、10 和 50 mM) 中 6 小時，以研究 AgNPs 是否能在 PET/SCGs 上生成，並討論 $AgNO_3$ 濃度對 AgNPs 生成的影響。從上個段落的結果得知，SCGs 含有大量的酚類化合物，即使製成 PET/SCGs，其中的 SCGs 仍可將銀離子還原為銀奈米顆粒。如圖 4A 所示，PET/SCGs 呈現表面粗糙且多孔的結構。經 $AgNO_3$ 的浸泡，PET/SCGs/AgNPs_1 的表面上形成一些平均粒徑為 34.61 ± 5.37 nm 的小亮點。當銀離子的濃度增加時，PET/SCGs/AgNPs_10 表面的小亮點更大，平均粒徑為 38.84 ± 4.10 nm，這是

因為溶液中含有較高濃度的銀離子，提高 AgNPs 合成的產率。在 PET/SCGs/AgNPs_50 下，粒徑持續增加至 41.54 ± 5.32 nm，除此之外，由此離子濃度增高，使得還原反應的粒子數上升而導致團聚。

這些 PET/SCGs/AgNPs 的樣品以 XRD 進行分析。圖 4B XRD 圖譜顯示，在 $2\theta = 22^\circ$ 、 28° 、 32° 、 38° 、 44° 、 64° 和 75° 處有強烈的峰，包含了無定形的 PET/SCGs、AgCl 結晶 (111) 和 (200)、及銀 (111)、(200)、(220) 和 (311)。其中， $2\theta = 22^\circ$ 為 SCG 之纖維素的無定形峰。 $2\theta = 28$ 和 32° 為 AgCl 晶體，這可能是由於在製作 PET/SCGs 時，我們加入大量的 NaCl 以增加複合材料的孔隙度，當殘留的氯離子與銀離子結合，形成 AgCl 的異質核。儘管檢測到 AgCl 特徵峰，但 XRD 圖譜仍顯示銀晶體在面心立方 (FCC) 晶體的結構。因此，確認 PET/SCGs 也可藉由綠色合成方法得到 AgNPs。

我們進一步使用 ICP-OES 評估 AgNO_3 濃度對 AgNPs 負載量的影響。在 PET/SCGs 的樣品中未檢測到任何的銀，在 PET/SCGs/AgNPs_1、PET/SCGs/AgNPs_10 及 PET/SCGs/AgNPs_50 的樣品中分別測得的銀含量為 0.938 、 2.083 和 $5.417 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。這個結果顯示 AgNPs 的含量與 AgNO_3 的濃度成正比的線性關係。幾個先前的文獻表明，植物提取物的濃度對奈米顆粒的分佈具有顯著的影響[26]。他們發現，在恆定 AgNO_3 濃度時，高濃度的植物提取物具有較少的聚集。反之，使用低濃度的植物提取物會產生聚集的奈米顆粒。這種現象是因為植物提取物的功能性配體 (Functional ligands) 可包覆奈米顆粒的表面，使奈米顆粒有良好的穩定性而不產生聚集[26]。與這些文獻相比，本研究將 SCGs 嵌入 PET 基質中，由於 SCGs 的量恆定，且功能性配體也被嵌入高分子基質內，因此，當過量的 AgNO_3 與恆定的咖啡提取物結合時，導致 PET/SCGs/AgNPs_50 表面產生大量的 AgNPs 聚集。

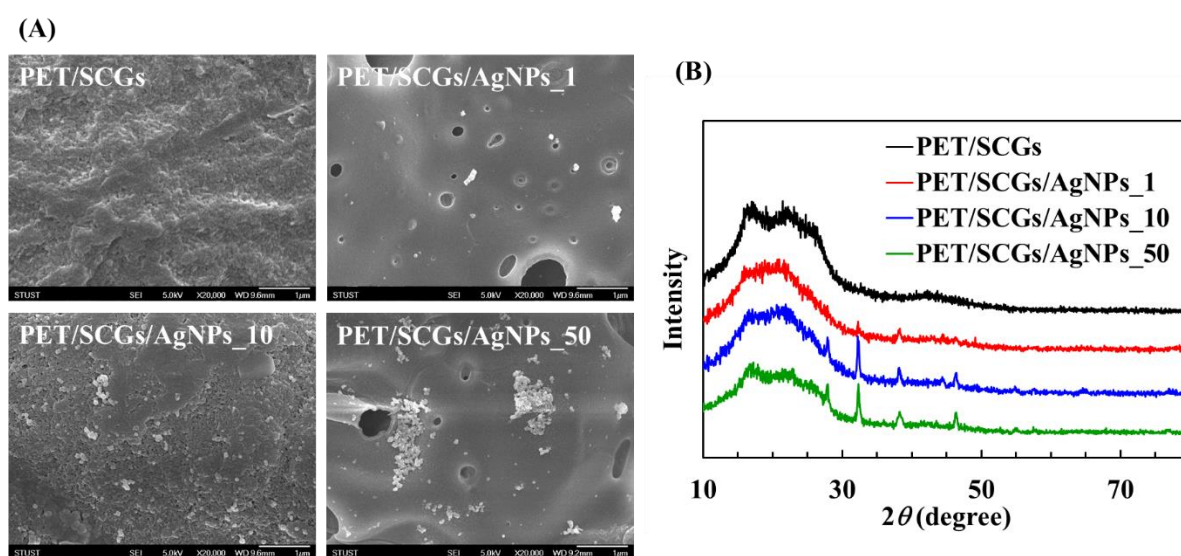


圖 4 PET/SCGs 及 PET/SCGs/AgNPs 的 SEM 影像 (A) 及 XRD 圖譜 (B)。

(二) PET/SCGs/AgNPs 的光觸媒活性測試

金屬奈米顆粒，如 AgNPs 已被許多文獻認為是一種具有高原子活性的材料，可用於催化反應。為了證明本研究以咖啡衍生的複合材料所合成之 AgNPs 也可表現出金屬奈米顆粒的特徵，我們使用 4-nitrophenol 還原成 4-aminophenol 的反應作為催化模型，分析 PET/SCGs/AgNPs 的催化動力學。

淡黃色的 4-nitrophenol 是一種用於皮革、染料或顏料工業中的殺菌劑，其有高度的毒性，因此，減量是一種對於改善環境和健康勢在必行的方法。當 PET/SCGs/AgNPs 浸入 4-nitrophenol 溶液中時，可觀察到淡黃色溶液逐漸脫色為透明，證明成功還原 4-nitrophenol (圖 5A)。通過 UV-vis 光譜在不同時間下，收集波長 400 nm 的吸收光，從圖 5B 的結果可以看到，PET/SCGs (不含 AgNPs) 的吸光度在各種反應時間內均無變化。而 PET/SCGs/AgNPs_1、PET/SCGs/AgNPs_10 及 PET/SCGs/AgNPs_50 的吸光度隨反應時間增加而降低。為了定量 PET/SCGs/AgNPs_1、PET/SCGs/AgNPs_10 及 PET/SCGs/AgNPs_50 的催化活性，通過公式 (2) 計算 4-nitrophenol 還原的轉化率：

$$Conversion = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中 A_t 為 4-nitrophenol 隨著還原反應時間變化的吸光度； A_0 為 4-nitrophenol 初始濃度的吸光度，經計算後可得到轉化率與時間的關係圖。從圖 5C 的結果來說明，PET/SCGs 的樣品在 60 分鐘後轉化率仍非常低，幾乎維持不變，對於 PET/SCGs/AgNPs_1、PET/SCGs/AgNPs_10 及 PET/SCGs/AgNPs_50 的樣品，在反應 20 分鐘時，其轉化率分別為 26.4%、59.7% 和 96.7%，結果顯示當 PET/SCGs 表面負載較多的 AgNPs，可以在同樣的反應時間下有較高的催化活性。

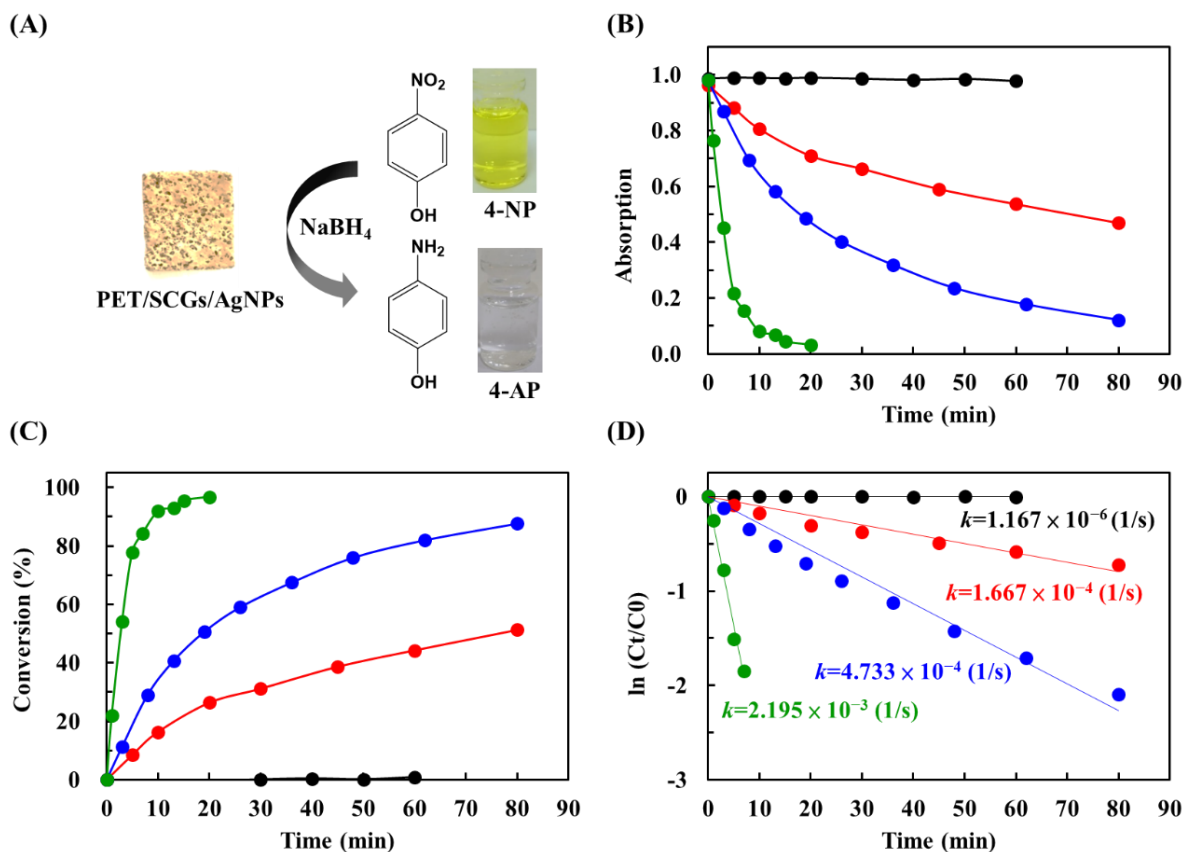


圖 5 (A) PET/SCGs/AgNPs 用於 4-nitrophenol 的催化反應之圖說明。各種 PET/SCGs/AgNPs 之吸光度 (B)；轉化率 (C)； $\ln(C_t/C_0)$ (D) 對時間作圖。

由於在本實驗中所添加之 NaBH₄ 的濃度遠超過 4-nitrophenol 的濃度，可視為擬一級反應 (Pseudo-first-order reaction) [27]，其動力學方程可以描述為公式 3：

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (3)$$

其中 C_0 是初始濃度， C_t 是時間 t 的濃度， k 是化學還原的一級速率常數 (s^{-1})。經計算後可得到 $\ln(C_t/C_0)$ 與反應時間的關係確實為線性，符合一級反應動力學，如圖 5D 所示。PET/SCGs、PET/SCGs/AgNPs_1、PET/SCGs/AgNPs_10 及 PET/SCGs/AgNPs_50 的速率常數分別為 1.167×10^{-6} 、 1.667×10^{-4} 、 4.733×10^{-4} 及 $2.195 \times 10^{-3} s^{-1}$ ，這些樣品的速率常數與 AgNPs 負載量之間呈線性關係，顯示 AgNPs 數量增加，可提供更多的催化活性。這項實驗的結果也可證實，利用回收的廢棄物所得的 PET/SCGs，可在不需添加額外的封端劑或還原劑即可製備 AgNPs，並且製得的 PET/SCGs/AgNPs 還具有催化活性，可謂綠色又環保。

三、SCGs/AgNPs 的光熱性質及其應用

(一) SCGs/AgNPs 的光熱性質

當奈米粒子在特定波長的光照射下，位於粒子表面的自由電子被激發，形成局部且不對稱的電子雲。電子雲相對於原子核的位移（即電荷分離）會在負電子和正原子核之間產生庫倫恢復力，使得電子雲來回振盪，產生所謂的離子體共振效應，使光能轉換為熱能，即所謂的光熱效應 (Photothermal effect) [28]。這類的光熱材料廣泛用於各種生物醫學領域，包括生物傳感器、藥物輸送，或是非生物醫學應用，如蒸汽產生等。在本實驗中，我們將所製備的 SCGs/AgNPs 分散於 DI 水中，探討該材料的光熱性質。圖 6 為不同含量的 SCGs/AgNPs 經 NIR 照射下所呈現的光熱性質。在不含有 SCGs/AgNPs 的 DI 水中，無論 NIR 照射多久，溫度僅上升 $3^\circ C$ 。進一步比較不同含量的 SCGs/AgNPs 分散於 DI 水中的光熱性質，經 5 分鐘照射後，10、50、100 mg/mL 的 SCGs/AgNPs 溫度分別從 $25^\circ C$ 升高至 35、40、 $42^\circ C$ ，持續照光 30 分鐘，溫度持續升高至 47、51、 $57^\circ C$ ，當照光時間持續增加時，溶液的溫度不再持續上升，從實驗結果得知，SCGs/AgNPs 經照光後可以產生熱能，顯示 SCGs/AgNPs 具有光熱效應。且 SCGs/AgNPs 於水中的含量越多時，可提供較多的熱能使水溫升高。

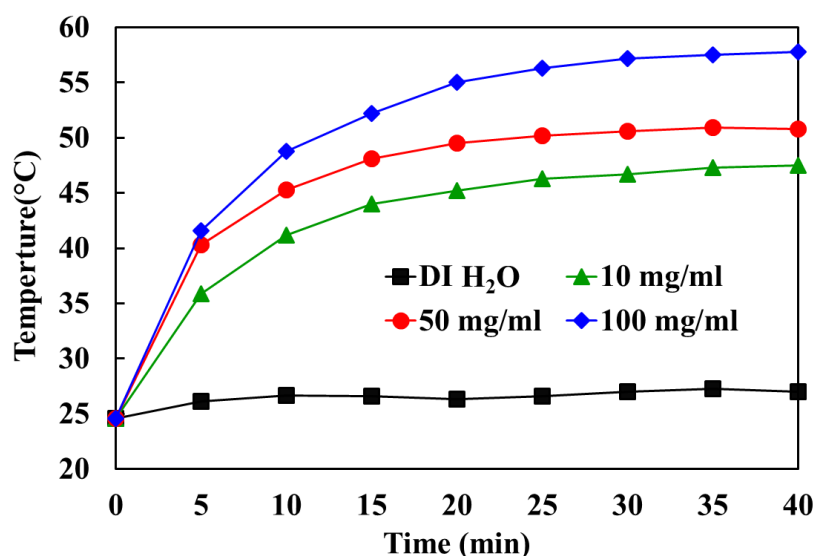


圖 6 SCGs/AgNPs 的光熱性質。

(二) SCGs/AgNPs 於光熱啟動器的應用

Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) 為一種熱敏性高分子，具有 32°C 的低臨界溶解溫度 (Lower critical solubility temperature, LCST)，當環境溫度超過 LCST，PNIPAM 的溶液顏色會從透明無色變為白色。這是由於在較低溫的環境下，高分子鏈與水分子產生氫鍵，導致熵 (Entropy) 降低，因此由焓 (Enthalpy) 主導吉布斯自由能 (Gibbs free energy)。然而，在較高的溫度下，PNIPAM 釋放水分子並發生相分離，當熵增加時，自由能降低[29]。我們將 PNIPAM 製作成水凝膠，並在凝膠中加入不同含量的 SCGs/AgNPs，探討凝膠光熱收縮的變化。首先，我們比較 0%、5%、10%、15% (w/w) 的凝膠，經 NIR 照射後，不含 SCGs/AgNPs 的凝膠，其外觀及體積並無變化，而含有 SCGs/AgNPs 的凝膠，因照光產生熱能，進而使熱敏高分子收縮，因此在圖 7A 中，我們可以觀察到凝膠的體積從原本的溶脹水合狀態轉變為收縮的脫水狀態。其中，含有較高含量的 SCGs/AgNPs 凝膠，肉眼可觀察到更明顯的體積收縮。經計算，0%、5%、10% 及 15% (w/w) SCGs/AgNPs 含量的凝膠，收縮率分別為 36%、47%、69% 及 85% (圖 7B)。

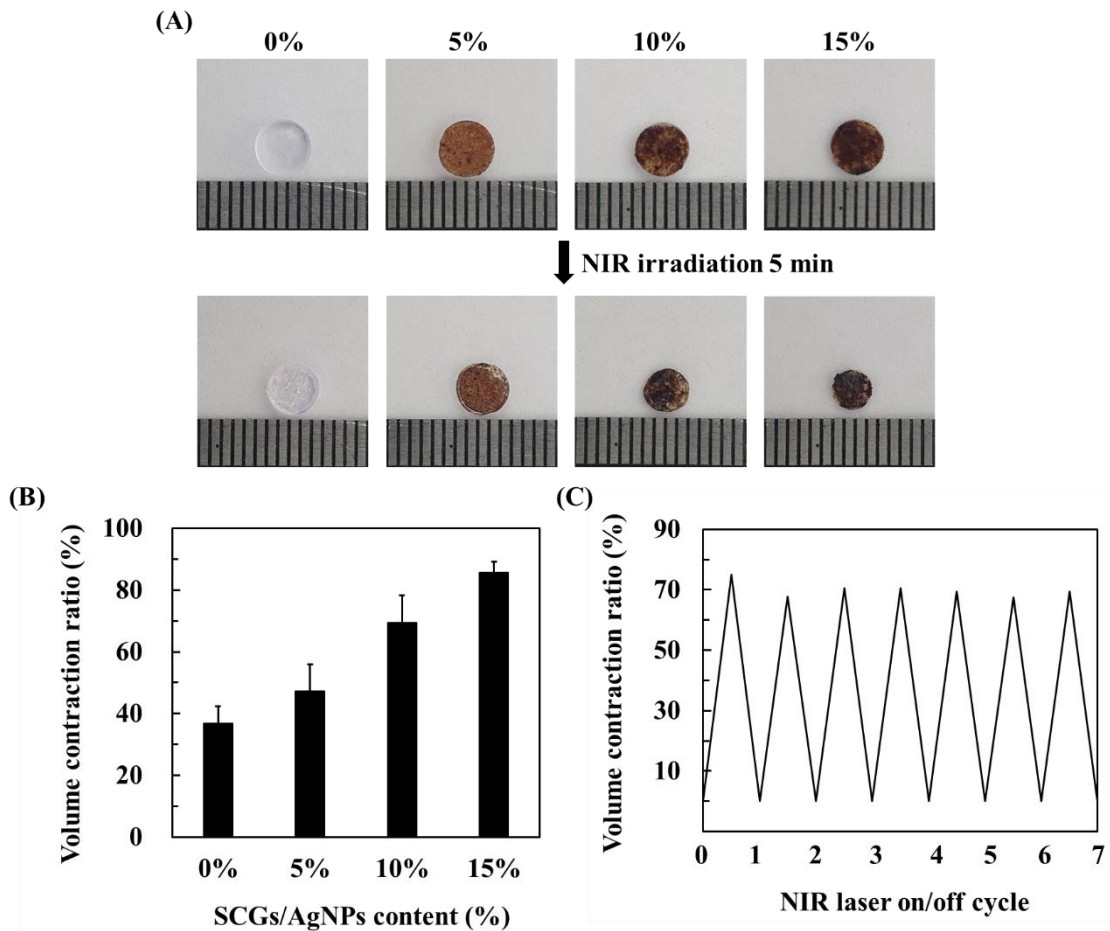


圖 7 (A) 不同含量的 SCGs/AgNPs 分散於 PNIPAM 凝膠及照射 NIR 後凝膠體積收縮之外觀。(B) 不同 SCGs/AgNPs 含量的凝膠之體積收縮率。(C) 10% SCGs/AgNPs 凝膠之 NIR 照射/冷卻循環 (照射時間：5 分鐘；冷卻時間：30 分鐘)。

PNIPAM 凝膠經常被使用在傳感器、組織工程或藥物輸送等領域[30]。在非生物醫學應用，也可做為促動器，藉由外部刺激轉換為機械運動[31]。因此，評估材料的光熱穩定性是重要的關鍵參數。我們選用 10% (w/w) SCGs/AgNPs 含量的凝膠進行重複照光測試，

經 5 分鐘 NIR 照射後凝膠收縮，當浸回冷水中凝膠復水膨脹。從圖 7C 的結果得知，對凝膠進行 7 個週期的 NIR 照射與冷水浸泡，結果顯示每次體積的收縮率保持一致，表明該凝膠具有出色的穩定性。綜合測試的結果，我們展示一種將光響應的 SCGs/AgNPs 驅動熱響應凝膠，為製造水凝膠傳感器或致動器提供一個潛在的平台。

陸、 結論

在本研究中，我們僅使用 SCGs 與 AgNO₃，在不添加額外的化學試劑，通過綠色合成法將 AgNPs 錨定在 SCGs 的表面上，並藉由改變合成時的 pH 值和 AgNO₃ 濃度，控制 AgNPs 的純度、分佈及大小。所製備的 SCGs/AgNPs 複合材料不僅具有極好的抗菌能力，還能降解 4-nitrophenol。此外，SCGs/AgNPs 具有光熱效應，可包覆於 PNIPAM 凝膠中，以製作成光熱致動器。這項研究，以綠色合成法將廢棄物再利用，製得的複合材料在抗菌產品、觸媒產品用以消除危害化學物質、或是具有光熱驅動的促動器，未來皆具有潛在的應用價值。

柒、 參考資料及其他

- [1] A.S. Franca, L.S. Oliveira, Coffee processing solid wastes: current uses and future perspectives, *Agricultural wastes* 9 (2009) 155-189.
- [2] M. Arya, L.J.M. Rao, An impression of coffee carbohydrates, *Critical reviews in food science and nutrition* 47(1) (2007) 51-67.
- [3] E.E. Kwon, H. Yi, Y.J. Jeon, Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds, *Bioresource technology* 136 (2013) 475-480.
- [4] N.S. Caetano, V.F. Silva, A.C. Melo, A.A. Martins, T.M. Mata, Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications, *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(7) (2014) 1423-1430.
- [5] N. Kondamudi, S.K. Mohapatra, M. Misra, Spent coffee grounds as a versatile source of green energy, *Journal of agricultural and food chemistry* 56(24) (2008) 11757-11760.
- [6] E. Sendzikiene, V. Makareviciene, P. Janulis, S. Kitrys, Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel, *European journal of lipid science and technology* 106(12) (2004) 831-836.
- [7] A.A. Chavan, J. Pinto, I. Liakos, I.S. Bayer, S. Lauciello, A. Athanassiou, D. Fragouli, Spent coffee bioelastomeric composite foams for the removal of Pb²⁺ and Hg²⁺ from water, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4(10) (2016) 5495-5502.
- [8] Z. Sroka, W. Cisowski, Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids, *Food and Chemical Toxicology* 41(6) (2003) 753-758.
- [9] E.I. Solomon, U.M. Sundaram, T.E. Machonkin, Multicopper oxidases and oxygenases, *Chemical reviews* 96(7) (1996) 2563-2606.
- [10] J.P. Klinman, Mechanisms whereby mononuclear copper proteins functionalize organic substrates, *Chemical reviews* 96(7) (1996) 2541-2562.
- [11] G. Hua, N. Otsuka, D. Grillo, Y. Fan, J. Han, M. Ringle, R. Gunshor, M. Hovinen, A. Nurmikko, Microstructure study of a degraded pseudomorphic separate confinement heterostructure blue-

green laser diode, Applied physics letters 65(11) (1994) 1331-1333.

- [12] D. Albert, J. Nürnberger, V. Hock, M. Ehinger, W. Faschinger, G. Landwehr, Influence of p-type doping on the degradation of ZnSe laser diodes, Applied physics letters 74(14) (1999) 1957-1959.
- [13] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation, The Journal of Physical Chemistry B 104(35) (2000) 8333-8337.
- [14] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, The Journal of Physical Chemistry B 104(39) (2000) 9111-9117.
- [15] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant, The Journal of Physical Chemistry B 105(22) (2001) 5114-5120.
- [16] L.F. Ballesteros, M.A. Cerqueira, J.A. Teixeira, S.I. Mussatto, Characterization of polysaccharides extracted from spent coffee grounds by alkali pretreatment, Carbohydr. Polym. 127 (2015) 347-354.
- [17] C. Han, L. Ge, C. Chen, Y. Li, Z. Zhao, X. Xiao, Z. Li, J. Zhang, Site-selected synthesis of novel Ag@AgCl nanoframes with efficient visible light induced photocatalytic activity, J. Mater. Chem. A 2 12594-12600
- [18] S. Irvani, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, Green Chem. 13 (2011) 2638-2650
- [19] A.K. Mittal, Y. Chisti, U.C. Banerjee, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, Biotechnol. Adv. 31 (2013) 346-356.
- [20] A. Zuorro, R. Lavecchia, Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy, J. Clean, Prod. 34 (2012) 49-56.
- [21] M.S. Akhtar, J. Panwar, Y.S. Yun, Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts, ACS Sustain. Chem. Eng. 1 (2013) 591-602.
- [22] M. Sathishkumar, K. Sneha, S.W. Won, C.W. Cho, S. Kin, Y.S. Yun, Cinnamon zeylanicum bark extract and powder mediated green synthesis of nano-crystalline silver particles and its bactericidal activity, Colloids Surf. B: Biointerfaces 73 (2009) 332-338.
- [23] M. Daglia, M.T. Cuzzoni, C. Dacarro, Antibacterial activity of coffee, J. Agric. Food Chem. 42 (1994) 2270-2272.
- [24] S.P. Deshmukh, S.M. Patil, S.B. Mullani, S.D. Delekar, Silver nanoparticles as an effective disinfectant: a review, Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. 97 (2019) 954-965.
- [25] T.C. Dakal, A. Kumar, R.S. Majumdar, V. Yadav, Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles, Front. Microbiol. 7 (2016) 1831.
- [26] A. Gangula, R. Podila, R. M, L. Karanam, C. Janardhana, A.M. Rao, Catalytic reduction of 4-nitrophenol using biogenic gold and silver nanoparticles derived from *Breynia rhamnoides*, Langmuir 27 (2011) 15268-15274.
- [27] B. Baruah, G.J. Gabriel, M.J. Akbashev, M.E. Booher, Facile synthesis of silver nanoparticles stabilized by cationic polynorbornenes and their catalytic activity in 4-nitrophenol reduction, Langmuir 29 (2013) 4225-4234.
- [28] M. Kim, J.H. Lee, J.M. Nam, Plasmonic photothermal nanoparticles for biomedical applications, Adv. Sci. 6 (2019) 1900471.
- [29] L. Song, J. Lin, P. Liu, J. Li, S. Jiang, D. Huang, Quantitative determination of the spring entropy effect and its indication of the conformational change of polymer coils with varying

concentration in aqueous poly(N-isopropylamide) solutions, RSC Adv. 9 (2019) 5540-5549.

- [30] L. Klouda, Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications: A seven-year update, Eur. J. Pharm. Biopharm. 97 (2015) 338-349.
- [31] H. Lin, S. Ma, B. Yu, X. Pei, M. Cai, Z. Zheng, F. Zhou, W. Liu, Simultaneous surface covalent bonding and radical polymerization for constructing robust soft actuators with fast underwater response, Chem. Mater. 31 (2019) 9504-9512.