
利用植物廢棄物合成含奈米碳點的 的螢光物質

徐晨皓 袁子鈞 劉佳霖 邱泰嘉 胡焯淳*

國立臺東大學 應用科學系

壹、前言

隨著科技快速的發展，過去研究的材料至多為微米等級，近數十年來則改朝向奈米尺度發展，也成了當前科技發展的重要方向。奈米尺寸的材料在醫學、生物感測器開發、能源研究與反應觸媒等相關領域皆有廣泛的應用。其中螢光奈米材料，因本身可發出螢光，在生物標記技術或光電材料的應用有相當大的潛力，如半導體式的量子點的硫化鎘 (CdS) 或硒化鎘 (CdSe)等因其螢光穩定度高的特性已被廣泛的研究。然而，由於市面上高量子產率 (quantum yield, QY, ϕ) 的材料大多含有重金屬成分，因此提高了生物毒性與細胞毒性的風險，不僅在合成過程容易汙染，使用後如無妥適的回收，對環境造成危害也不容小覷。以上這些缺點限制了半導體量子點的應用範圍。近年來發光碳奈米點已經成為一種新穎的材料，具有容易製備、低成本、低細胞毒性、光穩定性和量子尺寸效應等優點(Zhang. Et al., 2010)。近期亦有文獻指出日常飲用的三合一咖啡粉末中即有碳奈米點的存在(Jianget al., 2014)，

可推測碳奈米應有較高的生物相容性與較低的毒性。至今，許多合成奈米碳點的技術已被開發出來，包含：雷射剝蝕法、電弧放電法、電化學、熱分解、超音波和微波法等。其中，熱分解法具有簡便安全且快速有效的特性，在 Wang, Liu, Zhang,和 Lv (2012)的研究中發現，此方法合成出的碳奈米粒子雖然量子產率不高，然具備良好的光學性質、穩定性和生物相容性。

本論文介紹並簡化目前的碳奈米合成方法，利用日常可得的材料合成低毒性且環保的螢光奈米材料，製作過程不須使用任何化學藥品，可適用於國高中生的實驗教材。希望能以簡單安全的製作過程，增進學子對於螢光物質及碳量子點的了解，並可探究奈米螢光材料的應用。

貳、目的

本研究利用落葉做為材料，藉由鍛燒法合成螢光奈米粒子與螢光，並發展其可能的應用。

參、原理

一、熱分解法

熱分解又稱裂解，與乾餾及烷烴的裂

*為本文通訊作者

化反應皆同屬熱分解反應。如果裂解的溫度夠高，則會發生碳化反應，原料裡的有機物，都會轉變為碳。而我們利用鍛燒的方式，分解乾燥後的樹葉粉末，過程需加熱至 280°C。目的是有效的分解樹葉中的有機質，並取得純度較高的碳粉，以利水中溶解後，能得到較高濃度的碳螢光物質。其反應機制如圖一所示。

二、螢光產生機制

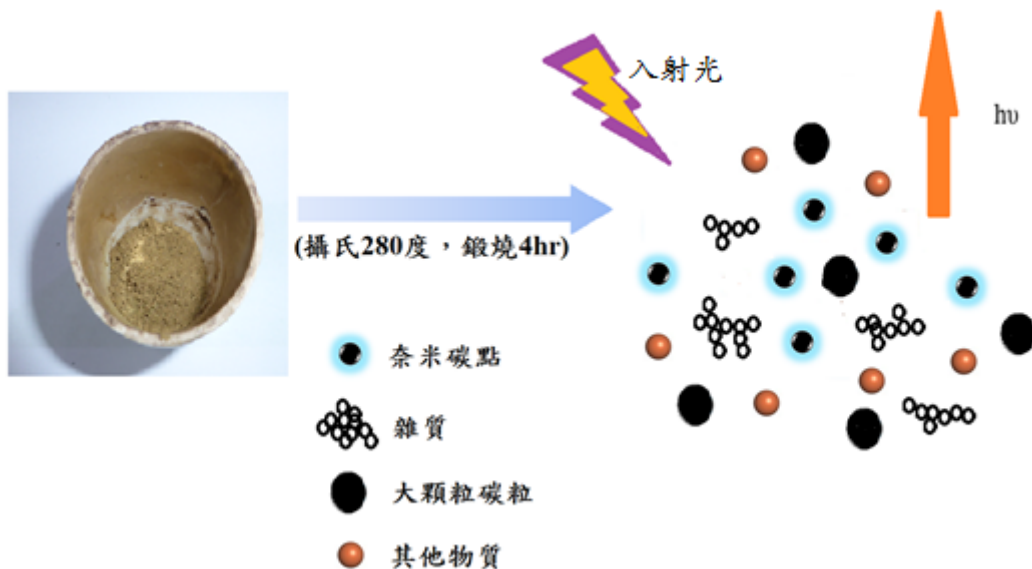
螢光是一種光致發光現象。當某種常溫物質經較高能量的入射光照射後，此物質因吸收光能使電子進入激發態，但因電子激發態上的不穩定，會立即回到穩定的基態位置，並放出光子。通常放射光的波長比入射光的波長還要長，在可見光波段；而且一旦停止入射光，發光現象也隨

之立即消失。具有此種性質之放射光就被稱之為螢光。從 Zhu et al (2013)研究得知，碳奈米點的螢光一般相信與其表面的缺陷有關，文獻亦指出當碳奈米與氮混雜時，其螢光的強度會增強。

肆、材料與儀器

一、儀器

1. 烘箱 uamoto DX-400
2. 高溫爐 A-550
3. 超音波震盪器 DC-200H
4. 離心機 E-centrifuge
5. 紫外燈 UVGL-25
6. 螢光偵測器 F-4500
7. 紫外可見光偵測器 Lambda EZ-201



圖一、反應機制圖

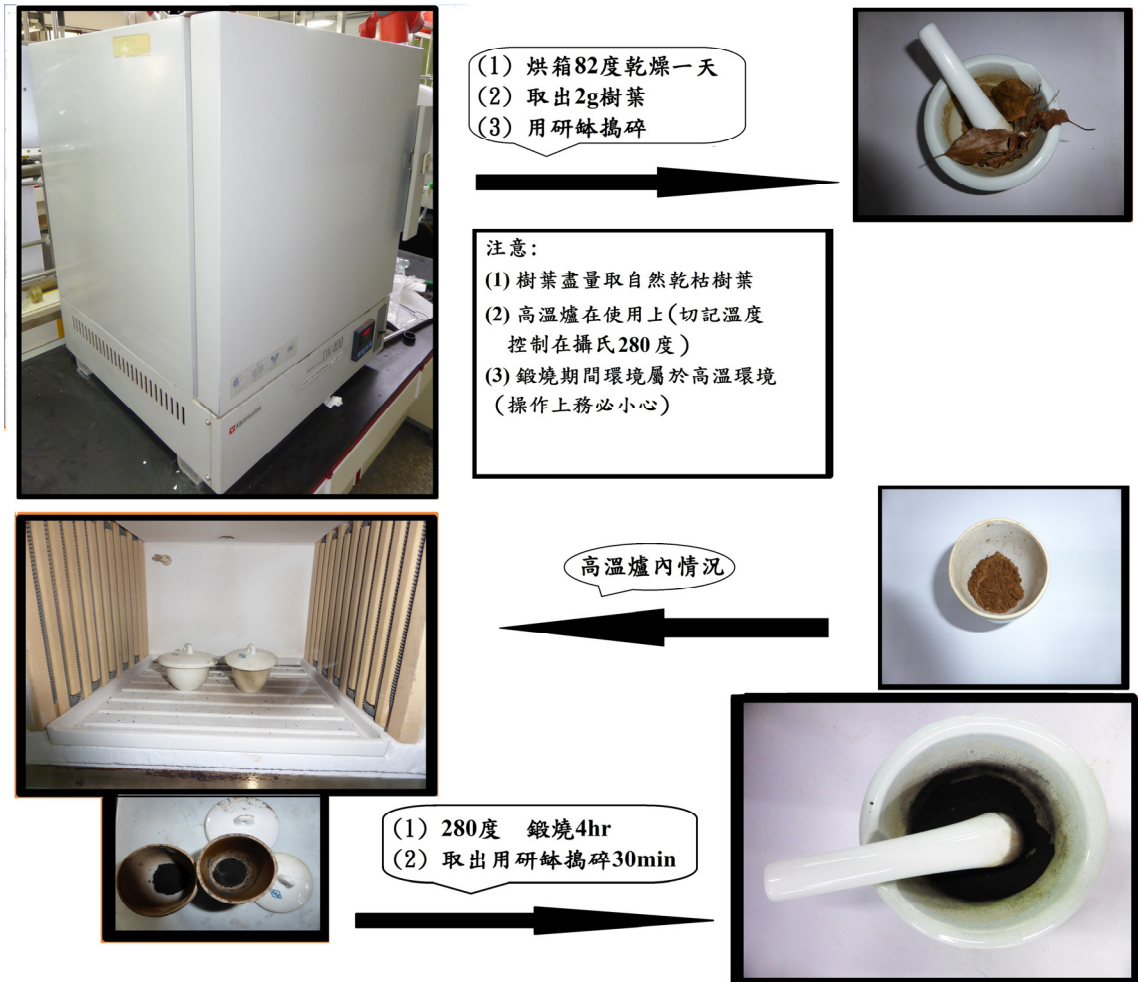
二、材料

1. 離心管
2. 樣品瓶
3. 塑膠乳頭滴管
4. 石英玻璃瓶
5. 研鉢
6. 乾燥樹葉
7. 蒸餾水

伍、實驗步驟

一、乾燥與高溫鍛燒

摘取樹葉進烘箱約 80°C 乾燥二十四小時，取兩克的乾燥樹葉，用研鉢磨成粉末，再進高溫爐 280°C 鍛燒 4 小時。燒完後再取碳化的樹葉粉末，用研鉢均勻研磨細粉狀，即可裝入樣品瓶中進超音波震盪，如圖二。



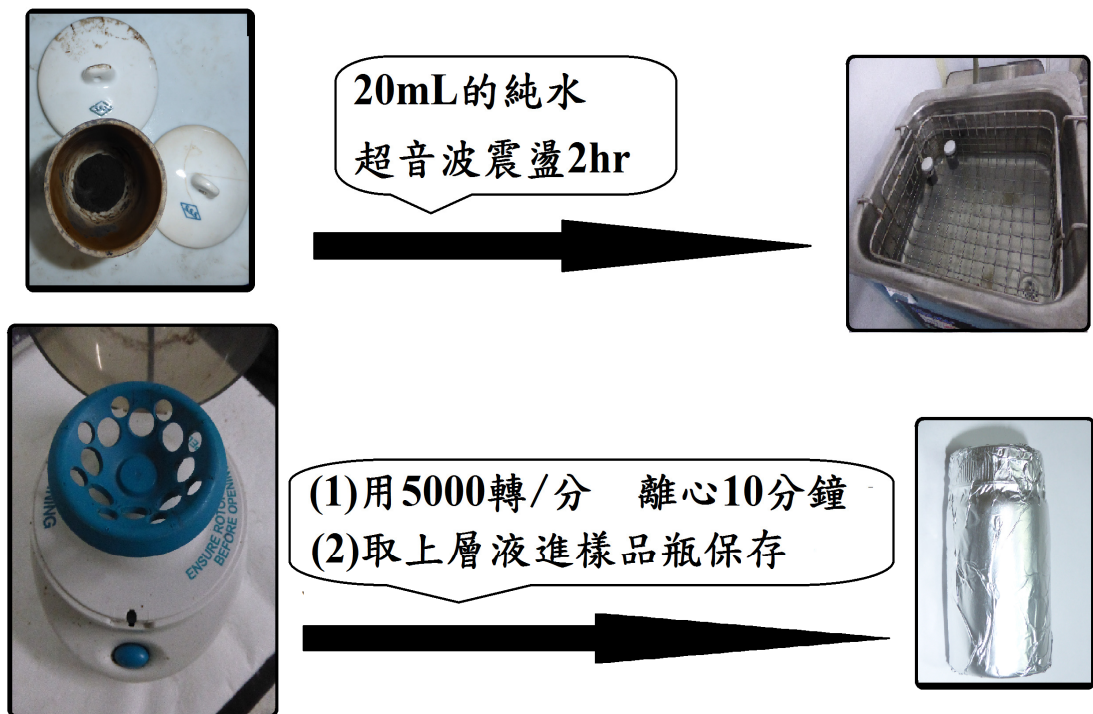
圖二、前處理流程圖

二、分離純化

將碳化樹葉粉末搗碎完，放進樣品瓶中，並加入 20mL 蒸餾水。然後置於超音波震盪器中，震盪 2 小時。時間到後，將溶液移至離心管中，放進離心機，離心 (5000 轉/min) 10min。Hsu, Chen, Ou, Chang 和 Chang (2013)研究指出，離心後取其上層液，即有碳奈米點的成分。樣品離心結束後，將離心管移出離心機，並用乳頭滴管取出離心管內的上層液，置於樣品瓶中以鋁箔紙避光保存，如圖三。

三、碳奈米點之鑒定與其應用

將碳奈米點溶液用蒸餾水稀釋到實驗所需濃度，均勻混合後進行紫外-可見光光譜及螢光光譜之測試。在紫外-可見光光譜可以知道碳奈米點的吸光特性；在螢光光譜可以找尋最佳的激發波長和碳奈米點較佳的稀釋倍率。將碳奈米點放在日光下與 UV 燈下，並觀察其螢光特性。準備一支雷射筆，然後將一道光束通過溶液，並觀察其廷得耳效應。將碳奈米溶液塗抹在桌面上，並在 UV 燈下照射，可以當作隱形墨水。



圖三、碳奈米點與螢光物質合成實驗步驟圖

陸、實驗結果與討論

本合成實驗分成三階段：第一部分先將樹葉進行乾燥，第二部分則為鍛燒，第三部分進行超音波震盪與離心分離純化。所得的產物，只須用水稀釋後，放置於紫外光燈(UVA: 340~400nm)下即可判斷螢光物質是否存在。最後延伸至廷得耳效應現象之觀察與螢光墨水的應用。

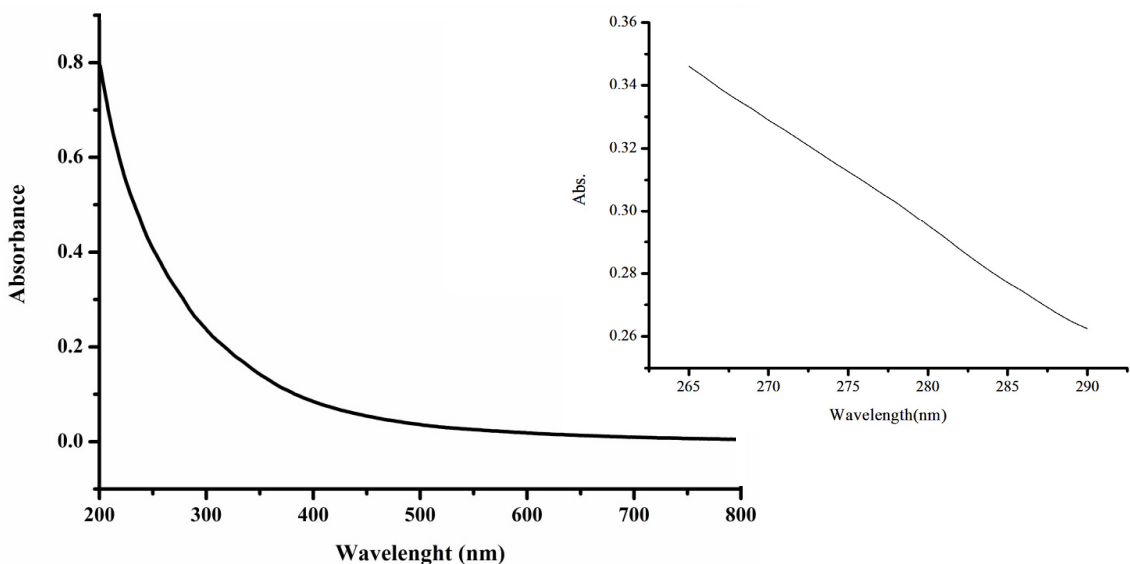
首先將樹葉，放入烘箱去除多餘的水分，經過研磨後再進行高溫鍛燒。當鍛燒後的樹葉粉末大都分解成含碳物質後溶入水中，並利用超音波震盪有效的震碎凝聚或大顆粒的碳塊，使得螢光物質有效的溶解在水中。最後以離心的方法分離純化，依照一般的合成方法還須經過透析分離其他小分子而得純的碳米碳點。本研究簡化透析程序，使實驗過程更符合國高中學子進行。得到的水溶液中存在奈米級的碳粒與其它小分子的螢光物質更容易觀察螢光的產生，同時因水中存在微小顆粒碳點，可以延伸至廷得耳效應之觀察。

一、碳奈米螢光物質之合成

利用樹葉作為碳源，先經烘乾處理後利用研鉢搗碎，再經由高溫爐加熱到280°C進行熱分解。其次則將所得的產物溶於蒸餾水中，進行超音波震盪，增加奈米碳點的水溶性。最後以5000轉/分的速度離心，取上層液即完成。

二、含碳奈米之螢光物質的鑑定

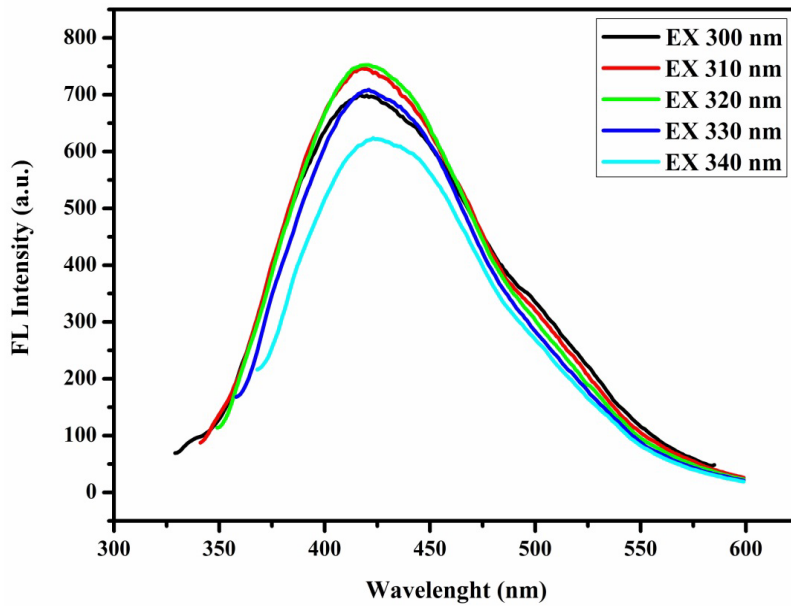
利用吸收光譜與螢光光譜探討合成螢光物質的光學性質。圖四為合成之樣品稀釋 400 倍後之吸收光譜圖。在螢光光譜中利用不同激發波長觀察其放射光譜如圖五所示，從圖中可發現，當入射光為 320 nm 時在 455 nm 可得最強的放射螢光；同時隨入射光由 300nm 至 340nm 時，其最強之放射光譜位置亦往長波常移動。在 De, B. &Karak, N. (2013)的研究中得知在不同激發波長時具有不同的放射波長亦為碳奈米點存在的證據之一。



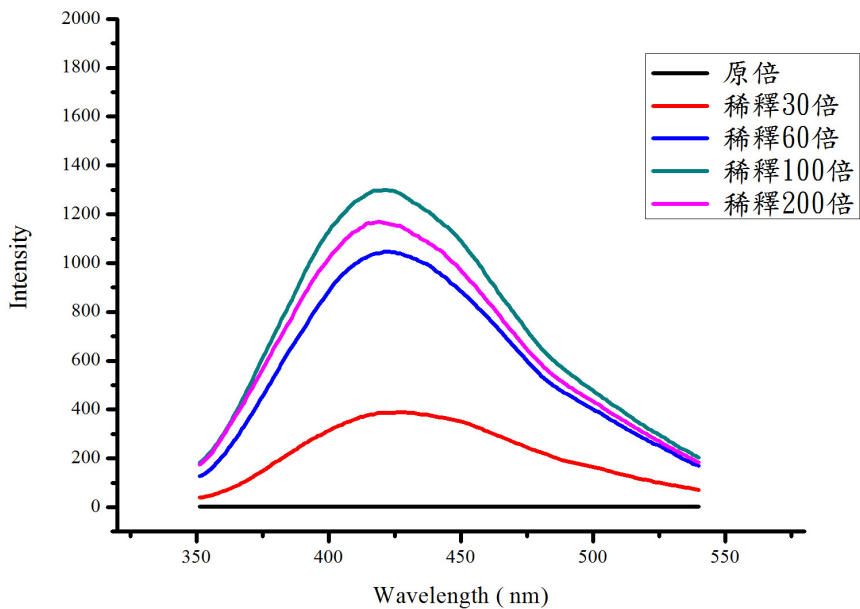
圖四、樣品稀釋 400 倍時之紫外可見光譜圖

將實驗所合成出含奈米碳點的螢光物質，使用激發波長為 320 nm 測定不同稀釋倍率之螢光強度。其結果如圖六所示。對樣品溶液進行稀釋時，螢光強度會隨稀釋而倍率上升。在稀釋 100 倍時螢光

強度最高，隨後繼續稀釋螢光強度就會開始逐漸減弱，如圖六。判斷因高濃度時，樣品易產生自吸收現象。稀釋後降低此現象的影響。



圖五、樣品在不同激發波長時之螢光光譜圖(激發波長 320nm)

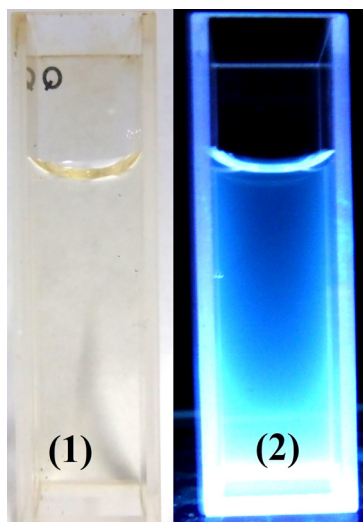


圖六、樣品於不同稀釋倍率時之螢光光譜圖 (激發波長 320nm)

三、螢光碳點與螢光物質之應用

(一) 直接觀察 UV 燈下產生螢光之現象

利用螢光物質能受到短波長(如 UV 光)的影響，出現螢光的現象，觀察實驗所合成出的樣品是否存在螢光性質。圖七顯示編號 1 與 2 分別為樣品稀釋 100 倍後在一般日光燈與紫外燈下的碳螢光物質。樣品在一般日光燈照射下，透明無色；在 UV 燈照射下，有藍色螢光產生。由此可知，在日光的照射下是無法產生螢光。

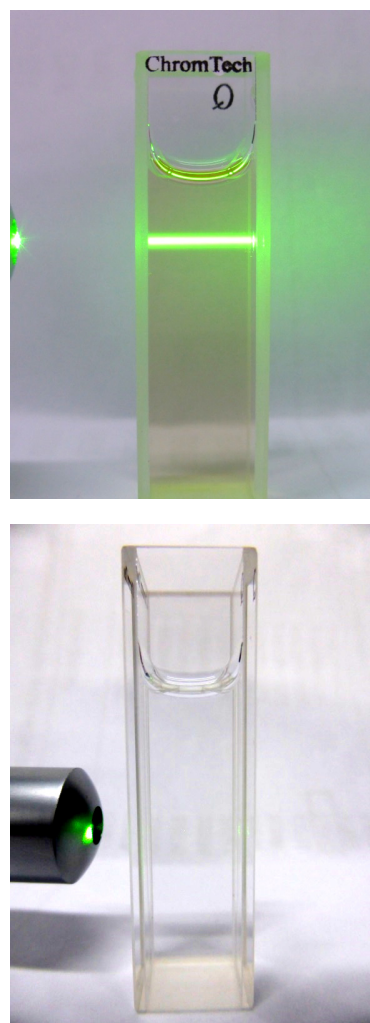


圖七、樣品在(1)日光下與(2)UV 燈下的的對照圖

(二) 廷得耳效應觀察

用一束雷射光透過膠體，從入射光的垂直方向可以觀察到膠體裡散射出另一條光束，此種現象叫廷得耳效應 (Tyndall effect)。廷得耳效應可以區別真溶液與膠體溶液的差別，當溶膠粒徑介於在 1~100nm 時即因光散射可以觀察到光徑，但真溶液則無法觀

察到光徑。使用雷射光照射樣品稀釋 100 倍的情況下，如圖八所示。明顯可發現有光束產生，證明所合成出來的樣品為一膠體溶液，但右邊的純水則無此現象出現。由此結果得知，合成出的螢光物質，裡頭含有 1~100nm 的粒子存在。



圖八、日光下觀察樣品與純水廷得耳效應現象之比較圖

(三) 螢光墨水利用

利用圖六所偵測出來的結果發現，在

稀釋 100 倍時有最強的螢光。在黑色的桌面下利用合成出的螢光材料寫字，如圖九所示。在 UV 燈下所寫字樣明顯看出，但在日光燈照射下則無螢光。我們可以利用此法，製成隱形墨水使用，發展成特殊的防偽標誌。另外，利用其相對無毒的特性，未來可以延伸發展出應用在生物成像上的顯影劑使用。



圖九、樣品作成墨水在 UV 燈下與在日光下書寫 NttU 的對照圖

柒、結論

本研究的方法利用低成本、簡便且快速合成水溶性奈米螢光材料。使用植物廢棄物作為碳源，所得的碳螢光材料具有良好的水溶性和螢光特性，並發出藍色螢光。此外，所合成之碳奈米點可應用於紫外燈下，作為螢光墨水使用，並可觀察到廷得耳效應。未來可開發隱形墨水或檢驗用試紙。相較於過去的奈米材料合成方法，本方法無需任何的化學藥品，製備過程簡單，可利用於奈米材料相關的教材開發上。

參考資料

- De, B. & Karak, N. (2013). A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *RSC Advances* 3, 8286.
- Hsu, P. & Chang, H. (2012). Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chem Commun* 48, 3984-3986.
- Hsu, P., Chen, P., Ou, C., Chang, H. & Chang, H. (2013). Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells. *Journal of Materials Chemistry B* 1, 1774-1781.
- Jiang, C., Wu, H., Song, X., Ma, X., Wang, J., Tan, M. (2014). Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafe® original instant coffee: applications to bioimaging. *Talanta* 127, 68-74.
- Wang, Q., Liu, X., Zhang, L. & Lv, Y. (2012). Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application. *Analyst* 137, 5392-5397.
- Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H., & Yang, B. (2013). Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angewandte Chemie* 52, 3953-3957.
- Zhang, J., Shen, W., Pan, D., Zhang, Z., Fang, Y. & Wu, M. (2010). Controlled synthesis of green and blue luminescent carbon nanoparticles with high yields by the carbonization of sucrose. *New Journal of Chemistry* 34, 591-593.