

第四屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA4-227

作品名稱：奈米獵殺

姓名：蔡明宏

關鍵字：奈米、分子篩

奈米獵殺

壹、作品名稱

奈米獵殺

貳、研就動機

高中化學課程中有提到，大部分的金屬離子都有氧化抗菌作用，很久以前貴金屬就有被用來保存食物及抗菌治療使用的紀錄。配合上現在風行的奈米技術，希望能夠研發出既實用、殺菌功能又一級棒的產品。

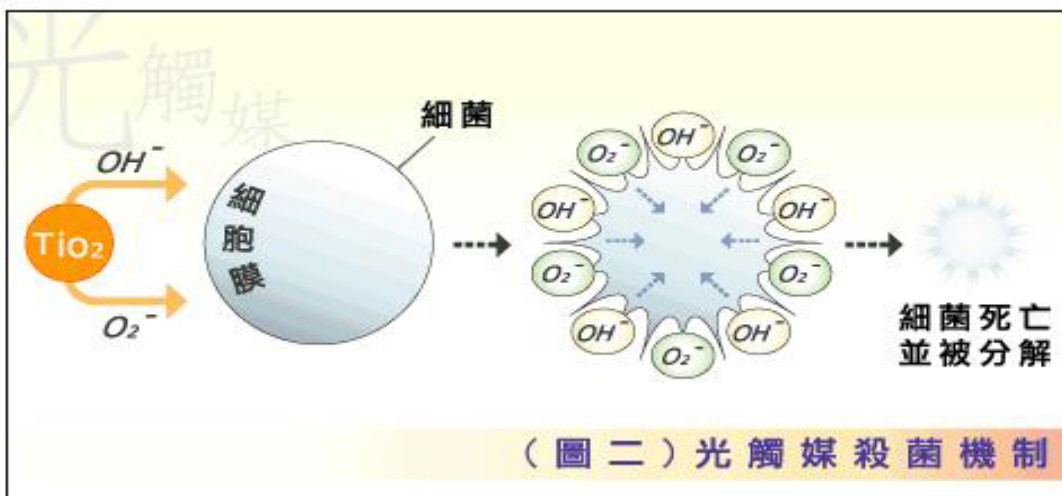
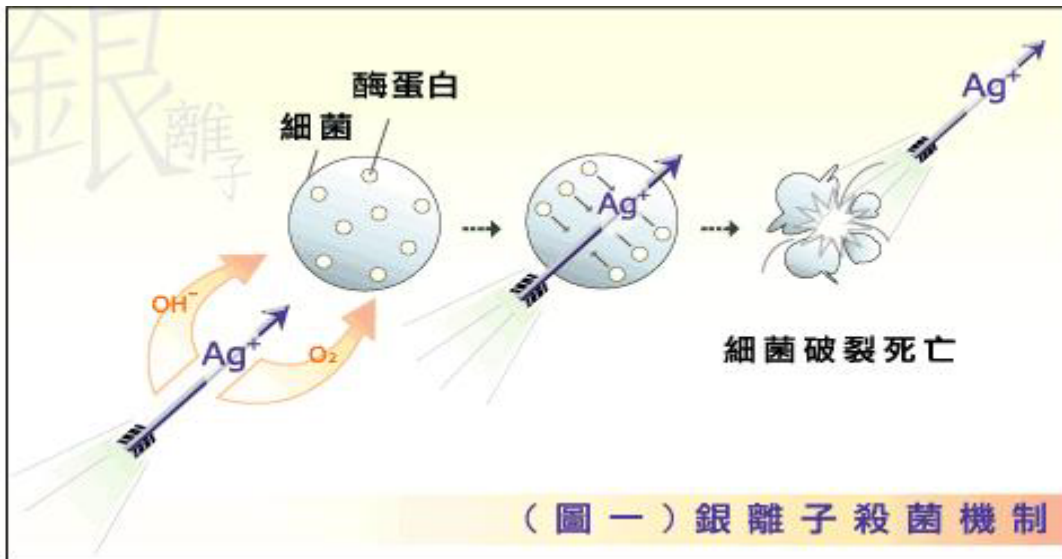
參、研究目的

目前市面上奈米銀的產品大都是以有機溶劑保存，所以在使用上有其不方便性，故本實驗是利用分子篩包覆奈米銀，使其能存在水中或有機溶劑中，且在不改變溶液和環境的性質下達到長效性的功能，當然安全性及實用性也是重點之一。

肆、實驗原理

一、殺菌部分：

銀離子的還原力很強，可以與氧化反應可生成氧自由離子基，使細菌、病毒等外層之蛋白酵素產生構形上變異，進而造成細菌新陳代謝降低，並進一步死亡。具有殺菌且有持久性，這與前一陣子流行的奈米光觸媒抗菌作用機制不同。

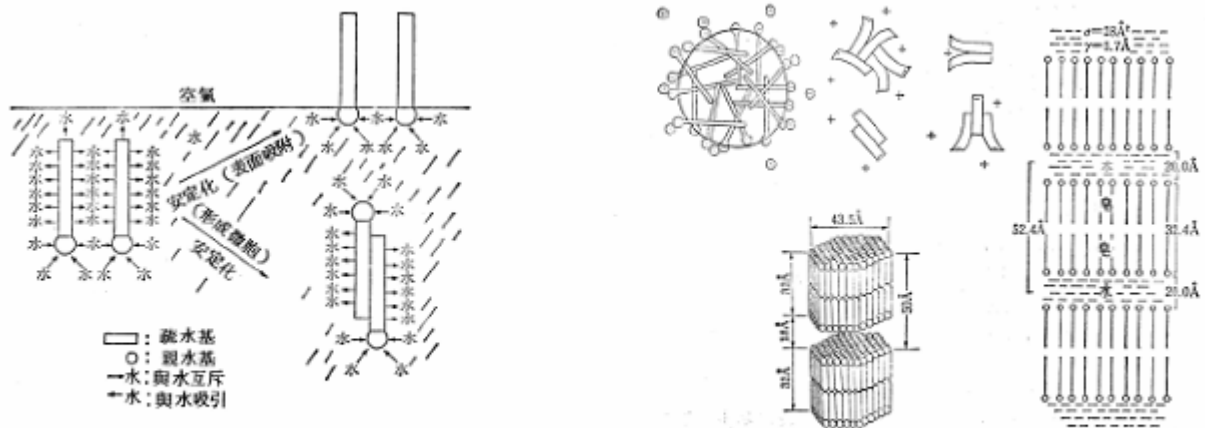


二、產品部分：

1、利用界面活性劑製備銀奈米粒子

一般奈米粒子的製備方法可約略分為物理方法與化學方法。物理法製造前後的化學組成沒有變化，而是利用機械力量將固體微細化，或藉由固相經氣相再從重新析出的方法製備得到。化學法主要是控制化學反應生成固相過程中的析出條件，以產生奈米粒子，並可藉由界面活性劑的添加，控制粒子的成長及防止凝聚現象的發生而得到奈米粒子。各種製造方式均有其優缺點、適用的材質及產品粒徑或品質的極限。

本實驗是在水溶液中使用使用界面活性劑 CTAB 當保護劑，製備銀金屬奈米粒子。當界面活性劑分子置於水中時，疏水基和水分子會產生排斥，親水基則吸引水分子。因此，界面活性劑在水溶液內部可能排列方式 如圖所示。

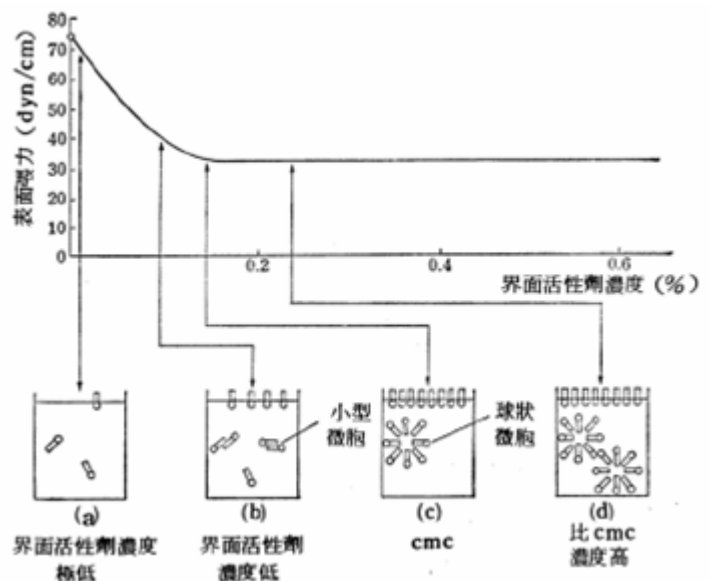


界面活性劑在水溶液中的方向

微胞構造

當界面活性劑濃度增高時，其疏水基互相吸引使分子集合而形成所謂微胞。微胞為分子集結至 100 個以上時所形成之小粒子，其形狀有短柵狀、球狀、棒狀、層狀，亦因濃度、溫度等條件而有各種變化，如上圖所示。

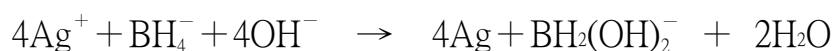
當微胞形成後，賦予界面活性劑水溶液之膠體性 (colloid)，微胞開始形成的濃度稱為臨界微胞濃度(cmc; critical micell concentration)，可由測量水溶液之電導度、滲透壓、冰



點下降、表(界)面張力、蒸氣壓、黏度、溶解能、光散射、洗淨力等物理性

質與濃度的急遽變化點而得之。表面張力與濃度的變化情形如圖所示，另外表面張力值達到平衡之濃度為 cmc，此值與界面活性劑的化學構造、種類有關。

爾後再加入NaBH₄溶液，可還原製得奈米銀顆粒，至於奈米顆粒子穩定形成時間之判斷，可由反應溶液的顏色做初步判別，當無色硝酸銀溶液(反應前)反應完後產生黃色(反應完全後)溶液，即可達成。



2、以氧化還原法製成銀奈米粒子

本實驗在 1972 年由 Frens 創立的，因為製備過程簡單，且奈米粒子大小較一致，所以廣為採用。實驗過程中是在無界面活性劑存在下將金屬離子產生穩定的膠體粒子，爾後再加入適量還原劑即可得到。在無界面活性劑存在下，讓膠體粒子能彼此分離一段時間而不會聚集造成沉澱現象，其穩定因素與膠體粒子間的交互作用力而決定，簡述如下：

吸引力 < 排斥力時，膠體溶液系統穩定，成分散狀不沉澱

吸引力 > 排斥力時，膠體溶液系統不穩定，呈現聚集狀

溶液中之膠體粒子間的吸引力主要來自凡得瓦作用力，由於膠體粒子半徑較大，故其間吸引力隨距離衰退速度遠小於一般真溶液的分子間吸引力，所以凡得瓦吸引力對於膠體粒子間的穩定性，扮演一個更為重要的角色。

溶液中之膠體粒子間的排斥力主要來自同性電荷之間的排斥力，當膠體

粒子帶淨電荷時，因為膠體粒子所處的是一個電解質溶液系統，而對離子的外圍又包圍一層與固體表面帶相同電荷的離子，這就形成了電雙層。

故帶電物種的靜電排斥力是由兩粒子間的電雙層重疊所造成的，因為膠體粒子所處環境為一電解質溶液，對於溶液中的靜電作用力必須審慎考慮，故溶劑效應影響膠體粒子的穩定度必須考慮。

於是若膠體粒子的排斥力影響較大，則將呈現穩定狀態；若膠體的電荷排斥力均較凡得瓦力小，則表示吸引力較為重要，會產生聚集沉澱的現象。故使用濕式化學法合成奈米粒子時，都會加入適量帶電荷的 capping agent 當作保護劑，藉此可穩定整個膠體粒子溶液，避免產生聚集的現象；可是當加入過量的 capping agent 時，會因為一些自由的 capping agent 而使得溶液的離子強度增加，電雙層厚度減少，使得粒子間的吸引力增加，而導致粒子產生聚集現象。除了加入帶電的 capping agent 可防止膠體的聚集外，若有高分子聚合物或界面活性劑存在，則會吸附在膠體表面上形成保護層，會因為立體排斥作用力，造成粒子間在空間上的阻礙，不易凝聚，所以在合成奈米粒子時加入高分子化合物或界面活性劑，可以穩定膠體溶液形成奈米粒子。

3、沸石製備

沸石是含鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬之矽鋁酸鹽晶體結構，其晶體基本單元是以矽或鋁為中心，氧原子為四角之四面體(SiO_4^+ 及 AlO_4^{5-})，因堆積方式之差異而形成各種不同的沸石；為平衡 AlO_4^{5-} 所造成的電荷不均，則需以金屬離子電荷來補足，如此構成之晶體具多孔性且孔洞窗口大小一致。以

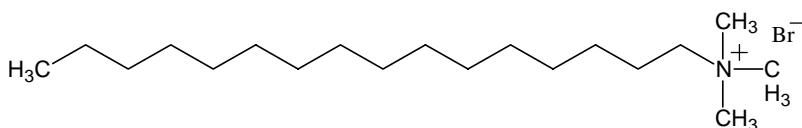
離子交換法可使孔洞中之金屬離子機動性地進出；又因孔洞窗口大小一致，故對不同分子產生選擇性而有分子篩(Molecular Sieve)之稱。

伍、實驗過程及作法

實驗藥品

C₁₆TMAB (C₁₉H₄₂BrN)

Fluka



硝酸銀

片山試藥

Sodium citrate 檸檬酸鈉

C₆H₅Na₃O₇

片山試藥

NaBH₄

Fluka

二次蒸餾水

一、產品製作：

1. 奈米銀分子篩製作(適用固、液、氣三態)：【利用界面活性劑製備奈米銀】

- (1) 首先將C₁₆TMAB 1.2 克完全溶解在 25 克水中為A液，秤取 0.08 克硝酸銀溶在 20 克水中為B液。
- (2) 將A液與B液混合攪拌 10 分鐘後，加入 10 克水中含有 0.12 克NaBH₄溶液。
- (3) 秤水玻璃 4 克溶在 30 克純水中，以 0.1M 氫氧化鈉溶液調整溶液至 pH=9 後加入第二步驟溶液混合攪拌約 15 分鐘，以抽氣過濾法收集產物，並將產物送入 600°C 高溫爐持續 3 小時後取出即可得銀灰色粉末。

2. 棉衫吸附奈米銀實驗：【以氧化還原法製成銀奈米粒子】

- (1) 在室溫下，將預先配置 8.5mM檸檬酸鈉水溶液 20 毫升與 1mM AgNO₃溶液 100 毫升混合攪拌之。
- (2) 將調配好的 10.6mM NaBH₄水溶液 20 毫升逐滴加入上步驟溶液中，即可得到黃色奈米銀將A液與B液混合攪拌 10 分鐘後，加入 10 克水中含有 0.12 克NaBH₄溶液。
- (3) 將布料剪裁為正方形(12cm*12cm)置入第 2 步驟溶液浸泡約 1 小時後取出，用大量清水沖洗。重複步驟比較吸附效果。接下來就是要測試我們產品的效果還有其實用性了。

二、測試產品

1. 培養基

- (1) 固態培養基：將 NaCl 2g、pepton(蛋白凍) 2g、yeast extract 1g、agar(洋菜) 3g 加入蒸餾水混合至 200mL，倒入錐形瓶中，以錫箔紙封住瓶口，放在 127°C 溫度 1.5atm 壓力下的殺菌箱中殺菌四十分鐘，完畢後倒置已滅菌的培養皿(高約 5mm)靜置凝固。
- (2) 液態培養基：將 NaCl 8g、pepton(蛋白凍) 8g、yeast extract 4g 加入蒸餾水至 800mL 後混合均勻，將之分為 100mL 的錐形瓶共 8 瓶，瓶口用錫箔紙密封，放到 127°C 溫度 1.5atm 壓力下的殺菌箱中滅菌。

2. 抗菌實驗:

(1) 紙錠瓊脂擴散實驗

- (a) 以無菌接種環挑起 1~2 個金黃色葡萄球菌落。種入 4~5mL 培養液中，

在 37°C 恆溫下培養 8 小時後以滅菌過的 L 形玻璃棒塗抹在固態培養基上。

- (b) 將含奈米銀分子篩粒子附著在紙錠上，每個培養基有二個覆蓋分子篩粒子及二個未覆蓋分子篩粒子的紙錠，放在攝氏 37 度且每分鐘 130 轉的恆溫培養箱中 24 小時觀察之。

(2) 瓊脂稀釋實驗

先製作好滅菌過的液態培養液，每瓶 100mL，將含奈米銀分子篩依照實驗方法秤取重量置入培養液錐形瓶中，在 37°C 每分鐘 140 轉，培養 8 小時後，抽取 1 μ L 以 100mL 滅菌過的培養液稀釋後，再從上述混合溶液取 1 μ L 以滅菌過的 L 形玻璃棒塗抹在固態培養基上，放置恆溫 37°C 培養 8 小時後觀察菌落數。

(3) 棉衫吸附奈米銀抗菌實驗

用吸附奈米銀的棉衫以及未吸附的對照組覆蓋在相同的固態培養基上，並將它們置於通風良好處，經過 24 小時後觀察之。

3. 環境影響測驗

(1) 佈置兩條件相同之小型草

缸，並各放置五條孔雀魚，接著將二氧化矽包覆的產品適量置於實驗組魚缸底部，與對照組進行比對，觀察數日環境



變化的情形。

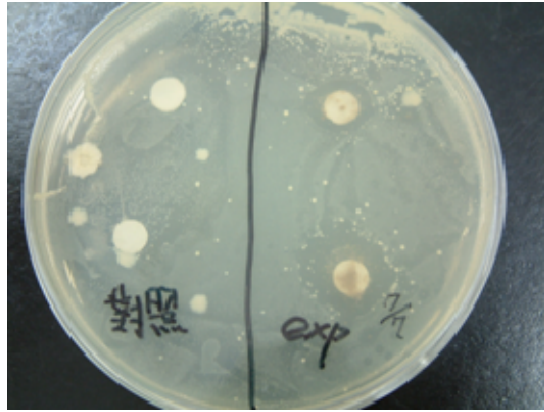
- (2) 對環境敏感的黑殼蝦進行定量實驗(水族館聞說一定死)。購買相同魚缸(25*21*18 cm)兩個、夾燈兩支、濾水器兩具等周邊用品並進行佈置。購買黑殼蝦半兩，開始讓蝦子適應環境，控制水量(8 公升)和照光時間(早上 7 時至下午 4 時)，每天早上餵食一撮飼料，測量溫度。淘汰不適用的蝦子，剩下少數存活率較高者。控制兩邊各 20 隻黑殼蝦，一邊用含有奈米銀的二氧化矽粉末，另一邊用沒有奈米銀的二氧化矽，進行實驗，並觀察結果。調整劑量重複實驗。



陸、實驗成果

一、紙錠瓊脂擴散實驗(固態)

利用紙錠瓊脂擴散實驗方法，測量抑制環大小，其抑制環大小約 5 mm。



二、瓊脂稀釋實驗(液態)

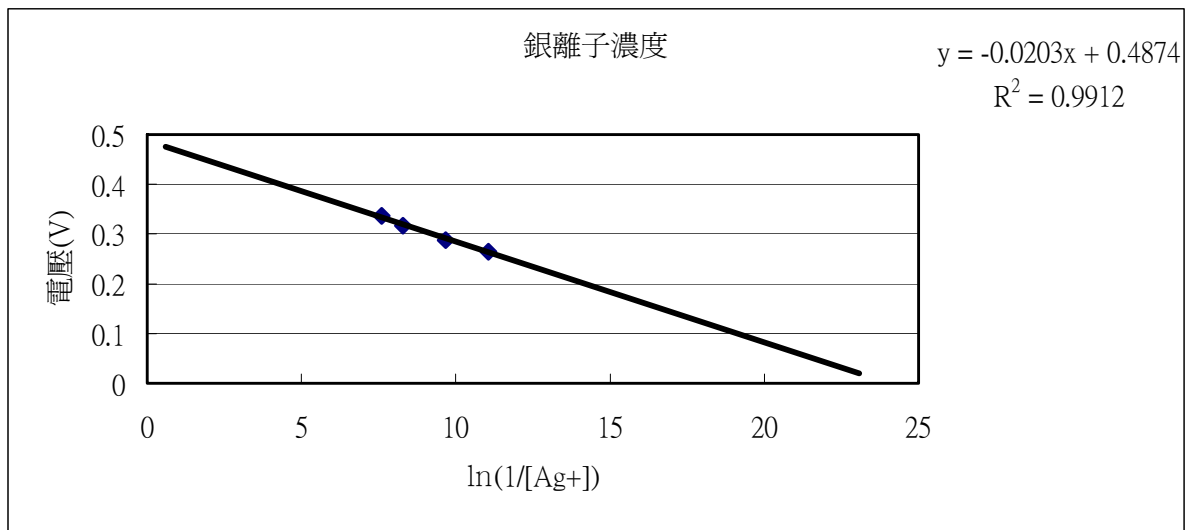
為求出水溶液中銀離子濃度，利用Nernst方程式 $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Ag^+]}$ 求出

奈米銀在 100mL培養液中釋放出的銀離子濃度，先測量標準液的電壓值，繪圖之後再進行產品銀離子濃度的比對。

銀離子標準品濃度與電壓關係

銀離子標準品濃度 [Ag ⁺] M	$\frac{1}{[Ag^+]}$	$\ln \frac{1}{[Ag^+]}$	電壓
15.625 ppm	64000	11.06664	0.265
62.5 ppm	16000	9.680344	0.288
250 ppm	4000	8.29405	0.317
500 ppm	2000	7.600902	0.336

銀離子標準品濃度與電壓關係圖

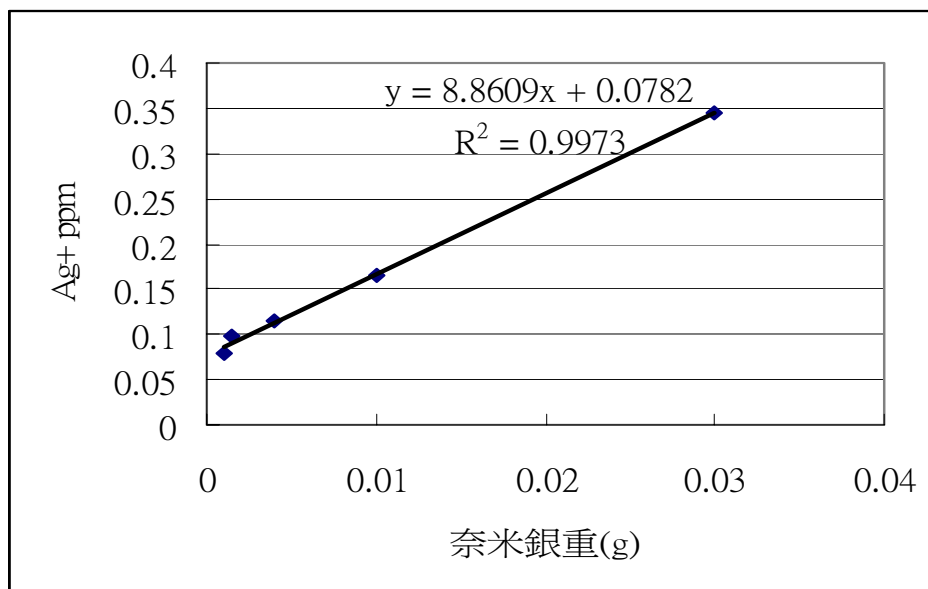


將奈米銀分子篩利用瓊脂稀釋實驗檢測，得到下列表格

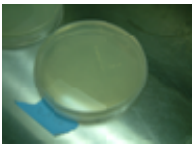
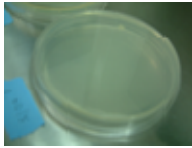
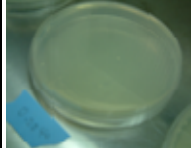


分子篩包覆奈米銀之釋放銀離子濃度與電壓關係

分子篩包覆奈米銀重量 (克)	電壓 (伏特)	代入標準曲線 公式求出 $[Ag^+]$ ppm
0.001	0.1555	0.079
0.0015	0.1601	0.099
0.004	0.1631	0.115
0.01	0.1706	0.166
0.03	0.1853	0.344

分子篩包覆奈米銀重與釋放銀離子濃度關係圖



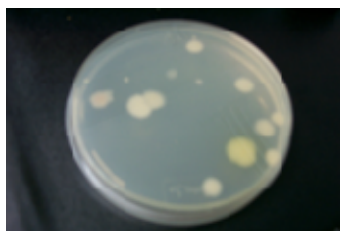
分子篩包覆奈米銀對於金黃色葡萄球菌之抗菌結果表

	0.001克 100mL培養液	0.0015克 100mL培養液	0.004克 100mL培養液	0.01克 100mL培養液	0.03克 100mL培養液
菌落數	24×10 ¹⁰ 個	17×10 ¹⁰ 個	8×10 ¹⁰ 個	3×10 ¹⁰ 個	0
銀離子濃度	0.079 ppm	0.099 ppm	0.115 ppm	0.166 ppm	0.344 ppm
圖片					

三、棉衫吸附奈米銀抗菌實驗

因為棉布吸附奈米銀而呈黃色，但是製造過程以四級銨鹽之界面活性劑當保護劑，該保護劑具有肥皂清潔功能而有抗菌效果，所以本實驗經過強力洗滌數十次以上，烘乾後實施抗菌實驗，經過 24 小時後發現奈米銀抗菌效果十分

良好，完全沒有菌落產生。



未吸附奈米銀之棉衫實驗



已吸附奈米銀之棉衫實驗

四、環境影響測驗

在先前的測試實驗中，在八公升的草缸中放入 3g 的奈米銀，整體環境無明顯外觀變化。進一步使用對環境敏感的黑殼蝦進行定量實驗。環境穩定後(一個星期以上無重大變動)投放定量奈米銀。

加入的奈米銀量(g)	細菌數(菌落/mL)	蝦子狀況
0	44000	
3	*0	半小時內全滅
2.4	*0	半小時內全滅
0.5	*250	半小時內全滅
0.1	*500	兩小時全滅
0.05	1350	死掉 1 隻(兩星期)



第一次投藥後半小時蝦子全滅(左圖)



第五次投藥後一個星期(右圖)剩下十九隻存活

柒、結論和未來展望

- 一、由於分子篩具有孔洞效應，其奈米銀釋放為漸進式，但是該項實驗在固態中進行，擴散效過較差，導致抑制效果未如預期來的佳，其抑制環大小約 5 mm，如果要繼續研究，可能要向塗料油漆等方向來發展
- 二、在液體中進行的實驗，其奈米銀釋放後擴散效果佳，其分子篩奈米銀不僅對水溶液性質低影響外，且分子篩具有孔洞效應，能長時間慢慢釋放奈米銀，達到低污染且長效性效果，實為本項實驗重大發現，可以用於液體環境中殺菌的效果進行測試。
- 三、棉衫吸附奈米銀抗菌實驗為了解空氣清淨機之濾網殺菌功能，於是選擇市面上常見的 3M、飛利浦、國際牌與佳樂福販售濾網來實施抗菌實驗，發現均無此功能。剪裁白色棉質內衣，再依照本實方法將棉衫吸附奈米銀，並將產品反覆強力沖洗數十次後測試抗菌效果十分良好，可以考慮改造為空氣清淨機的濾網(但是顏色滿噁心的)。
- 四、由台南富樂雅公司提供最常用的濾網，其成分分別為聚丙烯和聚酯、聚丙烯和聚乙烯，發現聚丙烯和聚酯吸附奈米銀效果最佳，並將產品用大量清水沖洗數十次測試抗菌效果，雖然未達到 100% ，但其效果不錯。
- 五、跟水族館老闆講的一樣，黑殼蝦對環境非常敏感，八公升水能加入奈米銀的量僅 0.1~0.5g(即 0.012~0.060 ppm的 Ag^+)，但是依然具有良好的殺菌效果，找到了一個平衡點。
- 六、測菌落數時所稀釋的倍率及塗抹的數目控制不當，導致許多無效的數據，

這點需要再改善。

捌、參考資料

1. 物質科學化學篇下冊_非金屬與金屬 南一書局
2. 實用臨床微生物診斷學第四版 蔡文城博士 九州圖書文物有限公司 1987
3. Hong-Ping Lin, Yu-Shan Chi, Jiunn-Nan Lin, Chung-Yuan Mou and Ben-Zu wan,
“Direct Synthesis of MCM-41 Mesoporous Aluminosilicates Containing Au
Nanoparticles in Aqueous Solution” . *Chem, Lett.*, 2001, 1116.
4. 圖解奈米科技 川和之二等 工業技術研究院 2002
5. 銀鈹合金奈米粒子與金奈米粒子的表面修飾 曾耀弘 成功大學 化學碩士論
文 2002
6. 含奈米無機微粒塑膠光纖之製作及光學特性研究 何佳樺 國立成功大學化工
碩士論文 2003
7. 中孔洞中孔洞分子篩晶體研究 王達興 國立成功大學化學系碩士論文 2003
8. 金、銀、鈹及其合金之奈米顆粒的合成與應用 劉俊鴻 國立台灣大學化學研
究所碩士論文 2002
9. 合成高均勻度之中孔洞氧化矽球 陳朝楠 國立成功大學化學系碩士論文
2003
10. 以"油-界面活性劑-水"微乳液為模板製備囊泡狀中孔洞材料 陳東文 國立成
功大學化學系碩士論文 2003

玖、 附錄(實驗照片) 銀電極、奈米銀、八公升魚缸

