

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 化學科

第三名

030209

「銀」「鋅」送舊-矽藻土添加奈米銀/氧化鋅防黴
抗菌大作戰

學校名稱：桃園市立中壢國民中學

作者： 國二 鍾昊辰	指導老師： 陳威成 林君玲
---------------	---------------------

關鍵詞：奈米銀、氧化鋅、矽藻土

摘要

本科展將市售矽藻土結合奈米銀水溶液以及氧化鋅粉末製作出一個真正具有抗菌、防黴功效的奈米銀/氧化鋅矽藻土材料。首先，探討矽藻土添加石膏、凝固劑以及改變粉末直徑對於成模固定化的影響。接著利用水熱法合成奈米銀水溶液。之後以化學沉澱法合成氧化鋅粉末。最後，則是將抗菌材料與矽藻土結合，再進行抗菌實驗。由實驗結果得知，水熱法使用 0.1M 的硝酸銀可合成出約 10nm 的奈米銀水溶液，而化學沉澱法則以 0.1M $ZnCl_2$ 與 0.2M KOH 原料進行反應，即可獲得氧化鋅粉末。對於大腸桿菌、金黃色葡萄球菌以及黴菌抑菌實驗證明，當 10g 矽藻土添加 12ml 2877ppm 奈米銀則抑菌百分率分別為 96.2%、96.7%以及 58.5%，若矽藻土添加 1%氧化鋅以及 12ml 2877ppm 奈米銀則可達 94.8%、87.6%以及 78.1%的抑菌效果。

壹、研究動機

我們都知道當硝化甘油遇熱、壓力、震動都極易爆炸，難以控制，所以在十九世紀當時被認為無實用價值，但當時的諾貝爾在 19 歲那年開始研究如何安全生產、使用硝化甘油，歷經多次失敗，發現了添加矽藻土可以有效地馴服硝化甘油，大大提高其安全性，並且適合於填充到鑽孔中進行工程爆破。矽藻土是何物？讓我充滿好奇心。反觀現今，市面上標榜矽藻土產品不但可以吸濕、抗菌還能防黴，如此神奇的威力讓人驚艷，但事實真假難辨，因此，我決定嘗試將矽藻土與奈米材料相結合，期望矽藻土與奈米金屬相結合的複合材料能夠馴服人類亦敵亦友的細菌與黴菌，對於人類生活品質提昇，將是一大福音。

貳、研究目的

- 一、探討矽藻土成模固定化影響因素。
- 二、探討奈米銀水溶液與氧化鋅粉末的合成條件。
- 三、探討奈米銀、氧化鋅對細菌、黴菌的抑菌效果。
- 四、探討奈米銀/氧化鋅矽藻土複合材料的抑菌結果。

參、文獻探索

(一)、水熱法製作奈米銀

根據文獻記載[1]，多元醇合成法為一種有機相的合成方法，利用高分子白色粉末 PVP (聚乙烯吡咯烷酮)作為介面活性劑，再使用一種隨著溫度上升而還原力增強的還原劑 EG(乙二醇)，利用加熱還原金屬離子的一種化學還原方法，此方法可以藉由控制反應時間、硝酸銀($AgNO_3$)及 PVP 濃度比例以及不同的反應溫度將硝酸銀還原成不同形狀的奈米銀顆粒，通常實驗架構主要將 $AgNO_3$ 和 PVP 之 EG 溶液分別以固定緩慢的速率加入至溫度為 140-160°C 純乙二醇溶液中，加熱令其還原力增強而得到銀顆粒。

在奈米銀的定性分析上，最常見的方法是透過紫外光-可見光光譜儀(UV-Vis)進行全波長掃描，從光譜上可以清楚觀察到亮黃色的奈米銀水溶液在波長 410 nm 附近有特定的光譜吸收峰，這是因為奈米銀的粒徑遠小於入射光波長，表面電子受到入射光的激發，引起溶液中所有奈米銀粒子共同進行偶極震盪行為，造成表面電子偏極化，稱作「表面電漿共振」，這種行為會隨著金屬的種類、粒徑大小、顆粒形狀、粒子濃度、懸浮分散劑或保護劑的不同而有明顯差異，亮黃色溶液是 10 ppm 圓形奈米銀的獨特表徵[2-4]。

(二)、化學沉澱法製作氧化鋅

氧化鋅粉末無毒、無味、對皮膚無刺激性、不分解、不變質、熱穩定性好，本身為白色，可以簡單地著色。更重要的是，它具有很強的吸收紫外線的功能，對長波 320-400 奈米和中波 280-320 奈米均有遮罩作用。氧化鋅粉末在陽光下，尤其在紫外線的照射下，在水和空氣中能自行分解出自由移動的帶負電的電子 (e^-)，同時留下帶正電的空穴 (h^+)。這種空穴可以啟動空氣中的氧變為活性氧，有極強的化學活性，能與多種有機物發生氧化反應（包括細菌內的有機物），從而把大多數病菌和病毒殺死。有關的定量試驗表明：在 5 分鐘內奈米氧化鋅的濃度為 1%時，金黃色葡萄球菌的殺菌率為 98.86%，大腸桿菌的殺菌率為 99.93% [5]。

化學沉澱法是利用鋅鹽溶液與鹼性溶液，在一定的條件下混和反應而形成沉澱物後，再經由乾燥與加熱鍛燒等熱處理後，可以得到合成之產物氧化鋅粉體。其中當鋅鹽種類與沉澱劑中鹼源的選擇不同，所得到的氧化鋅產物其微結構與特性皆會有所差異[6]。

(三)、矽藻土

矽藻土：矽藻土是一種生物化學沉積岩，由矽藻的細胞壁沉積而成，多孔隙且密度低。矽藻在生長過程中，吸收水中的游離矽形成其多孔而堅固的細胞壁，矽藻死亡後，由於矽藻的矽質細胞壁不會被分解，因此千萬年累積下來就會在海底形成沉積物。當這一層沉積物因地殼變動被抬升至水面上時，就是所謂的矽藻土。農夫在種子發芽時撒上矽藻土，當蠕動的蟲要吃葉子時，爬過這些肉眼看不見形同碎玻璃的帶刺矽藻，身上較脆弱的部分就會被刮傷，最後因細菌感染而死。「矽藻土」一詞在其他文獻及網路上有各種名稱，中國稱為「矽藻土」；日本稱為「珪藻土」；台灣則稱為「矽藻土」，利用電子顯微鏡下可觀察到特殊的多孔構造(圖 1)。這也是矽藻土擁有極強吸水力的主因，而且水分也容易再蒸發[7-9]。

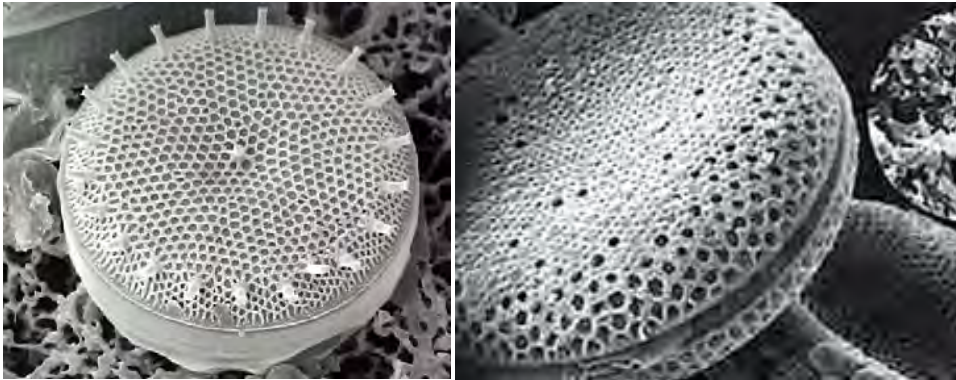


圖 1. 矽藻土在電子顯微鏡下的照片

肆、研究設備及器材

(一)、實驗藥品：

1.矽藻土原料(約 42-46 μ m)；2.矽藻土原料(約 44 μ m)；3.硝酸銀($AgNO_3$)；4.乙二醇(EG)；5.聚乙烯吡咯烷酮(PVP K90 分子量約 1280,000)；6.氯化鈉($NaCl$)；7.氯化鋅($ZnCl_2$)；8.氫氧化鉀；9.蓮藕粉；10.吉利丁粉；11.洋菜粉；12.海菜粉；13.營養瓊脂培養基(NA)；14.液體培養基(NB)

(二)、實驗設備與器材：

1.高壓釜；2.烘箱；3.磁石加熱攪拌機；4.磁石；5.濾紙；6.石英管；7.滴管；8.培養皿；9.試樣瓶；10.超音波震盪器；11.紫外線可見光譜儀(UV-Vis Lambda 650/850/950) (註：儀器借用:中原大學化工研究所 鍾財王教授實驗室)

伍、研究過程或方法

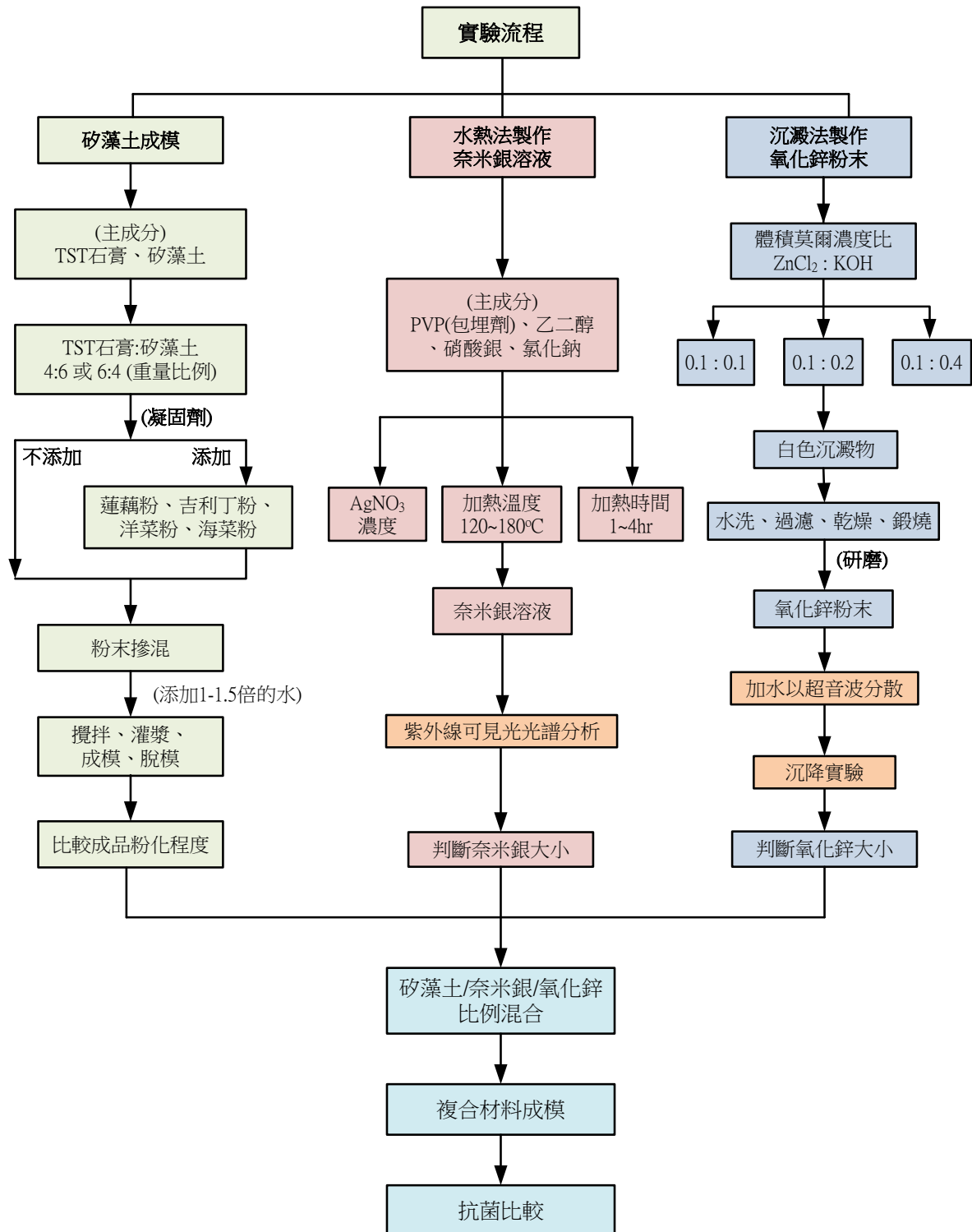


圖 2. 實驗流程圖

(一)矽藻土成模實驗

1. 準備一圓柱狀塑膠杯作為矽藻土成模用的模具，並以凡士林塗抹杯壁方便脫模處理。
2. 精秤TST石膏(CuSO₄·2H₂O)、矽藻土、凝固劑(海菜粉、洋菜粉、蓮藕粉、吉利丁粉)，先將粉末混合後再加入1-1.5倍的水充分攪拌，然後將混合液倒入模具中進行成模。
3. 輕輕敲擊容器底部將氣泡排出，以自然乾燥方式成模。

(二)水熱法製備奈米銀

1. 秤取 1.5g 之 PVP(聚乙 烯 必 咯 烷 酮)高 分 子 包 埋 劑(分 子 量 約 128 萬)並 添 加 100ml 的 蒸 餾 水，在 85°C下 攪 拌 直 到 PVP 完 全 溶 解，配 置 成 100ml 水 含 1.5g PVP 溶 液。
2. 將 溶 液 靜 置 冷 卻，再 添 加 10ml 乙 二 醇(EG)還 原 劑，配 置 成 體 積 比 為 PVP 水 溶 液：EG=1.5g PVP/100ml H₂O：10 的 混 合 溶 液。
3. 用 定 量 瓶 配 置 0.01M、0.025M、0.5M 以 及 0.1M AgNO₃ 水 溶 液 作 為 奈 米 銀 的 原 料，另 外 配 置 低 濃 度 的 0.005M NaCl 水 溶 液 作 為 合 成 奈 米 銀 水 溶 液 的 晶 種。
4. 取 PVP 混 合 液、AgNO₃ 水 溶 液 以 及 NaCl 水 溶 液，以 體 積 比 為 12：4.8：1.2 放 置 於 高 壓 釜 內 襯 的 鐵 氟 龍 容 器。
5. 將 高 壓 釜 放 置 於 烘 箱 內，設 定 120-180°C的 溫 度、1-4 小 時 的 加 熱 時 間 以 及 改 變 硝 酸 銀 濃 度 等 變 數 進 行 比 較，如 表 1-3 所 示。
6. 將 所 有 製 備 完 成 的 奈 米 銀 試 樣 送 至 UV-Vis 光 譜 儀 進 行 檢 測 分 析，並 以 波 長 600~300nm 範 圍 進 行 掃 描，即 可 獲 得 成 品 波 長 與 吸 收 強 度 的 關 係 圖。

表1. 不同加熱溫度合成奈米銀溶液

實驗項目	PVP : H ₂ O (1.5g : 100ml)	AgNO _{3(aq)}	NaCl _(aq) (0.005M)	實驗條件
項目 \ 體積	ml	ml	ml	反應時間 4hrs
1	12	4.8	1.2	120°C
2				140°C
3				160°C
4				180°C

表2. 不同加熱時間合成奈米銀溶液

實驗項目	PVP : H ₂ O (1.5g : 100 ml)	AgNO _{3(aq)}	NaCl _(aq) (0.005M)	實驗條件
項目 \ 體積	ml	ml	ml	加熱溫度 160°C
1	12	4.8	1.2	1 hr
2				2 hrs
3				3 hrs
4				4 hrs

表3. 不同硝酸銀濃度合成奈米銀溶液

實驗項目	PVP : H ₂ O (1.5g : 100 ml)	AgNO _{3(aq)}	NaCl _(aq) (0.005M)	實驗條件
項目 \ 體積	ml	ml	ml	AgNO _{3(aq)} 濃度(M)
1	12	4.8	1.2	0.01
2				0.025
3				0.05
4				0.1

(三)化學沉澱法合成氧化鋅粉末

1. 精秤氯化鋅(ZnCl₂)藥品，並配置成體積莫爾濃度為 0.1M，而氫氧化鉀(KOH)則是分別配置成濃度為 0.1M、0.2M 以及 0.4M。
2. 將氧化鋅與氫氧化鈉溶液以相同體積條件下，依濃度比例 1：1、1：2、1：4 等三種進行實驗。

3. 取固定體積的氯化鋅溶液放置於燒杯中，放入磁石並以 360rpm 的轉速下，緩慢的滴入相同體積不同濃度的氫氧化鉀溶液。
4. 等待三種不同濃度比例完全反應完後，將三杯白色沉澱物利用過濾裝置將上層透明液體移除，並以蒸餾水多次重覆洗滌去除殘餘的離子。
5. 將過濾及洗滌後的白色產物放置於烘箱，以 60°C 進行乾燥，再以研鉢、研杵研磨，讓產物成為較為均勻的粉末，放置於高溫爐中以 200°C 加熱 2 小時可獲得 ZnO 粉末。

(四)奈米銀/氧化鋅矽藻土複合材料製作

1. 10g 矽藻土配方(TST 石膏/矽藻土=4:6)作為起始原料與 12ml 2877ppm(由 0.1M AgNO₃ 完全反應，註：1ppm=1 升的溶液中有某物質 1mg)的奈米銀溶液進行攪拌混合，經灌漿成模即可形成奈米銀矽藻土。
2. 若 10g 矽藻土添加 1%氧化鋅粉末後，再加入 12ml 的蒸餾水充分攪拌混合，經灌漿成模即可完成氧化鋅矽藻土。
3. 以相同作法，將 10g 矽藻土添加 1%氧化鋅粉末後，再加入 12ml 2877ppm 奈米銀溶液充分攪拌混合，經灌漿成模即可獲得奈米銀/氧化鋅矽藻土。

(五)奈米銀/氧化鋅矽藻土水中溶出實驗

1. 準備 4 個燒杯，放入磁石以及分別注入等量 150ml 的蒸餾水，將已成模後的矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土等四種配方材料以塑膠網狀濾網套住，以吊掛方式將矽藻土材料浸泡在燒杯溶液中，並在燒杯外編號。
2. 以 200rpm 轉速攪拌 72 小時，觀察浸泡於水中的矽藻土混合材料的顏色變化、外觀結構以及水質變化。

(六)抗菌實驗

a. 抗菌材料抑菌流程(紙錠擴散法)[9,10]

1. 準備所需細菌培養液：營養瓊脂培養基(每 1000ml 蒸餾水需 23.0g NA 培養基)。
2. 將配置好的培養液分裝到培養皿。
3. 消毒滅菌(高壓滅菌)，以免雜菌滋生，並冷卻待用。
4. 於無菌台操作細菌(大腸桿菌、金黃葡萄球菌)塗抹過程(使用特定的接種環)。
5. 在含有培養液的培養皿上方放入紙錠，並在紙錠上滴入 0.04ml 的奈米銀水溶液抗菌材料。
6. 控溫於 37°C 靜置 1 天。
7. 觀察菌落發育情況。

b. 矽藻土抗菌複合材料抑菌流程

1. 以固定比例秤取 NB 營養液體培養基(Nutrient broth; 8 g/L)與蒸餾水放入燒杯中，以加熱攪拌方式進行溶解，待冷卻後即可使用。
2. 準備 4 個相同體積的燒杯容器，燒杯底部放置磁石後，每杯燒杯分別注入 150ml 的培養基，再分別滴入固定濃度的大腸桿菌溶液。
3. 將已成模後的矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土等材料以網狀濾袋套住，以吊掛方式將矽藻土材料浸泡在燒杯溶液中，並於燒杯外編號。
4. 燒杯液體維持 200rpm 的轉速下進行 24 小時。
5. 取燒杯內水溶液，利用分光光度計在波長 650nm 下測菌液吸光度，計算抑菌百分率。

A=未添加抗菌材料之控制組的吸光度

B=添加抗菌材料之實驗組的吸光度

抑菌百分率(%) = [(A-B)/A]×100%

- 更換新一批的矽藻複合材料，並將滴入的細菌更改為金黃葡萄球菌，以相同步驟 1~5 進行比較。

c. 黴菌

- 黴菌(來源為發霉的吐司)實驗步驟類似抗菌實驗 b，但須更長時間培養，為了防止細菌滋生影響黴菌生長，因此於 NB 營養液體培養基冷卻後，再添加 1ml 2877ppm 的奈米銀水溶液。
- 矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土等材料，於中間放置一小鋼圈作為懸吊之用取代網狀濾袋，可避免黴菌生長時卡在塑膠網上造成誤差。
- 燒杯液體維持 200rpm 的轉速下進行 7 天。
- 將黴菌溶液以濾紙過濾洗滌後，再以 105°C 進行乾燥，等待濾紙及黴菌產物冷卻後，即可精秤黴菌重量，計算抑菌百分率。

A=未添加抗菌材料之控制組的黴菌重

B=添加抗菌材料之實驗組的黴菌重

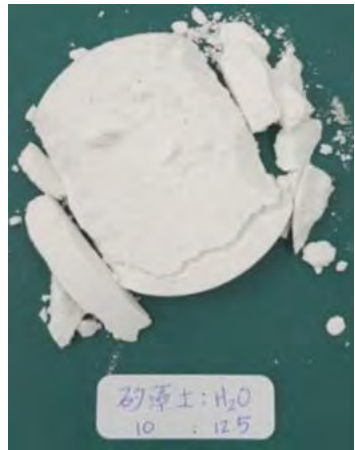


$$\text{抑菌百分率(\%)} = [(A-B)/A] \times 100\%$$

陸、研究結果與討論

(一)、探討矽藻土複合材料最佳成模比例


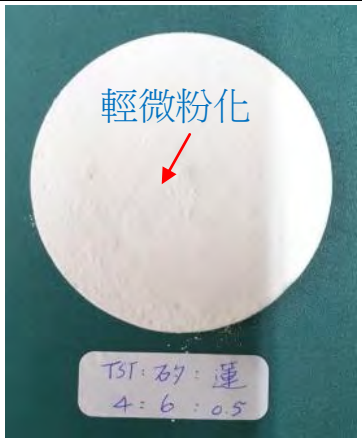
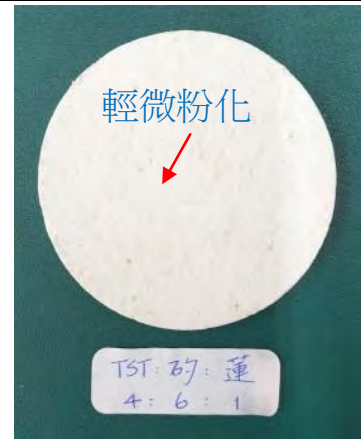
以市售的矽藻土(粒徑 42-46 micro)作為原料，並使用圓底塑膠杯作為矽藻土灌漿的模具進行成模實驗，一般市售矽藻土與水的混合比例約 1 : 1.25，若使用過量的水分會使成模時間延長，矽藻土與水混合後再經攪拌、灌漿步驟即可成模，經 6-12 小時自然乾燥即可進行脫模處理，結果如圖表 4(a)所示，但是，單純使用矽藻土原料並不能獲得成模後完整的結構，因此嘗試添加翻模用途的 TST 石膏粉(CaSO₄·2H₂O)改善成膜後的強度，並以 TST 石膏粉：矽藻土重量比 2 : 8、4 : 6、6 : 4 以及 8 : 2 四種比例進行實驗，此四種矽藻土配方經乾燥成模後，皆能順利進行脫模處理，且成品隨著添加石膏的比例增加，表面粉化的程度有減少的趨勢，尤其以 4 : 6 與 6 : 4 的條件下表面具有較明顯差異性，如表 4(b)-4(c)所示。雖然矽藻土經過添加石膏粉後可大幅度的改善成模的問題，但是矽藻土表面經過手指刮除測試，仍然會出現粉末剝離現象，此粉化問題代表矽藻土強度不足所致，為了兼顧矽藻土成模後的吸水特性，故以 TST 石膏：矽藻土為 4 : 6 配方進行接續的實驗。

表 4. TST 石膏/矽藻土不同比例之成模結果

項目	圖示			
	TST 石膏：矽藻土	純矽藻土	4 : 6	6 : 4
外觀	無法成模	可成模 表面容易粉化	可成模 表面容易粉化	
編號	(a)	(b)	(c)	

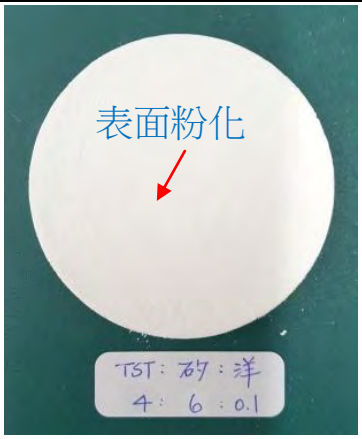
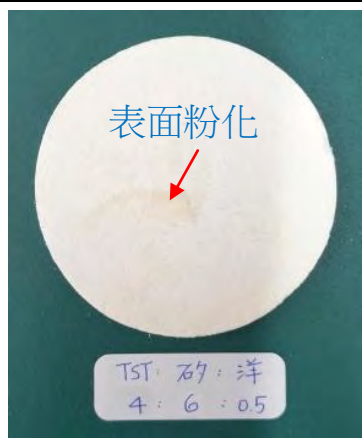
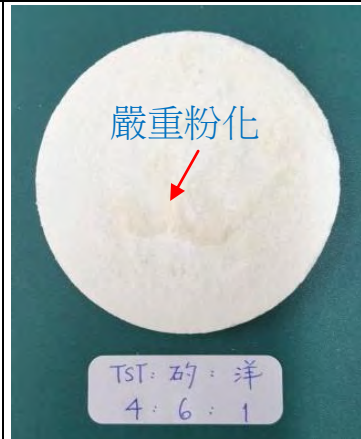
根據先前科展[9]記載，為了改善矽藻土成模粉化問題，可添加天然的凝固劑：蓮藕粉、洋菜粉、吉利丁粉可改善矽藻土表面粉化問題，故本實驗使用上述三種天然凝固劑之外，額外挑選海菜粉進行比較，以 TST 石膏/矽藻土粉末為 4：6 配方，添加凝固劑的重量比例由 0.1-10%進行實驗。首先，針對添加不同重量比例的蓮藕粉進行測試，如表 5(a)-(c)所示，市售的蓮藕粉為淡粉紅色顆粒狀，因此進行添加前必須先研磨成細粉才不至於降低矽藻土凝固的效果，由本實驗結果發現添加 1%的蓮藕粉對於矽藻土的凝固並無明顯的變化，甚至蓮藕粉到達 10%的添加量時仍然無法改善表面摩擦時產生的粉化問題，而且隨著添加量的增加，矽藻土的顏色逐漸偏向淡粉紅色。

表 5. TST 石膏/矽藻土添加不同重量百分比蓮藕粉之結果

圖示			
	項目		
蓮藕粉(%)	1	5	10
外觀	可成模、表面平滑， 但輕微粉化	可成模、表面平滑， 但輕微粉化	可成模、表面平滑， 但輕微粉化
編號	(a)	(b)	(c)

若凝固劑使用洋菜粉進行實驗，成模後的實驗結果如表 6(a)-(c)所示，本實驗發現添加洋菜粉對於矽藻土成模後粉化問題仍然無明顯的變化，並且當添加的重量比例越高時，矽藻土表面更容易因摩擦而造成粉化結果，同時矽藻土因為添加洋菜粉結構變得鬆散，容易因重壓而產生崩解。

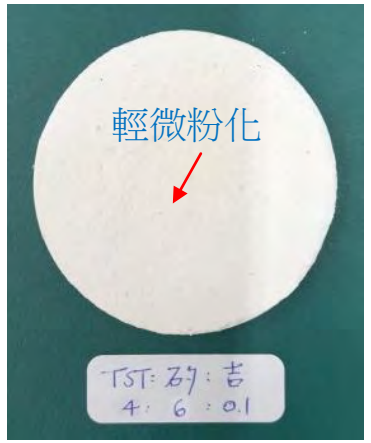
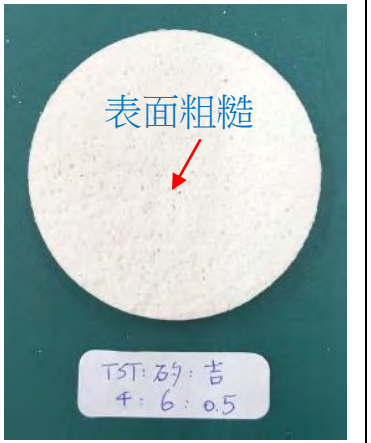

表 6. TST 石膏/矽藻土添加不同重量百分比洋菜粉之結果

圖示			
	項目		
洋菜粉(%)	1	5	10
外觀	可成模，表面容易粉化	可成模，表面容易粉化	可成模，表面嚴重粉化
編號	(a)	(b)	(c)

接續進行第三種凝固劑吉利丁粉進行測試，當實驗以相同的水量進行攪拌時，可以發現 TST 石膏/矽藻土添加吉利丁粉時會快速的吸取水分造成無法順利攪動，因此，必須提高水量才能充分達到均勻混合。此外，攪拌過程中，我們也發現添加吉利丁粉容易產生大量的小氣泡無法消除，這

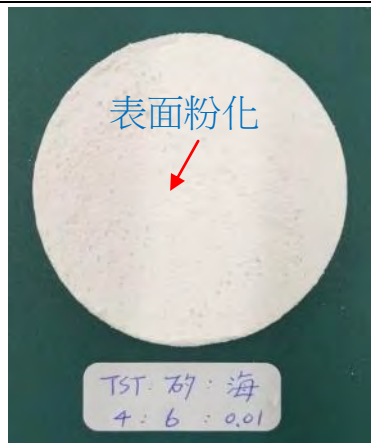

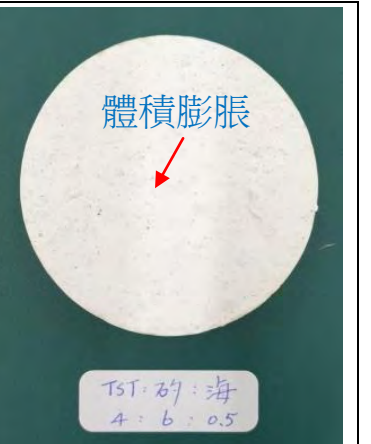
將造成乾燥成模後形成多孔洞的矽藻土問題。由實驗結果發現添加 1% 以下的吉利丁粉可以改善矽藻土成模後的粉化問題，但添加至 5% 的量時將造成大量的氣泡難以消除，底部的矽藻土因保水性變強因此需要更長時間的乾燥才能脫模，當添加的量到達 10% 時將造成矽藻土與吉利丁粉兩相分離的問題，從表 7(c) 可以明顯的看出 TST 石膏/矽藻土表面產生析出膠狀物質，結構類似膠水乾燥後的樣貌，因此，吉利丁粉低於 5% 的添加量將對於改善矽藻土粉化問題有幫助。

表 7. TST 石膏/矽藻土添加不同重量百分比吉利丁粉之結果

圖示			
	項目	輕微粉化	表面粗糙
吉利丁粉(%)	1	5	10
外觀	可成模，表面輕微粉化	可成模，但表面粗糙並容易析出膠狀物	無法成模，且底部不易乾燥難以脫模
編號	(a)	(b)	(c)

第四種凝固劑使用適量的海菜粉進行實驗，當添加水分在含有海菜粉的 TST 石膏/矽藻土粉末時，發現海菜粉具有大量吸水的能力造成矽藻土粉末無法攪動，因此必須降低海菜粉的添加量至 0.1-5% 進行比較，結果如圖 8(a)-(c) 所示，三種添加海菜粉的矽藻土經成模後矽藻土表面皆可以大幅地減少粉化問題，但是實驗過程中由於海菜粉具有極好的吸水性，導致攪拌過程中容易產生大量的小氣泡難以消除，經過成模後的矽藻土也會產生體積膨脹的問題。若海菜粉添加到達 5% 時，將造成矽藻土表面乾燥，但底部卻無法乾燥成模的問題。所以，海菜粉不超過 1% 的添加量對改善矽藻土粉化是有效果的。

表 8. TST 石膏/矽藻土添加不同重量百分比海菜粉之結果

圖示			
	項目	表面粉化	大量孔洞
海菜粉(%)	0.1	1	5
外觀	可成模，表面容易粉化且含有孔洞	可成模，但表面含有大量小孔洞	表面平滑，但內部含有大量孔洞，造成體積膨脹
編號	(a)	(b)	(c)

TST 石膏/矽藻土粉末藉由添加凝固劑所獲得的結論如下，(1)以吉利丁粉以及海菜粉具有凝固的效果，而蓮藕粉以及洋菜粉則無效果，(2)矽藻土成模後表面氣泡比較，吉利丁粉>海菜粉>洋菜粉>蓮藕粉，(3)成模後體積膨脹比較，海菜粉>吉利丁粉>洋菜粉>蓮藕粉，(4)表面平滑度比較，蓮藕粉>洋菜粉>海菜粉>吉利丁粉，(5)強度比較，海菜粉>吉利丁>蓮藕粉>洋菜粉。

雖然矽藻土與石膏混合可改善無法成模的問題，且添加凝固劑可改善粉化問題，但凝固劑添加比例的多寡會影響矽藻土成品的吸水特性，本實驗將四種凝固劑以及不同添加量的成品進行泡水實驗，藉由泡水實驗瞭解矽藻土的吸水特性以及浸泡在水中的強度，如表 9 所示，由表中 14 組數據中發現，當矽藻土添加 5% 以上的吉利丁粉會呈現漂浮在水面無法下沉的現象，添加吉利丁粉的矽藻土不但表面呈現疏水結構，而且成模後的體積有膨脹的趨勢，顯示矽藻土內部含有大量空氣，造成無法下沉問題。另外，矽藻土添加 5% 海菜粉也有類似體積膨脹造成無法下沉問題。雖然隨著添加比例的增加改善了矽藻土表面的粉化現象，但也產生了矽藻土內含大量的空氣無法排除問題。因此，藉由矽藻土添加凝固劑無法完全解決固定化問題，即使添加少量比例的矽藻土可改善粉化現象，但此四種凝固劑屬於水溶性，若浸泡在水中太久也會緩慢溶出水中，最終造成矽藻土崩解。

由添加凝固劑的實驗結果發現，並沒有一種凝固劑可以完全解決粉化問題，為了比較矽藻土在添加奈米銀以及氧化鋅後的抗菌效果必須克服矽藻土粉化及崩解問題，因為成模後的矽藻土浸泡在含有培養基的水溶液中進行抗菌實驗時，一旦矽藻土浸泡在水溶液中造成崩解將影響抑菌實驗的準確度，所以成模後的矽藻土表面是否有粉化現象，必須進一步的尋求解決之道。

表9. 矽藻土複合材料成模後放置水中沉降實驗

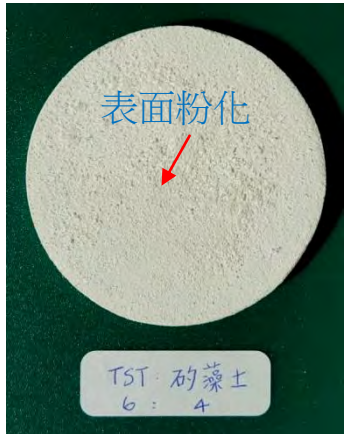
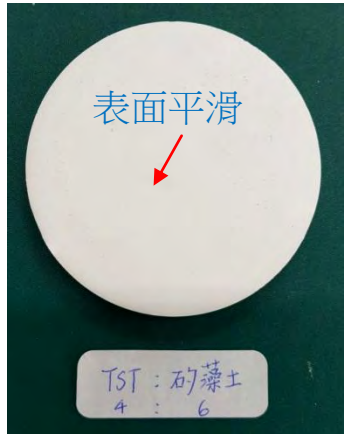
原料 (wt.%) 編號	主成分		凝固劑				實驗結果				
	TST 石膏 CaSO ₄ 2H ₂ O	矽藻土	蓮藕粉	吉利 丁粉	洋菜 粉	海菜粉	水中 浮沉	澄清 混濁			
1	60	40					沉澱	混濁			
2	40	60					沉澱	混濁			
3			1				沉澱	混濁			
4			5				沉澱	混濁			
5			10				沉澱	混濁			
6				1				沉澱	混濁		
7				5				漂浮	澄清		
8				10				漂浮	澄清		
9						1			沉澱	混濁	
10							5		沉澱	混濁	
11							10		沉澱	混濁	
12								0.1		沉澱	混濁
13								1		沉澱	混濁
14								5		漂浮	澄清

為了克服 TST 石膏/矽藻土在水中崩解問題，我們嘗試以不同直徑的矽藻土原料進行實驗。矽藻土粒徑為 325mesh(44micro)與原先使用的矽藻土(42-46micro)原料在外觀以及顏色並無太大差異，為了與原先的矽藻土原料比較，本實驗仍以 TST 石膏與矽藻土相同比例 4：6 以及 6：4 進行成模實驗，如表 10 所示，由實驗結果可以發現使用粒徑 44micro 的矽藻土原料，在上述兩種比例進行

成模後，矽藻土表面具有不同的固化效果，當使用 TST 石膏與矽藻土為 6：4 時，成模後的矽藻土表面仍然類似先前矽藻土(42-46 μ m)成模後，表面呈現粗糙及粉化現象。但是，矽藻土配方改成 4：6 時，成模後的矽藻土成品完全無粉化現象，表面光滑且平整。若與商用製作杯墊原料配方進行成模比較，從圖示中可以觀察到使用商用製作杯墊的矽藻土配方進行乾燥、成模，同樣具有優異的固化成模效果，但是表面較為粗糙。

為了讓矽藻土具有類似商用製作杯墊矽藻土的優異固化效果，本實驗將 TST 石膏粉末與直徑 44 μ m 的矽藻土原料進行調配，透過添加天然凝固劑、調整 TST 石膏比例以及改變矽藻土顆粒大小的方法，有系統的實驗與分析後，得知 TST 石膏與矽藻土以 4：6 為最佳配方，並能成功地製作出具有類似商用矽藻土配方優異固定化效果的矽藻土複合材料。同時，若基於成本考量，使用本實驗所採用的矽藻土配方，將比市售製作杯墊複方矽藻土更為廉價(約 1/10)，也更具有競爭力。

表10. TST石膏/矽藻土比例為以6：4及4：6與商業用矽藻土成模比較

項目	圖示		
			
名稱	矽藻土原料 (44 μ m)	矽藻土原料 (44 μ m)	商用製作杯墊 矽藻土
TST 石膏:矽藻土	6：4	4：6	未註明
100g 價格(元)	10	11	125

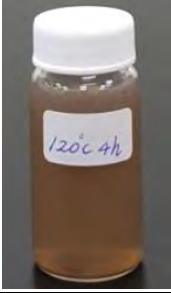
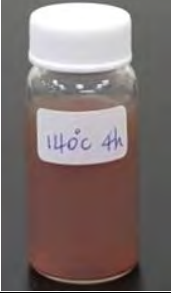
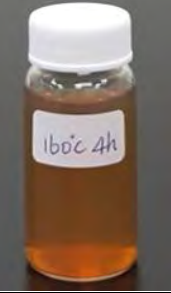
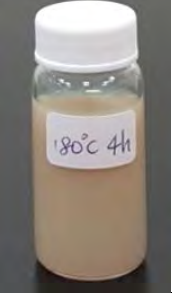
(二)、水熱法合成奈米銀溶液

為了獲得奈米銀水溶液，本實驗第二部分以高壓釜容器進行水熱法實驗，此方法的優點為設備低廉、原料取得容易以及製作方式簡單，因此，相當適合大量合成奈米銀水溶液。以硝酸銀(AgNO_3)為原料，並且利用乙二醇(EG)作為還原劑，將還原後的銀金屬在聚乙烯吡咯烷酮(PVP，包埋劑)高分子溶液中被保護而形成穩定的奈米銀溶液。根據文獻記載[1]，此種合成方法的影響因素很多，包含原料、包埋劑、還原劑、添加物以及環境控制條件等，為了降低實驗的複雜度，本實驗只針對溫度、加熱時間以及硝酸銀的濃度等變因進行實驗，以期利用水熱法獲得具有金黃色的奈米銀水溶液。

(a)水熱法製備奈米銀溶液的探討


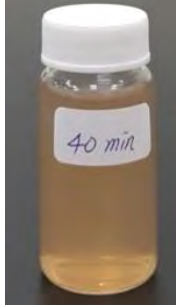
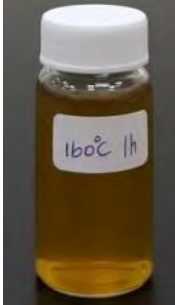
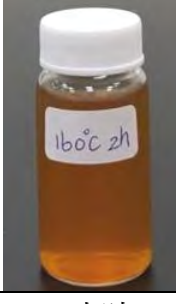
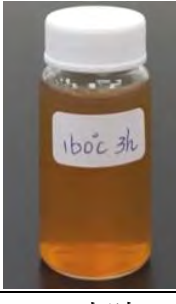
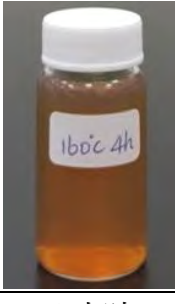
首先，在 0.01M 硝酸銀濃度下，PVP 水溶液：硝酸銀水溶液：氯化鈉水溶液的體積比 = 12：4.8：1.2 進行加熱時間的比較，其中氯化鈉水溶液扮演奈米銀成核的角色，因此添加少量且低濃度氯化鈉溶液將有助於奈米銀溶液的合成，將上述混合溶液放置於高壓釜中，在烘箱中以 120~180 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 4 小時條件下進行比較，實驗結果如表 11 所示，由高壓釜取出的溶液可看出，加熱溫度條件直接影響奈米銀溶液的顏色，加熱溫度 120 $^{\circ}\text{C}$ 以及 140 $^{\circ}\text{C}$ 下溶液顏色呈現土黃色以及紅棕色，到達 160 $^{\circ}\text{C}$ 時即可產生金黃色澄清溶液，若以 180 $^{\circ}\text{C}$ 條件加熱將產生乳白色不透明液體。與市售的奈米銀產品比對，本實驗以 160 $^{\circ}\text{C}$ 條件下所獲得的溶液為最佳結果。

表 11. 0.01M 硝酸銀濃度在不同加熱溫度維持 4 小時合成奈米銀溶液的顏色圖示

樣品圖示				
加熱溫度	120°C	140°C	160°C	180°C

以相同的實驗條件並維持 160°C 溫度下，改變加熱時間進行比較，實驗結果如表 12 所示，由於短時間的加熱變化能夠幫助實驗瞭解奈米銀溶液形成的關鍵，因此，本實驗特別設計 1 小時內的加熱時間分成 3 等分，以間隔 20 分鐘進行比較，其餘以間隔 1 小時進行實驗，加熱時間由 20 分鐘到 4 小時，溶液的顏色可以清楚分辨不同的加熱時間可以產生不同的溶液顏色，當加熱時間不超過 1 小時，本實驗可以清楚觀察到原混合溶液由透明無色逐漸轉變成淡棕色，再到深棕色，這樣溶液顏色明顯的變化，顯示硝酸銀還原為奈米銀需要充足的加熱時間，若超過 2 小時後，溶液的顏色漸漸地形成金黃色的液體，與市售奈米銀溶液相似，由此可知，加熱時間的變因是合成奈米銀溶液的關鍵因素，而短時間合成的奈米銀溶液因呈現不同的顏色，需要透過儀器檢測才能確認奈米銀水溶液的直徑。根據實驗結果，雖然加熱 2 小時即可合成奈米銀水溶液，但是為了讓硝酸銀水溶液充分還原成奈米銀，之後的加熱時間仍然以 4 小時作為基準。

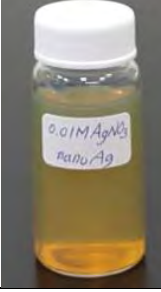



表 12. 0.01M 硝酸銀濃度在 160°C 不同加熱時間合成奈米銀水溶液的顏色圖示

圖示			
加熱時間	20 分鐘	40 分鐘	1 小時
圖示			
加熱時間	2 小時	3 小時	4 小時

由於高壓釜的鐵氟龍體積有限，因此，每一瓶的合成體積為 18 毫升，為了提高產率以及節省時間，本實驗嘗試將原先設定濃度 0.01M 硝酸銀提高至 0.1M，並且比較 0.01M、0.025M、0.05M 以及 0.1M 四種濃度對於合成奈米銀的影響，如表 13 所示，在溫度 160°C 維持 4 小時條件下，硝酸銀的濃度由低濃度到高濃度，顏色變化由金黃色逐漸地轉變成深黃色，四種濃度的奈米銀溶液底部幾乎看不見任何的沉澱物，如此可知，硝酸銀的濃度由原先的 0.01M 提高至 10 倍，奈米銀溶液仍然不會因為起始的濃度過量而產生銀金屬的團聚現象，表示奈米銀粒子具有極高的穩定性，這對於本實驗欲達到提高產量有相當大的幫助。透過水熱法在不同溫度、加熱時間以及硝酸銀的濃度變化

所獲得的奈米銀水溶液的粒子直徑，必須再透過紫外線可見光光譜(UV-Vis)進行鑑定。

表 13.不同硝酸銀濃度在 160°C維持 4 小時合成奈米銀溶液的顏色圖示

樣品圖示				
AgNO ₃ 濃度	0.01M	0.025M	0.05M	0.1M

(b).奈米銀溶液的鑑定

所有使用高壓釜製備的奈米銀粒子溶液以 UV-Vis 分光光度法進行分析，所呈現的吸收光譜資料皆以參考文獻圖譜[4]進行比對，如圖 3 所示，可由奈米銀水溶液吸收光譜的最大吸收波峰判斷本實驗所製備的奈米銀溶液的顆粒直徑，實驗結果如圖 4~ 6 所示。

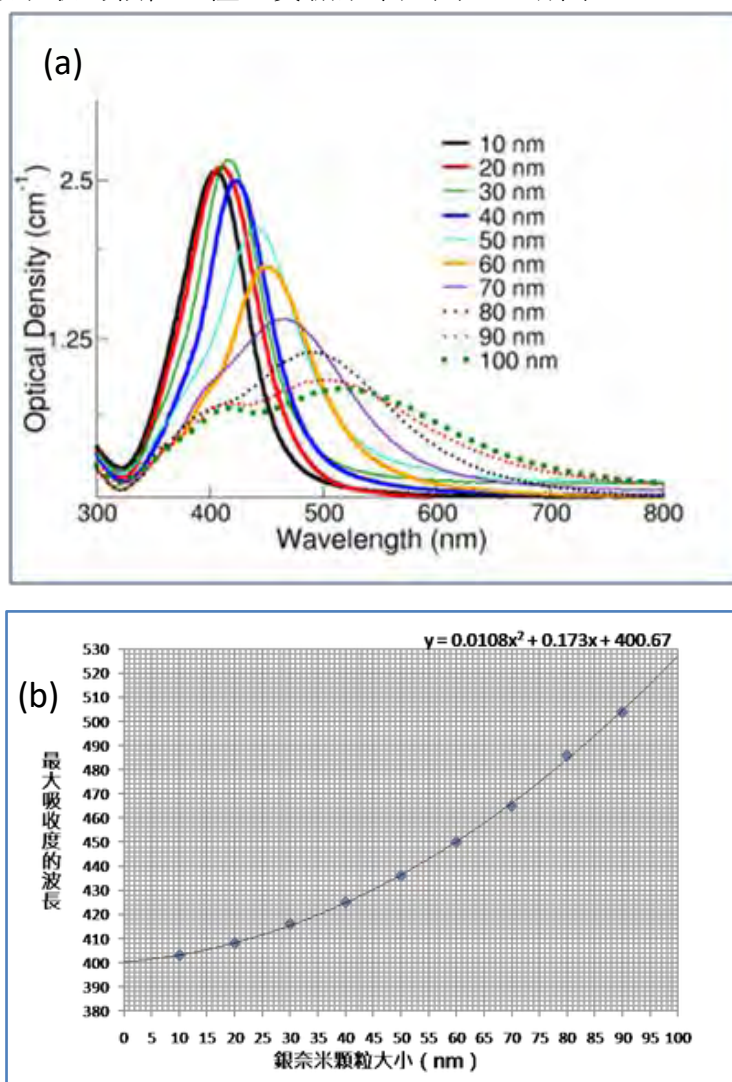


圖 3. (a)奈米銀不同尺寸 UV-Vis 光譜圖; (b)銀奈米粒子的最大吸收波長與顆粒大小的關係

將 UV-Vis 光譜儀設定掃描波長範圍 600~300nm 檢測本實驗在不同加熱溫度下所合成的奈米銀粒溶液，結果如圖 4 所示。加熱的溫度 120、140、160、180°C 的最大吸收峰分別為 435、434、403 以及 466nm。由於吸收光譜以 160°C 具有最短波長，且波形呈現較為尖銳的吸收峰，這表示所

獲得的奈米銀粒子分佈最均勻，與文獻圖譜比較，160°C條件下合成的奈米銀粒子，其直徑大小約為 10 nm。

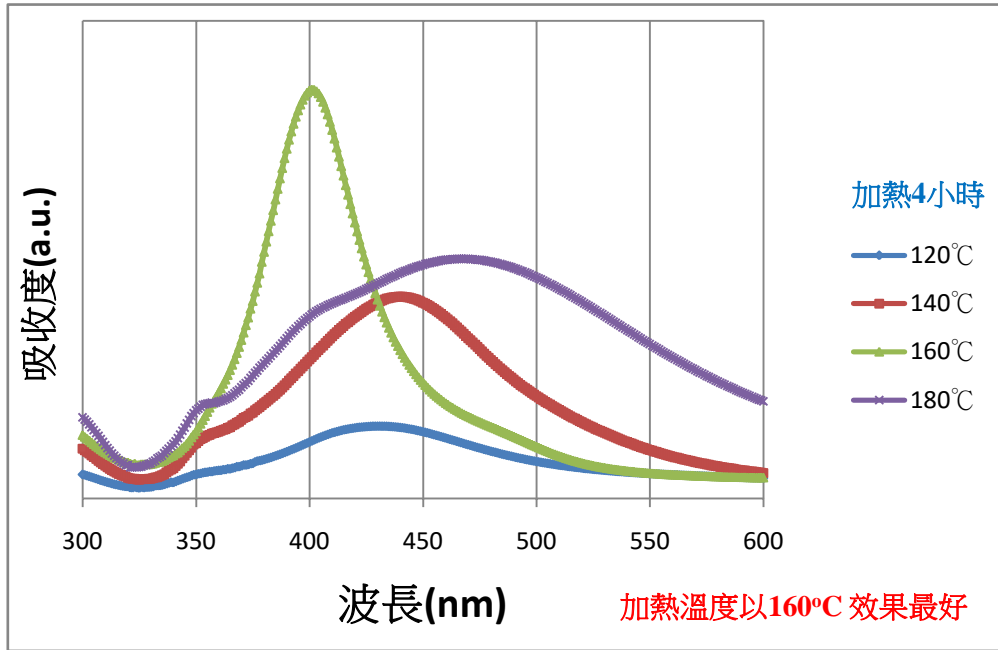


圖 4. 比較不同溫度條件下奈米銀之 UV-Vis 波長變化

圖 5 為不同加熱時間合成的奈米銀的吸收光譜，加熱時間從 20 分鐘到 4 小時，隨著加熱時間的增加，UV-Vis 光譜的吸收峰則往短波長進行位移，同時吸收峰的形狀亦逐漸地形成更加的尖銳，加熱時間到達 2 小時後，吸收波長逐漸地形成穩定的吸收峰，當加熱時間到達 4 小時的最大吸收峰約 403 nm，在此條件下之吸收峰與資料庫比對結果得知奈米顆粒的尺寸約為 10 nm。

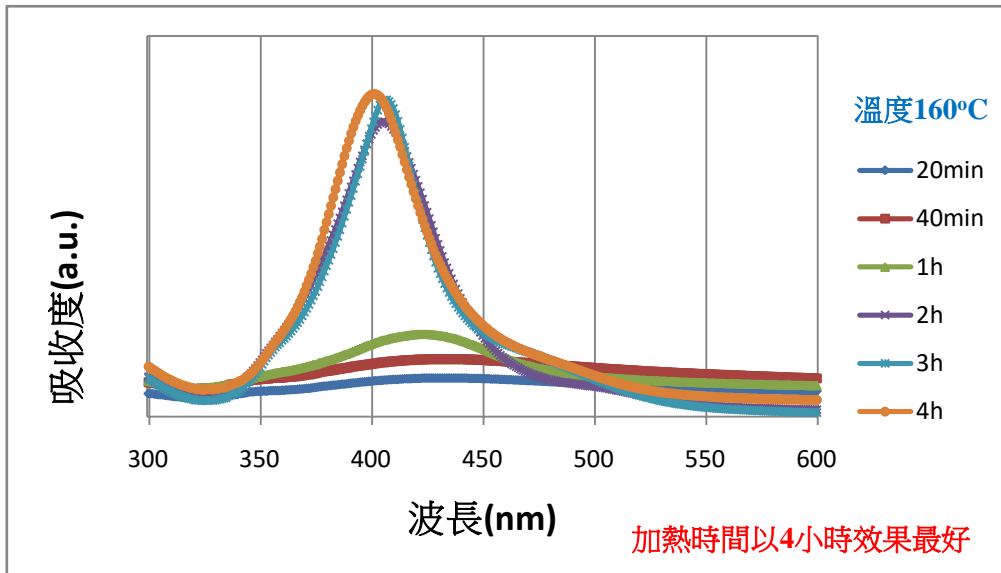


圖 5. 下比較不同加熱時間奈米銀之 UV-Vis 波長變化

為了提高水熱法合成奈米銀水溶液的濃度，本實驗嘗試將原本 0.01M 的硝酸銀溶液提升至 0.1M，並比較四種硝酸銀起始濃度對於合成奈米銀粒子大小的影響，實驗結果如圖 6 所示，在水熱法設定條件為加熱溫度 160°C 並維持 4 小時條件下，硝酸銀溶液濃度 0.01M、0.025M、0.05M 以及 0.1M 的 UV-Vis 最大吸收峰分別為 403nm、411nm、413nm 以及 405nm，這四種奈米銀溶液的吸收波峰形狀無明顯的差異性，而最大吸收峰有些許的差異可能是由於作為晶種的氯化鈉溶液當遇到硝酸銀時會產生白色霧狀的氯化銀顆粒，若起初原料攪拌不均勻將影響最終合成奈米銀溶液的顆粒大小，由於這四種濃度的變化所獲得的奈米銀溶液顆粒大小以 0.025M 及 0.05M 的硝酸銀大小落在

20nm 左右，而 0.01M 以及 0.1M 的硝酸銀的濃度配方都接近 10nm 大小。這結果顯示改變硝酸銀起始濃度對於合成奈米銀的顆粒大小影響很小，因此，對於本實驗欲提高奈米銀溶液的濃度提供相當有利的訊息，所有製程與奈米尺寸如表 14 所示。

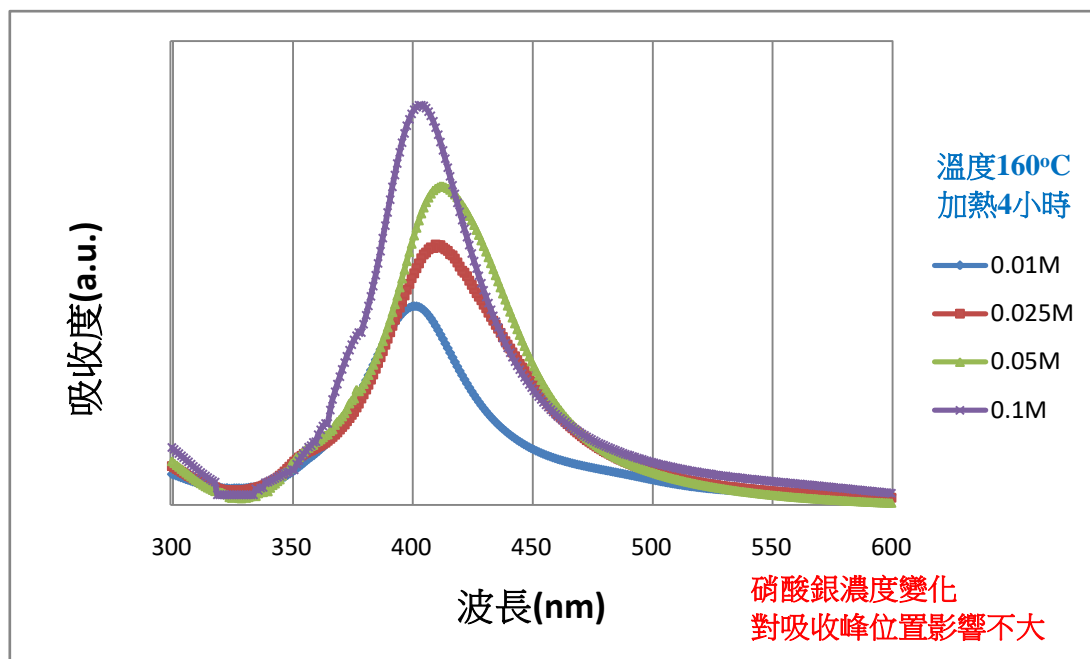


圖 6. 不同硝酸銀濃度條件下奈米奈米銀之 UV-Vis 波長變化

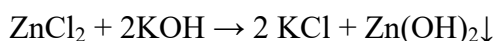
表 14. 奈米銀合成條件與奈米尺寸的關係

編號	溫度 (°C)	時間 (hr)	AgNO ₃ 濃度 (M)	最大波長 (nm)	奈米尺寸 (nm)
1	120	4	0.01	435	49
2	140	4	0.01	434	48
3	160	4	0.01	403	10
4	180	4	0.01	466	70
5	160	1	0.01	423	38
6	160	2	0.01	405	14
7	160	3	0.01	405	14
8	160	4	0.01	403	10
9	160	4	0.025	411	24
10	160	4	0.05	413	26
11	160	4	0.1	405	10

(三)、以化學沉澱法合成氧化鋅粉末

(a) 氯化鋅與氫氧化鉀的不同濃度比例之探討

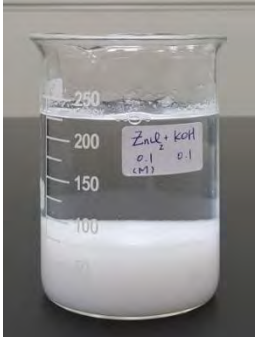
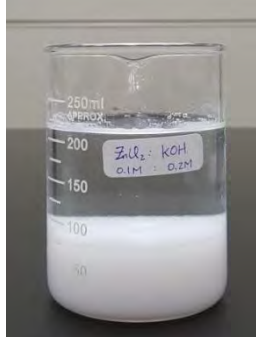
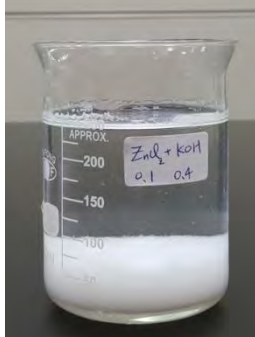
為了製備奈米級的氧化鋅顆粒，本實驗使用化學沉澱法進行實驗，以氯化鋅(ZnCl₂)與氫氧化鉀(KOH)反應會產生氫氧化鋅(Zn(OH)₂)白色沉澱，化學反應式如下：



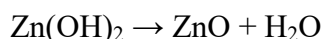
此白色沉澱物的多寡以及大小，最主要的影響因素為氯化鋅與氫氧化鉀的濃度比以及兩者之間的反應的速率，因此，本實驗以 ZnCl₂ : KOH 的體積莫爾濃度比為 1 : 1、1 : 2 以及 1 : 4 進行比

較，實驗結果如表 15 所示，使用氧化鋅與氫氧化鉀三種濃度反應完成後的氫氧化鋅沉澱產物呈白色綿絮狀，此沉澱物因存在未反應完的鉀離子(K⁺)以及氯離子(Cl⁻)[12]，故必須經過多次蒸餾水洗滌方式移除沉澱物中殘餘的離子以提高產物的純度，經洗滌後的澄清液可以使用銀離子進行檢測，若澄清液產生白色霧狀即表示產物或水溶液仍然還有氯離子存在。本實驗使用氯化鋅與氫氧化鉀不同的濃度比進行化學沉澱，從沉澱物的外觀無法比較三種濃度變化下產物的顆粒直徑，需要進一步的進行檢測。

表 15. ZnCl₂/KOH 不同濃度比例沉澱結果




ZnCl ₂ : KOH (M)	0.1 : 0.1	0.1 : 0.2	0.1 : 0.4
圖示			

利用化學沉澱法製備的氫氧化鋅粉末，沉澱物經過濾、乾燥以及研磨處理後即可獲得白色粉末狀的產物，由於產物乾燥只用 60°C 低溫進行烘乾，因此，產物仍然是 Zn(OH)₂ 的結構，以高溫 200°C 鍛燒 2 小時可移除水分後即可獲得 ZnO 粉末，反應式如下：



經過高溫鍛燒後，雖然可以將多餘的水分移除而獲得氧化鋅粉末，但是往往氧化鋅粉末會因為水洗、過濾以及高溫鍛燒處理過程中逐漸的聚集形成結塊，所以，為了讓結塊的粉末恢復成較為細小的顆粒，必須再經過研磨處理才能使用，最後的 ZnO 產物如表 16 所示。ZnCl₂ : KOH 不同濃度比例所獲的粉末，三種產物從外表觀察下，粉末顏色以及結構並無明顯差異性，顆粒的大小需進一步的確定。


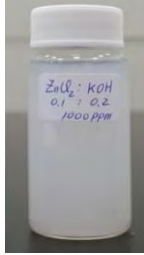
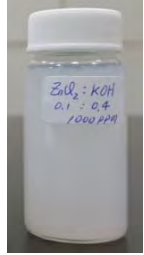





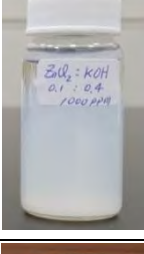



表 16. 不同濃度比例 ZnCl₂/KOH 沉澱物經 200°C 鍛燒 2 小時後結果

ZnCl ₂ : KOH (M)	0.1 : 0.1	0.1 : 0.2	0.1 : 0.4
圖示			

(b) 氧化鋅粉末的沉降實驗

以化學沉澱法獲得的產物的顆粒大小，雖然以現階段無法利用簡單的儀器進行判斷，但是根據斯托克定律[13]顆粒的沉降速度與粒徑的平方成正比，可見在水中重力沉降時顆粒越大沉降速度越快，粉末固體可以利用沉降方式判斷顆粒大小。因此，本實驗將三種氧化鋅粉末配置成 1000ppm 後，再利用超音波震盪 30 分鐘讓聚集或結塊的粉末進行分散，結果圖示如表 17 所示。經過 72 小時的沉降實驗結果得知氧化鋅粉末在水中會緩慢的沉降在底部並形成上層液體逐漸澄清的狀態，當澄清的範圍越大代表水中分散的 ZnO 顆粒較大，由三種比例 ZnCl₂/KOH 所得到的 ZnO 顆粒的沉降結果發現以 1 : 2 比例的配方沉降速度最慢，代表 ZnO 的顆粒粉末比較細小。

表 17. ZnCl₂/KOH 不同濃度比例形成 ZnO 粉末分散在水中沉降時間的比較

時間(hr)	比例	ZnCl ₂ : KOH		
		0.1M : 0.1M	0.1M : 0.2M	0.1M : 0.4M
0				
24				
48				
72				

註： ZnO 水溶液濃度為 1000 ppm

(四)、矽藻土添加奈米銀及氧化鋅抗菌料成模實驗

以 10g 矽藻土配方(TST 石膏/直徑 44micro 的矽藻土以重量比 4 : 6)作為起始原料，分別加入下列四種 12ml 的液體，(a)蒸餾水、(b)2877ppm 奈米銀水溶液、(c)添加 1%的氧化鋅粉末後再加入蒸餾水，以及(d)添加 1%氧化鋅粉末再加入 2877ppm 奈米銀水溶液，所形成的矽藻土複合材料混合液進行成模實驗，成品如表 18 所示，四種不同配方的矽藻土經過乾燥、脫模後同樣都具有良好的固定化表現，且矽藻土表面平滑亦無任何粉化的現象產生，從成品顏色的判定上，矽藻土添加蒸餾水與矽藻土添加氧化鋅的成品顏色相同，而矽藻土添加奈米銀以及矽藻土添加奈米銀/氧化鋅成品的顏色則呈現淡黃色。

以同樣實驗的方法，本實驗也針對 TST 石膏/矽藻土為 6 : 4 配方(表 19)，以及商用製作杯墊矽藻土複方原料添加抗菌材料進行成模後固定化程度的比較(表 20)。從這兩組成品的圖示可以清楚判別，以 TST 石膏/矽藻土比例為 6 : 4 時，所有成模後的矽藻土複合材料成品不僅表面呈現粗糙的樣貌，而且仍然有粉化現象產生，若改以商用製作杯墊矽藻土為原料，再添加抗菌材料製作而成的成品，從外觀圖示上，雖然可以發現成品表面呈現粗糙樣貌，但卻具有良好的固定化效果。由於商用製作杯墊的矽藻土粉末並無標示組成成分，因此無法得知矽藻土添加的內容物，有汙染環境之虞，並不適合發展成抗菌材料。

表 18. TST 石膏/矽藻土為 4 : 6 添加奈米銀及氧化鋅之結果

項目	圖示				
	組成	矽藻土配方	矽藻土+奈米銀	矽藻土+氧化鋅	矽藻土+奈米銀+氧化鋅
編號	(a)	(b)	(c)	(d)	

表 19. TST 石膏/矽藻土為 6 : 4 添加奈米銀及氧化鋅之結果

項目	圖示				
	組成	矽藻土配方	矽藻土+奈米銀	矽藻土+氧化鋅	矽藻土+奈米銀+氧化鋅

表 20. 商業用製作杯墊矽藻土添加奈米銀及氧化鋅之結果

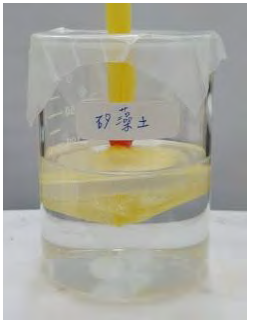



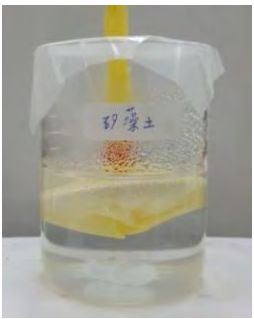


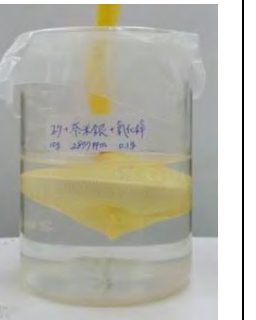
項目	圖示				
	組成	商用矽藻土	矽藻土+奈米銀	矽藻土+氧化鋅	矽藻土+奈米銀+氧化鋅

(五)、奈米銀/氧化鋅矽藻土水中溶出實驗

將成模後的矽藻土抗菌材料進行浸泡實驗,主要的目的是為了測試矽藻土在水中的強度以及混合在矽藻土的抗菌金屬材料是否會溶出水中造成汙染問題,因此實驗以磁石攪拌進行實驗,在 200rpm 的轉速下維持 72 小時測試四種矽藻土配方在水中的安定性,實驗結果如表 21 所示,當以塑膠網袋套住成模後的矽藻土複合材料再浸泡在水中,可以發現四種矽藻土配方浸泡在水中後會隨即迅速地吸取水分並且將內部的空氣快速的排除,四杯浸泡矽藻土複合材料的水溶液皆能維持乾淨清澈,經過長時間的水中攪拌測試,四種矽藻土複合材料的配方皆能保持完整結構,顯示矽藻土乾燥成膜後在水中仍然具有一定的強度,四杯浸泡矽藻土配方的水溶液以奈米銀矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土配方的水溶液較為混濁,並且在燒杯底部發現略有白色沉澱的顆粒,推測可能原因為

矽藻土碰撞到袋狀濾網產生的崩解問題，矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土浸泡的水溶液實際透過 UV-Vis 光譜儀的檢測，吸收度值分別為 0.0019、0.0065、0.0036 以及 0.0054，顯示水質仍然保持清澈，同時以 300~800nm 波長掃描下，在 400~500nm 的範圍內皆無法檢測出任何吸收峰表示無奈米銀溶出問題，而矽藻土複合材料浸泡在水溶液中會有少部分的矽藻土崩解在水中，透過事前的潤洗即可解決少量粉末崩解在水中的問題。

表 21. TST 石膏/矽藻土為 4：6 添加奈米銀及氧化鋅以 200 rpm 轉速之水中溶出實驗

時間 \ 配方	矽藻土配方	奈米銀矽藻土	氧化鋅矽藻土	奈米銀/氧化鋅矽藻土
0 小時				
72 小時				
UV-Vis 吸光值	0.0019	0.0065	0.0036	0.0054

(六)、奈米銀/氧化鋅矽藻土抗菌實驗

(a) 奈米銀紙錠擴散法抗菌實驗

先前使用 0.01M、0.025M、0.05M 以及 0.1M 的硝酸銀所合成的四種奈米銀水溶液，濃度分別為 288ppm、719ppm、1439ppm 以及 2877ppm，針對常見的大腸桿菌、金黃色葡萄球菌以及黴菌進行抑菌實驗，以紙錠擴散法觀察不同濃度的奈米銀水溶液抑菌的影響，將已調配好並殺菌冷卻後的 NA 培養液上，加入細菌水溶液並均勻分散在培養皿中，再於培養液上放入濾紙錠作為奈米銀溶液滴入的位置，其中控制組代表無添加奈米銀的空白實驗，於培養皿下方兩側紙錠分別滴入固定體積不同濃度的奈米銀，在 37°C 條件下進行 24 小時的細菌培養，結果如圖 22 所示。從大腸桿菌的培養皿中可以清楚看出控制組的紙錠周圍長滿了大腸桿菌並成霧狀，而位於滴入四種濃度奈米銀的紙錠周圍則呈現透明的環抑制圈 (Zone of inhibition)，此透明環狀區域表示無大腸桿菌，同時，從紙錠環狀區域的直徑比較為 2877ppm > 1439ppm > 719ppm > 288ppm，可以證明隨著奈米銀的濃度越高，殺死大腸桿菌的能力越好。另外，對於奈米銀水溶液在金黃色葡萄球菌的抗菌實驗中，同樣地可以觀察到與大腸桿菌抑菌實驗具有相同的趨勢與結果，表示奈米銀的殺菌能力與濃度成正相關。

在黴菌的抗菌實驗中，因黴菌(菌絲直徑約 10 μ m)直徑遠大於大腸桿菌(長×寬：0.5×1~3 μ m)及金黃色葡萄球菌(0.8~1 μ m)，所以將黴菌孢子與培養基混合分散後進行培養，將不容易觀察奈米銀的抗菌結果。此外，由於黴菌生長的時間比較慢，因此需將黴菌溶液滴入到培養基中間位置，在烘箱 37°C 條件下進行 7 天快速成長。經實驗結果得知，培養皿內的黴菌經過較長時間的成長後已經將滴有奈米銀的紙錠幾乎覆蓋，此結果顯示黴菌的成長速度超過奈米銀的殺菌能力，推測原因可能是由於滴於紙錠的奈米銀體積不足，以及黴菌體積遠大於奈米銀顆粒大小所致，因此各種濃度的奈米銀對黴菌的殺菌效果並不明顯。

表 22. 37°C 恆溫下奈米銀溶液抗菌實驗

菌種	大腸桿菌(E.C.)	金黃色葡萄球菌(S.A.)	黴菌(Mold)
時間			
圖示	<p>控制組 288ppm 奈米銀 719ppm 奈米銀</p>	<p>控制組 288ppm 奈米銀 719ppm 奈米銀</p>	<p>控制組 288ppm 奈米銀 719ppm 奈米銀</p>
	<p>控制組 1439ppm 奈米銀 2877ppm 奈米銀</p>	<p>控制組 1439ppm 奈米銀 2877ppm 奈米銀</p>	<p>控制組 1439ppm 奈米銀 2877ppm 奈米銀</p>
培養時間	1 天	1 天	7 天

(b) 氧化鋅紙錠擴散法抗菌實驗[10,11]

以奈米銀抗菌相同實驗方法，將奈米銀溶液更換成氧化鋅粉末進行抗菌實驗，取 0.01g 氧化鋅粉末直接灑在大腸桿菌以及金黃色葡萄球菌與洋菜分散的培養皿中，而黴菌則是直接放置在培養皿中心並在周圍灑上氧化鋅粉末進行實驗，在 37°C 恆溫條件下分別培養 24 小時以及 7 天，實驗結果如表 23 所示，在大腸桿菌以及金黃色葡萄球菌的培養皿中，下方的氧化鋅粉末周圍皆呈現透明狀，顯示氧化鋅粉末的確可以達到抗菌效果。在氧化鋅粉末的黴菌的抗菌實驗中，本實驗發現在黴菌的上方、左下以及右下區域灑下的氧化鋅粉末可以成功地抑制黴菌的生長，顯示使用氧化鋅粉末對於黴菌具有良好的抗菌效果。目前對於氧化鋅的抗菌機制並不完全明確，在無日照情形下，比較可信的推測為活性氧抗菌機制[14,15]，氧化鋅晶體表面會產生過氧化氫(H₂O₂)，且 H₂O₂ 具有強氧化能力，藉此達到抑制細菌成長的效果。


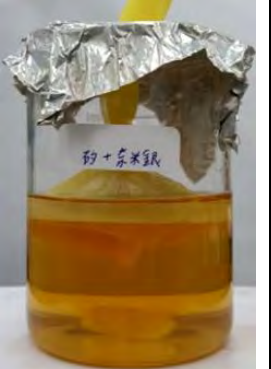
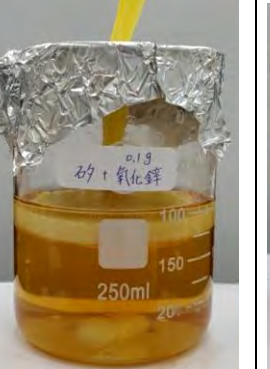
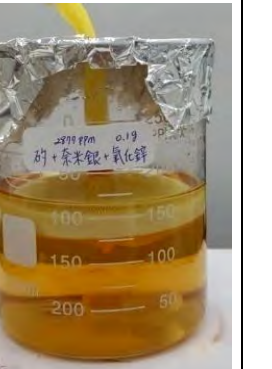


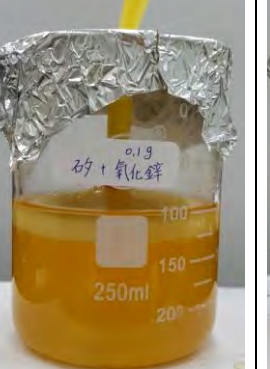
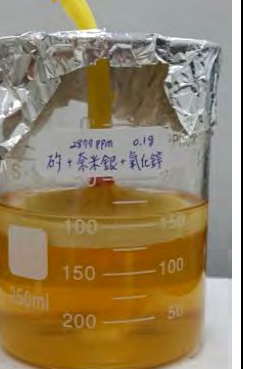
表 23. 37°C 恆溫下氧化鋅粉末抗菌實驗

菌種	大腸桿菌(E.C.)	金黃色葡萄球菌(S.A.)	黴菌(Mold)
項目			
圖示	<p>大腸桿菌 ZnO 粉末</p> <p>E.C. 0.01g ZnO</p>	<p>金黃色葡萄球菌 ZnO 粉末</p> <p>S.A. 0.01g ZnO</p>	<p>ZnO 粉末 黴菌 ZnO 粉末</p> <p>Mold 0.01g ZnO E.C.M. E.C.M. E.C.M.</p>
培養時間	1 天	1 天	7 天

(c)液相大腸桿菌之抗菌實驗

透過紙錠擴散實驗證明，以自製的奈米銀水溶液對於大腸桿菌及金黃色葡萄球菌具有優異的殺菌效果，而氧化鋅粉末則是對於黴菌的生長具有明顯抑制的效果，若將矽藻土結合奈米銀及氧化鋅將成為具有防黴、抗菌功效的複合材料。為了將矽藻土複合材料從氣相環境擴大至更嚴苛的液相環境範圍中使用，本科展將矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土四種配方進行液相抗菌實驗，將抗菌材料先平放至網狀濾袋底部後，再分別浸泡於已添加 NB 培養基及 1ml 的大腸桿菌的燒杯溶液中，並在燒杯底部放置磁石，以 200rpm 轉速進行攪拌，實驗圖示如表 24 所示，原先經過煮沸殺菌後的 NB 培養基在水中為透明橙色水溶液，在室溫條件下經過 24 小時細菌培養後，四種矽藻土配方中，浸泡矽藻土和氧化鋅矽藻土的兩杯水溶液呈現混濁狀態，而奈米銀矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土仍然維持澄清透明。將浸泡大腸桿菌的矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土的水溶液以 UV-Vis 光譜儀測定吸光度即可獲得 0.8475、0.0323、0.4555 以及 0.0439。由於矽藻土浸泡在含有大腸桿菌的溶液中，經過 24 小時後溶液變得混濁而且產生明顯的臭味，因此矽藻土在水中並無抑菌的效果，若以矽藻土作為控制組，則奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土的抑菌百分比可達 96.2%、46.3%以及 94.8%，如表 27 所示，此結果顯示在液相環境中矽藻土添加奈米銀對於大腸桿菌的抑菌效果優於氧化鋅。

表 24. 奈米銀/氧化鋅矽藻土在室溫下之液相大腸桿菌抗菌實驗

時間 \ 配方	矽藻土配方	奈米銀矽藻土	氧化鋅矽藻土	奈米銀/氧化鋅矽藻土
0 小時				
24 小時				

(d)液相金黃色葡萄球菌之抗菌實驗

以相同的實驗條件將添加的細菌改為金黃色葡萄球菌，在室溫環境下培養 24 小時後，在四杯含有金黃色葡萄球菌的培養基水溶液內放置不同配方的矽藻土材料進行實驗，結果如表 25 所示，觀察燒杯水溶液的混濁情形，同樣地可以發現純粹的矽藻土配方以及氧化鋅矽藻土水溶液呈現混濁狀態，而放置奈米銀矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土的水溶液則仍然維持澄清透明，再次證明矽藻土對於金黃色葡萄球菌也沒有抗菌效果，矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土等四種配方經由 UV-Vis 光譜分析獲得的吸光度分別為 0.9577、0.0320、0.6537 以及

0.1190，由於浸泡奈米銀矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土的培養基溶液仍然維持清澈透明，表示此兩種矽藻土配方具有優異的液相抑菌能力，而浸泡氧化鋅矽藻土的水溶液呈現稍微混濁的結果，則表示抑菌能力較差。因純矽藻土配方無抗菌能力，故以此作為控制組，而奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土經 UV-Vis 光譜檢測並計算後，可得到抑菌百分比為 96.7%、31.7% 以及 87.6%，如表 27 所示，由實驗數據顯示在液相環境中矽藻土添加奈米銀對於金黃色葡萄球菌的抑菌效果優於氧化鋅，此結果與大腸桿菌的抗菌結果相當類似，推測原因可能是由於氧化鋅添加量不足，亦或氧化鋅粉末直徑過大造成抑菌效果不佳所致。此外，若能將氧化鋅粉末直徑進行奈米化處理，將可大幅度地提升粉末的表面積，進而有效的提高氧化鋅的殺菌能力。針對氧化鋅的抑菌機制，已有學者[15]提出鋅離子活性抗菌機制，並認為細菌通常帶負電荷，帶正電的鋅離子到達細胞膜時，鋅離子與細菌中的硫氫基結合，造成細菌的死亡，反應式如下：

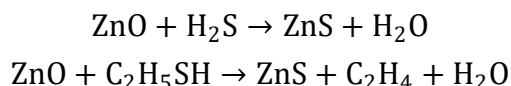
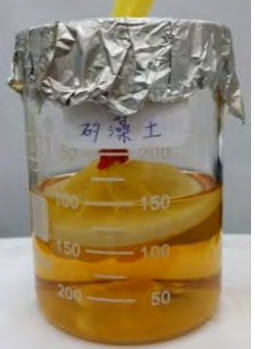

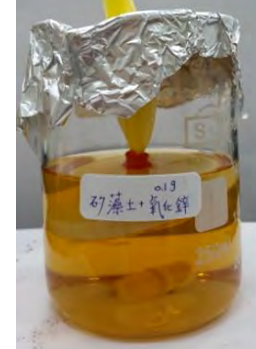
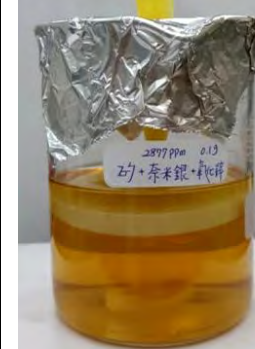


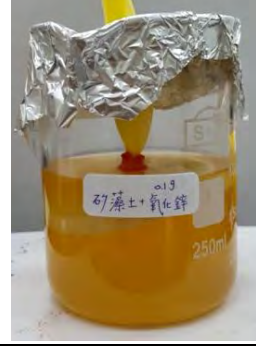



表 25. 奈米銀/氧化鋅矽藻土在室溫下之液相金黃色葡萄球菌抗菌實驗

時間 \ 配方	矽藻土配方	奈米銀矽藻土	氧化鋅矽藻土	奈米銀/氧化鋅矽藻土
0 小時				
24 小時				

(e) 液相黴菌之抗菌實驗

矽藻土複合材料在進行黴菌實驗時，由於黴菌在室溫條件下生長時間較為緩慢，而且很容易受到空氣、水質環境因素所影響，為了避免環境細菌的干擾以及用於懸掛矽藻土的袋狀濾網影響黴菌的生長，因此四種矽藻土材料採用金屬掛勾懸吊在培養液中，並且在培養液加熱冷卻後於每杯燒杯各添加 1ml 的奈米銀水溶液作為抑菌溶液，再將分散後的黴菌孢子溶液 1ml 注入培養液中進行攪拌，如表 26 所示，經過 7 天時間的培養，可以觀察到四種矽藻土抗菌材料的培養液仍然保持原先金黃色澄清狀態，表示事前添加 1ml 的奈米銀溶液的確可以抑制環境細菌對黴菌生長的干擾，觀察四杯浸泡不同配方矽藻土的抑菌實驗中，無任何添加抗菌材料的矽藻土配方在表面上方形成相當厚實的白色黴菌，奈米銀矽藻土則是在表面周圍附著些許的黴菌體，而氧化鋅矽藻土在金屬掛勾周圍形成小塊的黴菌體，最後發現奈米銀/氧化鋅矽藻土的表面上只觀察到零星褐色的黴菌。從黴菌的培養實驗過程中，黴菌的生長傾向於附著在矽藻土表面而且容易團聚，這與大腸桿菌與金黃色葡

萄球菌在培養液中的生長方式不同，因此無法利用 UV-Vis 光譜儀進行檢測溶液的吸光度，對於矽藻土複合材料的黴菌抑菌效果改以菌體重量測定方法進行比較，以濾紙過濾燒杯中生長的黴菌體，再以 105°C 烘乾秤重方式進行比較，奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土的抑菌百分比分別為 58.5%、48.1% 以及 78.1%，以奈米銀/氧化鋅矽藻土的抑制黴菌效果最好，計算結果如表 28 所示。

表 26. 奈米銀/氧化鋅矽藻土在室溫下之液相黴菌抗菌實驗

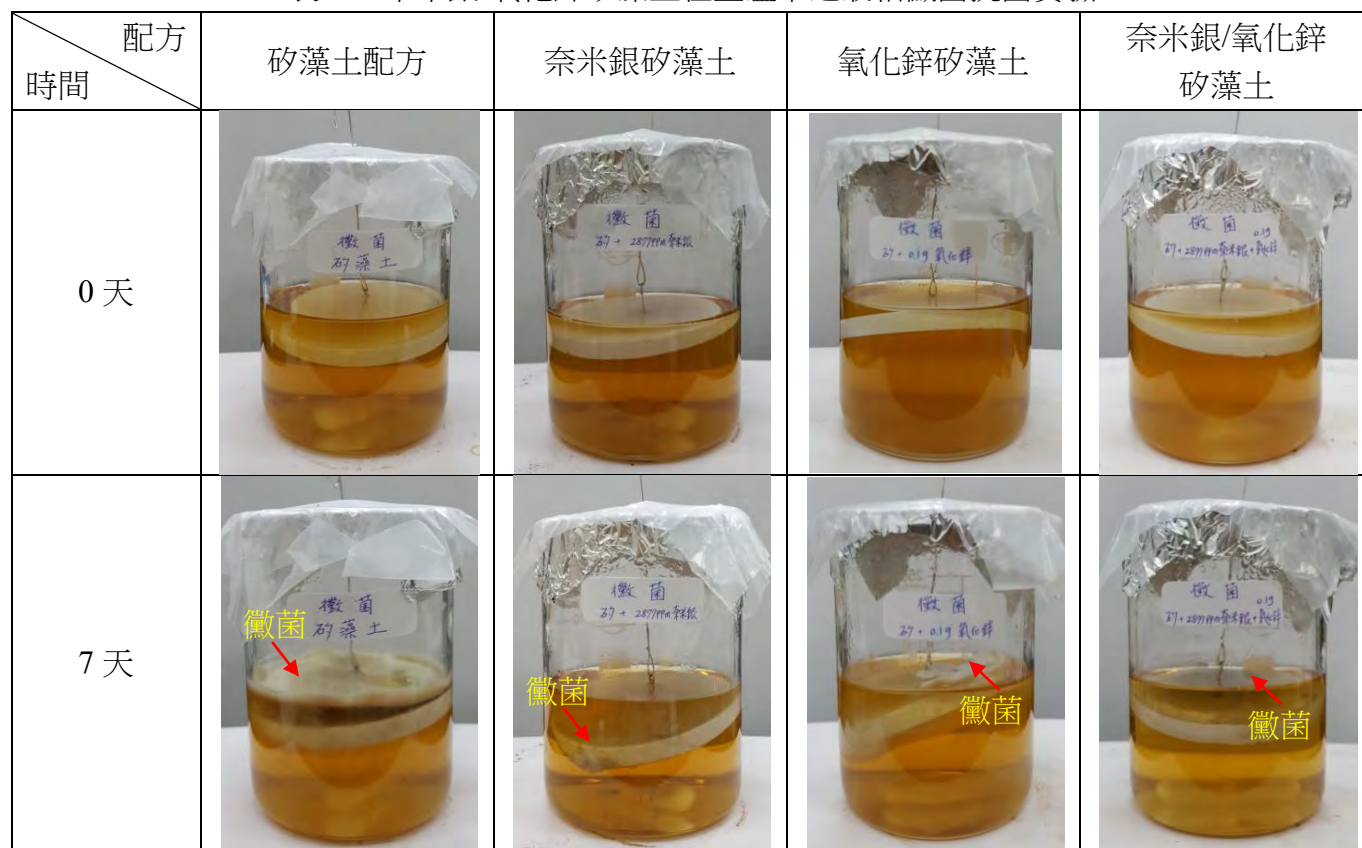


表 27. 矽藻土添加奈米金屬在室溫下之液相比色法抗菌比較

菌種	材料名稱	UV-Vis 吸光值	抑菌百分比(%)
大腸桿菌 E.C.	矽藻土配方	0.8475	控制組
	矽藻土+奈米銀(2877ppm)	0.0323	96.2
	矽藻土+氧化鋅(1%)	0.4555	46.3
	矽藻土+奈米銀(2877ppm)+氧化鋅(0.1g)	0.0439	94.8
金黃色葡萄球菌 S.A.	矽藻土配方	0.9577	控制組
	矽藻土+奈米銀(2877ppm)	0.0320	96.7
	矽藻土+氧化鋅(1%)	0.6537	31.7
	矽藻土+奈米銀(2877ppm)+氧化鋅(1%)	0.1190	87.6

註：抑菌百分比 = [(控制組 - 實驗組) / 控制組] × 100%

表 28. 矽藻土添加奈米金屬在室溫下之液相重量法抗菌比較

菌種	材料名稱	重量(克)	抑菌百分比(%)
黴菌 Mold	矽藻土配方	0.7144	控制組
	矽藻土+奈米銀(2877ppm)	0.2962	58.5
	矽藻土+氧化鋅(1%)	0.3711	48.1
	矽藻土+奈米銀(2877ppm)+氧化鋅(1%)	0.1567	78.1

註：抑菌百分比 = [(控制組 - 實驗組) / 控制組] × 100%



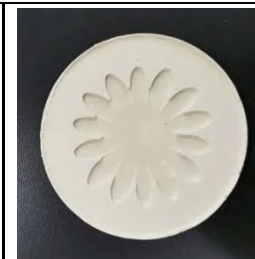
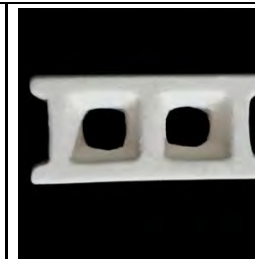




(七)奈米銀/氧化鋅矽藻土成品及生活實際用途

將奈米銀/氧化鋅矽藻土配方攪拌後，灌入塑膠造型模具中進行乾燥、成模處理，即可製作出具有抗菌、防黴功效的矽藻土模型，如表 29 所示，這些造型成品不僅可使用於一般環境，例如作為冰涼飲品的抗菌杯墊，或放置於浴室及衣櫥內作為調節濕度的材料；亦可用於液相環境，例如將抗菌矽藻土成模塑形成不同樣貌，作為水族箱水質淨化用途之濾材，或是直接放置於魚缸或馬桶水箱等環境，作為長效型的抗菌材料。由於矽藻土本身無毒性，而且添加的奈米銀被吸附在矽藻土的孔洞結構中，因此不會造成環境汙染，具有實用性。

雖然市售相當多的矽藻土產品都標榜具有抗菌、防黴的功效，但透過本科展實驗證明，矽藻土原料因屬於多孔性材質故具有極大的表面積，在氣相環境中可快速調節水分達到抑菌效果，但矽藻土一旦放置於潮濕環境，或者浸泡在水中將完全失去調節水氣的功能，也無法達到抑制細菌、黴菌的生長效果。

由實驗結果證明，唯有矽藻土基材透過添加抗菌金屬材料才能真正達到抗菌、防黴的功效，本科展製作的矽藻土複合材料不僅可使用於氣相環境作為永久性的抗菌材料，而且亦可擴大使用範圍在嚴苛的液相抗菌環境中，大幅度地提升矽藻土成品的應用價值。

表 29. 奈米銀/氧化鋅矽藻土成模後造型及實際用途

成模圖示				
造型	貝殼	愛心	杯墊	空心磚
用途圖示				
說明	魚缸抗菌造景		吸收冷飲流下的水滴作為抗菌杯墊	
用途圖示				
說明	擺放衣櫃作為調節濕度的抗菌材料		擺放馬桶箱作為抗菌防黴材料	

柒、結論

(一)、探討矽藻土複合材料最佳成模比例

1. 直徑 42-46 micro 的商用矽藻土加水無法單獨成模，必須加入 TST 石膏才能順利脫模，TST 石膏/矽藻土重量比為 4：6 或 6：4 條件下雖然可以成模，但無法克服表面粉化問題。
2. 以 TST 石膏/矽藻土為 4：6 作為基礎，添加蓮藕粉、洋菜粉、吉利丁粉以及海菜粉等凝固劑，使用吉利丁粉以及海菜粉可以改善粉化問題，而蓮藕粉以及洋菜粉則無效果，四種凝固劑添加到矽藻土成模後浸泡在水中，仍然會產生崩解現象或者是漂浮於水面問題。
3. TST 石膏與直徑 44micro 的矽藻土以重量比 4：6，在無任何添加凝固劑的條件下可快速成模，並且可以克服矽藻土表面粉化的問題。

(二)、水熱法合成奈米銀溶液

1. 以硝酸銀為原料乙二醇作為還原劑，在高壓釜中合成奈米銀水溶液的實驗得知，奈米銀的合成條件的關鍵因素為加熱溫度以及反應時間，以 160°C、4 小時的條件下可獲得約 10nm 金黃色的奈米銀水溶液。
2. 硝酸銀體積莫爾濃度從 0.01M 增加到 0.1M 所獲得的奈米銀水溶液，經 UV-Vis 光譜分析得知硝酸銀的濃度對於合成奈米銀的尺寸影響極小，因此，硝酸銀濃度的提升有助於合成高濃度的奈米銀水溶液。

(三)、以化學沉澱法合成氧化鋅粉末

1. 以 $ZnCl_2$ 與 KOH 為原料使用化學沉澱法可先產生白色 $Zn(OH)_2$ 沉澱物，影響氫氧化鋅沉澱物產率的關鍵因素為 $ZnCl_2$ 與 KOH 的濃度比、反應的速率以及攪拌與否，本實驗以 $ZnCl_2$ ： KOH 的體積莫爾濃度比為 0.1：0.2 時為最佳條件。
2. 利用化學沉澱法製備的 $Zn(OH)_2$ 粉末，沉澱物經過濾、60°C 乾燥以及研磨處理後即可獲得白色粉末狀的產物，若再以高溫 200°C 鍛燒 2 小時移除水分即可獲得 ZnO 粉末。
3. 本實驗以蒸餾水稀釋鍛燒後的氧化鋅粉末，發現粉末即使經過充分劇烈混合仍然無法有效地將粉末進行分散，但可利用超音波震盪方式改善粉末團聚的問題。

(四)、矽藻土添加奈米銀及氧化鋅抗菌材料成模實驗

1. 以 10g 矽藻土配方(TST 石膏/矽藻土=4：6)作為原料，分別加入 12ml 的液體(a)蒸餾水、(b)2877ppm 奈米銀水溶液、(c)1%氧化鋅/蒸餾水，以及(d)1%氧化鋅/2877ppm 奈米銀水溶液進行成模實驗，四種不同配方的矽藻土經過乾燥、脫模後同樣具有良好的固定化表現，表面無任何粉化現象。
2. 以商業化製作杯墊矽藻土製作抗菌材料，雖然同樣可以達到良好的固定化成品，但是由於矽藻土配方不明，而且原料成本是本實驗自製矽藻土配方的 10 倍以上的單價，所以商業化製作杯墊的矽藻土並不適合作為抗菌材料。

(五)、奈米銀/氧化鋅矽藻土水中溶出實驗

1. 將成模後的矽藻土複合材料進行水中溶出實驗，測試矽藻土配方在水中崩解情形以及抗菌金屬溶出的狀況，經過 72 小時的持續攪拌後，發現矽藻土成品在水中攪拌狀態下仍然具有優異的固定化效果。
2. 矽藻土、奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土浸泡的水溶液實際透過 UV-Vis 光譜儀的檢測，吸收度值分別為 0.0019、0.0065、0.0036 以及 0.0054，顯示浸泡後的水質仍然保持清澈，同時以 300~800nm 波長掃描下，在 400~500nm 的範圍內皆無法檢

測出任何吸收峰，表示矽藻土配方浸泡在水溶液無奈米銀溶出問題，而矽藻土複合材料浸泡在水溶液中會有少部分的矽藻土崩解在水中，透過事前的潤洗即可解決少量粉末崩解在水中的問題。

(六)、奈米銀/氧化鋅矽藻土抗菌實驗

1. 由於未添加抗菌材料的矽藻土浸泡在含有大腸桿菌的培養基溶液中，經過 24 小時後溶液變得混濁而且產生明顯的臭味，因此證明矽藻土在水中並無抗菌的效果。
2. 以矽藻土配方作為控制組，則奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土對大腸桿菌的抑菌百分率可得到 96.2%、46.3%以及 94.8%。此結果顯示矽藻土添加奈米銀確實可以達到良好的抗菌效果，而矽藻土添加氧化鋅粉末則效果較差，原因可能是由於氧化鋅粉末製作過程容易產生團聚現象或添加的比例不足所致，因此抑菌效果較差。
3. 對於金黃色葡萄球菌的抗菌實驗，以矽藻土作為控制組，則奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土的抑菌百分率可達 96.7%、31.7%、87.6%。
4. 最後，針對黴菌的抗菌實驗結果得知，奈米銀矽藻土、氧化鋅矽藻土以及奈米銀/氧化鋅矽藻土的抑菌百分率可達 58.5%、48.1%、78.1%，此結果顯示矽藻土添加奈米銀溶液以及氧化鋅粉末對於黴菌皆具有一定程度的抑菌效果，因此只要添加足夠劑量即可獲得良好的抗黴菌效果，若奈米銀及氧化鋅兩種抗菌材料同時存在時，可發揮更優異的抑菌結果。

捌、參考文獻

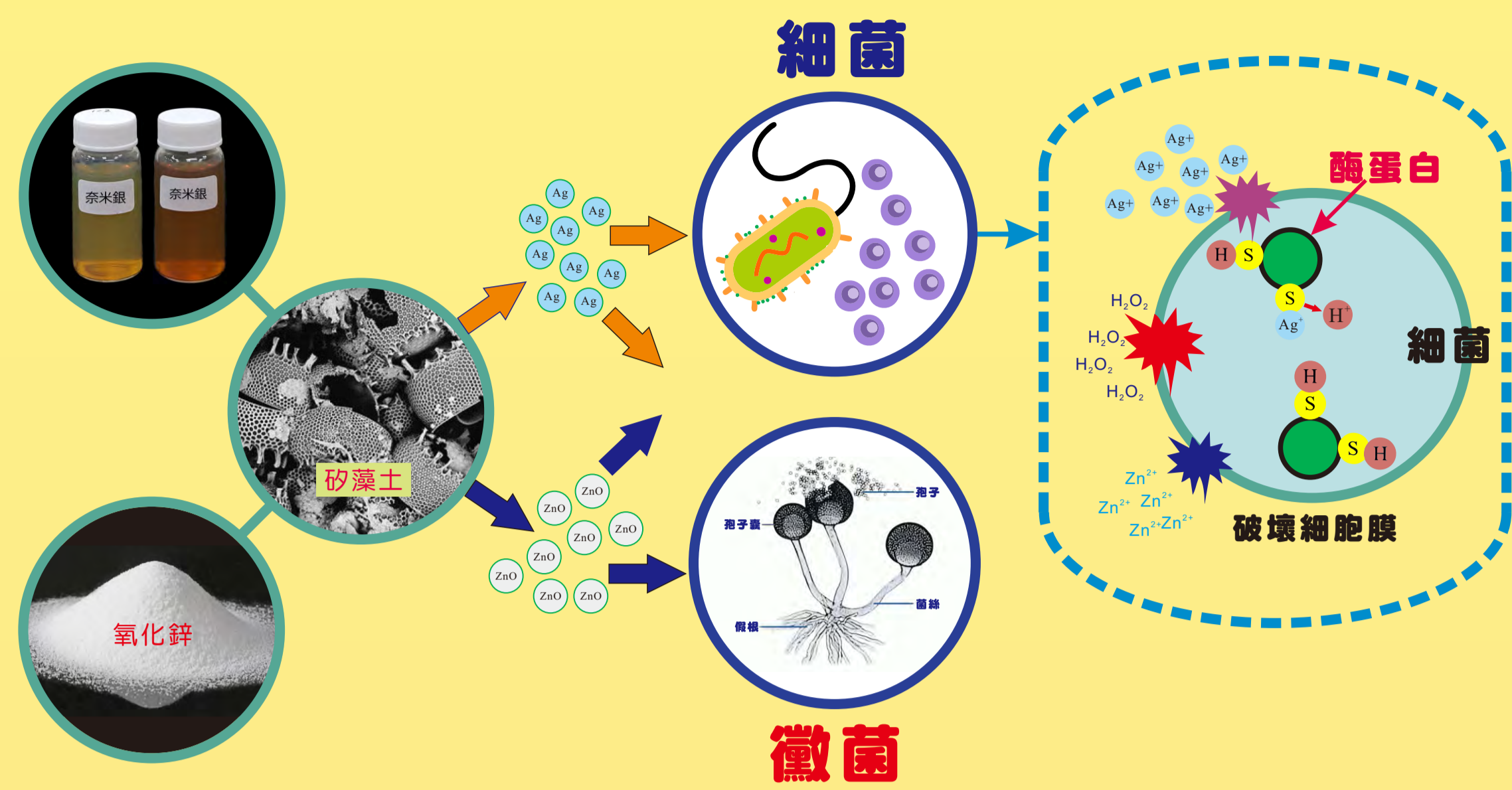
1. 陳致源(2010)•合成不同形貌之銀奈米催化劑於氧氣還原反應之應用•國立交通大學材料科學與工程研究。
2. 呂晃志(2007)•揭開抗菌、防腐的神奇面紗—奈米銀(Nano Silver)•奈米科學網•逢甲大學奈米科技研究中心。
3. 陳彥廷、曾子育、賴勁翰、陳泓安(2007)•分子篩包覆奈米銀製作與應用•國立臺南第一高級中學。
4. 戴昉倩、陳姿瑜、黃筱築(2016)•小”豆”土化身大”銀”家—天然還原劑大解密•高雄市私立立志高級中學(附設國中)，中華民國第56屆中小學科學展覽會。
5. 呂婉華(2013)•以沉澱法製備氧化鋅及合成步驟對結晶粒徑的影響•國立交通大學材料科學與工程系。
6. 蔡佳臻(2011)•以液相沉澱法製備奈米氧化鋅粉體及其參數最適化研究•國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系碩士班。
7. 黃貫庭(2017)•矽藻土來，水分去•國立苗栗高級農工學校高二畜產保健科。
8. 王人禾、梁雲嫻、劉晏慈•水來土掩-矽藻土與不同鹽類的火花•普台高中。
9. 陳姿卉、徐子芹、吳佳翰、吳奕宣、陳晏嬌、古珍榕(2017)•藻出黃金比例-矽藻土杯墊的材質對其吸水效果研究與應用•臺中市國民中小學科學展覽會。
10. 曾文楷(2002)•中草藥對於痤瘡病原菌與黑色素生成的影響•靜宜大學應用化學研究所。
11. 何振隆、蘇裕昌(2008)•精油之抗菌活性•林業研究專訊，Vol.15，No.3。
12. 呂婉華(2003)•以沉澱法製備氧化鋅及合成步驟對結晶粒徑的影響•國立交通大學材料科學與工程系。
13. 斯托克定律，維基百科，出處
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%96%AF%E6%89%98%E5%85%8B%E6%96%AF%E5%AE%9A%E5%BE%8B>
14. 張春月、焦通、劉雲、杜秉健、冷小京(2014)•納米氧化鋅在抗菌食品包裝中的應用研究進展•食品科學，Vol.35，No.11。
15. 項榮、丁棟博、範亮亮、黃小忠、夏昆(2014)•氧化鋅的抗菌機制及其安全性研究進展•中國組織工程研究，Vol.18，No.3。

【評語】 030209

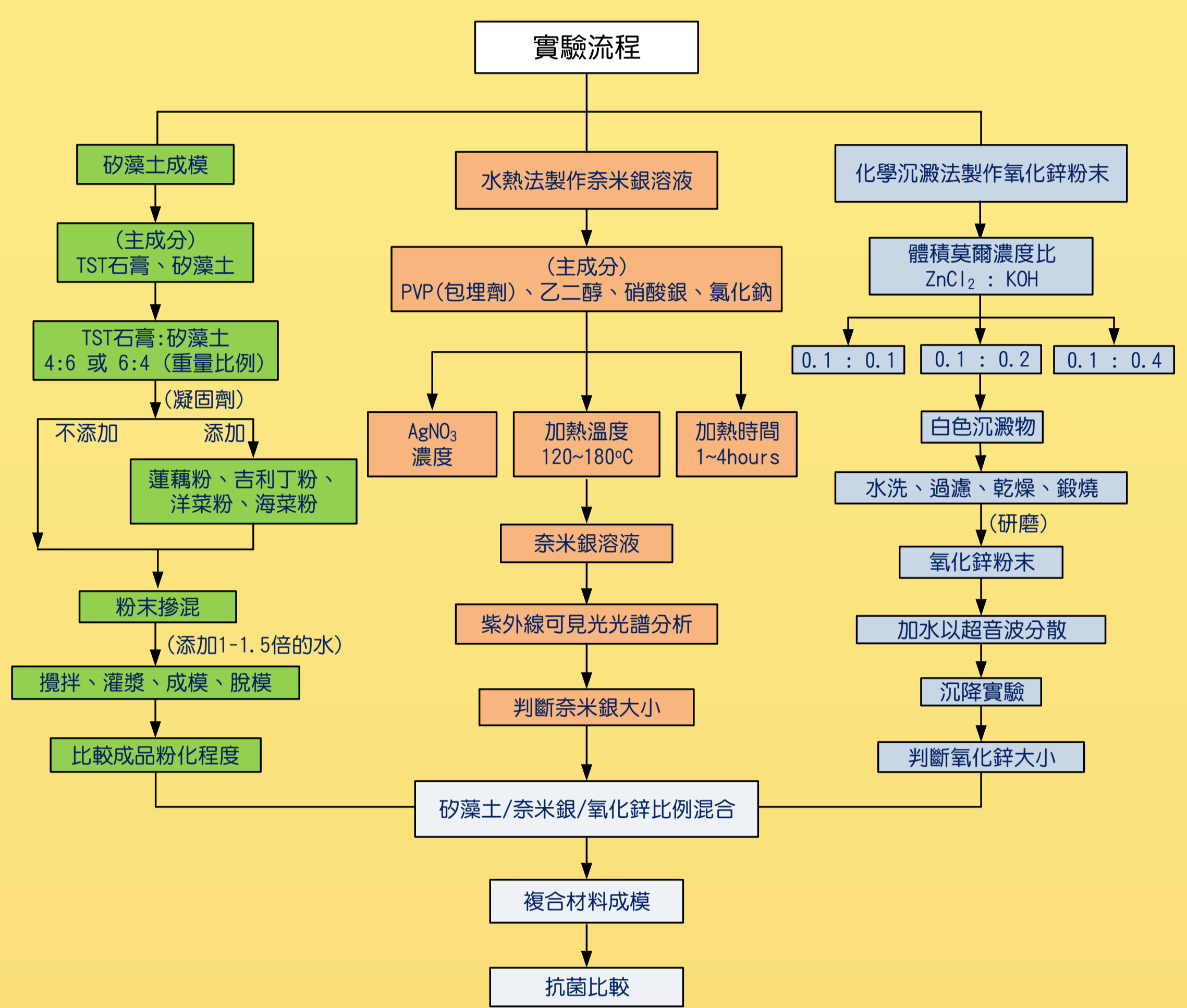
利用矽藻土成模，並加上奈米金屬粒子，作者成功做出有抗菌、防黴功效的奈米銀/氧化鋅矽藻土材料，若能加強成品使用上抗菌實用設計(貼片/塗液/球粒)當能提高實用可能性。建議可以比較不同大小顆粒的奈米銀離子用於抗菌的影響，因為細菌對於奈米顆粒大小有選擇性的包吞，因此可能會影響到奈米銀離子對於細菌是外部殺菌或是從內部抑制細菌的生長。實驗中有提到抗菌抑菌也有提到殺菌，這兩種機制並不完全相同，所以該材料主要是何種機制？建議可以測試該材料的殺菌效果。對於利用環境中可得的材料，開發新產品的嘗試，值得鼓勵。提醒細菌實驗要加註在合格環境中進行。

本科展將市售矽藻土結合奈米銀水溶液以及氧化鋅粉末製作出一個真正具有抗菌、防黴功效的奈米銀/氧化鋅矽藻土材料。首先，探討矽藻土添加石膏、凝固劑以及改變粉末直徑對於**成模固定化**的影響。接著利用**水熱法**合成奈米銀水溶液。之後以**化學沉澱法**合成氧化鋅粉末。最後，則是將抗菌材料與矽藻土結合再進行**抗菌實驗**。由實驗結果得知，水熱法使用0.1M的硝酸銀可合成出約10nm的奈米銀水溶液，而化學沉澱法則以0.1M ZnCl₂與0.2M KOH原料進行反應即可獲得較小顆粒的氧化鋅粉末。對於**大腸桿菌**、**金黃色葡萄球菌**以及**黴菌**抑菌實驗證明，當10g矽藻土添加12ml 2877ppm奈米銀則**抑菌百分率分別為96.2%、96.7%以及58.5%**，若矽藻土添加1%氧化鋅以及12ml 2877ppm奈米銀則可達**91.7%、87.6%以及78.1%的抑菌效果**。

壹、前言



貳、實驗流程



參、結果與討論

(一)、探討矽藻土複合材料最佳成模比例

以商業化的矽藻土(粒徑42-46 micro)作為原料，單純使用矽藻土原料並不能獲得完整的成模結構，因此添加TST石膏粉(又稱**含水硫酸鈣石膏**)，以TST石膏粉：矽藻土重量比4：6或6：4進行比較，實驗結果如表1。

矽藻土添加TST石膏粉後可大幅度的改善矽藻土乾燥後無法成模的問題，但是從圖片可以看出成模後的矽藻土表面容易產生粉化結果，矽藻土表面經過手指刮除測試，仍然會出現粉末剝離現象，此粉化問題代表矽藻土強度不足所致，為了兼顧矽藻土成模後的吸水特性，故以**TST石膏：矽藻土為4：6**配方進行接續的實驗。

表1. TST石膏/矽藻土不同比例之成模結果

圖示			
項目	純矽藻土	4 : 6	6 : 4
TST石膏:矽藻土	無法成模	可成模，表面容易粉化	可成模，表面容易粉化
外觀	無法成模	可成模，表面容易粉化	可成模，表面容易粉化

由表2-表5，TST石膏/矽藻土粉末以4：6配方，添加0.1~10wt%四種凝固劑比較成模後表面粉化、崩解程度，結果如下：

- (1)凝固效果:海菜粉>吉利丁粉>蓮藕粉>洋菜粉。
- (2)強度:海菜粉>吉利丁>蓮藕粉>洋菜粉。
- (3)表面氣泡:吉利丁粉>海菜粉>洋菜粉>蓮藕粉。
- (4)體積膨脹:海菜粉>吉利丁粉>洋菜粉>蓮藕粉。
- (5)平滑度:蓮藕粉>洋菜粉>海菜粉>吉利丁粉。

表2. TST石膏/矽藻土添加不同重量蓮藕粉之結果

圖示			
項目	1	5	10
蓮藕粉(%)	1	5	10
外觀	可成模表面平滑，但輕微粉化	可成模表面平滑，但輕微粉化	可成模表面平滑，但輕微粉化

表3. TST石膏/矽藻土添加不同重量洋菜粉之結果

圖示			
項目	1	5	10
洋菜粉(%)	1	5	10
外觀	可成模，表面容易粉化	可成模，表面容易粉化	可成模，表面嚴重粉化

表4. TST石膏/矽藻土添加不同重量吉利丁粉之結果

圖示			
項目	1	5	10
吉利丁粉(%)	1	5	10
外觀	可成模，但表面容易粉化	可成模，表面粗糙並容易析出膠狀物	無法成模，且底部不易乾燥難以脫模

表5. TST石膏/矽藻土添加不同重量海菜粉之結果

圖示			
項目	0.1	1	5
海菜粉(%)	0.1	1	5
外觀	可成模，表面容易粉化且含有小孔洞	可成模，但表面含有大量小孔洞	表面平滑，但內部含有大量孔洞，造成體積膨脹

由表6結果所示，當矽藻土添加5%以上的吉利丁粉以及海菜粉會呈現漂浮在水面無法下沉的現象，表面呈現疏水結構，而且成模後的體積有膨脹的趨勢，顯示矽藻土內部含有大量空氣，造成無法下沉問題。

藉由矽藻土添加凝固劑無法完全解決固定化問題，雖然添加少量比例的矽藻土可改善粉化現象，但此四種凝固劑屬於**水溶性**，若浸泡在水中最終仍造成**矽藻土崩解**。

表6. 矽藻土複合材料成模後放置水中沉降實驗

原料編號	主成分		凝固劑				實驗結果	
	TST石膏	矽藻土	蓮藕粉	吉利丁粉	洋菜粉	海菜粉	水中浮沉	澄清混濁
1	6	4					沉澱	混濁
2	4	6					沉澱	混濁
3	4	6	1				沉澱	混濁
4	4	6	5				沉澱	混濁
5	4	6	10				沉澱	混濁
6	4	6		1			沉澱	混濁
7	4	6		5			漂浮	澄清
8	4	6		10			漂浮	澄清
9	4	6			1		沉澱	混濁
10	4	6			5		沉澱	混濁
11	4	6			10		沉澱	混濁
12	4	6				0.1	沉澱	混濁
13	4	6				1	沉澱	混濁
14	4	6				5	漂浮	澄清

由表7結果發現使用44micro的矽藻土原料，當TST石膏/矽藻土以6：4時，成模後的矽藻土表面呈現粗糙以及粉化現象，但若為4：6時則完全無粉化現象，並且表面呈現光滑平整。

使用**商用**製作杯墊的矽藻土配方，雖然具有優異的固化成模效果，但是成模後表面較為粗糙。此外，由於**成分不明**價格昂貴，並不適合作為**抗菌材料**之用途。

表7. TST石膏/矽藻土不同比例之成模結果

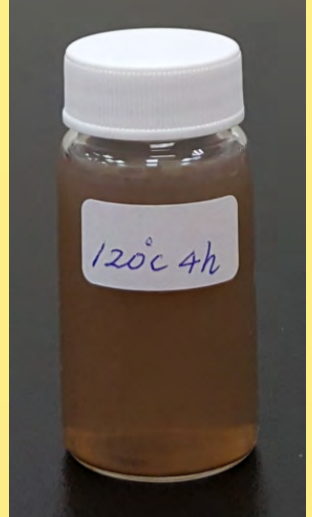
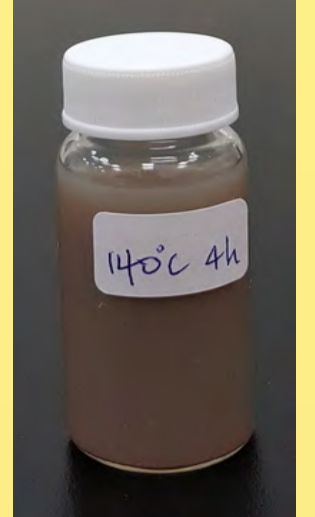
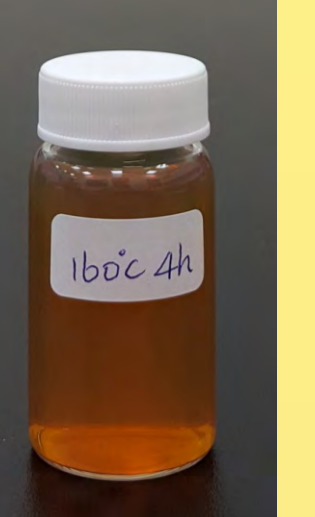
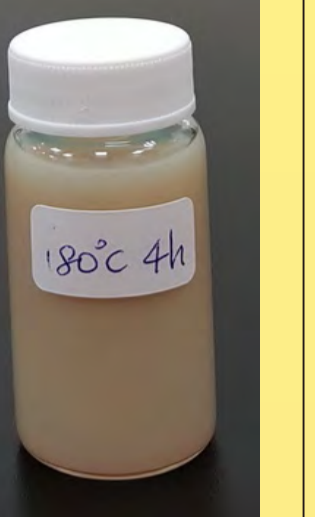

圖示			
項目	矽藻土原料 (44micro)	矽藻土原料 (44micro)	商用製作杯墊矽藻土
TST石膏:矽藻土	6 : 4	4 : 6	未註明
100g價格(元)	10	11	125

(二)、合成奈米銀水溶液

本實驗以水熱法製備奈米銀溶液，以硝酸銀(AgNO₃)作為原料，利用乙二醇(EG)作為還原劑，還原後的銀金屬在PVP(包埋劑)高分子溶液中會形成穩定的奈米銀溶液。此種合成方法的影響因素很多，包含原料、包埋劑、還原劑、添加物以及環境控制條件等。

在0.01M硝酸銀濃度下，PVP水溶液:硝酸銀:氯化鈉的體積比=12:4.8:1.2，在加熱溫度120~180°C條件下比較，結果如圖8所示，加熱溫度條件直接影響奈米銀溶液的顏色，120°C以及140°C下溶液顏色呈現土黃色以及紅棕色，到達160°C時即可產生金黃色澄清溶液，若以180°C條件加熱將產生乳白色不透明液體。本實驗以160°C條件下所獲得的奈米銀溶液最為接近市售的奈米銀產品。

表8. 0.01M硝酸銀濃度在不同加熱溫度4小時合成奈米銀溶液的圖示

加熱4小時成品圖示					
加熱溫度	120°C	140°C	160°C	180°C	100ppm奈米銀 存昇泰公司

由表9所示，不同的加熱時間可以產生不同的溶液顏色，當加熱時間不超過1小時，本實驗可以清楚觀察到原混合溶液由透明無色逐漸轉變成淡棕色，再到深棕色，水溶液顏色明顯的變化，顯示硝酸銀還原為奈米銀需要充足的加熱時間，加熱時間達2小時水溶液的顏色漸漸地成為金黃色液體，當加熱達4小時水溶液因無沉澱，故最為穩定。

表9. 0.01M硝酸銀濃度在160°C不同加熱時間合成奈米銀溶液的圖示

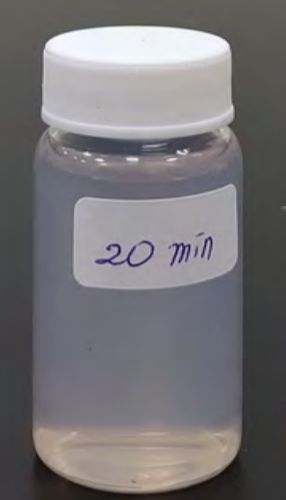
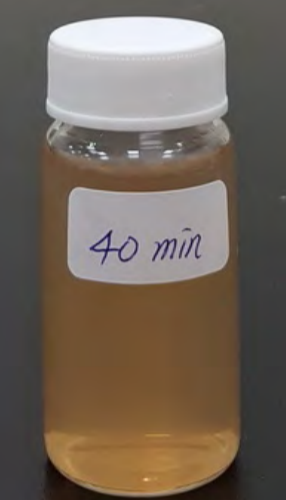
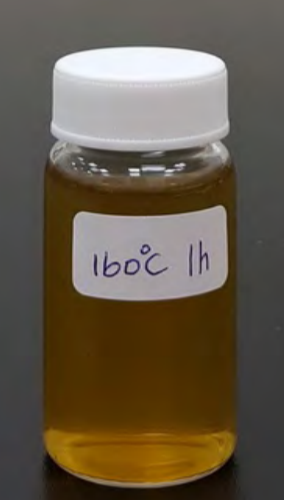
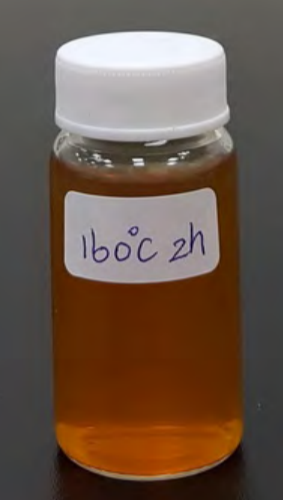
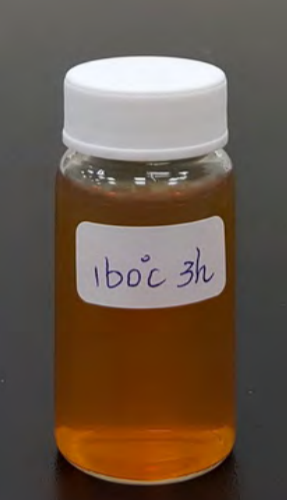
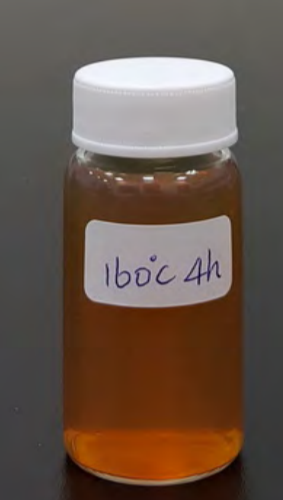
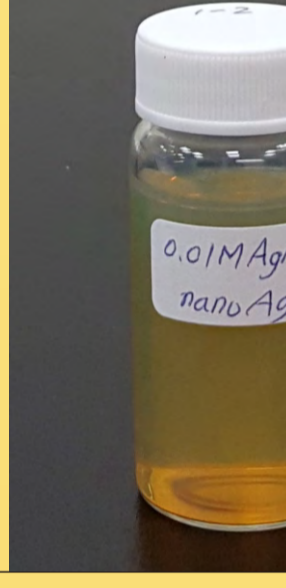

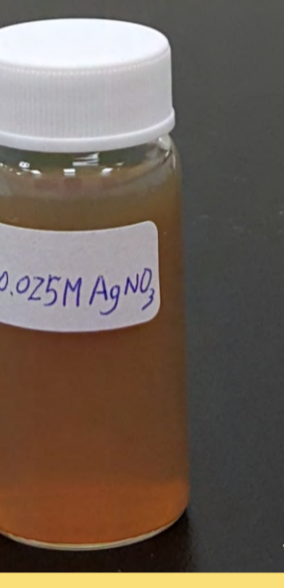
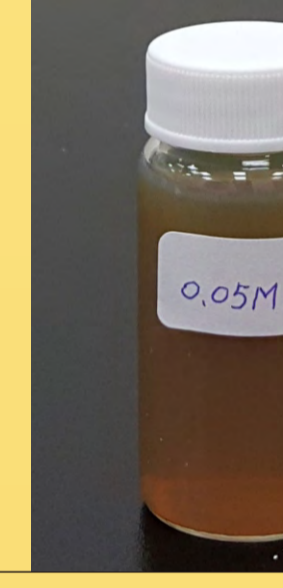
樣品圖示						
加熱時間	20分鐘	40分鐘	60分鐘	2小時	3小時	4小時

表10中，硝酸銀的濃度由低濃度到高濃度，顏色變化由金黃色逐漸地轉變成深黃色，四種濃度的奈米銀溶液底部幾乎看不見任何的沉澱物，如此可知，硝酸銀的濃度由原先的0.01M提高至10倍，奈米銀溶液仍然不會因為起始的濃度過高而產生銀金屬的團聚現象，表示奈米銀粒子具有極高的穩定性。

表10. 不同硝酸銀濃度在160°C維持4小時合成奈米銀溶液的顏色圖示

樣品圖示				
AgNO ₃ 濃度比較	0.01M	0.025M	0.05M	0.1M

將UV-Vis 光譜儀設定掃描波長範圍600~300nm檢測實驗合成的奈米銀溶液，所有經過高壓釜製作的奈米銀粒子溶液經UV-Vis光譜儀分析後的光譜資料皆以參考文獻圖譜進行比對，如圖2(a)-2(b)所示，由吸收光譜的最大吸收波峰所呈現的位置可判斷本實驗所製備的奈米銀溶液的顆粒大小。

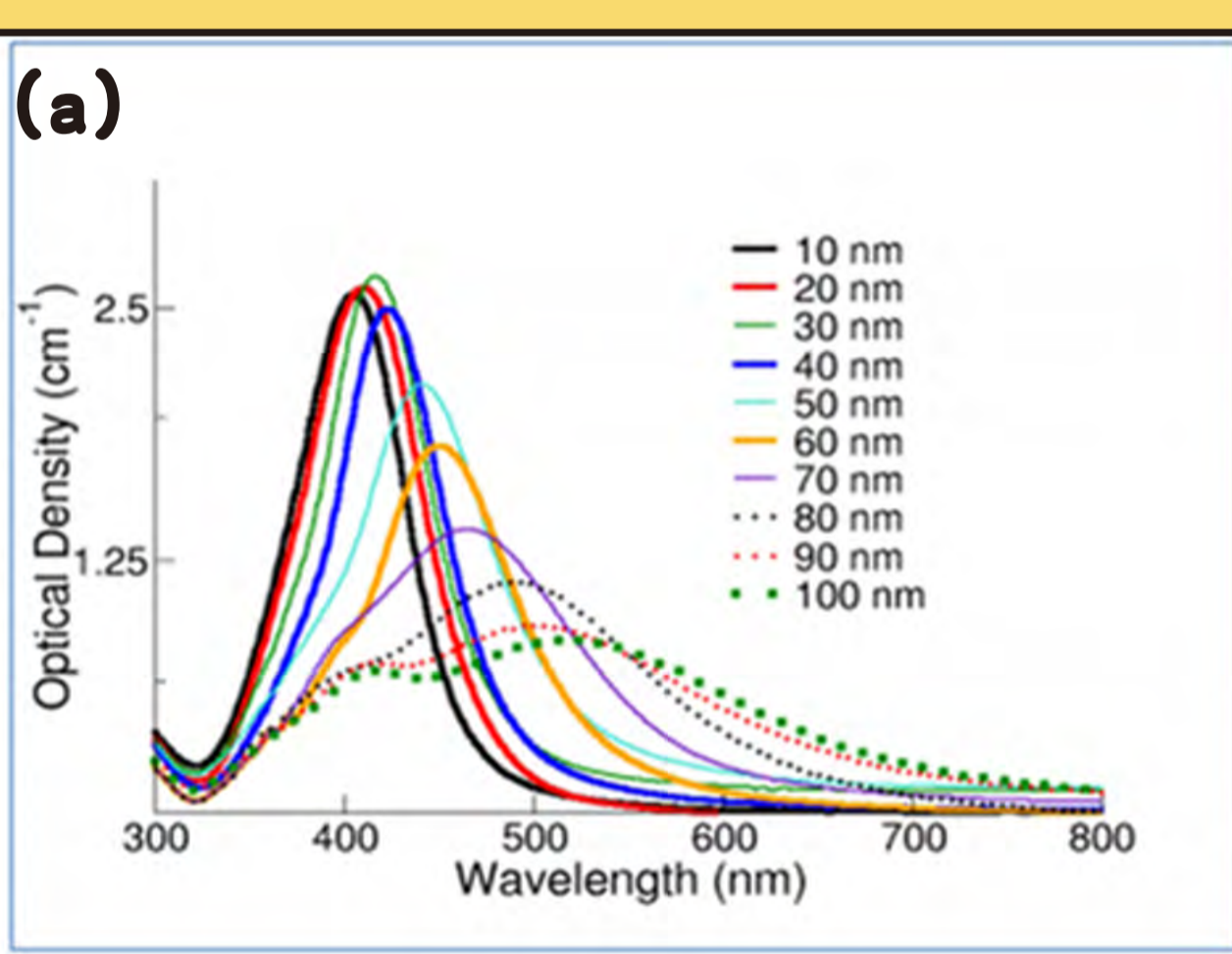


圖2. (a)不同尺寸奈米銀的UV-Vis光譜圖

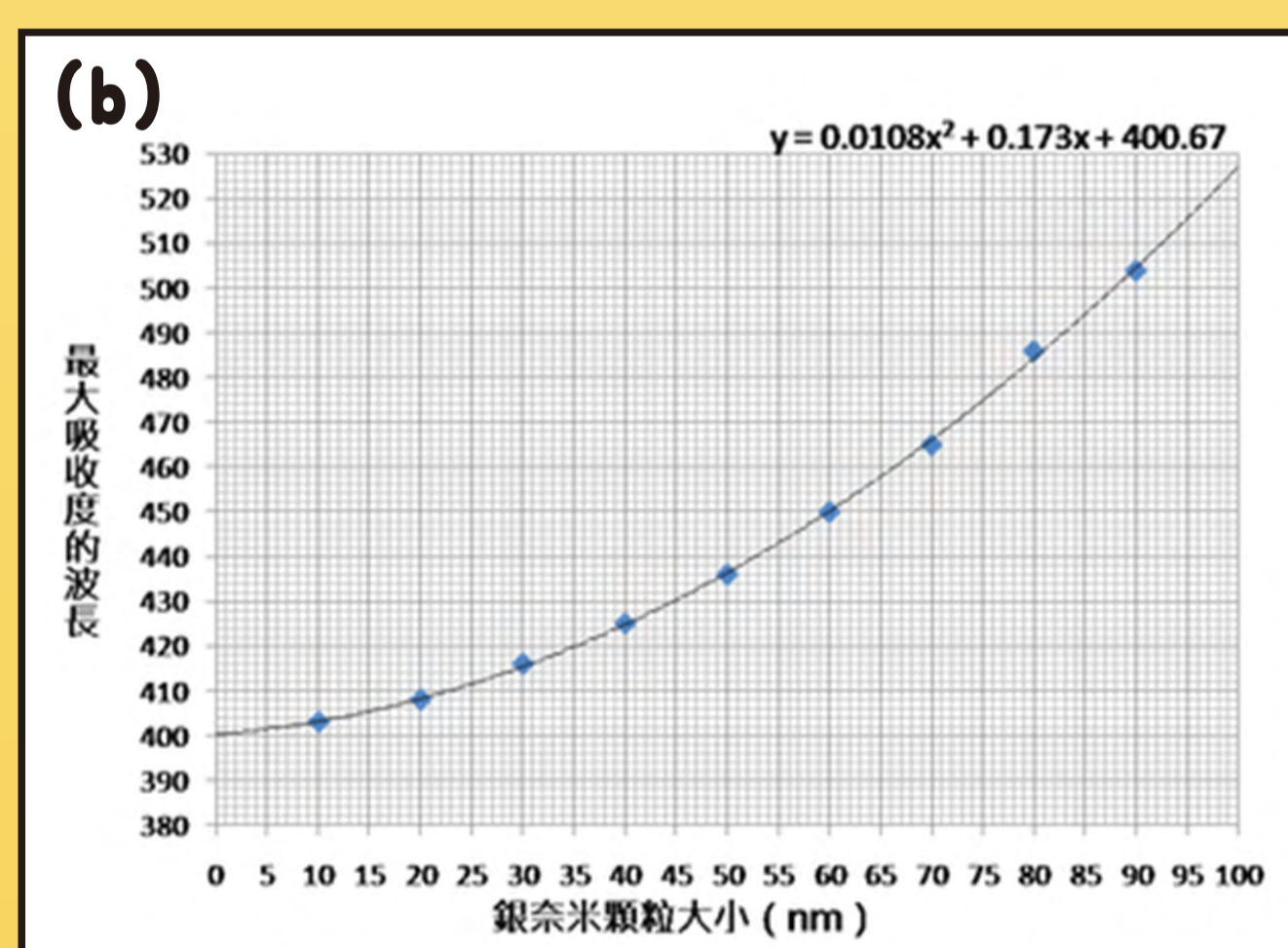


圖2. (b)銀奈米粒子的最大吸收波長與顆粒大小的關係

資料來源 Silver Nanoparticles: Optical Properties <https://nanocompositix.com/pages/silver-nanoparticles-optical-properties#target>

如圖3所示，使用0.01M的硝酸銀作為原料以水熱法加熱維持4小時，改變加熱的溫度條件進行實驗，四種溫度120、140、160、180°C的最大吸收峰分別為435、434、403以及466 nm，實驗結果以160°C條件下具有最短波長，且波形呈現較為尖銳的吸收峰，這表示所獲得的奈米銀粒子分佈最均勻，與文獻圖譜比較，160°C條件下合成的奈米銀粒子，其直徑大約為10 nm。

圖4為比較不同加熱時間合成的奈米銀的吸收光譜，當加熱時間到達2小時可獲得最大吸收光譜接近405nm，直到加熱至4小時則最大吸收峰可逼近約403nm，奈米顆粒的尺寸約為10nm。

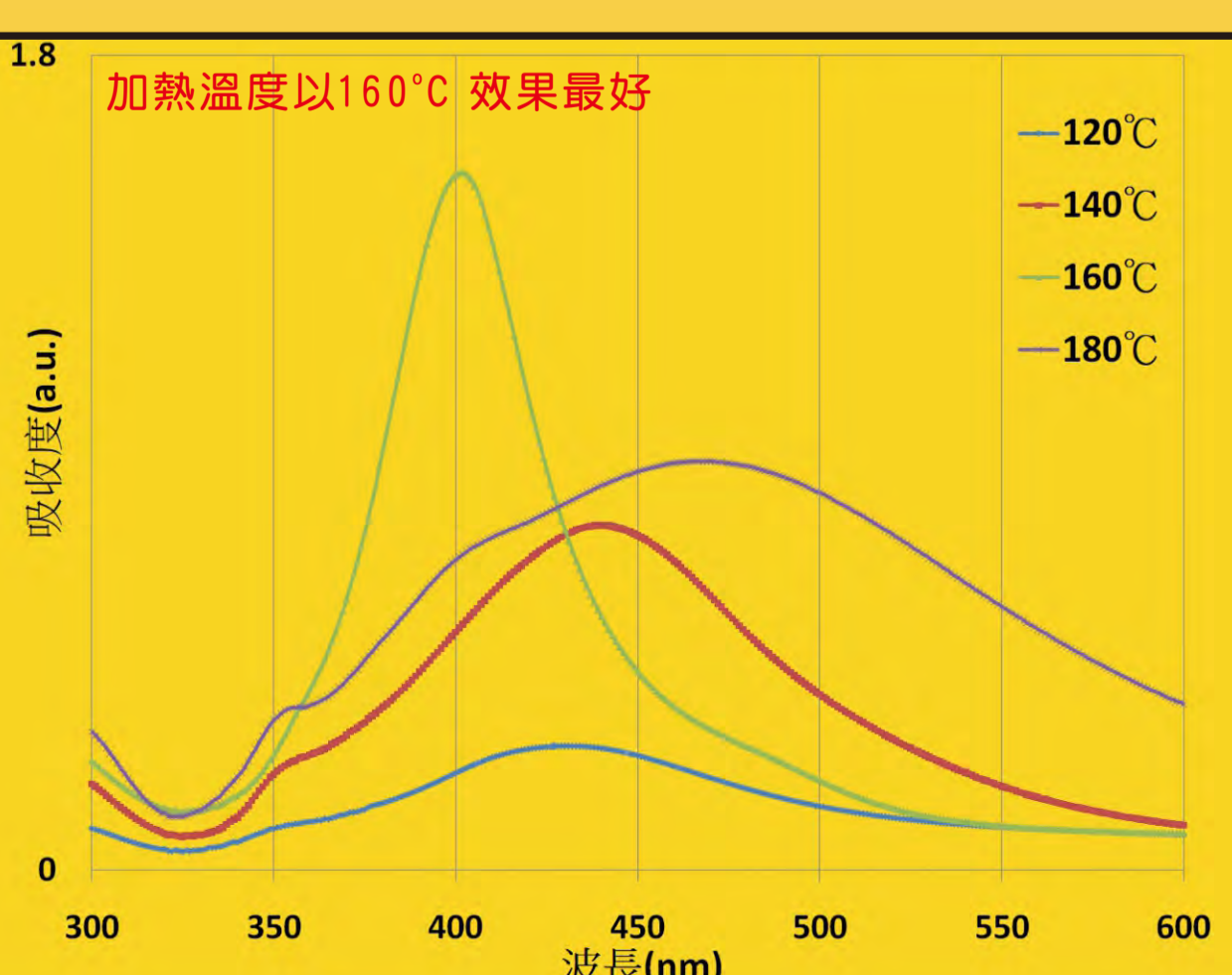


圖3. 比較不同溫度條件下奈米銀之UV-Vis波長變化

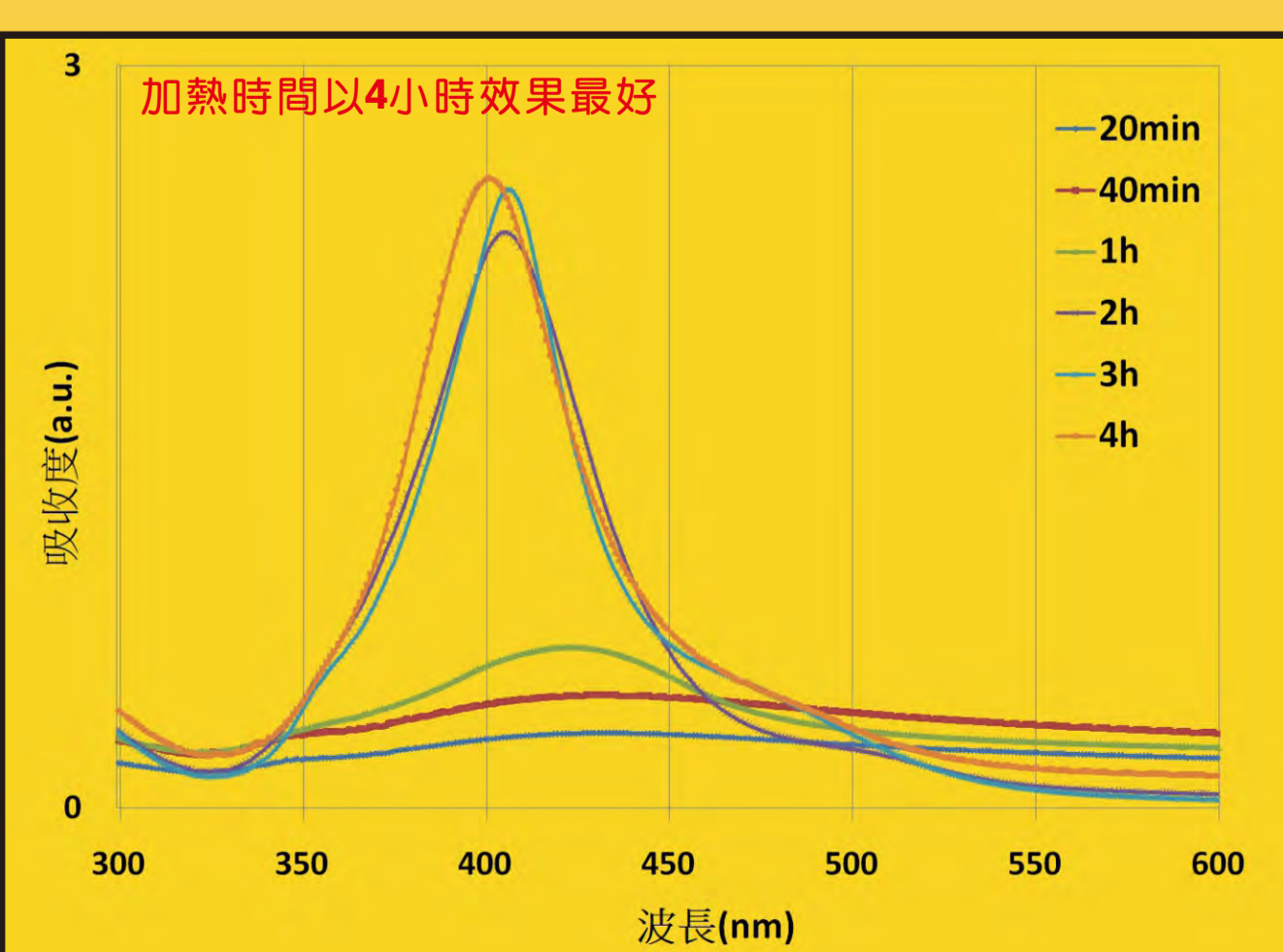


圖4. 比較不同加熱時間條件下奈米銀之UV-Vis波長變化

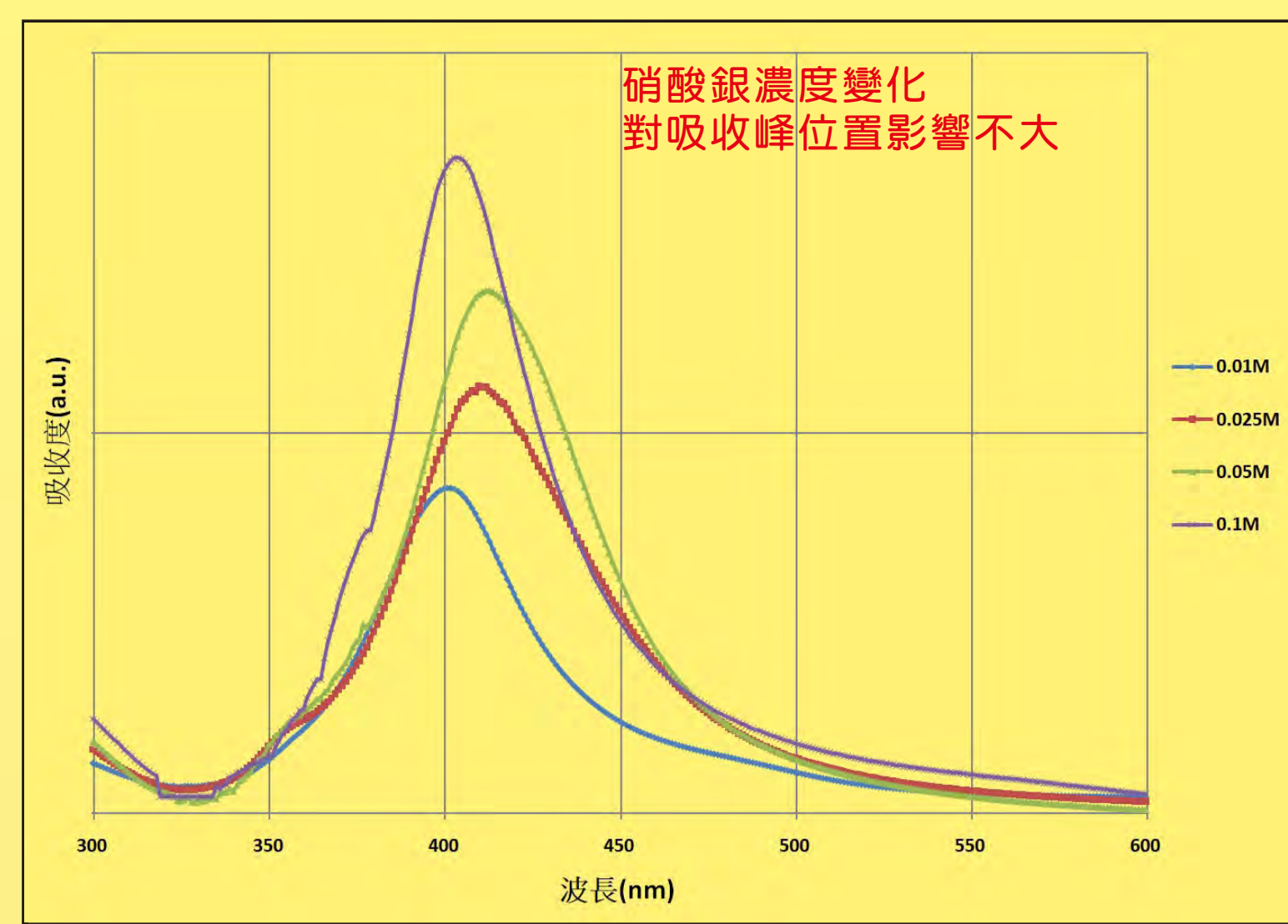


圖5. 不同硝酸銀濃度條件下奈米銀之UV-Vis波長變化

表11. 奈米銀合成條件與奈米尺寸的關係

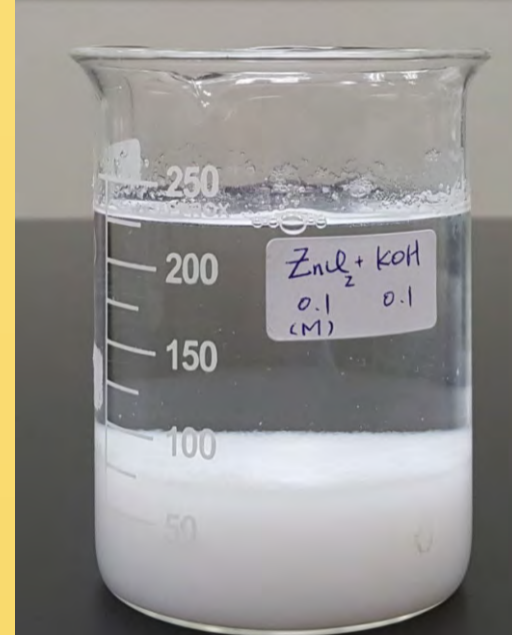
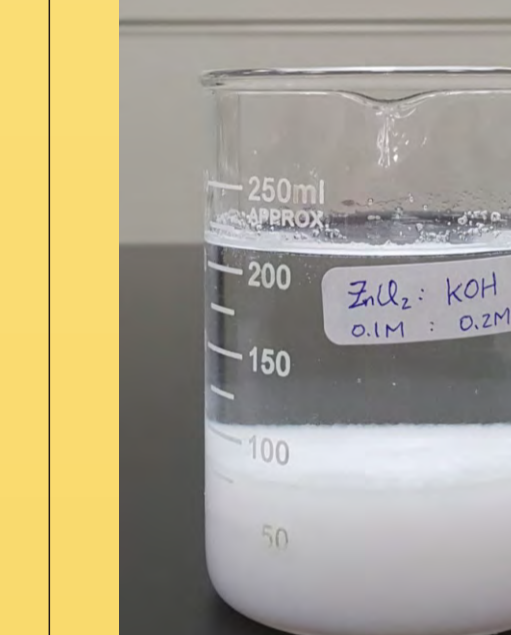
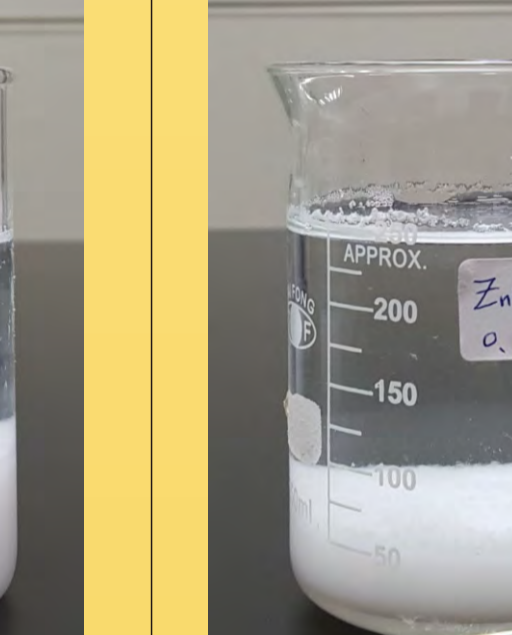
溫度 (°C)	時間 (hrs)	AgNO ₃ (M)	最大波長 (nm)	奈米尺寸 (nm)
120	4	0.01	435	49
140	4	0.01	434	48
160	4	0.01	403	14
180	4	0.01	466	70
160	1	0.01	423	38
160	2	0.01	405	14
160	3	0.01	405	14
160	4	0.01	403	10
160	4	0.025	411	24
160	4	0.05	413	26
160	4	0.1	405	10

(三)、合成氧化鋅粉末

使用化學沉澱法製備氧化鋅顆粒，以氯化鋅與氫氧化鉀反應會產生氫氧化鋅(Zn(OH)₂)白色沉澱，此白色沉澱物的多寡以及大小，最主要的影響因素為氯化鋅與氫氧化鉀的濃度比以及兩者之間的反應的速率，因此，本實驗以ZnCl₂:KOH的體積莫爾濃度比例為1:1、1:2以及1:4進行比較，實驗結果如表12所示，由氧化鋅與氫氧化鉀三種濃度反應完成後的沉澱產物皆為白色海綿狀。

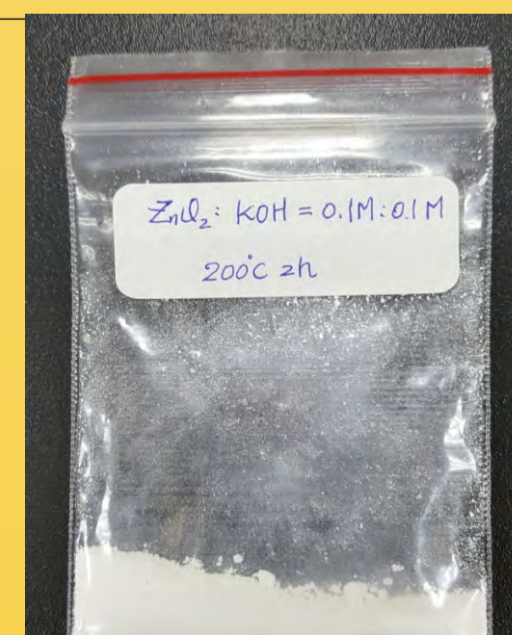
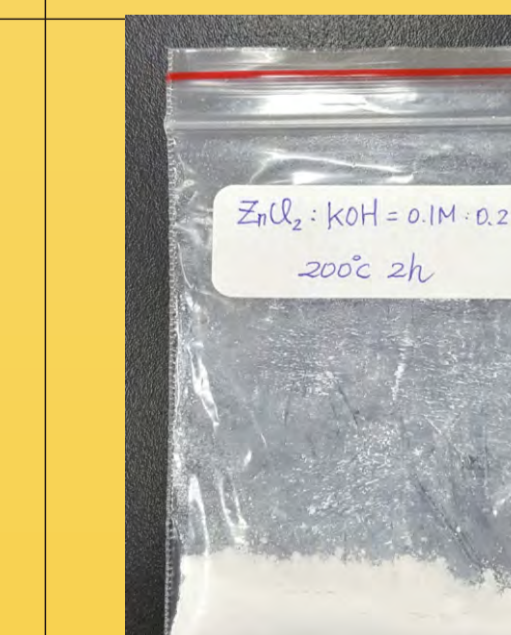



表12. ZnCl₂/KOH不同濃度比例沉澱結果

ZnCl ₂ :KOH(M)	0.1:0.1	0.1:0.2	0.1:0.4
圖示			

利用化學沉澱法製備的氫氧化鋅粉末，沉澱物經過濾、乾燥以及研磨處理後即可獲得白色粉末狀的產物，由於產物乾燥只用60°C低溫進行烘乾，因此，產物仍然是氫氧化鋅(Zn(OH)₂)的結構，以高溫200°C鍛燒2小時可移除水分後即可獲得氧化鋅(ZnO)粉末，經過研磨處理才能使用，最後的ZnO產物如表13所示。

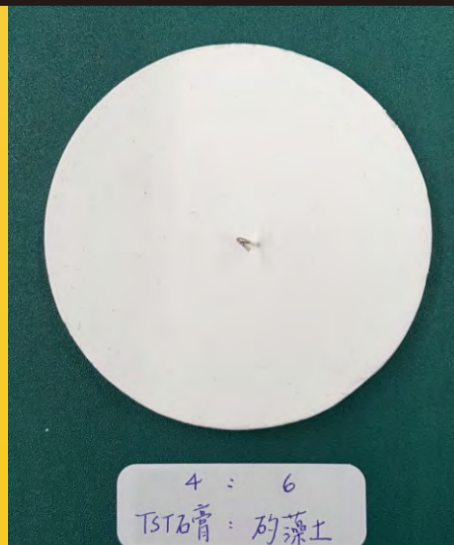
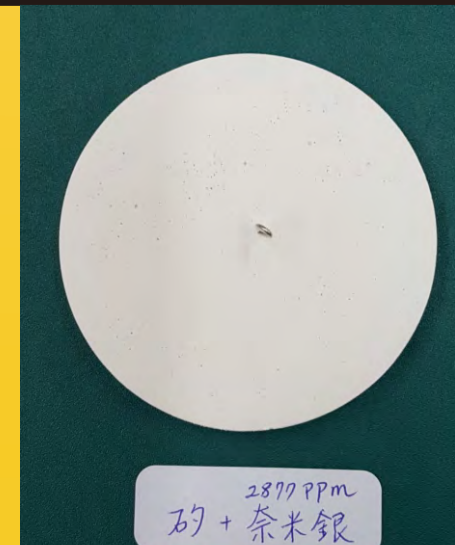
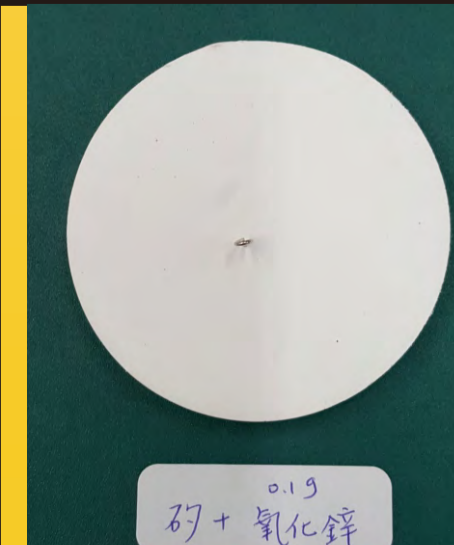
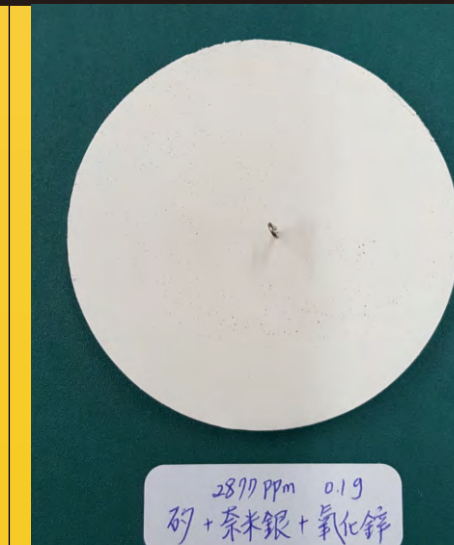
表13. 不同濃度比例ZnCl₂/KOH沉澱物經200°C, 2小時鍛燒後結果

ZnCl ₂ :KOH(M)	0.1:0.1	0.1:0.2	0.1:0.4
圖示			

(四)、奈米銀/氧化鋅矽藻土複合材料成模條件

以10g矽藻土配方(TST石膏/直徑44micro的矽藻土以重量比4:6)作為起始原料，分別加入下列四種12ml的液體，(a)蒸餾水、(b)2877ppm奈米銀水溶液、(c)添加1%的氧化鋅粉末後再加入蒸餾水，以及(d)添加1%氧化鋅粉末後再加入2877ppm奈米銀水溶液進行成模實驗，成品如表14所示，四種不同配方的矽藻土經過乾燥脫模後同樣具有良好的固定化表現，表面無任何粉化現象。

表14. TST石膏/矽藻土為4:6添加奈米銀及氧化鋅之結果

樣品圖示				
組成	矽藻土	矽藻土+奈米銀	矽藻土+氧化鋅	矽藻土+奈米銀+氧化鋅

(五)、奈米銀水溶液及氧化鋅粉末抗菌實驗

培養基上塗抹大腸桿菌在37°C、24小時培養後，可以清楚看出控制組的紙錠周圍長滿了大腸桿菌而呈現霧狀，而滴入奈米銀溶液濃度分別為288ppm、719ppm、1439ppm及2877ppm的紙錠周圍呈現透明狀，表示在此周圍無大腸桿菌，且隨著奈米銀的濃度越高，殺死大腸桿菌的能力越好。另外，奈米銀水溶液在金黃色葡萄球菌的抗菌實驗中，也有相同的趨勢與結果。

在黴菌的抗菌實驗中，將黴菌放置到培養基中間位置，在37°C、7天時間的培養條件下，黴菌幾乎將滴有奈米銀的紙錠覆蓋，顯示黴菌成長速度超過奈米銀的殺菌能力，推測原因可能是滴於紙錠的奈米銀體積不足，以及黴菌(菌絲直徑約10 μm)遠大於奈米銀顆粒直徑所致，如表15所示。

表15. 37°C恆溫下奈米銀溶液抗菌實驗

時間	菌種	大腸桿菌 (E. C.)	金黃色葡萄球菌 (S. A.)	黴菌 (Mold)
圖示				
培養時間		1天	1天	7天

取0.01g氧化鋅粉末直接灑在大腸桿菌以及金黃色葡萄球菌與洋菜分散的培養皿中，而黴菌則是直接放置在培養皿中心並在周圍灑上氧化鋅粉末進行實驗，在37°C條件下培養24小時，實驗結果如表16所示，在大腸桿菌以及金黃色葡萄球菌的培養皿中，下方的氧化鋅粉末周圍呈現透明狀，顯示氧化鋅粉末具有抗菌效果。

在黴菌的周圍灑下的氧化鋅粉末，經過7天時間的培養後發現，氧化鋅粉末可以成功地抑制黴菌的生長，由於氧化鋅晶體表面會產生過氧化氫(H₂O₂)，且H₂O₂具有強氧化能力，藉此達到抑制細菌、黴菌成長的效果，實驗結果如表16所示。

表16. 37°C恆溫下氧化鋅粉末抗菌實驗

時間	菌種	大腸桿菌 (E. C.)	金黃色葡萄球菌 (S. A.)	黴菌 (Mold)
圖示				
培養時間		1天	1天	7天

(六)、探討奈米銀/氧化鋅砂藻土水中抗菌實驗

表17為四種砂藻土配方進行水相大腸桿菌抗菌實驗結果，經過室溫24小時的培養下，砂藻土在無任何添加抗菌材料的培養基水溶液變得混濁，而且產生明顯的臭味，因此砂藻土在水中並無抗菌的效果。砂藻土有添加抗菌材料的溶液顏色皆較為澄清，並以奈米銀砂藻土浸泡的溶液最為澄清，表示此砂藻土配方有良好的抗菌能力。

砂藻土配方對金黃色葡萄球菌抗菌實驗結果，如表18所示，砂藻土在無任何添加抗菌材料的培養基水溶液變得混濁且具有臭味，表示無抗菌的效果；而添加奈米銀所浸泡的培養基水溶液則呈現澄清透明，表示奈米銀砂藻土對於金黃色葡萄球菌具有良好的抗菌能力，抑菌百分比結果如表20。

表17. 奈米銀/氧化鋅砂藻土之大腸桿菌水中抗菌實驗

時間	配方	無添加	奈米銀砂藻土	氧化鋅砂藻土	奈米銀/氧化鋅砂藻土
0小時					
24小時					

表18. 奈米銀/氧化鋅砂藻土之金黃色葡萄球菌水中抗菌實驗

時間	配方	無添加	奈米銀砂藻土	氧化鋅砂藻土	奈米銀/氧化鋅砂藻土
0小時					
24小時					

若將黴菌在室溫進行7天的培養，黴菌的生長傾向於附著在砂藻土表面，而且容易團聚，在培養基的水溶液呈現澄清透明，單純的砂藻土表面會覆蓋一層明顯的黴菌體。有添加抗菌材料的砂藻土則只有零星的黴菌體成長，如表19所示。

將黴菌體經水洗、過濾再以105°C烘乾後秤重即可進行抗菌比較，如表21所示。

表19. 奈米銀/氧化鋅砂藻土之黴菌水中抗菌實驗

時間	配方	無添加	奈米銀砂藻土	氧化鋅砂藻土	奈米銀/氧化鋅砂藻土
0天					
7天					

表20. 砂藻土添加抗菌金屬材料之抗菌比較

項目	名稱	UV-Vis 吸光值	抑菌百分比 [(控制組-實驗組)/控制組]*100%
大腸桿菌 (E. C.)	砂藻土	0.8475	控制組
	砂藻土+奈米銀(2877ppm)	0.0323	96.2
	砂藻土+氧化鋅(1%)	0.4555	46.2
	砂藻土+奈米銀(2877ppm)+氧化鋅(1%)	0.0439	94.8
金黃色葡萄球菌 (S. A.)	砂藻土	0.9577	控制組
	砂藻土+奈米銀(2877ppm)	0.0320	96.7
	砂藻土+氧化鋅(1%)	0.6537	31.7
	砂藻土+奈米銀(2877ppm)+氧化鋅(1%)	0.1190	87.6

表21. 砂藻土添加抗菌金屬材料之抗黴菌比較

項目	名稱	重量 (克)	抑菌百分比 [(控制組-實驗組)/控制組]*100%
黴菌 (Mold)	砂藻土	0.7144	控制組
	砂藻土+奈米銀(2877ppm)	0.2962	58.5
	砂藻土+氧化鋅(1%)	0.3711	48.1
	砂藻土+奈米銀(2877ppm)+氧化鋅(1%)	0.1567	78.1

(七)、奈米銀/氧化鋅砂藻土成品及生活實際用途

奈米銀/氧化鋅砂藻土配方可製作出具有抗菌、防黴造型的砂藻土模型，如表22所示，不僅可使用於一般環境，例如作為冰涼飲品的抗菌杯墊，或放置於浴室及衣櫥內作為調節濕度的材料；亦可用於液相環境，作為水族箱水質淨化用途之濾材，或是直接放置於魚缸或馬桶水箱等環境，作為長效型的抗菌材料。

由於砂藻土本身無毒性，而且添加的奈米銀被吸附在砂藻土的孔洞結構中，因此不會造成環境汙染，具有實用性。

表22. 奈米銀/氧化鋅砂藻土成模後造型及實際用途

成模圖示				
造型	貝殼	愛心	杯墊	空心磚
用途圖示				
說明	魚缸抗菌造景		吸收冷飲流下的水滴作為抗菌杯墊	
用途圖示				
說明	擺放衣櫥作為調節濕度的抗菌材料		擺放馬桶水箱作為抗菌防黴材料	

肆、結論

- 砂藻土浸泡在含有細菌的培養基溶液中，經過24小時後溶液變得混濁而且產生明顯的臭味，因此證明砂藻土在水中並無抗菌的效果。
- 水熱法合成奈米銀溶液，以160°C、4小時的條件下可獲得約10nm金黃色的水溶液，化學沉澱法製作氧化鋅粉末則以ZnCl₂:KOH=0.1:0.2比例可獲得較小的粉末粒徑。
- 由紙錠擴散法抗菌實驗得知：大腸桿菌及金黃色葡萄球菌的抑菌效果以奈米銀較佳，且濃度越高抑菌效果越好。黴菌則以氧化鋅粉末抗菌較優，且粉末比水溶液更佳。
- 10g砂藻土配方添加12ml 2877ppm奈米銀水溶液對於大腸桿菌及金黃色葡萄球菌的抑菌百分比為96.2%，96.7%，若再添加1%氧化鋅粉末，則對於黴菌的抑菌百分比可達78.1%，砂藻土添加奈米銀及氧化鋅兩種配方的複合材料對於細菌、黴菌皆具有極佳的抗菌效果。
- 砂藻土配方單純添加1%的氧化鋅粉末對於大腸桿菌及金黃色葡萄球菌的抑菌百分比為46.2%，31.7%，抗菌效果較差的原因可能是由於氧化鋅粉末製作過程容易產生團聚現象或添加的比例不足所致，可增加氧化鋅濃度，以提高抑菌百分比。

伍、參考文獻

- 呂冕志(2007)，揭開抗菌、防腐的神奇面紗—奈米銀(Nano Silver)，奈米科學網，逢甲大學奈米科技研究中心。
- 蔡佳臻(2011)，以液相沉澱法製備奈米氧化鋅粉體及其參數最適化研究，國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系碩士班。
- 黃貴庭(2017)，砂藻土來，水散去，國立苗栗高級農工學校高二畜產保健科。
- 項榮、丁棟博、範亮亮、黃小忠、夏昆(2014)，氧化鋅的抗菌機制及其安全性研究進展，中國組織工程研究，Vol. 18, No. 3。