

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：分子篩包覆奈米銀製作與應用

學校 / 作者：國立臺南第一高級中學 陳泓安
國立臺南第一高級中學 賴勁翰



台南一中 陳泓安

我的名字是陳泓安，目前就讀台南一中二年級，興趣是打球、聽音樂。我從小就對新的事物非常好奇，很多事常喜歡自己親自動手做。進入台南一中讓我有機會能夠參與科展的研究，也更加激發了我對科學實驗的興趣，在準備科展的過程中，我不僅學到了許多科學知識及實驗技巧，更從其中獲得了無比的快樂其成就感，我相信這段學習過程必定會對我往後的人生產生很大的影響及助益。



我是賴勁翰，從小生長在鄉村，沒有都市的甚囂塵上，鄉村的寧靜和緩和的生活步調，賦予我快樂的童年。但長大之後，因為鄉下地方與外界交通不發達，連結不夠，不足以提供充足的、現代的資訊以學習，所以我不斷尋找適當的管道，走出鄉村，以拓展我的視野。很高興自己能參與這次的科學展覽，很幸運的，老師給予我這麼一個良好的學習機會，也很感謝我的 partner，如此不遺餘力的，協助我一起完成這項作品，從中我學習到了很多東西，無論是器材的操作、實驗的方法，或是互助合作的精神及認真負責的態度，相信對往後的人生，都將是那契機的鑰匙，這段過程，我很喜歡它，也很享受它。

目 錄

| | |
|------------------|----|
| 一、作品簡介 | |
| 中文摘要 | 2 |
| English abstract | 2 |
| 二、內文 | |
| (一)前言 | |
| 一、研究動機 | 3 |
| 二、研究目的 | 4 |
| (二)研究原理 | |
| 一、利用界面活性劑製備銀奈米粒子 | 6 |
| 二、以氧化還原法製成銀奈米粒子 | 7 |
| 三、沸石製備 | 8 |
| 四、環境影響測試 | 9 |
| (三)研究器材與藥品 | 10 |
| (四)研究過程 | |
| 一、固態奈米銀分子篩製作 | 10 |
| 二、液態奈米銀製作 | 11 |
| 三、製作培養基 | 12 |
| 四、抗菌實驗 | 12 |
| 五、棉衫吸附奈米銀實驗 | 13 |
| 六、環境影響測驗 | 13 |
| (五)研究討論 | |
| 一、固態奈米銀分子篩製作 | 14 |
| 二、液態奈米銀生成 | 16 |
| 三、紙錠瓊脂擴散實驗 | 19 |
| 四、瓊脂稀釋實驗 | 19 |
| 五、棉衫吸附奈米銀抗菌實驗 | 21 |
| 六、環境影響實驗 | 22 |
| (六)結論與應用 | |
| 一、固態奈米銀分子篩製作 | 23 |
| 二、液態奈米銀生成 | 23 |
| 三、紙錠瓊脂擴散實驗 | 24 |
| 四、瓊脂稀釋實驗 | 24 |
| 五、棉衫吸附奈米銀抗菌實驗 | 25 |
| 六、環境影響測驗 | 25 |
| (七)未來發展與展望 | 25 |
| (八)參考資料 | 26 |

圖表目錄

| | |
|--|----|
| 圖一：銀離子與光觸媒殺菌機制圖 | 3 |
| 圖二：界面活性劑水溶液中可能排列方式 | 6 |
| 圖三：表面張力值與濃度圖形 | 7 |
| 圖四：環境影響測試用魚缸 | 14 |
| 圖五：C ₁₆ TMAB 水溶液導電度與濃度關係圖 | 14 |
| 圖六：C ₁₆ TMAB 水溶液表面張力與濃度關係圖 | 15 |
| 圖七：C ₁₆ TMAB 水溶液在不同離子存在下表張力與濃度關係圖 | 15 |
| 圖八：分子篩包覆奈米銀粉末成品 | 16 |
| 圖九：分子篩包覆奈米銀的 TEM 圖 | 16 |
| 圖 10：各種不同濃度檸檬酸鈉溶液製作奈米銀實驗圖 | 16 |
| 圖 11：各種不同濃度草酸鈉溶液製作奈米銀實驗圖 | 17 |
| 圖 12：各種不同濃度 EDTA 溶液製作奈米銀實驗圖 | 17 |
| 圖 13：檸檬酸鈉製作奈米銀電子顯微鏡圖形 | 18 |
| 圖 14：草酸鈉製作奈米銀電子顯微鏡圖形 | 18 |
| 圖 15：奈米銀分子篩紙錠瓊脂擴散實驗 | 19 |
| 圖 16：硝酸銀水溶液之 UV 圖 | 19 |
| 圖 17：銀離子標準品濃度與電壓關係圖 | 20 |
| 圖 18：分子篩包覆奈米銀對於金黃色葡萄球菌之抗菌結果報告表 | 21 |
| 圖 19：棉衫吸附奈米銀抗菌實驗 | 22 |
| 圖 20：奈米銀環境測試實驗 | 23 |
| 圖 21：銀電極 | 27 |
| 表一：銀離子標準品濃度與電壓關係 | 20 |
| 表二：不同重量分子篩包覆奈米銀在水溶液中生成銀銀子的濃度 | 21 |
| 表三：不同重量分子篩包覆奈米銀在水溶液中之環境實驗 | 22 |

分子篩包覆奈米銀製作與應用

一、作品簡介

中文摘要

本實驗合成之奈米銀粒子產物分為水溶液與固態形式。奈米銀粒子水溶液態製造方法以多芽基之檸檬酸根離子當保護劑，再以 NaBH_4 還原生成奈米銀粒子。而固態形式之奈米銀粒子是先以四級銨鹽界面活性劑當保護劑，經過 NaBH_4 還原生成奈米銀粒子水溶液後，再用二氧化矽包覆奈米銀粒子，藉由高溫燒去保護劑，得到含奈米銀粒子之二氧化矽分子篩材料。

將含奈米銀粒子之二氧化矽分子篩材料產物浸在純水中，除了不會改變水溶液性質外，又能以分子篩通透的特性，讓奈米銀漸進地釋放出銀離子，而達到長效性抗菌效果。

至於具抗菌性棉衫或濾網的製作，則採直接浸泡在奈米銀粒子水溶液中的方法，使奈米銀粒子吸附於上，針對上述實驗非常成功，洗滌超過十次且放置時間長達一個月以上，其抗菌效果仍佳，表示此簡易法製成的棉衫或濾網具有長效性的抗菌功效，為本研究重大突破。

奈米銀粒子對環境的影響是利用黑殼蝦來測試，控制適當奈米銀粒子濃度，使黑殼蝦能生存，亦可達到水中殺菌的效果。本實驗為首次針對奈米銀粒子對環境影響的測試並獲得重大的成果。

English abstract :

In this study, two Ag nanoparticles samples including Ag nanoparticles in aqueous solution and in solid form were prepared. The Ag nanoparticles aqueous solution readily obtained from reduction of AgNO_3 aqueous solution with NaBH_4 solution in the presence of the sodium citrate as protecting agent. To prepare the Ag nanoparticles@porous silica sample, cationic alkyltrimethylammonium surfactant was used as the protecting agent of Ag nanoparticles and template of the porous silica. The Ag nanoparticles@porous silica was synthesized via reduction by NaBH_4 , silicification in silicate solution and calcination for the removal of surfactant.

When adding the Ag nanoparticles@porous silica, the property of the aqueous solution was not changed. In addition, the Ag^+ ion was gradually released from the accessible silica matrix to achieve a long-lasting effect on anti-bacteria.

To prepare anti-bacteria clothes and sieves, these objects were soaked in Ag nanoparticles aqueous solution. The Ag nanoparticles were spontaneously absorbed into the clothes and sieves. The anti-bacteria efficiency of the Ag-nanoparticles containing clothes and sieves still remains even after ten-time washing and a period of time longer than one month. These worthy results indicate that this synthetic method provides a simple way to prepare the long-lasting Ag-nanoparticles containing clothes and sieves for anti-bacteria application.

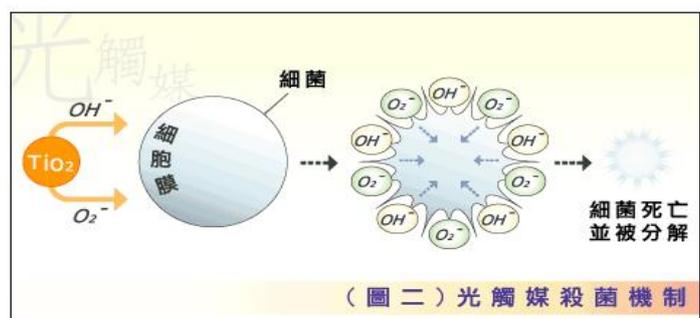
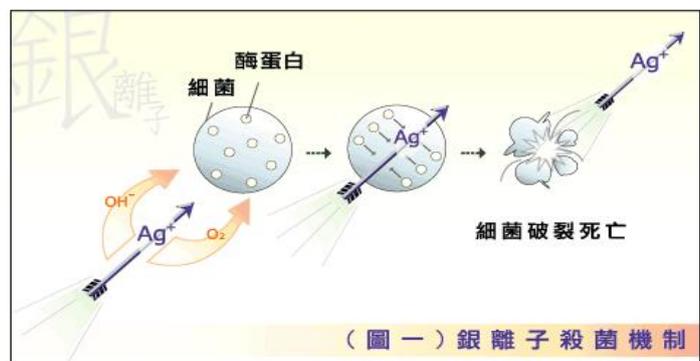
To investigate the influence of the Ag nanoparticles on the environment, shrimps are used as testing objects. With a well control on the Ag nanoparticles concentration, the shrimps survived well and the bacteria content was reduced. It is the first time to have testing result about the effect of the Ag nanoparticles on the environment. Thus, this is the most remarkable achievement in our experiments.

二、內文

(一)前言

一、研究動機

銀的奈米級細微顆粒表面積大，反應性佳，易產生銀離子水溶液，且具有顯著的殺菌效果，俄國科學家科提歐修夫實驗室指出，銀離子與蛋白質上硫氫基的特異性結合有助抗菌材料作用，這些不良影響和後果，最直接的表現就是影響微生物的生長、繁殖以致死亡。雖然活性碳具有吸附與脫臭能力，但奈米銀具有活性碳所沒有的分解細菌之功能。而奈米二氧化鈦是將氧及水分激發成負氧基及氫氧自由基，來氧化表面吸附之有害物質，進而將表面吸附之有害物質裂解為微分子。讓 O_3 、負離子，氫氧自由基具有更強的氧化能力。



圖一：銀離子與光觸媒殺菌機制圖

二、研究目的

已有相關文獻報導奈米銀顯現出超強、天然的抗菌力，並可防止二次感染，它的作用類似觸媒。它將使細菌、病毒等病菌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。也希望藉由本次環境實驗，了解奈米銀對生物影響的程度。

美國藥物食品檢驗局(FDA)強調，奈米銀更優於 1938 年前所使用的銀顆粒，在 1991 年 9 月 13 日的發表文件上，他們說：「此種產品可以運用於商品並繼續被量產，這是因為此處所強調的功效與 1938 年時所強調的功效相同，故他們可以被使用於過去所標榜的功效上。」

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，使其能以固態形式存在水中或有機溶劑中，且在不改變奈米銀的性質下達到長效性的功能，另外本實驗利用棉布吸附功能，將液態奈米銀吸附上達到抗菌效果，上述實驗並與銀金屬塊與 Ag_2O 化合物比較，了解 Ag^+ 生成以奈米銀較快速且量較多。

奈米銀除了具有抗菌特性外，本實驗也針對奈米銀對環境影響，了解其安全性。

(二)研究原理

奈米粒子的製備方法大致可分為氣相法、液相法與固相法。

氣相法是直接利用氣體或者通過各種方式將物質變為氣體，始知在氣體狀態下發生物理變化與化學反應，最後在冷卻過程中凝聚長大形成奈米微粒的方法，其氣相法中可大略分為氣體中蒸發法、化學氣相反應法、化學氣相凝聚法與濺鍍法等。

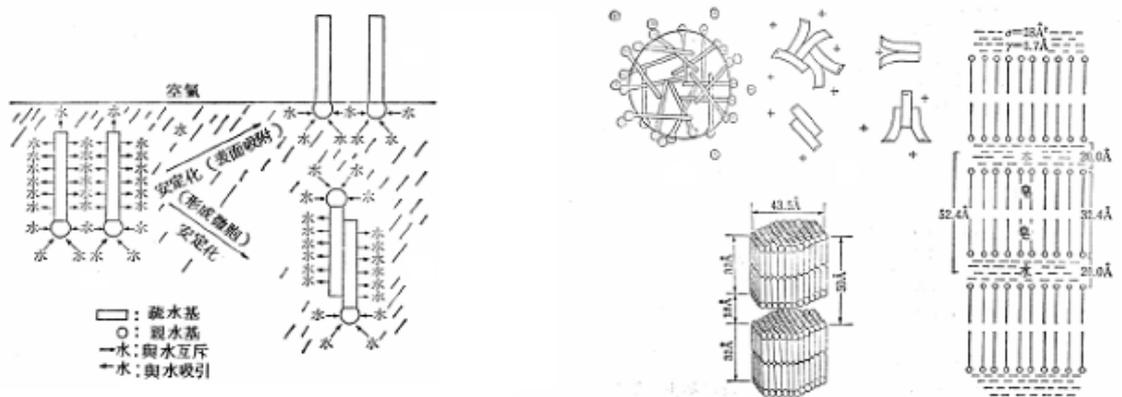
液相法製備奈米微粒的共同特點是均以勻相的溶液為出發點，藉由各種方式使溶質與溶劑分離，溶質形成一定形狀和大小的顆粒，再經過適當處理得到奈米微粒，主要製備法有沉澱法、水解法、噴霧法、溶劑熱反應法(高溫高壓)、氧化還原法(常壓)、乳液法、溶膠凝膠法等。

固相法是經由固相到固相的變化來製造，其特徵並不像氣相法或液相法伴隨有氣相至固相、液相至固相那樣的相變化。對於氣相或液相，原子(分子)有較大的異動，所以集合狀態是均勻的，對外界條件的反應很敏感。另一方面對於固相，其原子(分子)擴散較遲緩，集合狀態是多樣的。其方法分兩類，其一是將大塊物質極細的切割，另一種為最小單位組合。故有熱分解法、球磨法等。

本實驗是以液相法的氧化還原法製備金屬奈米粒子，加入適當界面活性劑，在室溫下再加入還原劑製備奈米粒子，此方法好處為設備簡單、操作容易。其原理分述如下：

1、利用界面活性劑製備銀奈米粒子

本實驗是在水溶液中使用使用界面活性劑 $C_{16}TAB$ 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下圖二所示。



界面活性劑在水溶液中的方向

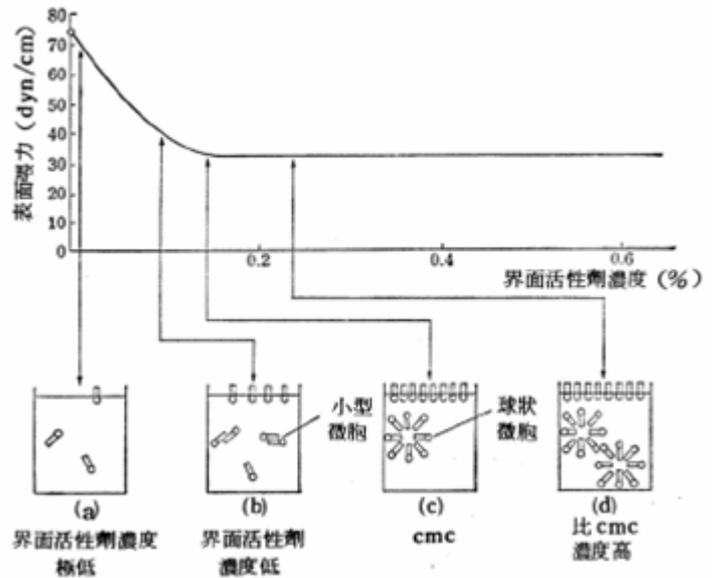
微胞構造

圖二：界面活性劑水溶液中可能排列方式

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(micelle)。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，如上圖二所示。

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關係急遽變化點而得之。表

面張力與濃度的變化情形如圖三所示，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。



圖三：表面張力值與濃度圖形

爾後再加入 NaBH_4 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，表示銀離子已還原成奈米銀。



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，且奈米顆粒子大小較一致，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與多芽基的酸根離子等結合產生膠體粒子，爾後再加入適量還原劑即可得到奈米顆粒子。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，故溶劑等相關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。

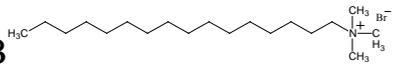
3、沸石製備

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。故利用上述原理找出該界面活性劑的 CMC 值來包圍銀離子防止聚集，以 NaBH_4 還原銀離子後加入水玻璃溶液中，再將製得的產物烘乾，研磨成粉末後，經 560°C 高溫爐燃燒 6 小時後將界面活性劑與溶劑去除，剩下的為白色二氧化矽分子篩保護的奈米銀的固態產品。

4、環境影響測試

由於黑殼蝦為無脊椎生物，構造簡單，對環境改變影響甚為敏感，故以黑殼蝦作為測試生物指標。

(三)研究器材與藥品

| | |
|--|-------------------|
| 高溫爐 | 美國 THERMOLYNE 製 |
| UV 光譜儀 | Hitaich |
| 高壓滅菌鍋 | LOTUN 公司製 A4DL |
| 銀電極 | ASI 公司製 SS44-0001 |
| pH/離子濃度計 | cyberscan 510 |
| C ₁₆ TMAB  | Fluka |
| 硝酸銀、檸檬酸鈉、EDTA | 片山試藥 |
| NaBH ₄ | Fluka |
| 水玻璃 | 厚生玻璃公司製 |
| pepton(蛋白凍) | Merck |
| yeast extract | Scharlau |
| agar(洋菜) | 日本試藥工業株式會社 |
| NaCl | Merck |

(四)研究過程

一、固態奈米銀分子篩製作

1. 利用二次蒸餾水配置不同濃度 C₁₆TMAB 界面活性劑水溶液，測量其導電度與表面張力，找出該界面活性劑的 CMC 值。
2. 同上述方法，分別配置 0.01M 硝酸鎂，硝酸鈉、硝酸鋇、硝

酸鉀，硝酸銀的 C₁₆TMAB 界面活性劑水溶液，求出在有離子的存在下，該界面活性的 CMC 值。

3. 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。
4. 將 A 液與 B 液混合攪拌 10 分鐘後，逐滴加入 10 克水中
含有 0.12 克 NaBH₄ 溶液。
5. 秤取水玻璃 4 克溶在 30 克純水中，加入第二步驟溶液混
合攪拌約 15 分鐘，以 0.1M 氫氧化鈉溶液調整至 pH=9
後，再以抽氣過濾法收集產物，烘乾研磨成粉末後，將
產物送入 560°C 高溫爐持續 6 小時後取出即可得白色奈
米銀粉末。

二、液態奈米銀製作

1. 分別配置 20 毫升 0.6、 6×10^{-2} 、 6×10^{-3} 、 6×10^{-4} 、 6×10^{-5} 、
 6×10^{-6} M 的檸檬酸鈉溶液。
2. 每瓶均再加入 100 毫升 1×10^{-3} M 的硝酸銀溶液混合攪拌
均勻
3. 每瓶依次逐滴加入 0.1M 的 NaBH₄ 溶液 1 毫升，觀察溶
液的變化。
4. 同上述實驗步驟，將檸檬酸鈉換成草酸鈉與 EDTA 溶液，

分別觀察實驗結果

三、製作培養基

1. 固態

將 NaCl 2g、pepton(蛋白凍) 2g、yeast extract 1g agar(洋菜) 3g 上述材料加二次蒸餾水混合至 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

將 NaCl 8g、pepton(蛋白凍) 8g、yeast extract 4g 上述材料加入二次蒸餾水至 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。

四、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碗，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。

五、棉衫吸附奈米銀實驗

1. 先製作液態奈米銀溶液 120 毫升。
2. 將白色棉衫剪裁為正方形置入第 1 步驟溶液浸泡約 1 小時後取出，用大量清水沖洗之得到吸附奈米銀棉衫。

六、環境影響測驗

對環境敏感的黑殼蝦進行定量實驗。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分子篩進行實驗，並觀察結果；調整劑量重複實驗。

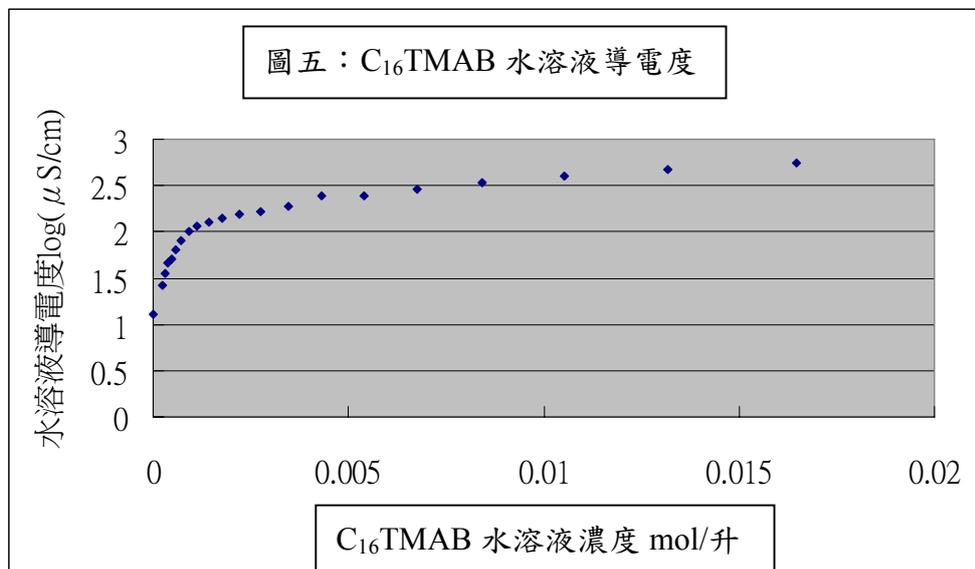


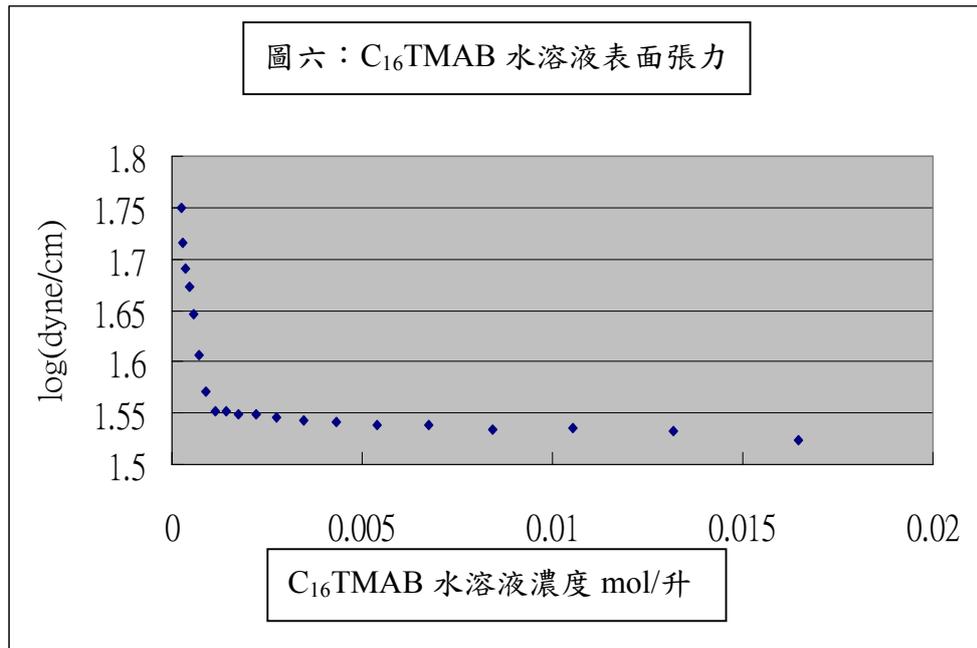
圖四：環境影響測試用魚缸

(五)研究討論

一、固態奈米銀分子篩製作：

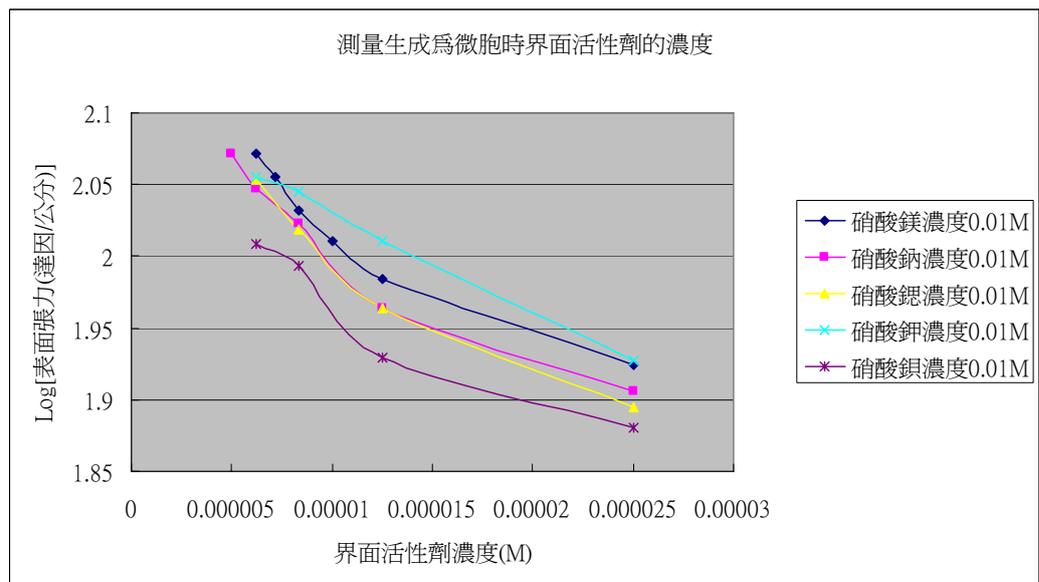
1. 利用導電度與表面張力的測定，可以找出界面活性劑形成微胞的 CMC 值。其導電度與表面張力的圖五、六如下





由上述圖表發現，C₁₆TMAB 界面活性劑水溶液的 CMC 值約為 10⁻³M。

2. 以 0.01M 硝酸鎂，硝酸鈉、硝酸鋇、硝酸鉀，硝酸鋇的 C₁₆TMAB 界面活性劑水溶液，如下圖七，其 CMC 值約為為 10⁻⁵M

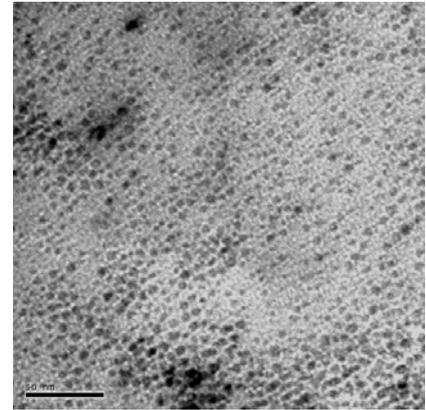


3. 在硝酸銀離子的存在下，利用上述圖表中 C₁₆TMAB 界面

活性劑的 CMC 值來形成微胞保護奈米銀，並使用二氧化矽分子包覆在最外層，送至高溫爐燒去界面活性劑，經電子顯微鏡證實為奈米銀。



圖八：分子篩包覆奈米銀粉末成品



圖九：分子篩包覆奈米銀的 TEM 圖

二、液態奈米銀生成

1. 在硝酸銀濃度為 $10^{-3}M$ 之下，分別以不同濃度的檸檬酸鈉，

草酸鈉與 EDTA 水溶液來製作液體奈米銀，其實驗結果如下

圖 10：各種不同濃度檸檬酸鈉溶液製作奈米銀實驗圖

| 檸檬酸鈉濃度 | $10^{-1}M$ | $10^{-2}M$ | $10^{-3}M$ |
|--------|---|---|---|
| 溶液圖案 |  |  |  |
| 顏色 | 棕色渾濁 | 淺褐 | 淺棕 |
| 檸檬酸鈉濃度 | $10^{-4}M$ | $10^{-5}M$ | $10^{-6}M$ |
| 溶液圖案 |  |  |  |
| 顏色 | 深棕 | 灰 | 灰 |

圖 11：各種不同濃度草酸鈉溶液製作奈米銀實驗圖

| | | | |
|-------|---|--|---|
| 草酸鈉濃度 | $10^{-1}M$ | $10^{-2}M$ | $10^{-3}M$ |
| 溶液圖案 |  |  |  |
| 顏色 | 渾濁，灰 | 渾濁，褐 | 澄清，深咖啡 |
| 草酸鈉濃度 | $10^{-4}M$ | $10^{-5}M$ | $10^{-6}M$ |
| 溶液圖案 |  |  |  |
| 顏色 | 澄清，綠 | 渾濁，灰褐 | 渾濁，灰褐 |

圖 12：各種不同濃度 EDTA 溶液製作奈米銀實驗圖

| | | | |
|---------|---|--|---|
| EDTA 濃度 | $10^{-1}M$ | $10^{-2}M$ | $10^{-3}M$ |
| 溶液圖案 |  |  |  |
| 顏色 | 淺褐 | 淺褐 | 深褐 |
| EDTA 濃度 | $10^{-4}M$ | $10^{-5}M$ | $10^{-6}M$ |
| 溶液圖案 |  |  |  |
| 顏色 | 深褐 | 灰色 | 灰色 |

2. 由於檸檬酸鈉溶液具有還原的特性，由下面兩張電子顯微鏡圖形得知，當檸檬酸鈉溶液濃度高時，可能易使銀離子還原成銀原子而聚集，故銀原子顆粒較大，而當濃度調配稍低時可去除上述困擾，但是濃度太低則無法保護奈米銀的生成，故以 $10^{-3}M$ 檸檬酸

鈉溶液效果最佳，得銀原子大小約 10nm。其 TEM 相片如圖 13

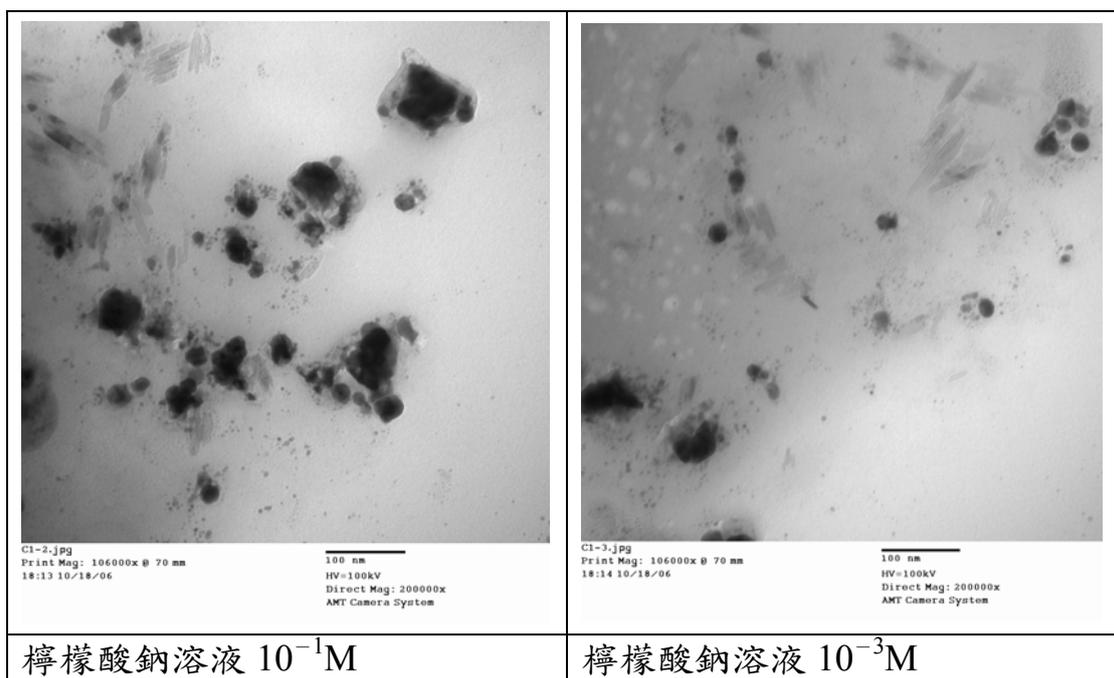


圖 13：檸檬酸鈉製作奈米銀電子顯微鏡圖形

3. 草酸鈉保護性均不佳，只有當濃度為 $10^{-3}M$ 時具有保護作用，其銀原子大小約為 10 nm，但由 TEM 圖形觀察得知銀原子還是容易聚集。

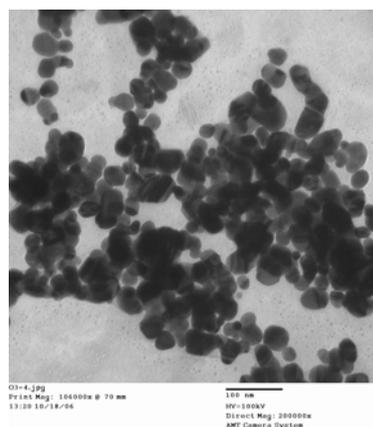


圖 14：草酸鈉製作奈米銀電子顯微鏡圖形

4. 雖然 EDTA 溶液是耳熟能詳的保護劑，但經過本實驗得 EDTA 加入瞬間有黃色生成，但是經過長時間後，還是銀原子會聚集在一起，無法得到奈米銀。

三、紙錠瓊脂擴散實驗

為檢驗奈米銀分子篩抗菌成效，於是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，足見具有抑菌功能，但是在紙錠吸附奈米銀的定量上無法確定，故改用液態方法測量。



圖 15: 奈米銀分子篩紙錠瓊脂擴散實驗

四、瓊脂稀釋實驗

1. 由於奈米銀表面積大，反應性高，易生成銀離子而具有氧化作用，而奈米銀表面易氧化成氧化銀，故奈米銀常以 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 表示。
2. 為證明奈米銀溶液中有銀離子的生成，本實驗利用 UV 光譜儀，發現硝酸銀溶液在 303 nm 有最大吸收，但銀離子濃度在 10^{-2}M 時，因濃度太低吸收不明顯，不易觀察。

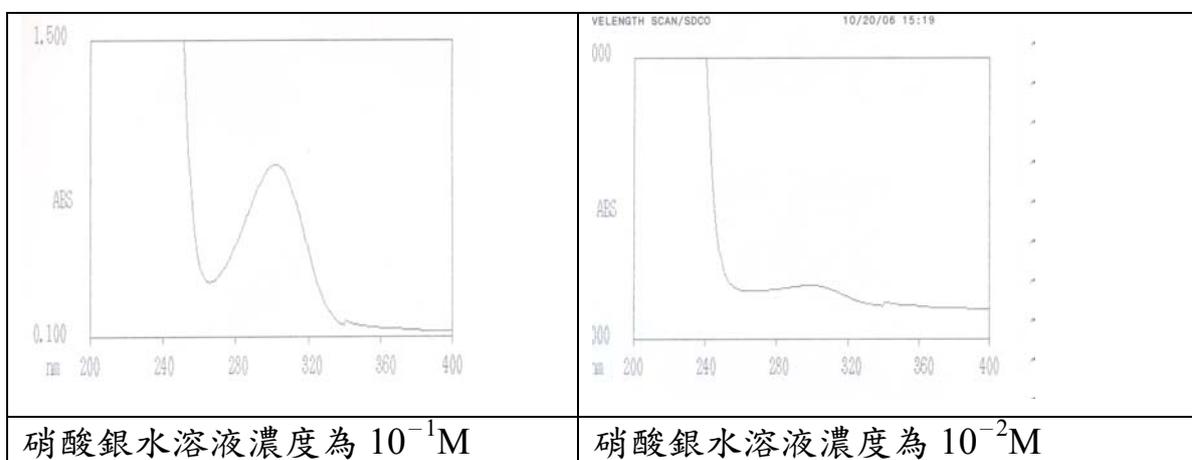


圖 16: 硝酸銀水溶液之 UV 圖

3. 秤取分子篩包覆奈米銀產物 0.03 克浸於 100 毫升的水溶液中為實驗組，對照組為不含奈米銀的分子篩，發現實驗組在 303 nm 有吸收，故證明溶液中 Ag^+ 生成。
4. 為求出水溶液中銀離子濃度，利用

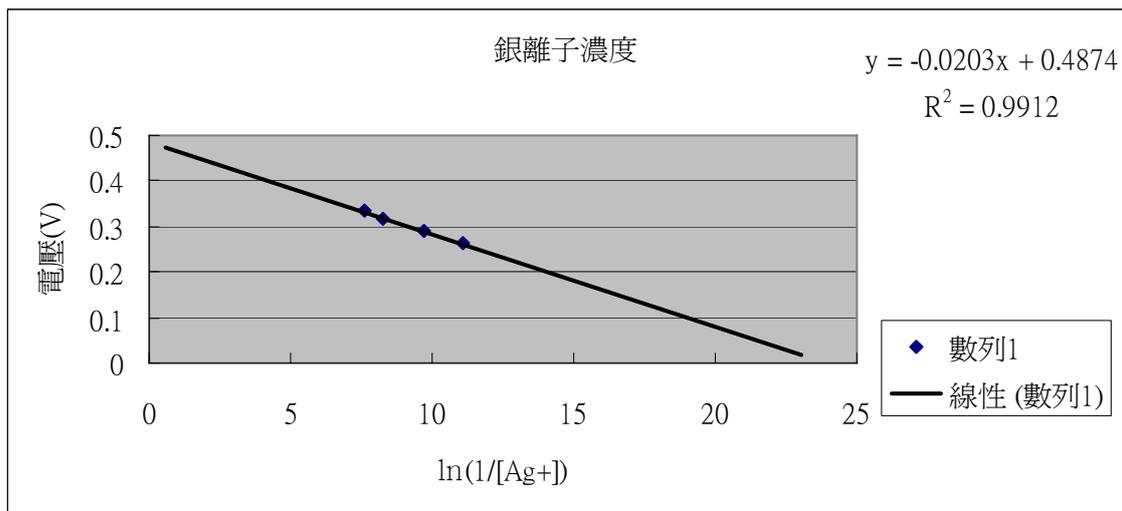
$$\text{Nernst 方程式 } E = E_0 - \frac{nF}{RT} \ln \frac{1}{[Ag^+]}$$

求出奈米銀在 100mL 培養液釋放出銀離子濃度

表一：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 |

圖 17：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

表二：不同重量分子篩包覆奈米銀在水溶液中生成銀銀子的濃度

| 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 |

圖 18：分子篩包覆奈米銀對於金黃色葡萄球菌之抗菌結果報告表

| | $\frac{0.001\text{克}}{100\text{mL培養液}}$ | $\frac{0.0015\text{克}}{100\text{mL培養液}}$ | $\frac{0.004\text{克}}{100\text{mL培養液}}$ | $\frac{0.01\text{克}}{100\text{mL培養液}}$ | $\frac{0.03\text{克}}{100\text{mL培養液}}$ |
|-------|---|---|---|---|---|
| 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 |  |  |  |  |  |

故由上表得知，分子篩包覆奈米銀的加入量越多，其銀離子濃度越高，菌落數越少，表示奈米銀殺菌與銀離子濃度是正相關。

五、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，故本實驗經過強力洗滌三次以上烘乾後實施抗菌實驗，經過 24 小時後其效果得到驚人之舉，竟然抗菌達 100%。

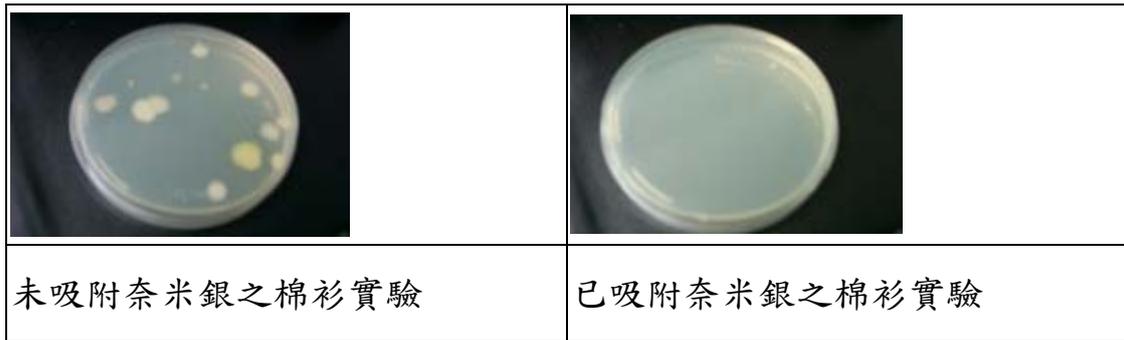


圖 19：棉衫吸附奈米銀抗菌實驗

六、環境影響實驗

在先前的測試實驗中確認黑殼蝦能正常生存後，然後在八公升的魚缸中放入 3 克的奈米銀，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，如下表三，從其中數據了解奈米銀加入量約 0.05 克時，對黑殼蝦影響最小，對抑菌方面比未加入奈米銀時有明顯的改善。

表三：不同重量分子篩包覆奈米銀在水溶液中之環境實驗

| 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) |

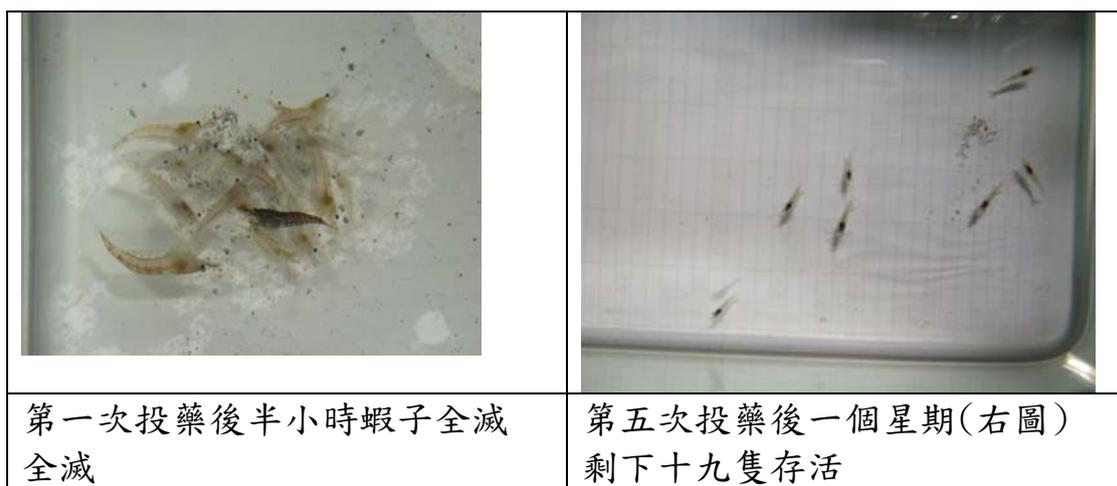


圖 20：奈米銀環境測試實驗

(六)結論與應用

一、固態奈米銀分子篩製作

經由 C₁₆TMAB 界面活性劑的保護，使的奈米銀粒子能穩定存在，再加入水玻璃時，調整適當的 pH 值，使的二氧化矽分子能包覆界面活性劑，經過高溫燒去 C₁₆TMAB 界面活性劑，生成分子篩內有奈米銀粒子。

二、液態奈米銀生成

1. 因為檸檬酸鈉具有還原與螯合的特性，當檸檬酸鈉溶液濃度高時，初步推斷螯合效果較佳，奈米銀可以穩定存在，但是應注意到高濃度的檸檬酸鈉溶液可能易使銀離子還原成銀原子而聚集使顆粒較大，但是濃度太低則又無法保護奈米銀的生成，故以 10⁻³M 檸檬酸鈉溶液效果最佳。

2. 草酸鈉保護性不如檸檬酸鈉，雖然在濃度為 $10^{-3}M$ 時可以生成奈米銀，但由 TEM 圖形觀察得知銀原子還是容易聚集。
3. 雖然 EDTA 溶液是耳熟能詳的保護劑，但經過本實驗證明得知 EDTA 加入瞬間有黃色生成，但是經過長時間後，還是有銀原子會聚集在一起，無法得到穩定存在的奈米銀。

三、紙錠瓊脂擴散實驗

檢驗奈米銀分子篩抗菌成效，是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，足見具有抑菌功能，但是在紙錠吸附奈米銀的定量上無法確定，故改用液態方法測量。

四、瓊脂稀釋實驗

將奈米銀分子篩利用瓊脂稀釋實驗檢測，得到下列表格

| | 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 |
|--------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| 銀離子濃度 | 0.079 ppm | 0.099 ppm | 0.115 ppm | 0.166 ppm | 0.344 ppm |
| 菌落數 | 24×10^{10} 個 | 17×10^{10} 個 | 8×10^{10} 個 | 3×10^{10} 個 | 0 |
| 抑制細菌效果 | | | | | 最佳 |

由於本項實驗是在液體中進行，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無影響外，且分子篩具有孔洞效應，能長時間慢慢釋放奈米銀，達到無污染且長效性效果，而分

子篩包覆奈米銀的加入量越多，其銀離子濃度越高，菌落數越少，表示奈米銀殺菌與銀離子濃度是正相關，為本項實驗重大發現。

五、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，於是剪裁白色棉質內衣，再依照本實驗方法將棉衫吸附奈米銀，並將產品反覆強力沖洗 3 次以上後測試抗菌效果，竟然達到 100%，本實驗對於濾網改進更是一項重大突破。

六、環境影響測驗

由於奈米銀活性高，在八公升的魚缸中投入奈米銀 0.1 克時，黑殼蝦在兩小時內死亡，除了抑菌外對生物體會造成危害，當加入奈米銀為 0.05 克時，對黑殼蝦生存才有明顯改善，而在抑菌方面也比沒加入奈米銀的水溶液有明顯的抑菌效果。

(七)未來發展與展望

- 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。

四、黑殼蝦對環境非常敏感，八公升水能加入奈米銀的量僅 0.1~0.05g(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。

(八)參考資料

1. 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
2. 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.

3. 圖解奈米科技 川和之二等 工業技術研究院 2002
4. 銀鈮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
5. 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
6. 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
7. 金、銀、鈮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
8. 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
9. 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

壹、 附錄(實驗照片)



圖 21：銀電極

評語

本作品是相當”熱門”的話題，可惜乃陷於”苦戰”，沒有新的創意可言，尤其是以 P-2 級的”金黃色葡萄球”為應用殺菌的題材，違反國際科展之”參展原則”，不是高中生可以做的”公共衛生”(有害微生物)安全的限制性的”研究”。