

中華民國第 62 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

第二名

052414

多孔性氧化鋅矽藻土複合材料在抗菌上的應用

學校名稱：復旦學校財團法人桃園市復旦高級中等學
校

作者： 高二 鍾昊辰 高二 張家瑋	指導老師： 范家羚
-------------------------	--------------

關鍵詞：矽藻土、氧化鋅、抗菌率

摘要

本篇研究以矽藻土為原料，藉由添加無機物及抗菌材製作一兼具多孔性及抗菌功效之複合材料，為了製作高比表面積的氧化鋅粉末，以自行組裝改良式直接沉澱裝置，比較反應溫度、體積流率以及滴定速率對產物粒徑的影響，在材料造孔實驗方面，採用精鹽、硝酸鉀以及過碳酸鈉作為造孔劑，以溶解方式形成孔隙結構。由實驗結果得知，矽藻土經摻混水泥砂可獲得極佳的成模強度，而改良式直接沉澱法證實降低體積流率以及提高反應溫度皆可有效提升產物的比表面積，當反應溫度由 25°C 上升至 60°C，所製備的奈米氧化鋅粉末的比表面積可達 15m²/g 以上，約為原先的 5 倍左右，將含有 68nm 5%ZnO 的多孔性矽藻土複合材料進行抗菌實驗，在水相環境下對於大腸桿菌的抗菌率可接近 100%。

壹、研究動機

矽藻土是一種具有極強吸水性的化學沉積岩，在 19 世紀時諾貝爾已發現矽藻土具有吸附硝化甘油並大幅提高其安全性的能力。而在現代，矽藻土則被廣泛地應用在牆壁及地墊上用來控制濕度，尤其是日本製矽藻土地墊，更是成為了現代人家中常見的吸水踏墊，而在市面上販售的矽藻土都宣稱其產品具有吸濕及抗菌的神奇功效，此特殊功能使我充滿了好奇，為何一塊生物沉積岩具有如此驚人的功效？直到一日，家中的矽藻土地墊上長滿了黴菌斑，這讓我對市面上產品的抗菌功能產生了疑慮，因此我們決定將矽藻土結合具有抗菌效果的氧化鋅材料，除了提升矽藻土在氣相環境的應用效果外，更大膽的嘗試將具抗菌效果的矽藻土延伸至水相環境，製作抗菌濾材、水中抗菌造景等相關應用，希望將此大自然的天然素材發揮更大的應用價值。

貳、研究目的

- 一、探討解決矽藻土成模後粉化的方法。
- 二、探討共沉澱法影響奈米氧化鋅比表面積的因素。
- 三、探討氧化鋅不同粒徑對大腸桿菌的抗菌率。
- 四、瞭解有無造孔條件下矽藻土複合材料抗菌的差異。

參、文獻回顧

(一)、矽藻土簡介

矽藻土[1-5]為古代矽藻類生物的遺骸為主的生物沉積岩，矽藻土中的矽藻有許多不同形狀，如圓盤形、針狀、筒狀、羽狀等，當矽藻生物在湖水或海水中死亡後，細胞壁經年累月的沉澱在湖水或海水中的底部，進而形成矽藻土床，現今的矽藻土為乾湖中所開採出的製品。矽藻土的成分以 SiO_2 為主，其它成分包括 Al_2O_3 、 Fe_2O 、 CaO 、 MgO 等和其它有機物，主要分布中國大陸、美國、丹麥、法國、俄羅斯等地。矽藻土按生產工廠的製程不同，分為乾燥品、焙燒品、助熔焙燒品三大類，一般皆經過 $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ 的高溫鍛燒，而有呈現桔黃色、粉紅色、紅褐色及白色，一般高標準的矽藻土為白色，經過鍛燒的矽藻土產品中所含的有機物一般低於 2%。矽藻土具有特殊的微孔結構，有很大的孔隙度和比表面積，所以具有很強的吸附性、質輕、隔音、堅固、耐磨、耐酸等等獨特的性質，是建材、環工、精細化工業不可缺少的重要原料。

(二)、氧化鋅

氧化鋅[6-11]是鋅的氧化物，難溶於水，可溶於酸和強鹼。它是白色固體，故又稱鋅白。它能通過燃燒鋅或焙燒閃鋅礦（硫化鋅）取得。在自然中，氧化鋅是礦物紅鋅礦的主要成分。人造氧化鋅有兩種製造方法：由純鋅氧化或烘燒鋅礦石而成。氧化鋅作為添加劑在多種材料和產品皆有相關的應用領域，於工業上可作為橡膠加速劑、顏料及陶瓷添加劑，亦可用於化妝品、紫外線吸收劑、奈米光觸媒、鋰電池、太陽能電池以及氣體感測器等光電之運用。

當氧化鋅粉末經奈米化處理後可成為新型多功能性材料，因為其晶體粒子變小，導致表面電子結構及晶體結構發生變化，由於表面原子數量遠大於傳統粒子，表面原子因缺少鄰近的配位原子而具備很高的能量，可增強氧化鋅與細菌的親和力，提高抗菌的效率。氧化鋅抗菌機制[12-13]分為：(1)光催化機制。即奈米氧化鋅在陽光，尤其是紫外光的照射下，在水和空氣中，能自行釋出帶負電的電子 (e^-)，同時留下了帶正電的空穴 (h^+)，激發空氣產生活性氧，而活性氧能與多種微生物發生氧化反應，從而達到殺菌效果。(2)金屬離子溶出機制。即游離出來的鋅離子在接觸細菌體時與蛋白酶結合，使其失去活性從而達到殺菌效果。

奈米氧化鋅無毒、無味、對皮膚無刺激性、不變質、熱穩定性好，可提升塗料產品的遮蓋率與著色力，並且有很強的吸收紫外線功能（290-380nm），它具有抗靜電及紅外線吸收功能，也有很強的抗菌、消毒、除臭及自潔等功效。（Nakayama1，1998）在奈米 ZnO 的定量殺菌實驗發現當奈米 ZnO 的濃度為 1%時，5 分鐘內對金黃色葡萄球菌的殺菌率為 98.186%，對大腸桿菌的殺菌率為 99.19%。

(三)、造孔劑

造孔劑為添加於粉末混合料中的一種物質，其目的在於燒結時依靠其揮發而在最終產品中形成所需類型和數量的孔隙，它必須滿足在加熱過程中易於排除，並於排除後在基體中無有害殘留物；且不與基體反應等特性。造孔劑[14]可分為有機造孔劑及無機造孔劑兩大類，有機造孔劑主要是一些天然纖維、高分子聚合物和有機酸等，如鋸末、萘、澱粉、聚乙烯醇、尿素、甲基丙烯酸甲脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯等，利用有機造孔劑是在多孔材料中佔據空間後以高溫燒結的方式使其氧化，並留下氣孔，而無機造孔劑有碳酸銨、碳酸氫銨、氯化銨等，在高溫的環境下能使無機造孔劑完全熱分解排除，不造成孔洞內的物質殘留，並在中孔材料中留下孔洞。理想的造孔劑應具有造孔孔徑可控、分布均勻等特點，在工業上主要是用於造出奈米等級的孔洞及不規則的微小氣孔，造孔劑顆粒的大小和形狀決定了多孔材料氣孔的大小和形狀。

矽藻土粉末雖然具備獨特多孔結構，它的微孔尺寸因產品和製造方法而異。本實驗採用商用矽藻土，粒徑約 325mesh(44 μ m)，為了提升矽藻土複合材料乾燥成模後內部的孔隙度，因此嘗試添加(1)精鹽(2)過碳酸鈉(3)硝酸鉀等造孔劑進行比較，以低耗能及簡易操作方式製作具高強度、高孔隙率的矽藻土抗菌複合材料，以提高材料的應用價值。

肆、研究設備及器材

(一)、實驗藥品

矽藻土原料(約 44 μ m)；TST 石膏粉(CaSO₄)；白水泥粉(3CaO·SiO₂)；過碳酸鈉(2Na₂CO₃·3H₂O₂)；乙醇(C₂H₅OH)；氯化鋅(ZnCl₂)；氫氧化鉀(KOH)；液體培養基(NB)

(二)、實驗設備與器材

烘箱；真空烘箱；控溫型磁石加熱攪拌機；分光光度(Jasco V-530)；超音波細胞粉碎機(UP-500)；超音波震盪器；高溫爐；金相顯微鏡(BX51)；比表面測定儀(GeminiVII 2390)

伍、研究過程及方法

研究架構分成三部分，第一部分，添加無機物增加成模強度並製作多孔性矽藻土複合材料；第二部分，製作高比表面積氧化鋅抗菌材料；第三部分，多孔性矽藻土抗菌複合材料進行抗菌實驗，實驗架構圖如圖 1 所示。

(一)、矽藻土成模實驗

- (1) 準備圓柱狀塑膠杯作為矽藻土成模用具，並以凡士林塗抹杯壁方便脫模處理。
- (2) 依比例精秤矽藻土、TST 石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、白水泥粉，先將粉末均勻混合後加入 1 倍的水，再倒入模具中。
- (3) 輕敲容器底部排出氣體，並使液面平整後放置室溫自然乾燥。
- (4) 待矽藻土乾燥後，輕拉杯壁使其脫模，將矽藻土取出。

(二)、直接沉澱法合成氧化鋅粉末

1. 氧化鋅粉末製作流程

- (1) 精秤氯化鋅(ZnCl_2)以及氫氧化鉀(KOH)藥品，並分別配置成 0.1M 以及 0.2M 1000ml 的水溶液。
- (2) 如圖 2 所示，將配置完成的 KOH 水溶液倒入餵食袋中，而 ZnCl_2 水溶液則放於 2000ml 燒瓶，以 KOH 緩慢滴定入燒杯中，並以定溫及 800rpm 攪拌速度持續混合。
- (3) 等待滴定完成後將上層液去除，留下沉澱物並以蒸餾水反覆洗滌去除 K^+ 及 Cl^- 。
- (4) 洗滌液可使用硝酸銀水溶液檢測 Cl^- 是否殘留。
- (5) 將沉澱物放入真空烘箱(真空度約 50–60mmHg)中，以 40°C 進行乾燥後即可獲得氫氧化鋅($\text{Zn}(\text{OH})_2$)白色粉末。
- (6) 將 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粉末以 450°C 鍛燒 4h 可獲得白色 ZnO 粉末。

2. 使用不同針頭製作 ZnO 粉末

本實驗將滴管出口針頭進行替換，有小針頭、中針頭、大針頭(使用餵食袋連接的透明管)以及吸管(飲料吸管)，如表 1 所示，四種不同針頭在室溫條件下，以 1 滴/s 的滴定速率持續 1 小時，並重複 3 次進行平均，可得滴定體積分別為 0.01241、0.01998、0.03388 以及 0.06472ml/s。

表 1 於室溫條件下使用不同針頭量測之體積流率

針頭形式	小針	中針	大針	吸管
針頭圖示				
體積流率(ml/s)	0.01241	0.01998	0.03388	0.06472

(三)、超音波震盪粉碎氧化鋅粉末

1. 超音波震盪沉降法

- (1) 將氧化鋅粉末倒入裝有 2000ml 蒸餾水的燒杯中。
- (2) 將燒杯置於超音波震盪器中震盪 30 分鐘後取出。
- (3) 將氧化鋅水溶液自然沉降 4 小時。
- (4) 將燒杯上半部約 1000ml 混合液以針筒吸出作為上層液；再將燒杯下半部剩餘混合液吸出作為中層液；殘留於燒杯底層 ZnO 泥漿作為下層液。
- (5) 靜置上層、中層以及下層三部分 ZnO 水溶液，待懸浮於水中的 ZnO 粉末完全沉降後再移除多餘水分。
- (6) 將三部分收集的 ZnO 泥漿，以真空烘箱 40°C 乾燥即可獲得三種粒徑範圍的 ZnO 粉末。

2. 超音波高速粉碎處理法

- (1) 將 ZnO 粉末倒入裝有 200ml 蒸餾水的燒杯中。
- (2) 將燒杯放入超音波破碎機中，使探針置於燒杯中且離燒杯底部約 1 公分處。

- (3) 分別以超音波破碎機震盪 5、10、15、30 及 60 分鐘後，取出燒杯。
- (4) 將震盪完之 ZnO 水溶液放入真空烘箱中以 40°C 進行乾燥。

(四)、比表面積測定分析氧化鋅粉末以及計算 BET 粒徑

- (1) 氧化鋅試樣在高溫及惰性氣體狀態下進行除氣。
- (2) 以比表面積分析儀進行分析，得氧化鋅粉末之 BET 比表面積(A_{BET})、孔體積、孔徑等數據。
- (3) 將測得的比表面積帶入以下公式，可計算求得 BET 粒徑(d_{BET})

$$\text{計算公式： } d_{BET} = \frac{6000}{A_{BET}\rho} ; \text{ ZnO 理論密度 } (\rho = 5.606 \text{ g/cm}^3) ; A_{BET} \text{ 比表面積 } (\text{m}^2/\text{g})$$

(五)、抗菌實驗

- (1) 將 NB 培養基與蒸餾水依比例(Nutrient broth; 8 g/L)混合，以加熱攪拌方式完全溶解備用。
- (2) 準備 4 個 250ml 的燒杯並於底部放置磁石，於燒杯中分別注入 150ml 的培養基，再將已成模後的多孔性矽藻土複合材料以塑膠網狀濾袋套住，以不與培養基水溶液接觸方式吊掛於燒杯內的上方處。
- (3) 燒杯口以鋁箔密封後，放置於加熱板，並以 100°C 連續沸騰 15 分鐘方式對培養基以及矽藻土複合材料進行高溫滅菌處理。
- (4) 待培養基水溶液降至室溫後，將懸空於燒杯內的矽藻土複合材料沒入培養基中，再以針筒分別於各燒杯中注入固定濃度 0.5ml 的大腸桿菌溶液。
- (5) 燒杯液體以 300rpm 的轉速下進行抗菌實驗。
- (6) 每一小時以針頭取燒杯內水溶液，利用分光光度計在波長 600nm 下量測菌液的吸光度，計算抗菌率。其中 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
抗菌率(%) = [(A-B)/A]×100%。

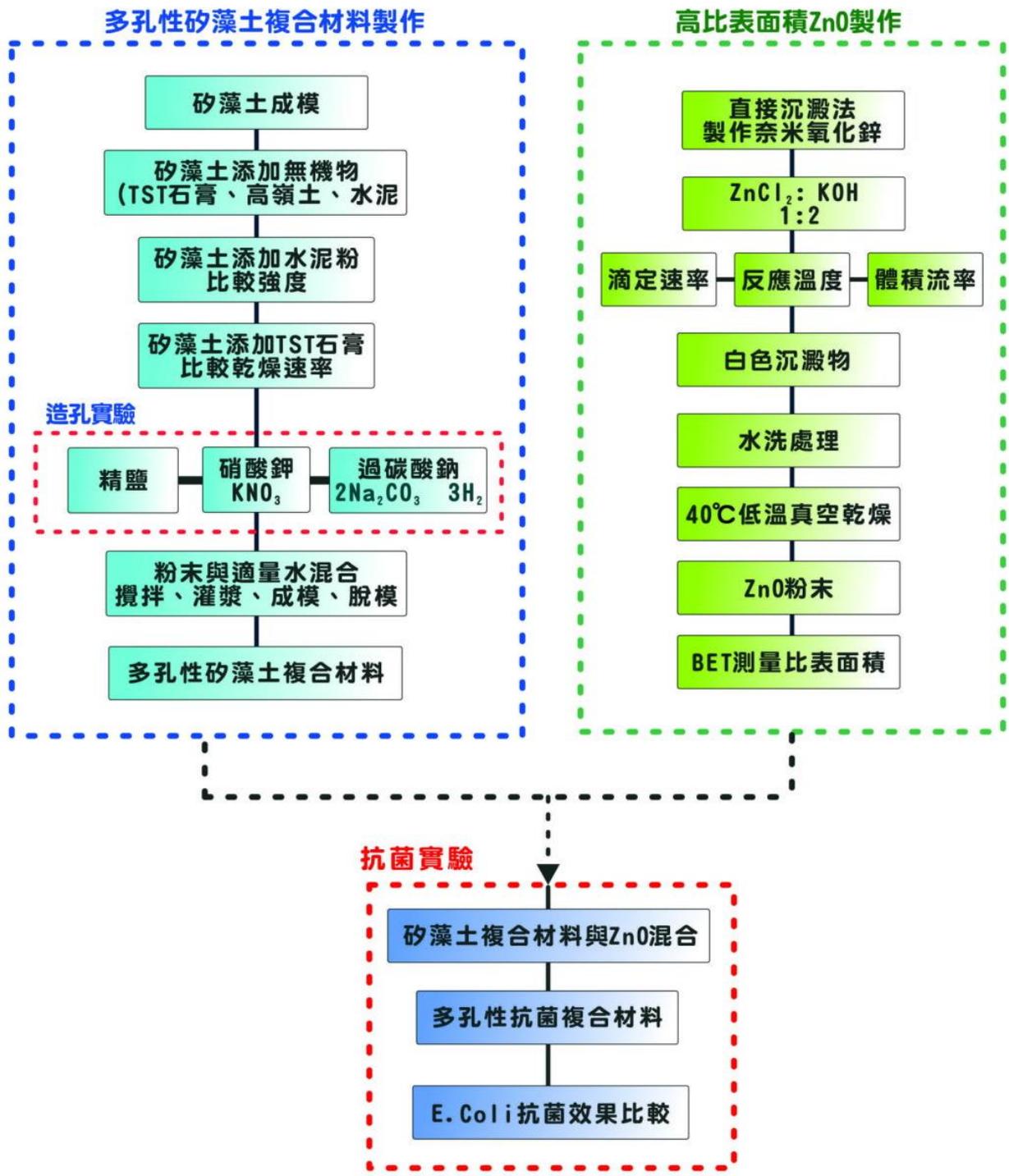


圖 1 實驗流程

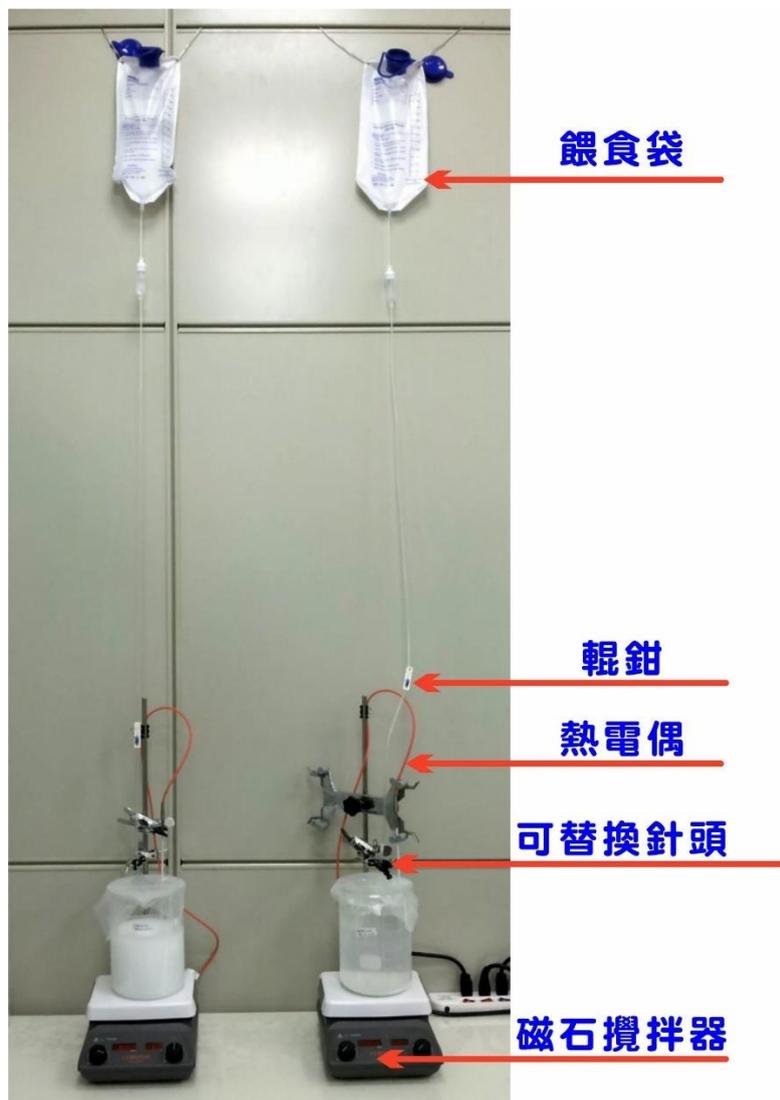


圖 2 改良式直接沉澱法實驗裝置圖

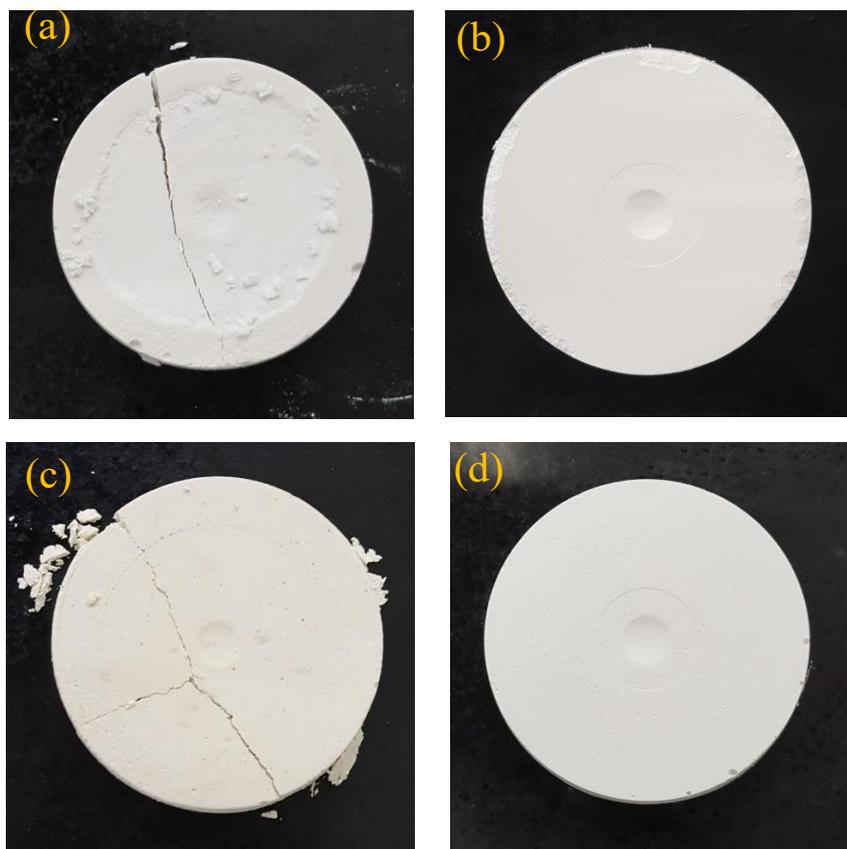
陸、結果與討論

(一)、矽藻土添加無機物成模比較

矽藻土粉末可塑性極高，但本身並無黏性，乾燥成模後的矽藻土成品並無強度，容易受外力介入而瓦解，因此限制材料相關應用的價值，在氣相環境中可透過添加有機或無機材料提高產品的強度以及增加耐久性，但若要將其應用於水相環境，除了必須考量成品在水中的耐久性之外，還必須提高矽藻土成模後孔隙度，讓材料內部孔洞得以充分利用。

以市售矽藻土作為原料，並以圓底塑膠杯作為灌漿模具進行成模實驗，由圖 3(a)可以看出矽藻土與適量的水混合，經乾燥脫模後容易龜裂無法單獨成模，為了改善這個問題，本實驗嘗試用添加 TST 石膏、高嶺土以及白水泥粉等三種無機物之方式，以重量比 1：1 摻混後再加入適量水(粉末：水=1：1)進行乾燥成模比較，由圖 3(b)及圖 3(d)可以看出矽藻土在添加

TST 石膏粉及白水泥粉後皆能順利脫模，而且幾乎無粉化問題，故本組以 TST 石膏及白水泥粉作為提高矽藻土強度的主要材料。



矽藻土複合材料配方為矽藻土：無機物=5：5

圖 3 矽藻土添加無機物成模圖示：(a)無添加；(b)TST 石膏；(c)高嶺土；(d)白水泥粉

接續上個實驗，由圖 4(a)得知矽藻土無法作為原料單獨成模，需添加其它無機材料來增加固化強度，由於水泥組成含有粘結性質的矽酸三鈣(C_3S)、矽酸二鈣(C_2S)等物質，當水泥與水拌合後立即產生水化作用，生成各種水化產物及晶體，因此相當適合做為矽藻土增加強度之無機物添加劑，以矽藻土：白水泥重量比例為 7：3、6：4、5：5、4：6、3：7 五種比例進行成模比較，實驗結果可發現此五種矽藻土配方皆能順利乾燥成模。由圖 4(b)–圖 4(f)可看出，添加白水泥粉後的矽藻土材料強度有所提昇，並改善了原先無法成模的問題，但圖 4(b)以及圖 4(f)中的矽藻土雖然可以成模，但在脫模後仍可於表面刮出粉末，顯示成品的強度仍顯不足，這會導致矽藻土應用於液相環境中粉末容易瓦解進而造成水質汙染，而圖 4(c)–圖 4(e)成模後的矽藻土不但可以成功脫模，而且外觀皆無粉化問題，為使複合材料盡量保有足夠的強度以及兼具吸水特性，故選用矽藻土：白水泥粉為 4：6 作為矽藻土添加無機物的比例。

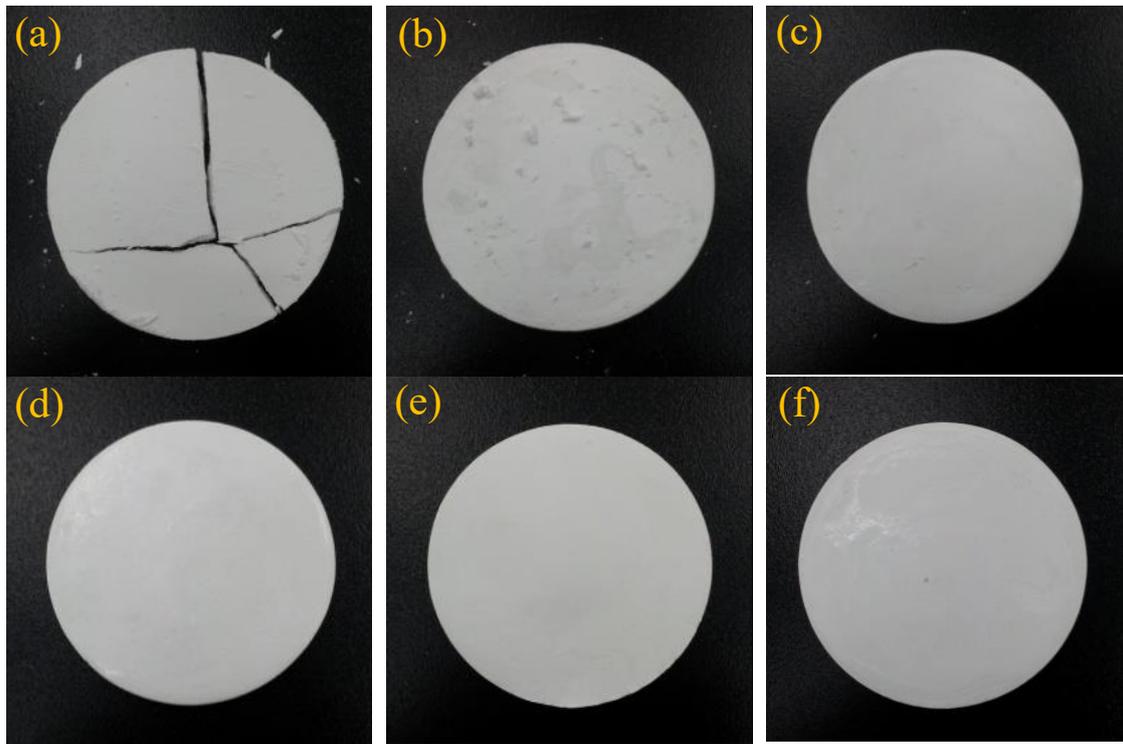
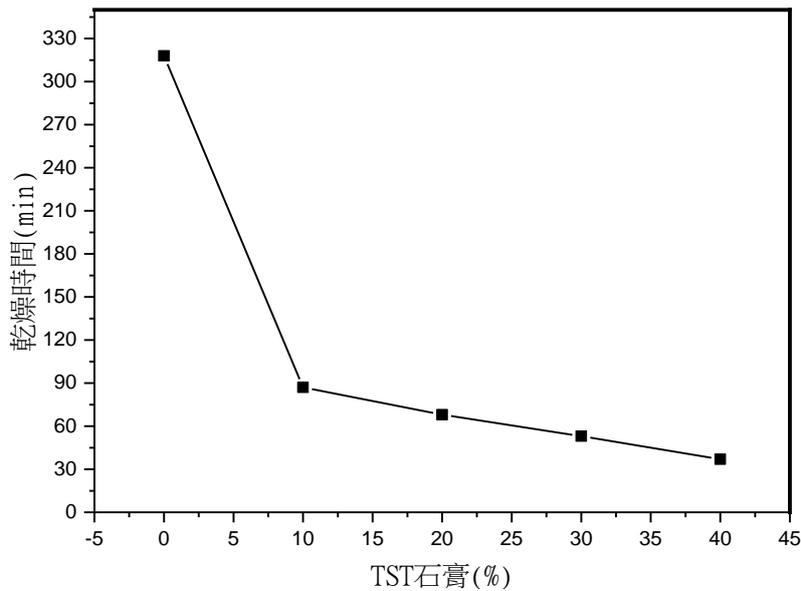


圖 4 矽藻土/白水泥不同比例成模圖示：(a)無添加；(b)7:3；(c)6:4；(d)5:5；(e)4:6；(f)3:7

由於矽藻土添加水泥後的表面乾燥時間通常需要超過 5 個小時，而且乾燥期間不能受到外力影響以免造成表面不平整，甚至破壞成模結構的強度，因此提高矽藻土材料的乾燥成模速率有其必要性。TST 石膏為含水硫酸鈣($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)可做為水泥調速劑以控制其硬化速度，因此本研究嘗試以添加 TST 石膏的方式提升矽藻土的乾燥速率，將矽藻土及水泥粉以 4:6 的比例混合後再分別添加 0、10、20、30 及 40% 的 TST 石膏，比較石膏添加不同百分比對於矽藻土乾燥時間的影響，實驗結果如圖 5 所示，經過二次重複實驗結果發現，矽藻土在不添加任何 TST 石膏的配方下大約需要 318 分鐘才能使表面乾燥，而矽藻土材料在添加 10% 的 TST 石膏後，乾燥時間可縮短至 87 分鐘，約為原來的 0.27 倍，若添加量由 20% 增至 40%，則乾燥時間皆可在 1 小時左右達到表面完全乾燥。從圖形的趨勢可發現，添加的比例與乾燥時間幾乎呈線性遞減關係，當矽藻土摻混水泥後遇水則產生水和反應，矽藻土與水泥混合物中的水分，絕大部分並不會蒸發，而是能夠與水泥結合形成水合物，它的凝固和硬化，以及其強度隨著時間的增長而增加，因此 TST 石膏不宜添加過多以免乾燥速率太快影響水泥產生水合反應並降低矽藻土成模後的強度，欲縮短乾燥時間至 1 小時內，TST 石膏 20–30% 範圍的添加量皆為適當，並以矽藻土/水泥/TST 石膏均勻混合的粉體(簡稱矽藻土複合材料)進行之後的相關實驗。



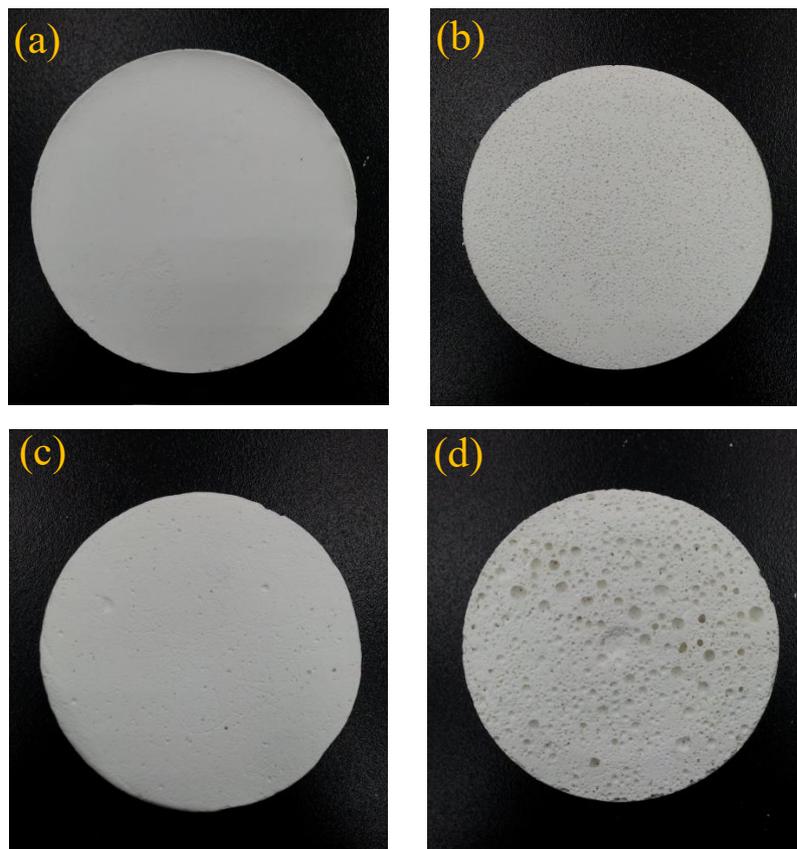
矽藻土：水泥粉=4：6

圖 5 矽藻土/水泥粉添加 TST 石膏對乾燥速率的影響

(二)、矽藻土複合材料造孔比較

以現有技術中，多孔性的陶瓷製品或無機複合材料通常在配料中添加造孔劑，經過混勻、成型、乾燥、燒成等方式可以製得多孔性製品，孔隙是由於這些造孔劑在高溫下燃盡或揮發而形成，但高溫燃燒過程通常都會伴隨著產生有害氣體，不僅對人的健康有影響，亦造成大氣環境的汙染。在本研究之中，經多次嘗試文獻所提之不同造孔方法後，決定以溶解法造孔技術進行實驗，造孔添加劑分別為取得容易且溶解性高的精鹽顆粒，溶解度隨溫度急遽變化的硝酸鉀(KNO_3)顆粒，以及遇水產生 O_2 的過碳酸鈉($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)顆粒，以先前矽藻土：水泥：TST 石膏成模強度良好的重量比例 4：6：3 添加三種造孔劑進行比較，實驗結果如圖 6(a)–圖 6(d)所示，未添加任何造孔劑的矽藻土外表平滑結構完整，肉眼幾乎看不見任何孔洞，當矽藻土添加少量的精鹽後，經乾燥、水洗過程後，於表面即可清楚觀察到精鹽顆粒水洗過後所留下的微小孔洞，若精鹽顆粒的添加量增加到 20g 時，矽藻土外表面可得均勻分布的孔洞結構，如圖 6(b)所示，經剖開矽藻土成模後的橫截面，同樣地可以發現精鹽顆粒因溶解所形成的孔隙結構，這些形成的微小孔洞比精鹽直徑略小，推測成因為添加於矽藻土複合材料的精鹽與水摻混過程中，大部分的精鹽顆粒已局部溶解所致。第二種造孔劑是以 KNO_3 進行實驗，由於 KNO_3 在低溫環境下對水的溶解度較低(0°C ， $13.3\text{gKNO}_3/100\text{g H}_2\text{O}$)，因此矽藻土複合材料添加 KNO_3 後再以 4°C 冰水進行成模，可降低造孔劑在水中的溶解度，並在乾燥成模後以溫水將矽藻土內的 KNO_3 溶出形成孔洞，成模後的樣貌如圖 6(c)所示，經水洗後的矽

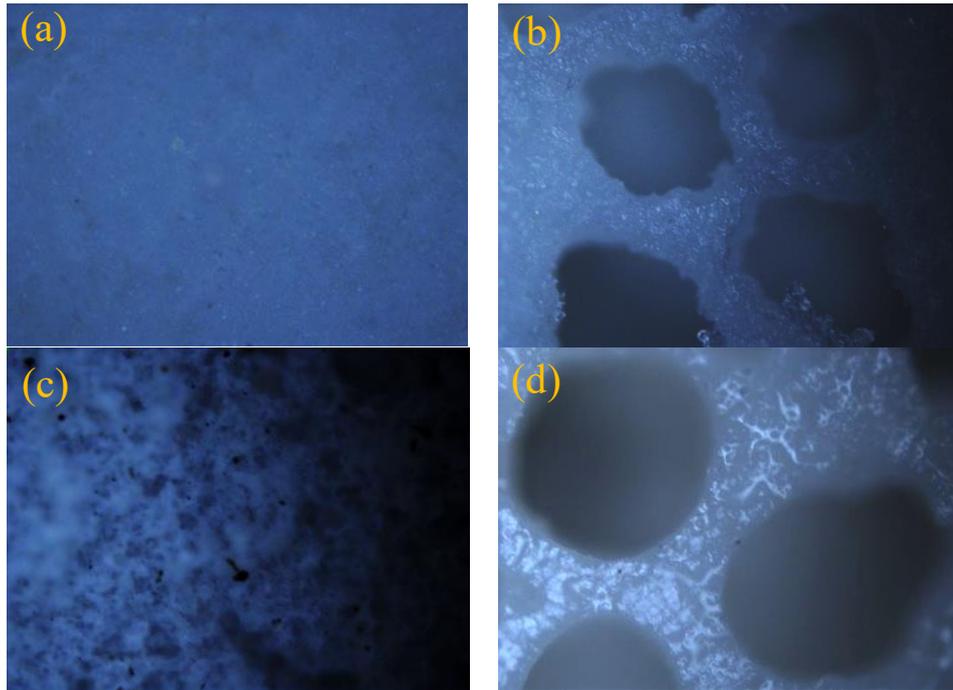
藻土表面雖然已有孔洞產生，但孔洞大小分布相當不均勻，若添加劑增至 3g 時，外表已出現部分剝離現象，矽藻土原先完整的結構因 KNO_3 的加入而變得脆弱鬆散，由於表面孔洞稀疏且凹凸不平，因此不適合作為造孔劑使用。第三種造孔劑使用 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 顆粒進行實驗，由於 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 加入水中後迅速產生雙氧水，因雙氧水不穩定，容易分解生成氧氣和水，因此矽藻土添加造孔劑後再與水混合的劑量必須相當嚴謹，使用過量的水分會使分散於矽藻土複合材料的造孔劑提前溶解並產生大量的 O_2 ，矽藻土複合材料會因過多的氣體形成過度的膨脹，雖然乾燥後的矽藻土具有大量的孔隙結構，但結構強度卻大幅度地下降，因此，材料與水分適當的比例成為矽藻土取得造孔及兼顧強度的關鍵因素，實驗結果如圖 6(d) 所示，當使用的水分剛好足以攪拌粉末的劑量時，不僅可使分散於矽藻土部分的 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 顆粒提先溶解產生大量氣孔外，也保留一部分尚未溶解的顆粒，當顆粒以水溶解後即可形成孔洞結構，由圖片可清楚觀察成品內部結構類似多孔起司結構，孔洞尺寸分布較廣。



註：矽藻土複合材料配方：矽藻土：水泥：TST 石膏=4：6：3

圖 6 矽藻土複合材料添加不同造孔劑水洗前後圖示：(a)無添加；(b)20g 精鹽；(c)3g KNO_3 ；(d)3g $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

經造孔後的矽藻土複合材料，雖然以肉眼即可清楚觀察表面細小孔洞，但若以金相顯微鏡進一步確認材料表面微觀下的結構，將更有助於瞭解使用不同造孔劑對矽藻土複合材料的影響，圖 7(a)-7(d)為矽藻土複合材料與添加不同造孔劑在金相顯微鏡下拍攝的圖片，圖 7(a)為矽藻土複合材料在顯微鏡放大 100 倍率觀測下，材料表面仍然呈現平整且幾乎沒有任何孔洞，而添加造孔劑後的矽藻土，除 KNO_3 的組別整體表面孔洞較為稀疏外，其餘添加精鹽以及 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 的成品表面皆有明顯的孔洞分布，如圖 7(b)-7(d)所示，以精鹽作為造孔劑的矽藻土複合材料，透過水洗或浸泡方式將殘留於材料的精鹽顆粒清除後留下大量的孔洞，孔洞的形貌雖然呈現不規則，但大小分布相當均勻，而造孔劑為 KNO_3 的外表形貌，不僅可觀察到孔洞分布相當不均勻外，整體分布的孔洞的尺寸也遠比精鹽形成的孔洞來得小，添加 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 造孔劑的矽藻土複合材料表面呈現大量的孔洞結構，形貌接近圓球狀，這些形成的孔洞尺寸呈現不規則，大尺寸的孔洞主要來自於 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 與水混合後產生的氣泡，於乾燥後所形成的孔洞，另一部分則來自於未反應完的 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 顆粒經水洗溶解後所留下的孔洞，因此材料表面孔洞呈現不均勻分布。三種添加劑對於矽藻土複合材料進行造孔實驗，以添加精鹽的方式可獲得尺寸較小，但孔洞分布均勻，若要提高孔洞尺寸則勢必將精鹽改為直徑較大的粗鹽以提升孔洞尺寸， KNO_3 添加劑的溶解度受溫度影響很大，當以 4°C 冷水進行造孔時，部分的 KNO_3 顆粒與冷水仍會解離出 K^+ 與 NO_3^- ，其餘大部分的 KNO_3 顆粒雖然在造孔過程中仍可保留於材料內部，但卻使得矽藻土成模後的外表面變得脆弱，在水洗過程中表面容易產生剝離現象，大幅度地限制矽藻土在水中使用的可能性，因此為提高矽藻土複合材料內部的孔隙度以 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 造孔劑較為適合。



矽藻土複合材料配方為矽藻土：水泥：TST=4：6：3

圖 7 矽藻土複合材料添加不同造孔劑金相顯微鏡(100x)圖示，(a)無添加；(b)20g 精鹽；(c)3g KNO_3 ；(d)3g $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

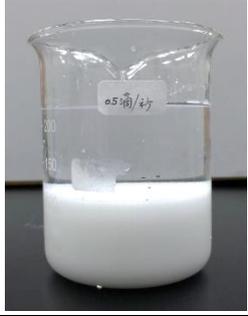
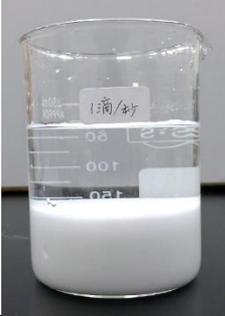
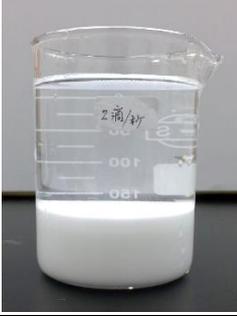
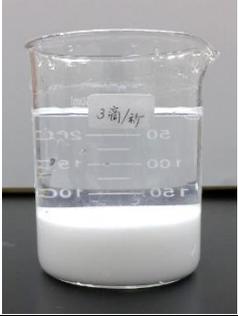
(三)、高比表面積氧化鋅粉末的製作

雖然氧化鋅已被證實具有優異的抗菌效果，但是市售氧化鋅粉末多為直接法或間接法製備的產品，粉末的粒度大都為微米級且比表面積較小，因此若能透過簡易的化學合成法製作高比表面積的氧化鋅粉末，不僅可以大幅降低原料使用成本，亦可透過改變實驗參數的方法製作具有高比表面積的氧化鋅粉末以提升材料在抗菌上的應用。本實驗以直接沉澱法為基礎，改良傳統化學反應所需設備的門檻，以簡單及廉價的反應設備即可製作出高產量且高比表面積的氧化鋅粉末。根據文獻[6]所述，直接沉澱法若以 0.1M ZnCl_2 與 0.2M KOH 反應可生產出高比表面積的 ZnO 粉末。因此，本文以此濃度探討兩者在改變滴定速率、反應溫度以及體積流率對產物比表面積的影響，找出製作高比面積 ZnO 的實驗流程及控制變因作為本實驗抗菌材料之用途。

首先，將 0.2M 的 KOH 水溶液裝入餵食袋中，並以輾鉗控制軟管液體流出的速率，在室溫條件下，緩慢地滴入高速攪拌的 ZnCl_2 水溶液中，軟管的出口端以小針頭比較 0.5 、 1 、 2 以及 3 滴/s 四種滴定速率完全反應後獲得沉積物的實驗結果，如表 2 所示，直接沉澱法最終獲得的沉積物為白色粉末，水洗處理後的沉積物與水不互溶，且在水中呈現懸浮狀態，此水中

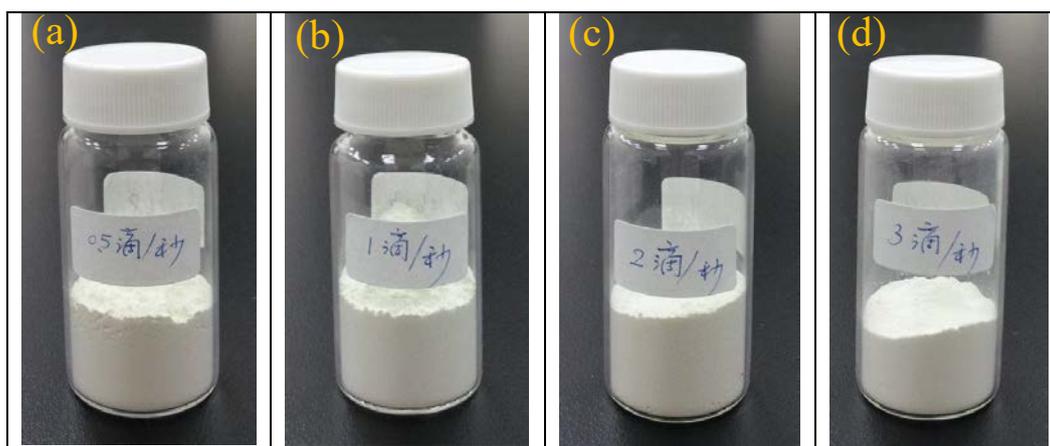
懸浮的顆粒在粒徑小到一定程度時，其布朗運動的能量足以阻止重力的作用，而使顆粒不發生沉降且可以長時間保持穩定狀態。將上層水分移除後，再將燒杯剩餘白色沉積物以真空環境下移除殘餘水分，即可獲得蓬鬆白色粉末。本實驗發現，若以一般烘箱乾燥沉積物將造成嚴重的結塊問題，若透過低溫、高度真空條件下烘乾的成品可避免沉積物產生二次團聚，且烘乾溫度越低越有利於分散粉末，因此沉積物的乾燥方式皆以 40°C 且真空條件下進行，室溫下不同滴定速率乾燥後的產物如表 2 所示，由乾燥後的成品可觀察到，除 0.5 滴/s 的白色粉末具有較蓬鬆的外觀結構外，其餘 1.0–3.0 滴/s 滴定速率所獲得的粉末並無明顯的差異，這些低溫烘乾的產物化學成分皆為 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

表 2 室溫下小針頭以不同滴定速率對產物的影響

滴定速率 (滴/s)	0.5	1	2	3
水洗後 圖示				
真空 40°C 乾燥後圖示				

白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 為兩性氫氧化合物，於溫度 125°C 以上時可分解成氧化鋅以及水，因此本實驗透過直接沉澱法製備的白色沉積物需要以高溫鍛燒方式將 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 完全轉化為 ZnO 粉末，製備小尺寸的 ZnO 粉末，中間產物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的鍛燒溫度是關鍵因素，400–500°C 範圍下是普遍學者常用的鍛燒溫度條件，若以 400°C 鍛燒處理中間產物，則需較長的加熱時間，但過高的溫度條件將會嚴重影響 ZnO 粒徑大小，因此，本實驗以 450°C、4h 條件處理 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中間產物，原本以為 0.5 滴/s 所獲得較為蓬鬆的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粉末可獲得較高的產率及比表面積，但實際透過比表面積分析儀量測的實驗結果卻不如預期，推測原因可能是因為 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 水溶

液於真空乾燥時，大量的水氣在減壓環境下沸騰並急速往沉積物表面揮發，此時沉積物內部來不及揮發的水氣會使得沉積物瞬間有膨脹的趨勢，因此沉積物在真空減壓環境乾燥下，會先成類似海綿蓬鬆的結構，若再進一步施以簡單外力即可將此蓬鬆結構破壞生成 $Zn(OH)_2$ 細小粉末狀，將粉末鍛燒處理後則可獲得更細小且均勻的白色 ZnO 粉末，如圖 8 所示，樣品經冷卻後秤重可計算沉澱法實際獲得的產率，如表 3 所示，在室溫下小針頭以 0.5、1、2 以及 3 滴/s 的滴定速率對 ZnO 產率分別為 89.03、89.47、89.85 以及 87.45%，四種滴定速率所獲得的產率皆可達 87.45% 以上，產率些許的差異可歸因於水洗過程的損失以及反應過程反應的不完全所致，若以比表面測定儀量測粉末的比表面積則落在 1.9543 到 2.4754 m^2/g 範圍之間，從實驗結果得知，於室溫下降低反應物的滴定速率似乎比較有利於提升產物的比表面積，但室溫條件下 1 滴/s 以及 2 滴/s 所計算的粒徑相差接近 100nm 引起本組高度的興趣，此差異可能歸因於滴定速率在無嚴格的溫度控制下影響最終產物的粒徑表現，因此粒徑分布無法呈現明顯的趨勢，為了減少溫度差異造成實驗結果的誤差，因此本組爾後皆採用熱電偶進行控溫。



註：粉末經 450°C 鍛燒 4h 處理

圖 8 室溫下小針頭以不同滴定速率所獲得 ZnO 產物

表 3 室溫下小針頭以不同滴定速率對 ZnO 產率及比表面積的影響

滴定速率(滴/s)	0.5	1	2	3
重量(g)	7.2449	7.2809	7.3123	7.1168
產率(%)	89.03	89.47	89.85	87.45
BET 比表面(m^2/g)	2.2691	2.4754	1.9543	2.1196
d_{BET} 粒徑(nm)	472	432	548	505

註： ZnO 理論產重=8.138g； $\rho_{ZnO} = 5.606 \text{ cm}^3/g$ ；粒徑 $d(nm) = \frac{6000}{A_{BET} \times \rho}$

以直接沉澱法製作小尺寸顆粒，攪拌速率與反應溫度是控制晶核生成與晶核成長的重要因素。一般而言，若成核速率慢，而核成長速率較快，則所生成的顆粒尺寸將會變大；因此，為使沉澱物的平均粒徑減小，則必須加快成核速率，而晶核成長速率降低。傳統直接沉澱法採用 KOH 水溶液直接與 $ZnCl_2$ 水溶液混合後再進行快速攪拌，此法雖然可以大幅度降低反應時間，但當反應物間彼此碰撞後，將難以控制晶核生成與成長，反應物在高速的攪拌條件下雖然可加快成核速率，但卻很難抑制晶核的成長速率。本研究以改良式的直接沉澱法製作 $Zn(OH)_2$ 粉末，與先前學者最大差別在於此沉澱法以緩慢滴定的方式進行反應，兩者反應物在高速攪拌條件下，可避免晶核成長速度過快問題，如圖 9 所示，以肉眼觀察產物粉末的體積可發現三種溫度條件下所合成的粉末產率雖然變化不大，但粉末體積卻有顯著的差異，特別是 $60^\circ C$ 下所合成的粉末量幾乎是 $25^\circ C$ 時的四倍以上，顯示高溫下所合成的粉末較有小的粒徑。以 BET 檢測結果如表 4 所示，實驗結果可以發現經鍛燒處理後的 ZnO 顆粒隨反應溫度上升而比表面積有明顯上升的趨勢，反應溫度 25、45 以及 $60^\circ C$ 所獲得的比表面積分別為 2.9568、10.3577 以及 $14.8765m^2/g$ ，換算 BET 直徑則為 362、103 以及 72nm，當反應溫度由 $25^\circ C$ 升高至 $60^\circ C$ 時，粉末的比表面積提升為原來的 5 倍左右，同樣地粒徑亦為原來的 1/5 倍。由實驗結果得知溫度升高時，反應速率急遽加大，過飽和度增加，有利於形成大量的晶核，同時減緩了晶粒的長大速度，有利於形成粒徑小的沉澱。以目前的條件而言，反應溫度升高可獲得較大比表面積的 ZnO 顆粒，有利於製作平均粒徑較小的 ZnO 顆粒。

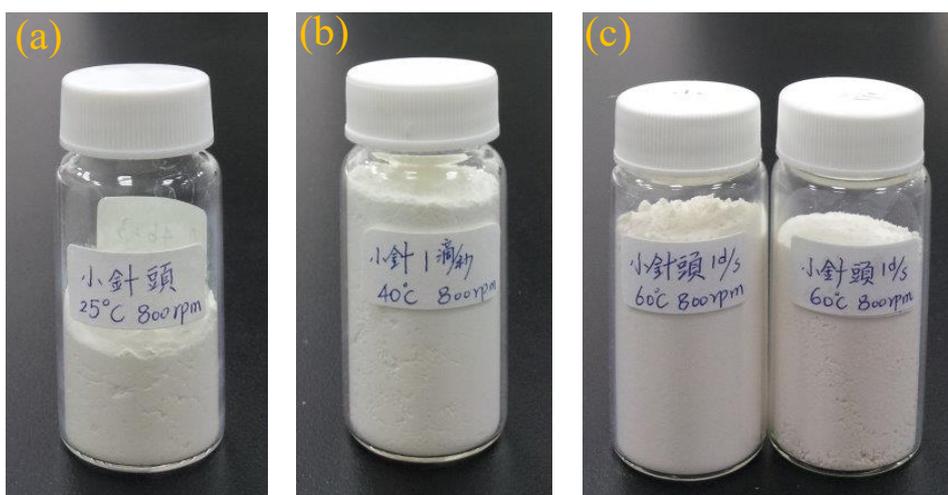


圖 9 不同反應溫度製備 ZnO 粉末：(a) $25^\circ C$ ；(b) $40^\circ C$ ；(c) $60^\circ C$

表 4 小針頭不同反應溫度對 ZnO 產率及比表面積的影響

反應溫度(°C)	25	40	60
產率(%)	89.85	94.84	89.38
BET 比表面積(m ² /g)	2.9568	10.3577	14.8765
孔體積(cm ³ /g)	0.001457	0.005221	0.007403
d _{BET} 粒徑(nm)	362	103	72

由先前實驗結果得知，雖然以直接沉澱法透過提升反應溫度以滴定方式對於產物的比表面積的確具有明顯的變化，但使用小針頭緩慢滴定過程，往往需要耗費極長的反應時間，因此，本實驗嘗試變換出口針頭，探討體積流率對產物性質的影響，小針頭、中針頭、大針頭、吸管的體積流率為 0.01998、0.0124、0.03388 以及 0.0647ml/s，在維持 60°C溫度條件下進行比較，白色沉積物經乾燥及鍛燒處理後的產物如圖 10 如示，以巨觀而言，雖然使用小針頭及中針頭所生產的 ZnO 粉末體積優於大針頭及吸管，但使用中針頭及吸管製備 ZnO 粉末所需反應時間卻可大幅度地減少，原先小針頭滴定所需時間約為 22.4h，若以吸管替代小針頭則可縮短至 4.3h，這對於短時間製備 ZnO 粉末具有相大的幫助。

不同體積流率所製備的粉體，若以比表面積測定儀分析材料表面的特徵，可整理如圖 11 所示，小針頭、中針頭、大針頭以及吸管的比表面積分別為 15.6854、14.1021、13.0264 以及 10.7432m²/g，可明顯看出體積流率與比表面積成反比關係，使用小針頭進行化學反應雖然較為耗時，但所獲得的 ZnO 顆粒比表面積較大，約為吸管組的 1.46 倍，因此，直接沉澱法以滴定方式製備高比表面積的 ZnO 顆粒，使用較小的體積流率優於較大的體積流率，但不同體積流率對於最終產率則沒有影響。

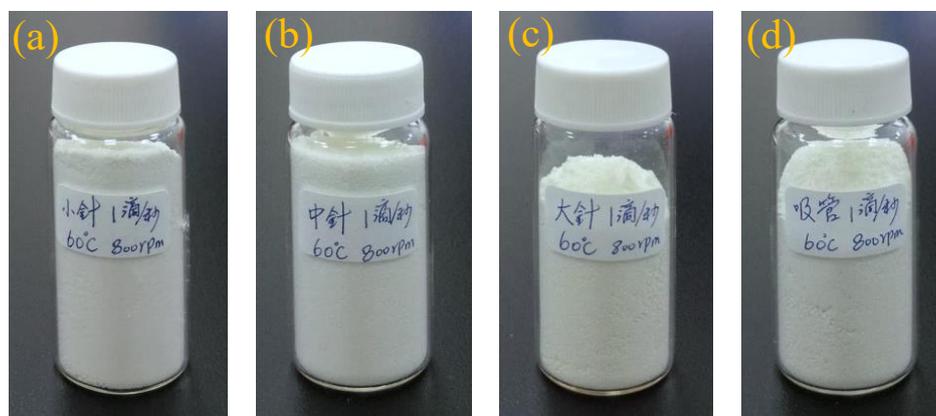


圖 10 60°C 下不同針頭製備 ZnO 粉末；(a)小針頭；(b)中針頭；(c)大針頭；(d)吸管

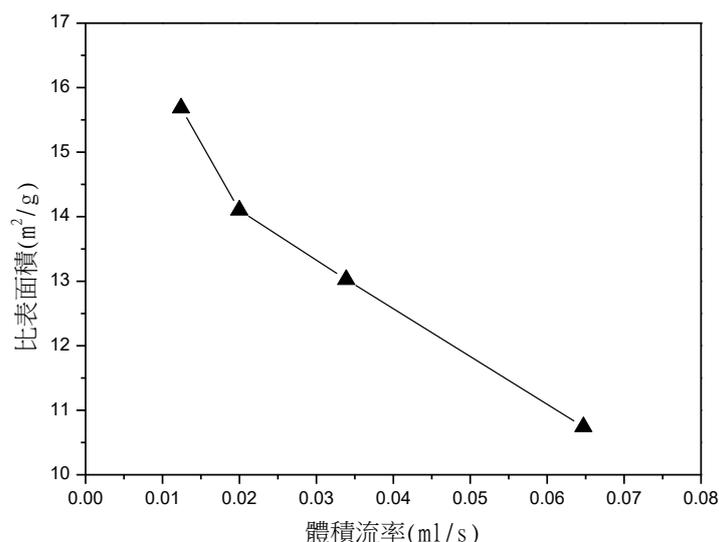


圖 11 60°C 下比較不同針頭滴定體積流率對 ZnO 比表面積的影響

一般而言，直接沉澱法在其它反應條件相同的條件下，反應時間對粒徑會有顯著影響。隨反應時間延長，溶液中的小晶粒溶解而大晶粒繼續長大，勢必導致顆粒尺寸變大，但本實驗以小針頭在 60°C 反應條件下改變滴定速率，由原先 1 滴/s 的滴定速率增加至 4 滴/s 條件下，最後測得粉末的比表面積呈現結果如表 5 所示，滴定速率 1、2、3 以及 4 滴/s 所獲得的 ZnO 粉末，以比表面積分析儀測得分別為 15.6854、14.7074、16.6637 以及 14.7773 m²/g，產率則維持在 91.05% 以上，四種滴定速率對於 ZnO 的比表面積以及產率並無明顯的變化，推測主要原因為 KOH 水溶液以不同滴定速率滴入 ZnCl₂ 水溶液中，但在攪拌石高速運轉下並無形成局部濃度過大問題，因此並不影響粒子的成長，但透過提高滴定速率可大幅度地縮短反應所需時間，這與先前室溫條件下不同滴定速率呈現相同的結果。經 BET 粒徑計算結果得知，在 60°C 反應溫度條件下，四種滴定速率所獲得 ZnO 粒徑範圍為 64–73 nm。

表 5 小針頭在 60°C 不同滴定速率對 ZnO 產率及比表面積的影響

滴定速率(滴/s)	1	2	3	4
產率(%)	92.97	94.11	91.05	92.96
BET 比表面積(m ² /g)	15.6854	14.7074	16.6637	14.7773
d _{BET} 粒徑(nm)	68	73	64	72

(四)、超音波粉碎機分散氧化鋅粉末的影響

ZnO 粉末為價格低廉且容易取得之金屬氧化物，原料的純度以及尺寸決定產品的價格，市售常見的試藥級的 ZnO 粉末比表面積約為 $4.0583\text{m}^2/\text{g}$ (帝一化工 99.7%)，小尺寸的 ZnO 粉末因其具有較高的比表面積，因此可大幅度的提升材料在抗菌上的應用，本研究以直接沉澱法製作 ZnO 粉末屬於奈米粉體由下而上之製造方法(bottom up)，透過滴定方式及改變製程變因可順利生產約 $16\text{m}^2/\text{g}$ 的 ZnO 粉末，比表面積約比市售大 4 倍左右；奈米粉體另一種製作方法則為物理方法，將粉體粒子由大變小(top down)，若能將本法製作的 ZnO 粉末進一步採用機械粉碎方式獲得更小尺寸且更大比表面積的 ZnO 粉末，材料將會有高的使用價值，因此，本實驗將之前小針頭在 60°C 、滴定速率 4 滴/s 條件下製作的 ZnO 粉末($14.7773\text{ m}^2/\text{g}$)，分散在水中後再以超音波細胞粉碎機進行不同破碎時間的比較，分散後的 ZnO 水溶液經真空乾燥後再以比表面積測定儀進行分析，實驗結果如圖 12 所示，ZnO 粉末經 5、15、30 以及 60min 處理後測得的比表面積分別為 15.6658、15.8954、16.0105 以及 $15.7894\text{ m}^2/\text{g}$ ，與原先未震盪處理的 ZnO 粉末相比下，在 30min 時間時有最大的提升，從圖的趨勢可看出粉末的比表面積隨超音波震盪的時間呈上揚趨勢，但到 60min 時卻有些微的下降，此下降的原因歸因於較長時間震盪使得分散的 ZnO 水溶液溫度有上升的趨勢，因此可能造成顆粒二次團聚問題，另外，在分散或超細粉碎過程中，當顆粒的粒度減小至微米級後，顆粒的質量趨於均勻，缺陷減少，強度和硬度增大，粉碎難度將大幅度增加。同時，因比表面積及表面能顯著增大，微細顆粒相互團聚或絮凝的趨勢明顯增強，將造成超音波粉碎的困難度。此外，經分散後的 ZnO 粉末使用真空乾燥過程亦可能造成顆粒二次團聚問題，這些變因都會造成比表面積些許影響。無論如何，以實驗結果得知，使用超音波粉碎機震盪處理粉末的確可以再次將粉末進行奈米化，為避免於震盪破碎過程中發生粉體凝聚之現象，可能需要加入適當之分散劑 (dispersant) 或助劑 (additives) 以提高超音波粉碎結果。

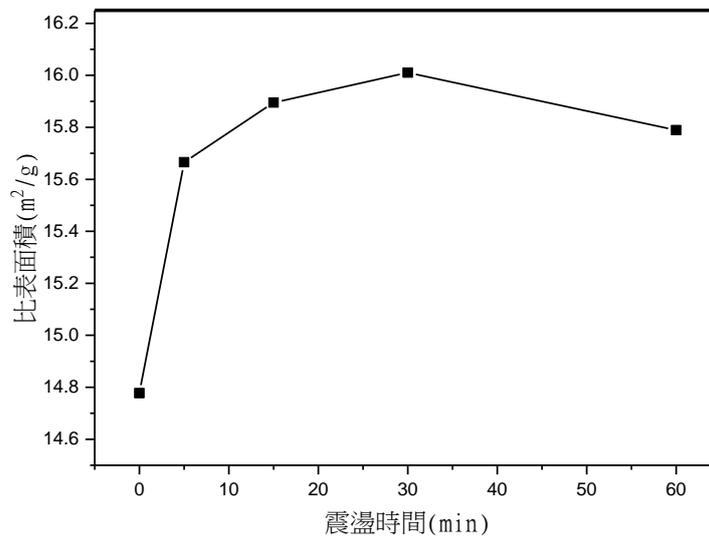


圖 12 比較 ZnO 粉末以超音波震盪不同時間比表面積提升的結果

沉降法是根據不同粒徑的顆粒在液體中因沉降速度不同測量粒度分布的一種方法，在測試過程中伴隨著顆粒的分級過程，即大顆粒先沉降而小顆粒後沉降，大顆粒的沉降速度較快，小顆粒的沉降速度較慢，因此，利用沉降法不僅可從顆粒的沉降速率來測試顆粒的粒徑，亦可藉由顆粒沉降速度的快慢分離粉體的粒徑，先前以超音波粉碎機分散氧化鋅的實驗中，可瞭解當利用機械外力破壞小尺寸顆粒時有其粉碎的極限，因此，本實驗嘗試再以沉降法分離自製 ZnO 粉末，瞭解透過物理方法提升 ZnO 比表面積的可行性。將以小針頭在 60°C、滴速率為 3 滴/s 條件下製作的 ZnO 粉末(16.6637m²/g)為原料，以適量的水作為分散的媒介，先進行超音波 30 min 處理後再靜置 4h，將自然沉降後的 ZnO 水溶液簡單分成三部分，分別為上層水溶液、下層液水溶液以及底層沉積物，經真空乾燥後再以比表面積測定儀檢測，實驗結果如表 6 所示，位在上層、下層以及底層的 ZnO 粉末比表面積為 17.5992、17.4257 以及 16.8781m²/g，與起始 ZnO 原料相比可發現，經自然沉降分離後的上層及下層 ZnO 粉體皆有明顯的提升，而沉降於底層的 ZnO 粉末則變化不大，起始 ZnO 原料由不同粒徑範圍組成，藉由沉澱法雖然可以有效的分離不同範圍的粒徑，但從實驗過程中，本組發現經超音波分散後的粉末，最先沉澱於底層的 ZnO 粉末總量遠大於位於水溶液中的 ZnO 粉末，因此若想要達到更好的分離程度，勢必將沉澱於底層的 ZnO 再次加水以及重複震盪後，自然沉降以取得粒徑範圍相近的 ZnO 粉末，雖然使用沉降法可將起始原料不同範圍的粒徑進行分離進而獲得較高比表面積，但此法並無縮小粉體粒徑的功效，這與超音波破碎機分散氧化鋅粉末的方式迥然不同。

表 6 以沉降法分離 ZnO 粉末比表面積分析結果

名稱	ZnO 原料	上層 ZnO	下層 ZnO	底層 ZnO
BET 比表面積(m ² /g)	16.6637	17.5992	17.4257	16.8781
d _{BET} 粒徑(nm)	64	61	61	63

(五)、多孔性氧化鋅/矽藻土複合材料抗菌比較

1. ZnO 不同添加量對於抗菌的比較

矽藻土經無機材料以及造孔劑改質後，不僅具有多孔性特性，而且複合材料在水相環境中仍然能夠保持良好的強度，因此相當適合用於水相環境抗菌用途，本組以多孔性矽藻土複合材料作為載體，額外添加 1、5 以及 10%ZnO(比表面積為 15.6854m²/g，d_{BET}=68nm)與未添加組分別放置於只含有大腸桿菌的培養基水相環境進行生長，並以分光光度計比較溶液的吸收度，如圖 13 所示，從實驗結果得知矽藻土雖然具有極高的比表面積，但在水相環境下並無法發揮快速吸附及脫附水氣的特性，反而因為特殊的孔洞結構成為大腸桿菌孳生的環境，與其它添加 ZnO 的組別相較下，未添加 ZnO 的矽藻土由原先澄清的水溶液，因大腸桿菌快速的繁殖而快速地轉變為混濁，而有添加 ZnO 的矽藻土所測得的吸收度，雖然同樣地隨著培養時間逐漸增加，但有添加 ZnO 的吸收度在同樣時間下皆明顯小於未添加的組別，特別是當培養時間到達 12 小時，因大腸桿菌在 37°C 良好的成長環境下，未添加 ZnO 的矽藻土所測得大腸桿菌吸收度已到達溶液的高峰值 0.4771，而添加 1%、5%以及 10%ZnO 的矽藻土則吸收度分別為 0.4535、0.0428 以及 0.0415，若以未添加 ZnO 的矽藻土作為控制組，則此三種添加 ZnO 的矽藻土抗菌率分別為 5.41、99.63 以及 99.93%。由實驗結果發現，增加 ZnO 的添加量有助於提升抗菌率，當添加量到達 5%以上時，對於大腸桿菌的抗菌率可高達 99.63%以上。雖然本實驗自製的 ZnO 顆粒具有高比面積的特性，但與矽藻土複合材料摻混後形成的矽藻土抗菌複合材料，因材料外表面所分布的 ZnO 粉末只占整體材料的一部分，因此若 ZnO 添加量不足情形下將大幅度地降低抗菌效果，導致本實驗 ZnO 添加 1%時無法完全與大腸桿菌接觸而發揮抗菌的功效。如表 7，此抗菌實驗若將時間持續至 24 小時再檢測，無添加組與 1、5 以及 10%ZnO 添加組的吸收度分別提升至 0.8323、0.6674、0.2860 以及 0.1191。原先添加 5%以及 10%ZnO 的矽藻土複合材料，經較長時間水相環境下進行抗菌，培養基的吸收度已略有提升，顯示少部分的大腸桿菌可能在燒杯杯壁或套住抗菌複合材料的塑膠網間，因未能

與 ZnO 發生接觸而有殘存的可能性，並且在磁石攪拌下已形成一動態平衡。無論如何，從實驗結果仍可得知，自製多孔性矽藻土複合材料若 ZnO 添加量到達 5% 以上，即使在嚴苛的水相環境及長時間的試驗下仍可獲得 65% 以上的抗菌效果。

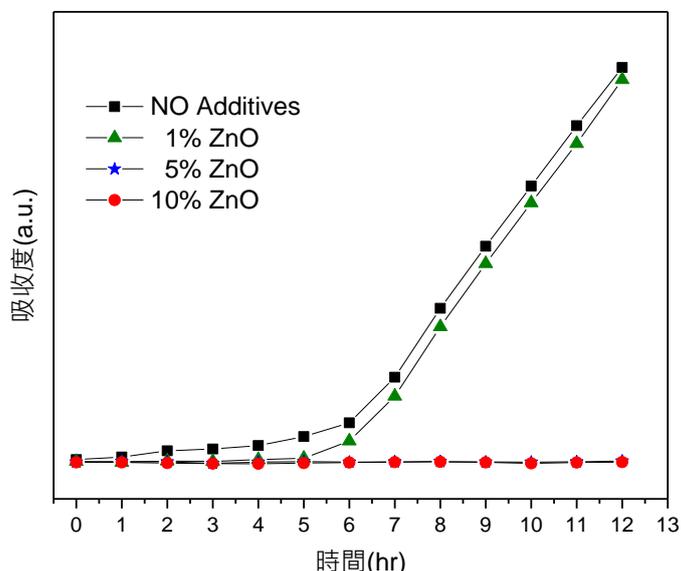


圖 13 ZnO 不同添加百分比在多孔性矽藻土複合材料抗菌的比較

表 7 ZnO 不同添加百分比在多孔性矽藻土複合材料 24 小時抗菌的比較

ZnO%	無添加	1%	5%	10%
吸收度	0.8323	0.6674	0.2860	0.1191
抗菌率(%)	—	19.81	65.64	85.69

生長溫度：37°C；檢測波長：600nm

2. ZnO 不同粒徑對於抗菌的比較

ZnO 粉末近似球體樣貌，因此粉末的比表面積與粒徑成反比關係，先前本實驗透過 BET 分析儀測得 25、40 以及 60°C 三種溫度反應下所生成的 ZnO 粉末粒徑，分別為 362、103 以及 72nm，將 10% 的 ZnO 粉末與多孔性矽藻土複合材料摻混成模後，在 37°C 液相環境下對大腸桿菌進行抗菌比較，含有大腸桿菌培養基的水溶液經 8 小時的培養後，有添加 ZnO 的矽藻土所浸泡的培養基溶液，以肉眼即可觀察到比無添加 ZnO 的溶液來得澄清，四組添加不同粒徑 ZnO 的矽藻土透過分光光度計每小時取樣實際測量培養基的吸收值結果，如圖 14 所示，添加 72 以及 103nm ZnO 粉末的矽藻土，其培養基溶液的吸收度隨時間無明顯變化，而添加 362nm ZnO 的矽藻土與控制組則在 5h 後，培養基溶液的吸收度呈現陡峭的成長，而到達 7h 則漸漸趨緩，濃度趨近飽和狀態。如表 8 所示，無添加、72、103、以及 362nm ZnO 的培養

基溶液經 8 小時量測的吸收度分別為 0.4091、0.0209、0.0224 以及 0.3701，以矽藻土作為控制組，則對於大腸桿菌的抗菌率為 94.89、94.52 以及 9.53%，由實驗結果得知 ZnO 粒徑在 100nm 以下對於大腸桿菌具有極為優異的抗菌效果。由於大腸桿菌大小約 0.5×1~3 微米，與本實驗所製備的三種 ZnO 粉末尺寸相較下皆高出 10 倍以上，因此，即使使用粒徑為 362nm 的 ZnO 粉末作為抗菌材料仍然可獲得約 10%的抗菌效果。此外，本實驗添加 ZnO 粉末的矽藻土成品，雖然已透過造孔方式提高成模後的孔隙率，但是培養基水溶液中的大腸桿菌是否真能進入矽藻土孔隙結構與內部的 ZnO 產生碰撞提高抗菌的功效，仍須進一步地進行實驗。

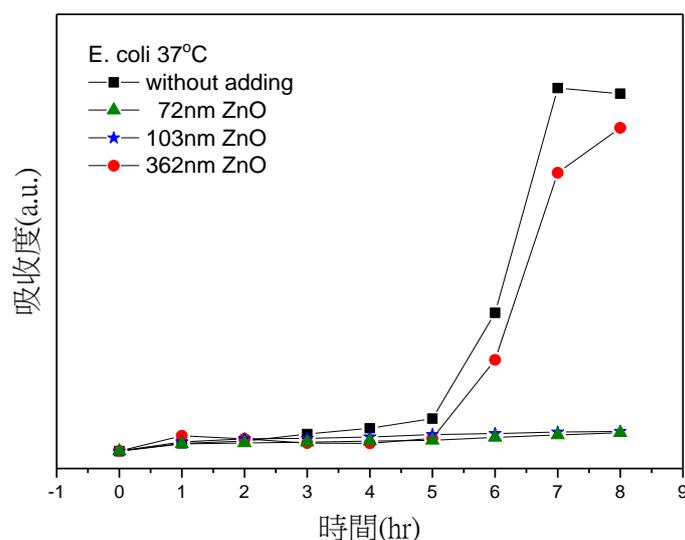


圖 14 多孔性矽藻土複合材料添加不同粒徑 ZnO 對大腸桿菌抗菌的比較

表 8 矽藻土添加不同粒徑 ZnO 對大腸桿菌抗菌的結果

ZnO d_{BET} (nm)	無添加	72	103	362
吸收度	0.4091	0.0209	0.0224	0.3701
抗菌率(%)	—	94.89	94.52	9.53

3. 多孔性矽藻土抗菌複合材料比較 ZnO 不同粒徑無光抗菌的影響

目前研究 ZnO 的抗菌機制仍在不斷發展之中，ZnO 目前普遍較為認可的抗菌機制分別為光催化機制、接觸吸附機制、金屬離子溶出機制，三種合理的抗菌機制下，然而由於 ZnO 所處的環境不同可能產生截然不同的抗菌效果，特別是在水相環境以及無光照嚴苛條件下，矽藻土抗菌材料機制仍有深究的必要性。與先前照光組的矽藻土抗菌複合材料進行延伸實驗，比較多孔性矽藻土複合材料於添加 10% 72 及 103nm 兩種粒徑的 ZnO 與無添加組在無燈光照射下比較抗菌的影響，實驗結果如表 9 所示，大腸桿菌在無照光以及含有培養基的水相環境

下，經過 24h 的生長，可發現無添加 ZnO 的矽藻土吸收度高達 0.9920，而添加 72 以及 103nm ZnO 的多孔性矽藻土複合材料的吸收度則分別為 0.2034 以及 0.2210。在無光條件下，此兩種 ZnO 粒徑所製作而成的複合材料抗菌率仍然可達 80% 左右，由此可見，小尺寸的 ZnO 粉末與矽藻土摻混成模後，由於 ZnO 在無燈光照射下，因此無法產生超氧自由基($\cdot O_2$)，氫氧自由基($\cdot OH$)以及 H_2O_2 ，但本實驗在磁石攪拌下，大腸桿菌與抗菌複合材料發生接觸吸附，或與溶出的 Zn^{2+} 離子產生碰撞，使得細菌的細胞膜受損，導致細胞內容物的溶出，從而抑制酵素的合成，讓細菌失去原有的活性而死亡，並成功地抑制大腸桿菌成長的速度。自製多孔性抗菌複合材料在無光照射下只比燈光照射下抗菌率約減少 10%，顯示自製多孔性抗菌複合材料若欲提高抗菌效果，ZnO 奈米顆粒與大腸桿菌間的接觸面積成為抗菌的關鍵因素，若 ZnO 抗菌材料若能在光催化下，亦能發揮更好的抗菌效果。

表 9 多孔性矽藻土複合材料比較添加不同粒徑 ZnO 在無光環境下抗菌結果

ZnO d_{BET} (nm)	無添加	72	103
吸收度	0.9565	0.1679	0.1855
抗菌率(%)	—	82.45	80.61

4. 矽藻土抗菌複合材料比較有無造孔抗菌的影響

矽藻土具有極高的比表面積，雖然與水泥粉摻混成模後可形成强度高又兼具吸水特性的複合材料，但混凝土因遇水發生水合作用產生水化矽酸鈣 (calcium silicate hydrate)，此無機物結晶可能阻塞矽藻土內部的孔洞結構，甚至包埋添加的 ZnO 顆粒，造成複合材料與細菌可接觸的範圍僅發生在材料的外表面積，因此有必要釐清複合材料有無造孔條件下對於抗菌的影響。為避免無法分辨有無造孔的差異性，本實驗特別以 2 倍濃度的大腸桿菌進行實驗，圖 15 為矽藻土複合材料添加 10%ZnO($d_{BET}=72nm$)後有造孔及無造孔抗菌的影響，以無添加 ZnO 的矽藻土複合材料作為控制組，無造孔組、過碳酸鈉造孔組經 7h 抗菌實驗可得抗菌率分別為 70.87、以及 93.34%。從實驗結果得知，雖然無造孔組的矽藻土複合材料表面平滑且無孔洞，但由於奈米 ZnO 足夠的添加量使得抗菌率仍能到達 70% 左右，而透過本實驗造孔後的矽藻土複合材料因內部孔隙度大幅提升，導致抗菌材料與細菌接觸的碰撞機會增加，則抗菌率可達 90 以上，顯示添加奈米 ZnO 並造孔後的矽藻土複合材料對於大腸桿菌的抗菌率是優於無造孔組。

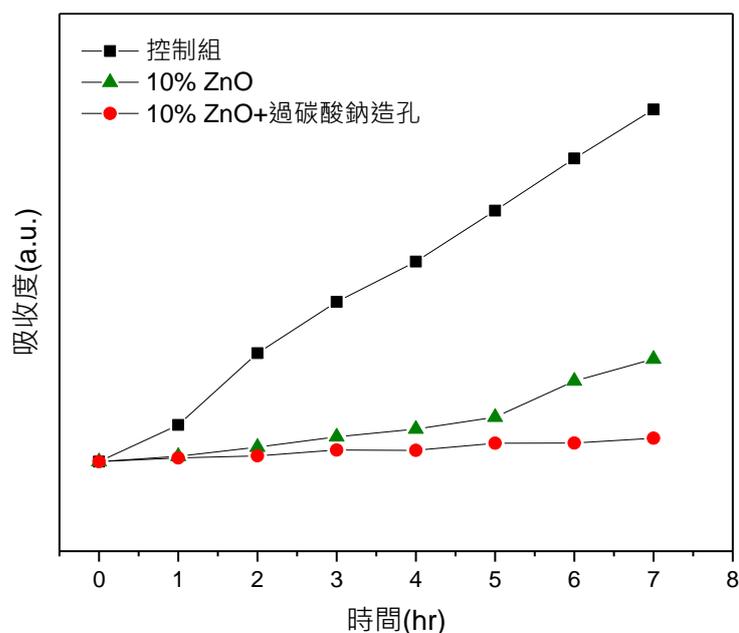


圖 15 矽藻土抗菌複合材料有無造孔對大腸桿菌抗菌的比較

(六)、自製多孔性氧化鋅/矽藻土複合材料實際應用

由先前實驗得知，矽藻土透過添加無機物、造孔劑以及奈米 ZnO 抗菌材料，不僅大幅度地改善矽藻土在水中強度，同時成模後的複合材料因具多孔特性，亦可提高內部奈米 ZnO 抗菌材料的利用率。利用自製矽藻土成模配方結合市售矽橡膠翻模(矽橡膠+硬化劑)方式可成功地製作出適合應用於魚缸不同造景的矽藻土抗菌複合材料，翻模成品如表 10 所示，圖示說明(a)羅馬競技場；(b)格狀柵欄；(c)貓頭鷹花盆；(d)狐狸擺件；(e)地藏像擺件；(f)石燈籠景觀擺件，由成品圖示可知，利用簡單的翻模技巧可以任意的塑造不同外觀，亦可根據實際需求摻混無機顏料或塗佈顏料提高可觀賞性，本實驗最後將翻模成品放置於水族箱進行造景與實測，實際完成照片如圖 16 所示，水族箱的造景擺飾經一個月水中測試結果得知，造景完全無粉化狀況，若將矽藻土複合材料成品製作成格狀造型(表 10(b))亦可作為魚缸前置過濾材，當循環水經過由多層組合柵欄造型的多孔性矽藻土抗菌材料即可達到水質抑菌的效果並減少魚類生病的機會，與傳統魚缸造景擺飾比較下，以矽藻土為基底製作出適合於水中抗菌複合材料造景不但具有更高的可塑性，而且材料具有抗菌效果可抑制魚缸細菌滋生減少換水問題，材料的應用及開發極具前瞻性。

表 10 自製多孔性氧化鋅/矽藻土複合材料翻模成品

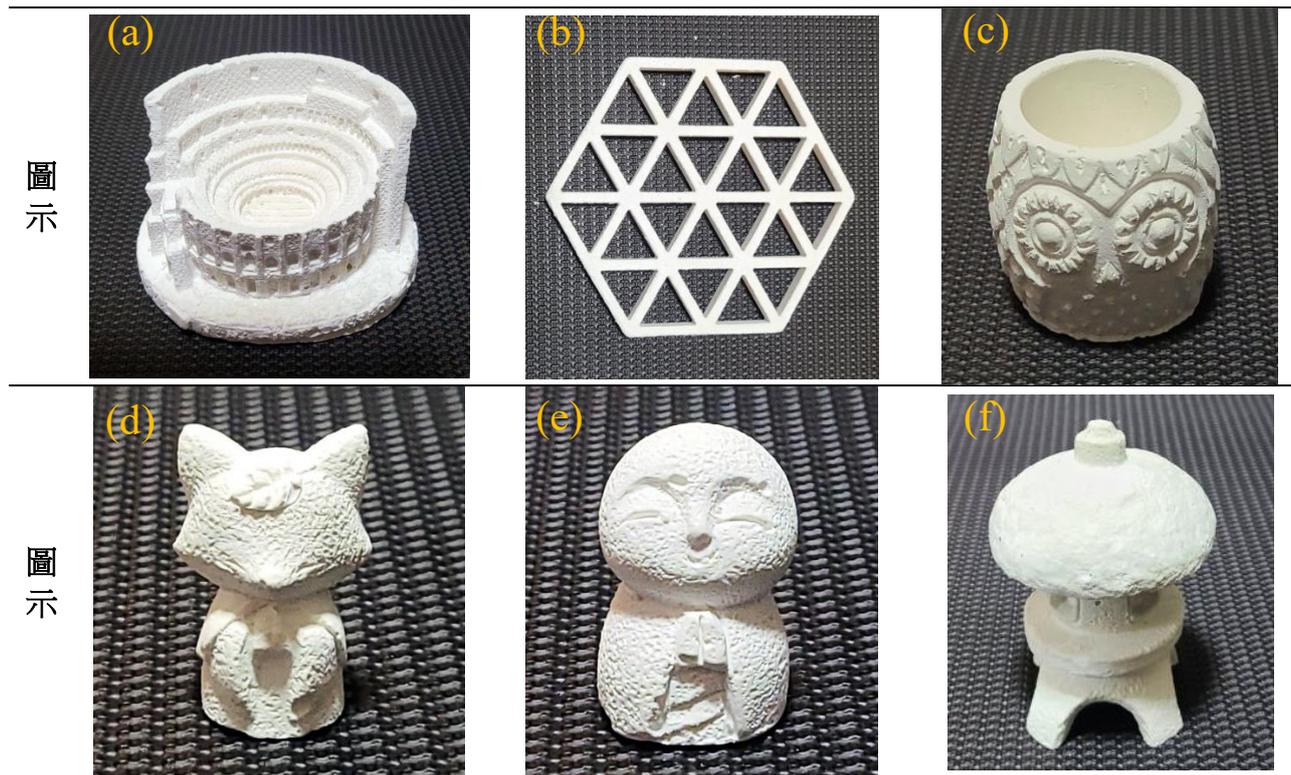


圖 16 自製多孔性氧化鋅/矽藻土複合材料水族箱抗菌之應用

柒、結論

(一)、矽藻土添加無機物成模比較

1. 矽藻土與適量的水混合，經乾燥脫模後容易龜裂無法單獨成模，透過添加無機物 TST 石膏、高嶺土以及白水泥粉改善矽藻土成模後的強度，以白水泥粉最佳，而 TST 石膏乾燥速率則最快。
2. 矽藻土摻混水泥粉後遇水可發生水合作用(hydration)，使得矽藻土成模後的強度大幅度地提升，並且時間越久強度越強，當矽藻土與白水泥粉的重量比為 4：6 時，成模後的矽藻土兼具強度與吸水性。
3. 矽藻土/白水泥與水攪拌後形成的漿料乾燥速率較慢，可添加 20–30%TST 石膏改善矽藻土乾燥成模速率。

(二)、矽藻土複合材料造孔比較

1. 本實驗以溶解法增加矽藻土複合材料的孔洞結構，三種添加的造孔劑分別為精鹽、 KNO_3 以及 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ，其中添加 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 後的矽藻土複合材料經水洗後，外貌類似多孔起司結構，而添加 NaCl 則使原先的複合材料整體產生較為細小的孔洞結構，兩種造孔劑透過水洗溶解過程皆可使矽藻土複合材料內部形成孔洞結構。
2. 使用 NaCl 以及 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 作為造孔劑，矽藻土複合材料添加造孔劑後，水量的控制將直接影響成模後材料的強度與孔隙結構。

(三)、高比表面積氧化鋅粉末的製作

1. 改良式直接沉澱法，以滴定方式製備的 ZnO 粉末的比表面積受反應溫度條件影響甚大，滴定的體積流率次之，以 25–60°C 溫度範圍下， KOH 與 ZnCl_2 的反應溫度越高以及體積流率越小，皆可獲得比表面積較大的 ZnO 粉末。
2. 改良式直接沉澱法在 25、40 以及 60°C 反應溫度下，可製備出比表面積分別為 2.9568、10.3577 以及 14.8765 m^2/g ，換算 BET 直徑則為 362、103 以及 72 nm，當反應溫度由 25°C 升高至 60°C 時，粉末的比表面積提升為原來的 5 倍左右。

(四)、超音波粉碎機分散氧化鋅粉末的影響

1. 使用超音波細胞粉碎機分散水中的 ZnO 粉末，對於縮小 ZnO 粉體的粒徑僅具有些許的變化，經震盪 5min 後，比表面積可由 $14.7773\text{m}^2/\text{g}$ 提升至 $15.6658\text{m}^2/\text{g}$ ，於 30min 後可達到最大值 $16.0105\text{m}^2/\text{g}$ ，若持續震盪 1h 則比表面積有略微下降的趨勢，此比表面積下降現象可能歸因於粉粒體因超音波震盪使得 ZnO 水溶液溫度上升，部分 ZnO 顆粒因動能增加產生二次團聚所致。
2. ZnO 粉末可以透過水中自然沉降方式，將原先不同尺寸的粉體進行粗略的分離，根據斯托克定律，沉降速度與顆粒直徑的平方成正比，因此，若要獲取較小的直徑的 ZnO 粉末，可抽取自然沉降中，位於管柱上層 ZnO 水溶液。

(五)、多孔性矽藻土抗菌複合材料抗菌比較

1. 多孔性矽藻土複合材料本身不具抗菌功效，當添加 1、5 以及 10% 粒徑為 68nm 的 ZnO 粉末後，對於大腸菌的抗菌率可 5.41、99.63 以及 99.93%。
2. 以 d_{BET} 為 72、103 以及 362 nm 三種 ZnO 粉末添加至多孔性矽藻土複合材料，對於大腸桿菌的抗菌率為 94.89、94.52 以及 9.53%，ZnO 粒徑越小抗菌效果越佳。
3. 在無光條件下，100 nm 以下 ZnO 所製作而成的抗菌複合材料經 24h 抗菌實驗，抗菌率仍然可達 80%左右。
4. 以無添加 ZnO 的矽藻土作為控制組，無造孔組、過碳酸鈉造孔組經 7h 抗菌實驗可得抗菌率分別為 70.87 以及 93.34%，經造孔後的矽藻土比無造孔組對於大腸桿菌具有更好的抗菌表現。

(六)、自製多孔性氧化鋅/矽藻土複合材料實際應用

1. 本組成功地將矽藻土結合無機物、造孔劑以及奈米 ZnO 抗菌材料，不僅大幅度地改善矽藻土在水中強度，同時成模後的複合材料因具多孔特性，亦可提高內部奈米 ZnO 抗菌材料的利用率。
2. 以此矽藻土複合材料作為水族箱水中抗菌造景或作為濾材皆具有相當大的發展潛力。

捌、參考文獻

1. 曹惠玲(2006)•改質矽藻土對水中重金屬吸附特性之研究•國立成功大學環境工程學系碩士班。
2. 何宗霖(2017)•添加矽藻土的結構黏土陶瓷製程條件之影響•國立暨南國際大學土木工程學系。
3. 王志宏(2018)•矽藻土複合相變化材料之研究•朝陽科技大學應用化學系。
4. Qian, T., Li, J., Min, X., Deng, Y., Guan, W. and Ning, L. (2015). Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material. *Energy Conversion and Management* 98, 34–45.
5. Zheng, R., Ren, Z., Gao, H., Zhang, A. and Bian, Z. (2018). Effects of calcination on silica phase transition in diatomite, *Journal of Alloys and Compounds*. doi: 10.1016/j.jallcom.
6. 呂婉華(2004)•以沉澱法製備氧化鋅及合成步驟對結晶粒徑的影響•交通大學材料科學與工程系。
7. 蔣警鴻(2018)•含氧化鋅原液染複合抗菌纖維之研究•國立臺北科技大學化學工程與生物科技系化學工程碩士班。
8. 王柏清(2016)•藍光輔助奈米氧化鋅之抗菌研究•慈濟大學醫學生物技術碩士班。
9. 陳皇翰(2005)•利用可見光探討銀沉積於奈米氧化鋅的光催化活性•國立成功大學化學系碩博士班。
10. 陳昱仁(2019)•銅氧化物/氧化鋅光觸媒奈米複合材料於抗菌活性之探討•國立清華大學材料科學工程學系。
11. 范哲璋(2014)•多孔性氧化鋅披覆碳纖維複合材料之製備與抗菌特性暨光催化生質燃料製氫研究•國立東華大學光電工程學系。
12. Murali, M., Kalegowda, N., Gowtham, H. G., Ansari, M. A., Alomary, M. N., Alghamdi, S., Shilpa, N., Singh, S. B., Thriveni, M. C., Aiyaz, M., Angaswamy, N., Lakshmidivi, N., Adil, S. F., Hatshan, M. R. and Amruthesh, K. N. (2021). Plant-Mediated Zinc Oxide Nanoparticles: Advances in the New Millennium towards Understanding Their Therapeutic Role in Biomedical Applications, *Pharmaceutics* 13, 1662. Received September 9, 2021, from <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101662>
13. Liu, Y., He, L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z.Q. and Lin, M. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Applied Microbiology* 107, 1193–1201.
14. 侯宗佑(2014)•不同造孔劑對於多孔性氧化鋁吸附性的研究•國立高雄應用科技大學模具系碩士在職專班。

【評語】 052414

本研究使用便宜矽藻土作為原料，利用改良式直接沉澱裝置簡單實驗方法，有效提升奈米等級氧化鋅粉末之比表面積，製作一兼具多孔性及抗菌功效之複合材料，其翻模成品具有美感特色，又能應用於魚缸中防止大腸桿菌衍生，於水環境中大腸桿菌抗菌效果接近 100%，本作品雖為延續性研究，於製程優化與實驗設計方面具突出性，研究成果具應用潛力。

作品簡報

多孔性氧化鋅矽藻土複合材料 於抗菌上的應用

組別：高級中等學校組

科別：工程數學（二）

摘要

- ◆本篇研究以矽藻土為原料，藉由添加無機物及抗菌材料製作一兼具多孔性及抗菌功效之複合材料，為了製作高比表面積的氧化鋅粉末，以自行組裝改良式直接沉澱裝置，比較反應溫度、體積流率以及滴定速率對產物粒徑的影響，在材料造孔實驗方面，採用精鹽、硝酸鉀以及過碳酸鈉作為造孔劑，以溶解方式形成孔隙結構。
- ◆由實驗結果得知，矽藻土經摻混水泥砂可獲得極佳的成模強度，而改良式的直接沉澱法證實降低體積流率以及提高反應溫度皆可提升產物的比表面積，當反應溫度由25°C上升至60°C，所製備的氧化鋅粉末的比表面積可達15m²/g以上，約為原先的5倍左右，將含有68nm 5%ZnO的多孔性矽藻土複合材料進行抗菌實驗，在水相環境下對於大腸桿菌的抗菌率可接近100%。

研究背景

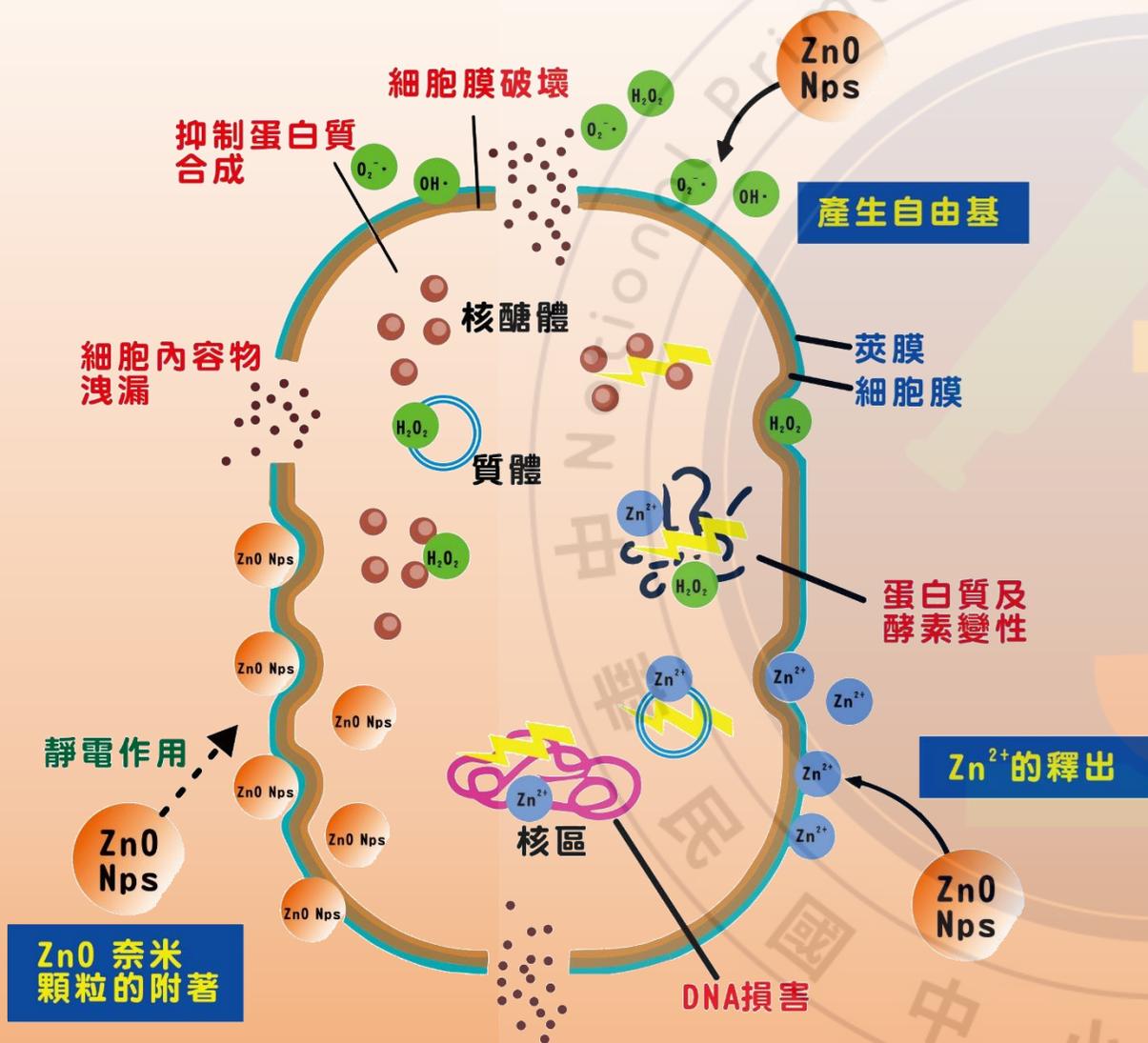


圖1 ZnO可能的抗菌機制示意圖

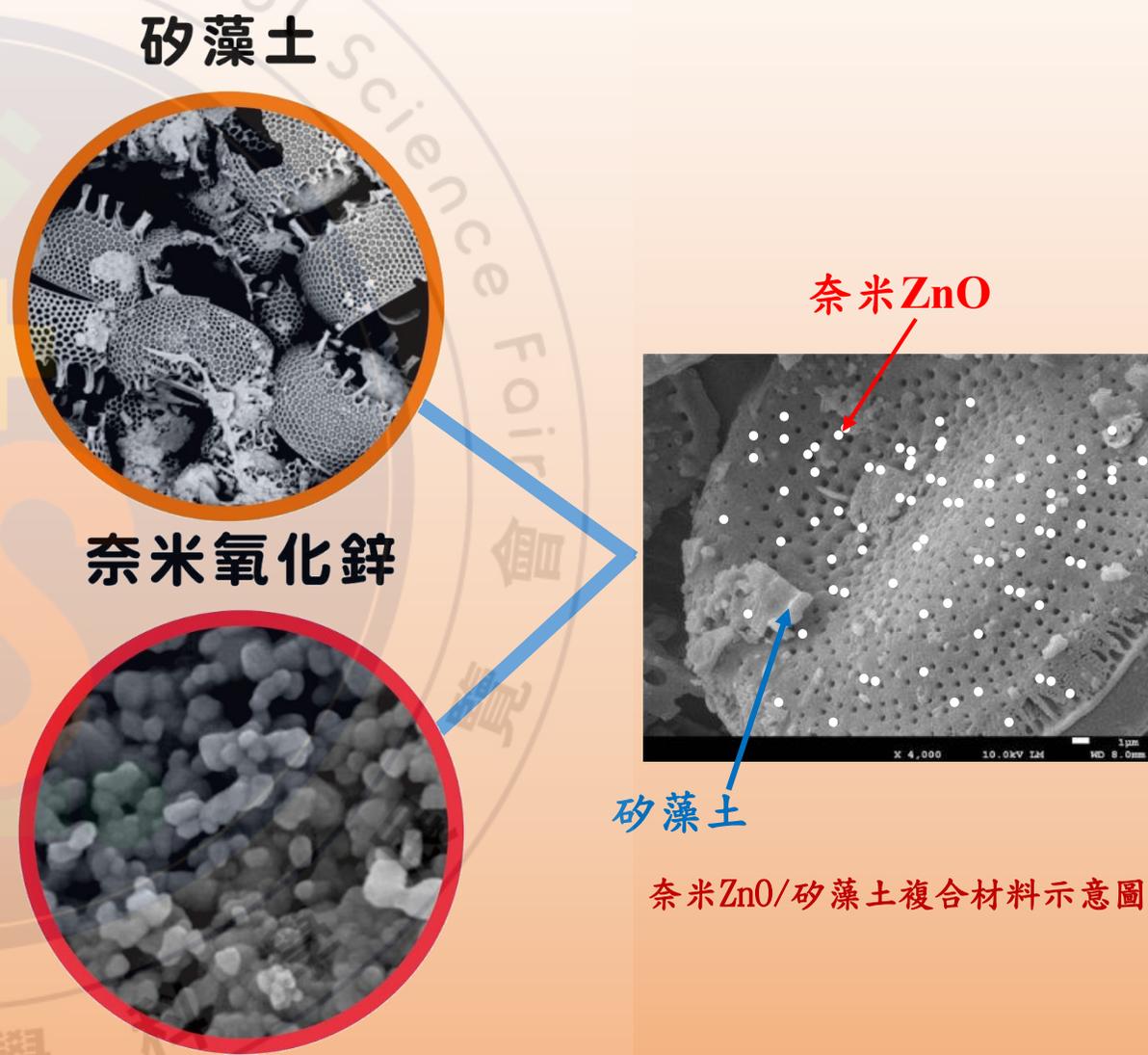


圖2 矽藻土結合奈米ZnO製作成抗菌複合材料

實驗方法與架構

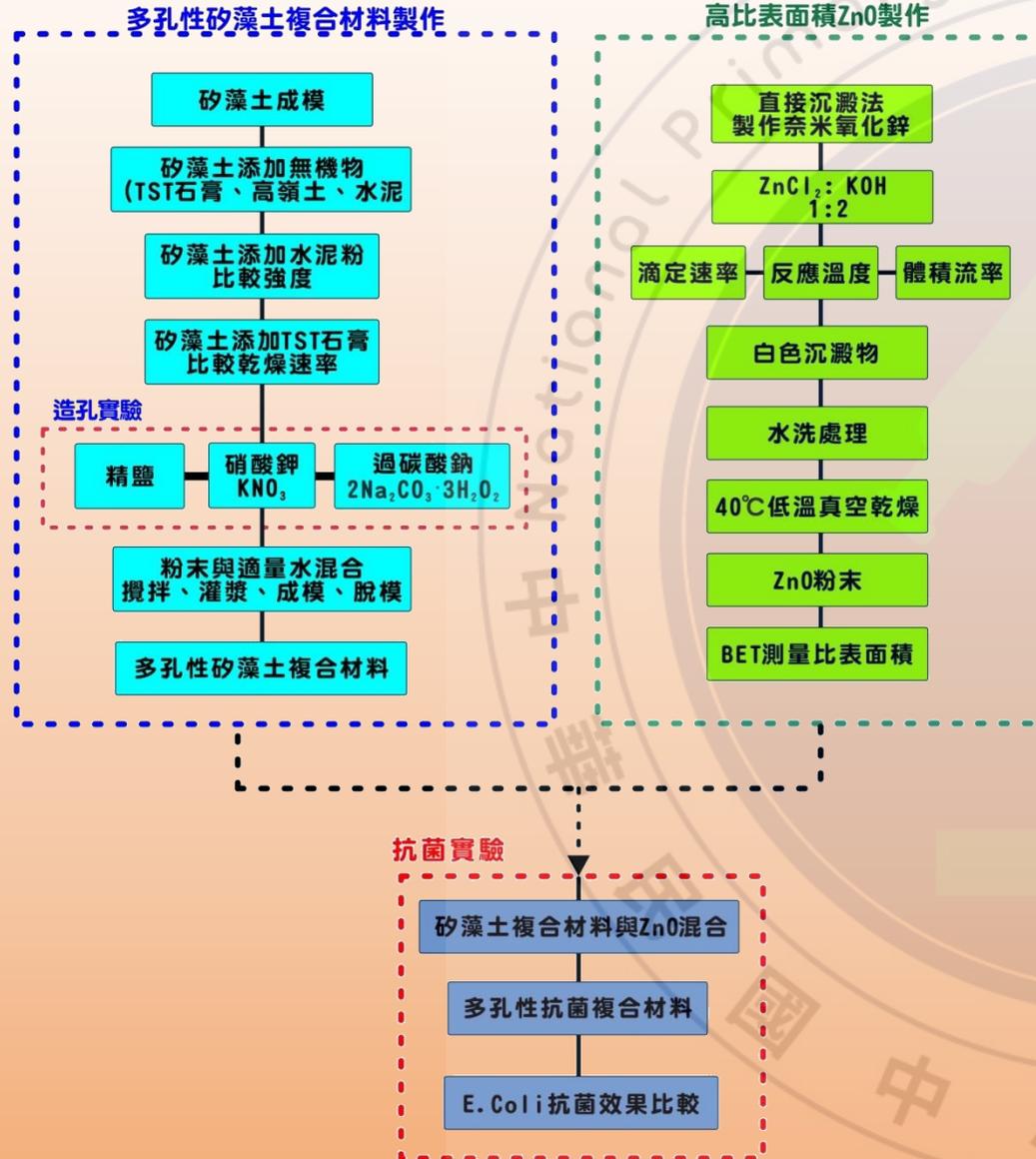


圖3 實驗架構

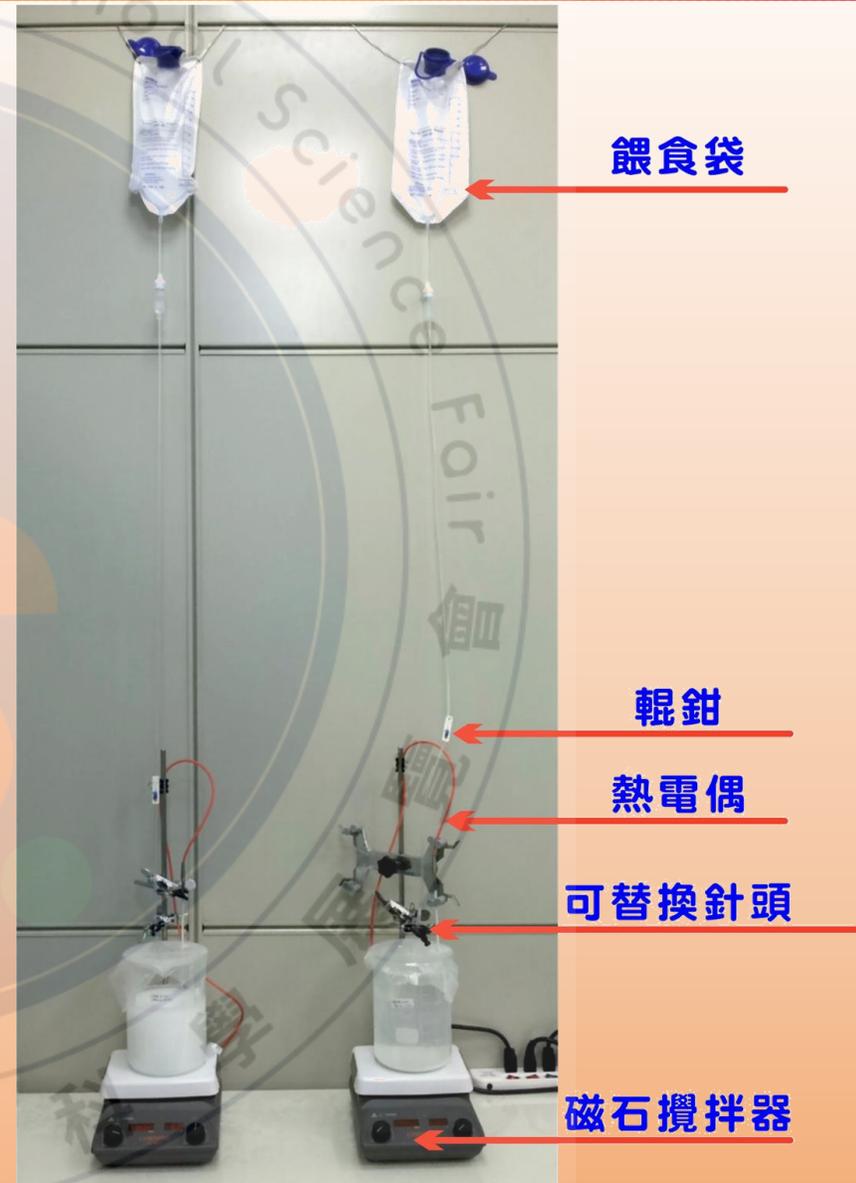


圖4 改良式直接沉澱法裝置圖

研究結果與討論(一)、矽藻土添加無機物成模比較

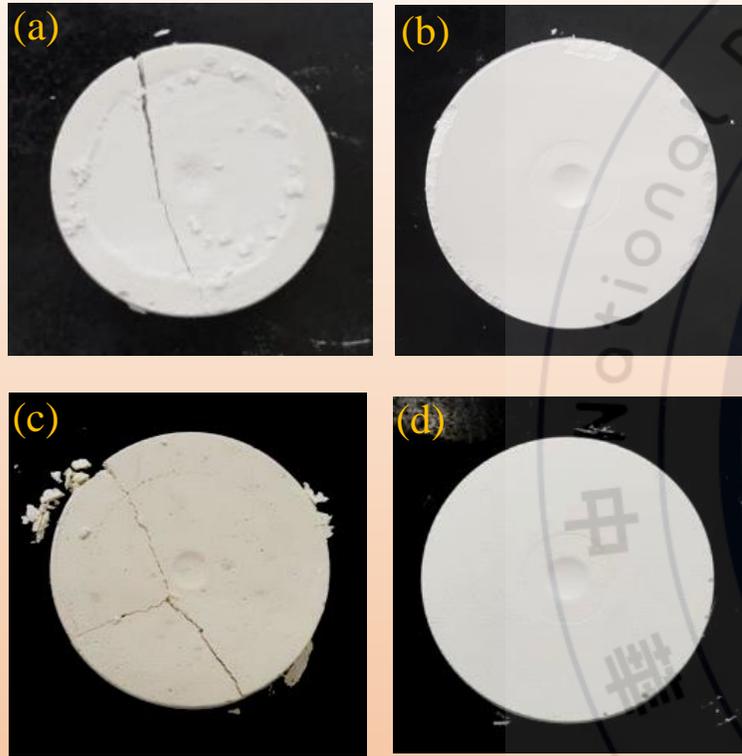


圖5 矽藻土添加無機物成模圖示：(a)無添加；(b)TST石膏；(c)高嶺土；(d)白水泥粉；
(註:矽藻土：無機物=5：5)

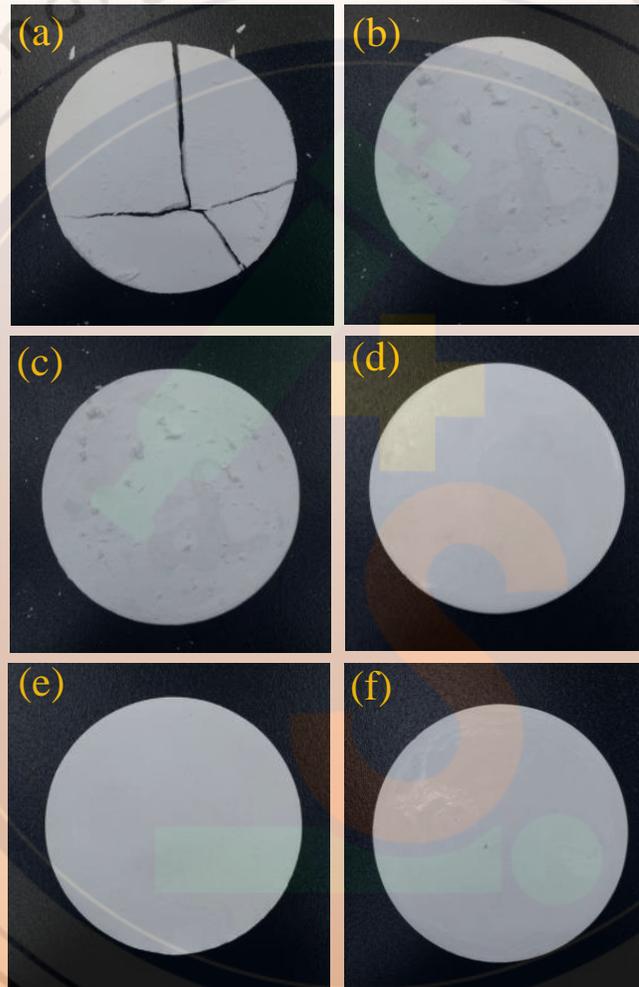


圖6 矽藻土/白水泥不同比例成模圖示：(a)無添加；(b)7:3；(c)6:4；(d)5:5；(e)4:6；
(f)3:7

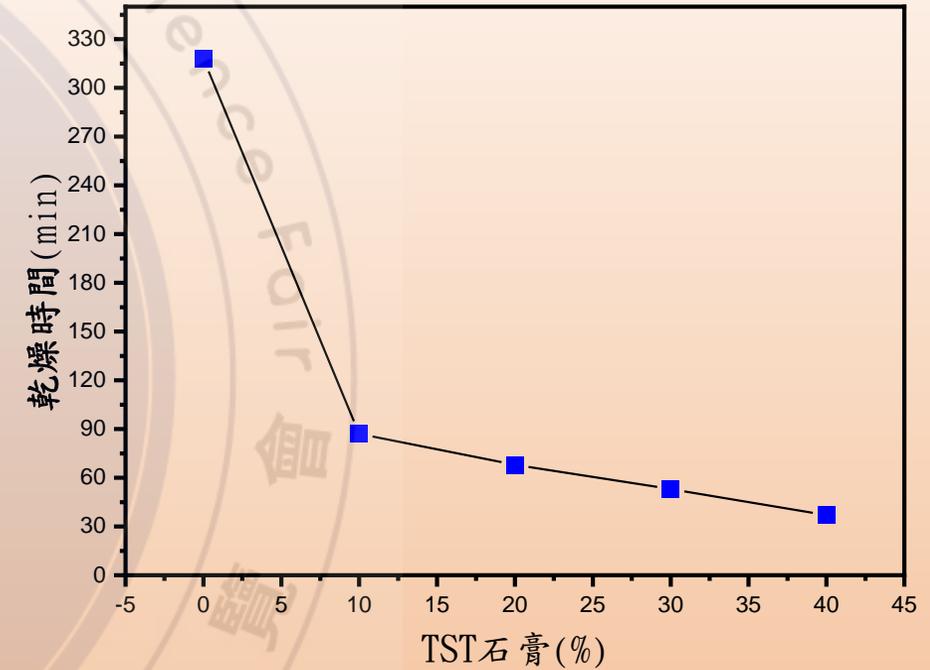


圖7 矽藻土/水泥粉添加TST石膏對乾燥時間的影響(矽藻土：水泥粉=4：6)

(二)、矽藻土複合材料造孔比較

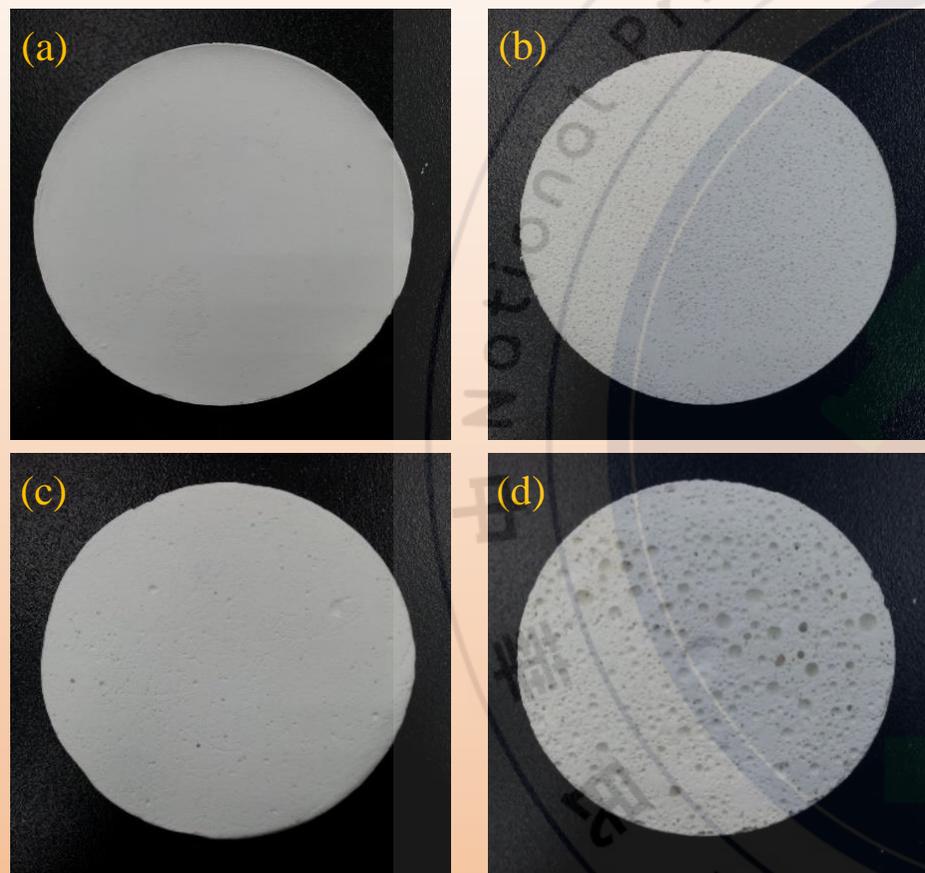


圖8 矽藻土複合材料添加不同造孔劑水洗前後圖示
(a)無添加；(b)20g 精鹽；(c)3g KNO_3 ；(d)3g $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

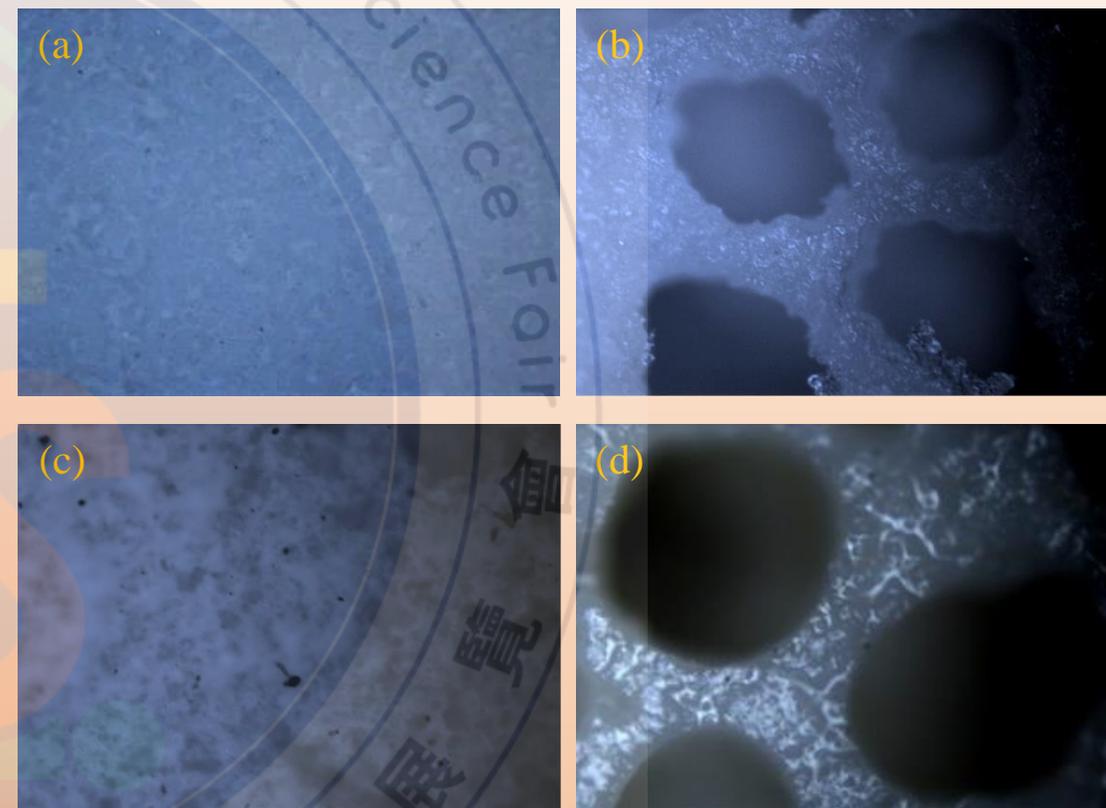


圖9 矽藻土複合材料添加不同造孔劑金相顯微鏡(100x)圖示
(a)無添加；(b)20g 精鹽；(c)3g KNO_3 ；(d)3g $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

(三)、高比表面積氧化鋅粉末的製作

表1 室溫下小針頭以不同滴定速率對ZnO產率及比表面積的影響

滴定速率(滴/s)	0.5	1	2	3
重量(g)	7.2449	7.2809	7.3123	7.1168
產率(%)	89.03	89.47	89.85	87.45
BET比表面積 (m ² /g)	2.2691	2.4754	1.9543	2.1196
d _{BET} 粒徑(nm)	472	432	548	505

表2 小針頭不同反應溫度對ZnO產率及比表面積的影響

反應溫度(°C)	25	40	60
產率(%)	89.85	94.84	89.38
BET比表面積 (m ² /g)	2.9568	10.3577	14.8765
孔體積(cm ³ /g)	0.001457	0.005221	0.007403
d _{BET} 粒徑(nm)	362	103	72

註：ZnO理論產重=8.138g； $\rho_{ZnO} = 5.606 \text{ cm}^3/\text{g}$ ；粒徑 $d_{BET}(\text{nm}) = \frac{6000}{A_{BET} \times \rho}$

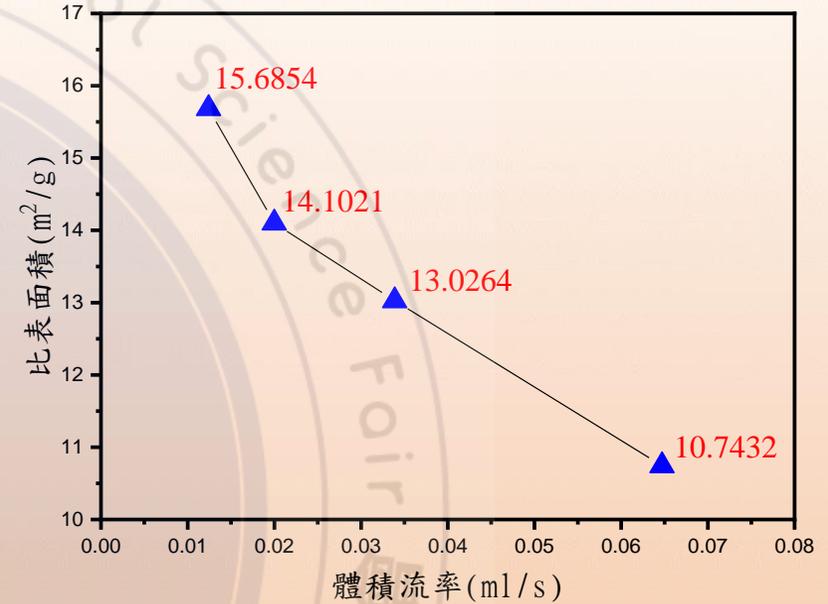


圖10 60°C下比較不同針頭滴定體積流率對ZnO比表面積的影響

表3 小針頭在60°C不同滴定速率對ZnO產率及比表面積的影響

滴定速率(滴/s)	1	2	3	4
產率(%)	92.97	94.11	91.05	92.96
BET比表面積 (m ² /g)	15.6854	14.7074	16.6637	14.7773
d _{BET} 粒徑(nm)	68	73	64	72

(四)、超音波粉碎機分散氧化鋅粉末的影響

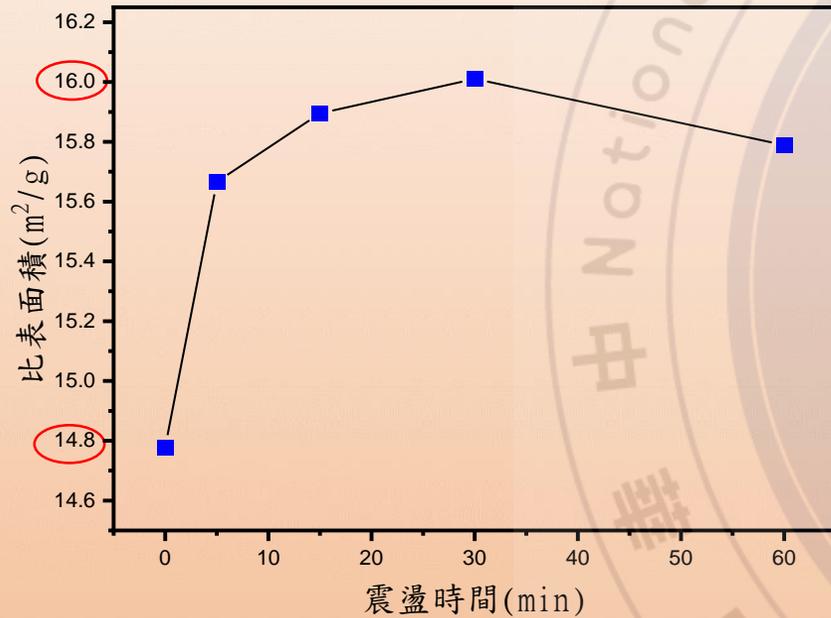


圖11 以超音波粉碎機比較ZnO粉末不同震盪時間下比表面積提升的結果



超音波粉碎機圖示



超音波震盪圖示



表4 以沉降法分離ZnO粉末比表面積分析結果

名稱	ZnO原料	上層ZnO	下層ZnO	底層ZnO
BET比表面積 (m ² /g)	16.6637	17.5992	17.4257	16.8781
d _{BET} 粒徑 (nm)	64	61	61	63

(五)、多孔性氧化鋅/矽藻土複合材料抗菌比較

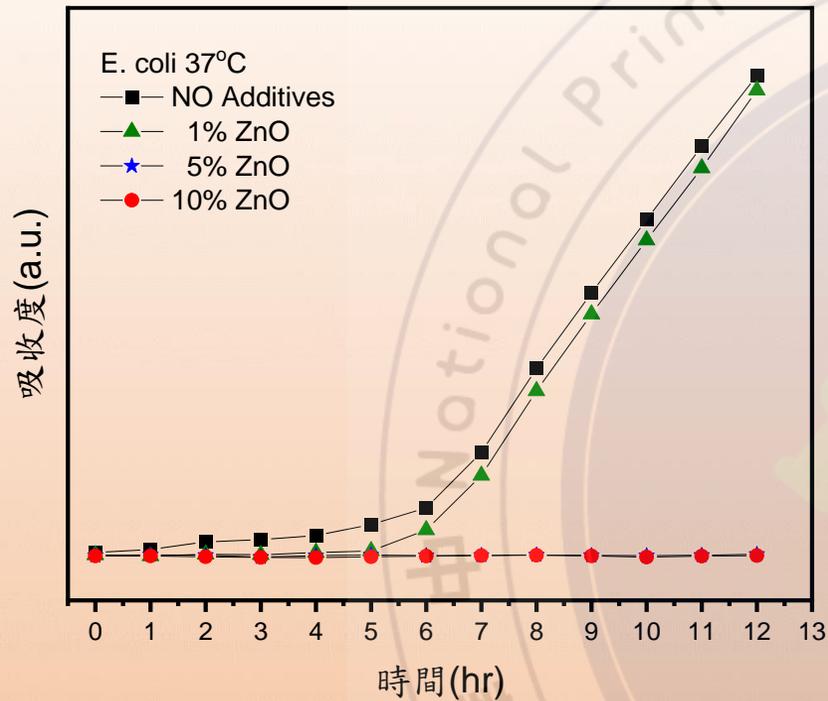


圖12 ZnO不同添加百分比在多孔性矽藻土複合材料抗菌的比較

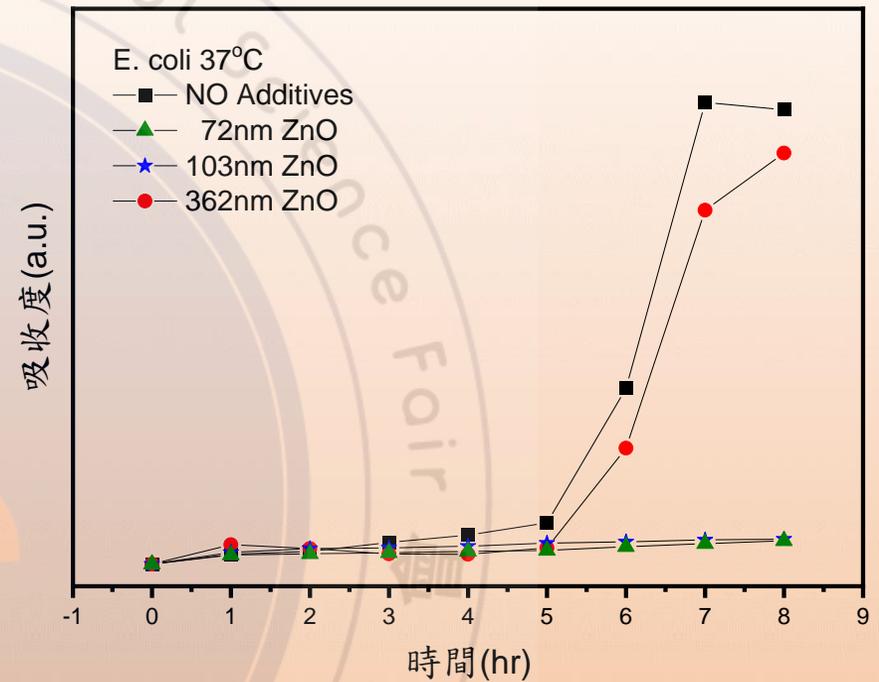


圖13 多孔性矽藻土複合材料添加不同粒徑ZnO對大腸桿菌抗菌的比較

表5 多孔性矽藻土複合材料比較添加不同粒徑ZnO在無光環境下抗菌結果

ZnO%	無添加	72	103
抗菌率(%)	—	82.45	80.61

表6 矽藻土抗菌複合材料有無造孔對大腸桿菌抗菌的比較

添加物	無添加	氧化鋅	氧化鋅+過碳酸鈉
抗菌率(%)	—	70.87	93.34

(六)、氧化鋅/矽藻土複合材料之應用

氧化鋅矽藻土抗菌複合材料

氣相環境



液相環境



圖14 利用矽橡膠翻模自製氧化鋅/矽藻土造景

圖15 自製多孔性氧化鋅/矽藻土複合材料水族箱抗菌之應用

結論

1. 矽藻土/白水泥粉(40/60 wt%) 可增加矽藻土成模後的強度，而添加20wt%TST石膏可以縮短乾燥時間。
2. 矽藻土複合材料添加造孔劑並以溶解法可增加的孔隙結構，其中添加 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的矽藻土複合材料，經水洗後，外貌類似多孔起司結構，而添加精鹽則可產生均相且較為細小的孔洞分布。
3. 改良式直接沉澱法，以滴定方式製備奈米ZnO，粉末的比表面積主要受反應溫度條件影響最大，滴定的體積流率次之。
4. 使用超音波細胞粉碎機分散水中的ZnO粉末($14.7773\text{m}^2/\text{g}$)，對於縮小ZnO粉體的粒徑僅具有些許的變化，經震盪於30min後可達到最大值 $16.0105\text{m}^2/\text{g}$ ，若持續震盪1h則比表面積有略微下降的趨勢。
5. 若想獲取較小直徑的ZnO粉末，可以透過水中自然沉降方式，並抽取自然沉降中，位於管柱上層ZnO水溶液。
6. 多孔性矽藻土複合材料本身不具抗菌功效，當添加1、5以及10wt% 粒徑為68nm的奈米ZnO後，對於大腸菌的抗菌率可達5.41、99.63以及99.93%。

參考資料

1. 曹惠玲(2006)•改質矽藻土對水中重金屬吸附特性之研究•國立成功大學環境工程學系碩士班。
2. 何宗霖(2017)•添加矽藻土的結構黏土陶瓷製程條件之影響•國立暨南國際大學土木工程學系。
3. Qian, T., Li, J., Min, X., Deng, Y., Guan, W. and Ning, L. (2015). Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material. *Energy Conversion and Management* 98, 34–45.
4. Zheng, R., Ren, Z., Gao, H., Zhang, A. and Bian, Z. (2018). Effects of calcination on silica phase transition in diatomite, *Journal of Alloys and Compounds*. doi: 10.1016/j.jallcom.
5. 蔣警鴻(2018)•含氧化鋅原液染複合抗菌纖維之研究•國立臺北科技大學化學工程與生物科技系化學工程碩士班。
6. 陳昱仁(2019)•銅氧化物/氧化鋅光觸媒奈米複合材料於抗菌活性之探討•國立清華大學材料科學工程學系。
7. 陳皇翰(2005)•利用可見光探討銀沉積於奈米氧化鋅的光催化活性•國立成功大學化學系碩博士班。
8. 范哲瑋(2014)•多孔性氧化鋅披覆碳纖維複合材料之製備與抗菌特性暨光催化生質燃料製氫研究•國立東華大學光電工程學系。
9. Liu, Y., He, L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z.Q. and Lin, M. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Applied Microbiology* 107, 1193–1201.
10. 侯宗佑(2014)•不同造孔劑對於多孔性氧化鋁吸附性的研究•國立高雄應用科技大學模具系碩士在職專班。