

# K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 奈米片製備以及摻雜金屬光觸媒薄膜之可見光催化抗菌探討

吳彥寧，林于程，林欣瑜\*

國立東華大學材料科學與工程學系

\*Email: hsinyu@gmail.com

## 摘要

環境污染在日常生活中已經是個不可忽視的問題，清除污染所耗費的能量會增加CO<sub>2</sub>排放，造成全球暖化，光觸媒可將光能轉為化學能，在表面進行氧化作用以破壞有機物質和細菌，為目前熱門的綠色環保材料。鈮系層狀結構半導體光觸媒近年來具有極高的水分解製氫活性，最具潛力應用的觸媒。在本研究中，我們以固態反應法製備層狀結構半導體氧化物K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒，並與TBAOH進行剝落反應，製備一系列奈米片狀光觸媒材料。所合成光觸媒的性質以X光繞射光譜儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、紫外-可見光光譜儀(UV-vis)等鑑定分析，以層狀半導體氧化物K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒為前驅物，奈米片狀之K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒，製備K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>奈米片光觸媒抗菌薄膜，探討金屬粒子摻雜對光觸媒薄膜之可見光催化抗菌效果的影響。

TEM的鑑定結果顯示，進行剝落反應與HCl溶液酸洗後K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒形成H<sub>3.1</sub>K<sub>0.9</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>奈米片狀，而進一步將此奈米管與KOH水溶液進行離子交換反應，則會形成奈米片狀K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒。添加共觸媒的K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>奈米片有略往低角度偏移，這可能是因為添加共觸媒後，其顆粒嵌進觸媒結構裡，導致觸媒層間距離加大，而使得繞射峰往低角度偏移。抗菌活性測試方法為，藉由環境中常見大腸桿菌菌液與薄膜接觸，經日光燈照射之後，使用平板計數法計算菌落數目，比較空白組與實驗組，在不同照射時間與不同光觸媒的環境下，大腸桿菌存活率的差異，藉此得知何種光觸媒具有最大之抗菌活性。1wt% Ag/ K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>的抗菌率可在60分鐘之內達到99%，符合JIS Z2801 :2000標準工業規範之抗菌標準。

關鍵字: 光觸媒、K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>、光觸媒抗菌薄膜

## 1 前言

人類生活的環境總是在生物污染的威脅下，近期在德國爆發的致命大腸桿菌汙染，表示全球迫切需要控制有害病原體，所以將光催化應用於抗菌系統成為有趣且具有實際的重要性議題。

相較於使用化學物(氯、碘、臭氧)來消毒，使用光催化於微生物抗菌是一種便宜、乾淨且安全的選擇。

雖然本實驗對於抗菌作用的機制尚未完全闡明，而光催化反應產生的OH·造成微生物的破壞被認為是可能原因。

## 2 實驗與方法

### 2.1 奈米片K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒製備

將Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>與K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以適當化學劑量比混合與研磨，再以固態燒結合成法進行兩段式高溫爐燒結合成K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>粉末(SS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)。以HCl酸化SS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>三天後離心，烘乾後獲得SS-H<sub>3.1</sub>K<sub>0.9</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>。使用KOH水溶液進行離子交換形成奈米片狀K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒(NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)，如圖1所示。

### 2.2 奈米片K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒摻雜金屬離子(Cu、Ag)

取適量SS-H<sub>3.1</sub>K<sub>0.9</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>以初濕含浸法加入1wt%金屬前驅物，磁石攪拌一天，使用KOH水溶液進行離子交換形成奈米片狀K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光觸媒(NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1wt%Cu、NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1wt%Ag)，如圖1所示。

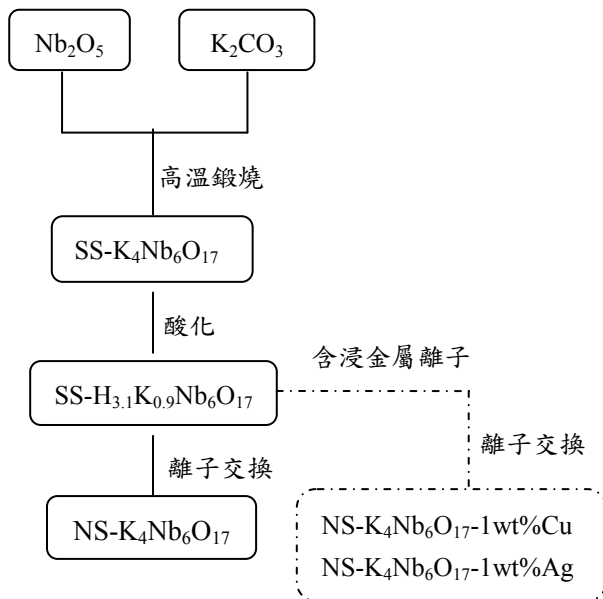


圖 1: 奈米片  $K_4Nb_6O_{17}$  光觸媒製備流程圖

### 2.3 光觸媒性質分析鑑定

所合成之樣品以粉末X光繞射(XRD, Cu-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), UV-vis光譜儀 (Varian Cary 5E diode array spectrometer), 場發式電子顯微鏡 (FE-SEM; JEOL JSM-6500F)。

### 2.4 光觸媒抗菌測試

將放於4度之隔夜菌液使用新鮮培養液復活至OD值為0.3~0.6之間(此時菌液濃度約為 $1 \sim 5 \times 10^8$  CFU/ml), 使用LB 將菌液稀釋成菌數為 $1.0 \times 10^7 \sim 5.0 \times 10^7$  CFU/ml。使用微量滴管取50 $\mu$ l 試驗菌液滴於光觸媒薄膜上(約 $2.5 \times 10^6 \sim 0.5 \times 10^6$  CFU), 將菌液塗抹約1公分平方大小, 於可見光燈管之下, 5 cm 距離照射45 分鐘, 實驗對照組為菌液滴於普通玻片上。之後使用950 $\mu$ l LB 洗下(此時對照組菌液理論濃度約為 $2.5 \times 10^6 \sim 0.5 \times 10^6$  CFU/ml, 取100 $\mu$ l 洗下之菌液, 加入900 $\mu$ l LB(10 倍稀釋), 取20  $\mu$ l 稀釋過後之菌液, 塗於培養基上, 每處理三重複, 對照組(根據理論菌落數)應長出500~100 顆菌落。

由於日本工業標準(JIS Z2801 :2000, Japanese Industrial Standards)適用於表面抗菌的試驗[1], 成為光觸媒薄膜抗菌試驗之參考基準, 然而JIS Z2801 :2000 測試的物體表面範圍約為50mm x 50mm。

本研究之抗菌測試法參考日本 工業標準(JIS Z2801 :2000, Japanese Industrial Standards)[1]與Wong 於2006 年[2]之可見光抗菌薄膜實驗。試驗成立條件為三

重複的實驗數據中, (最大數值的對數-最小數值的對數)/平均數值的對數, 其值必須小於或等於0.2。

## 3 結果與討論

### 3.1 XRD結晶相分析

圖 2 為SS- $K_4Nb_6O_{17}$ 、酸化後的SS- $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$ 、離子交換後的NS- $K_4Nb_6O_{17}$ 及使用出濕含浸法摻雜金屬後的NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag 與NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu 的XRD繞射圖譜。

由圖2(a) 顯示為結晶良好且單一相的 $K_4Nb_6O_{17}$ 結構(JCPDS 76-0977)。經酸化後, 層間結構中的 $K^+$ 被 $H^+$ 取代[3, 4], 使 $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$ 主峰(040)往大角度偏移如圖2(b)所示。經離子交換回 $K^+$ 後, 因為層間距變大造成使NS- $K_4Nb_6O_{17}$ 主峰(040)往小角度偏移如圖2(c)所示。經初濕含浸法摻雜金屬離子(Ag、Cu)後, XRD圖譜非常相似, 保留了SS-  $K_4Nb_6O_{17}$ 結晶相, 如圖2(d)、圖2(e)。

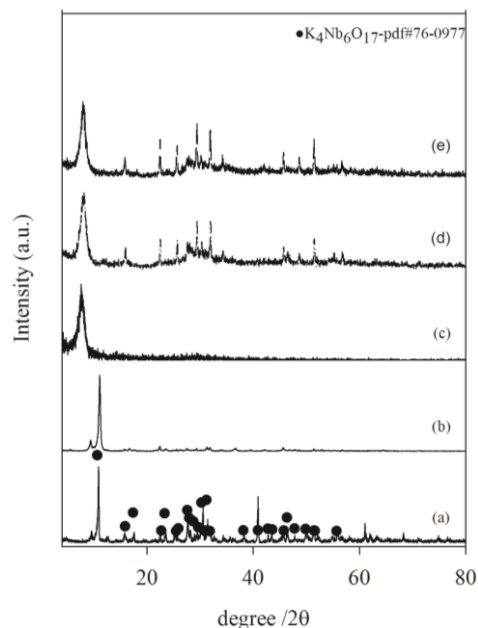


圖 2: (a) SS-  $K_4Nb_6O_{17}$ (b) SS- $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$   
(c) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ (d) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag  
(e) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu 之 XRD 繞射圖

### 3.2 FE-SEM表面形態分析

圖3(a)為以二次煅燒固態反應法合成 $K_4Nb_6O_{17}$ 光觸媒之FE-SEM顯微影像。圖3(b)為 $K_4Nb_6O_{17}$ 光觸媒經由1M

HCl三天的質子交換後所得之 $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$ 觸媒，可觀察出經過質子交換後觸媒表面形貌並沒有改變；圖3(c)、(d)、(e)為 $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$ 進行離子置換後，可看出其為片狀顆粒聚集。

### 3.3 UV-vis吸收光譜分析

圖4 (a)-(e)為 $K_4Nb_6O_{17}$ 、 $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$ 、NS- $K_4Nb_6O_{17}$ 、NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag及NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu奈米片光觸媒的UV-vis圖譜。

由圖中可以看出三天HCl離子交換後 $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$ 的光吸收強度降低，且吸收邊略往短波長偏移。由圖4(a) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ 奈米片光觸媒可看出經KOH離子交換後，兩者吸收強度有明顯的增強且吸收邊有明顯紅移的現象。

而有摻雜金屬圖4(d)、(e)均可觀察到其吸收邊界紅移且吸收帶變寬，增加了可見光區的吸收。其中圖4(e)在400nm至600nm為光觸媒表面之奈米銀顆粒的表面電漿共振吸收峰。

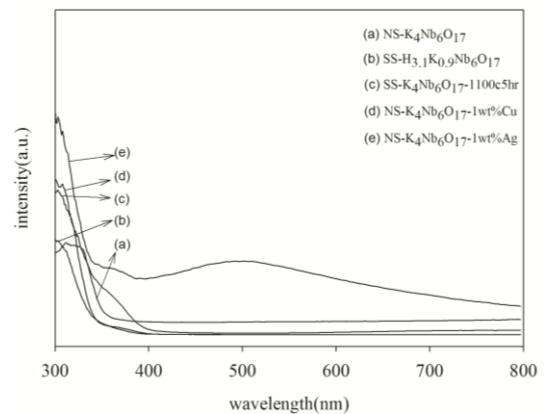


圖 4: (a) NS- $K_4Nb_6O_{17}$  (b) SS- $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$   
(c) SS- $K_4Nb_6O_{17}$  (d) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu  
(e) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag 之 UV-vis 圖譜

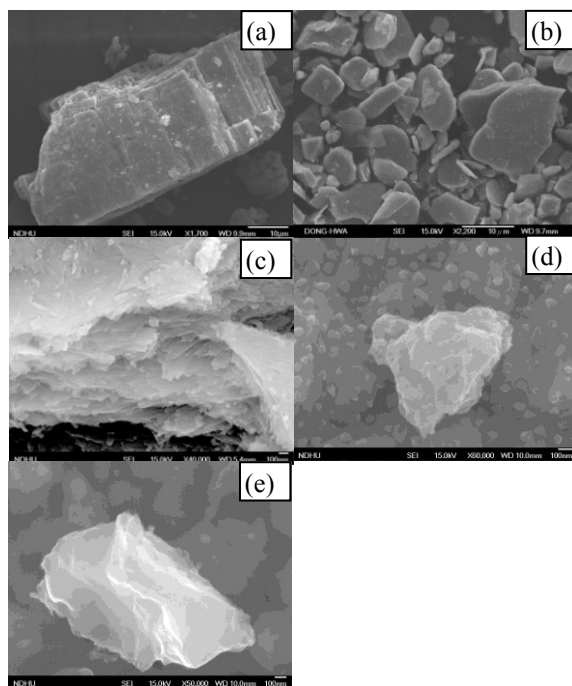


圖 3: (a) SS-  $K_4Nb_6O_{17}$  (b) SS- $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$   
(c) NS- $K_4Nb_6O_{17}$  (d) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag  
(e) NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu 之 FE-SEM 顯微影像

### 3.4 光觸媒抗菌測試

圖 5 及 表 1 為  $K_4Nb_6O_{17}$ 、NS- $K_4Nb_6O_{17}$ 、NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu 及 NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag 於可見光下之抗菌存活率。

可觀察到光觸媒抗菌效果 NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag > NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu > NS- $K_4Nb_6O_{17}$  >  $K_4Nb_6O_{17}$ 。由 UV-vis 解釋為可見光吸收增加，因為 NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag、NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu 及 NS- $K_4Nb_6O_{17}$ 均顯示出明顯的可見光吸收，而 $K_4Nb_6O_{17}$ 其吸收邊界於UV區。其中光吸收強度又以 NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Ag > NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1wt%Cu > NS- $K_4Nb_6O_{17}$ 。光觸媒經光激發之後，形成電子( $e^-$ )電洞( $h^+$ )對，電洞可氧化水形成 $OH\cdot$ ，電子可以還原氧形成 $O_2^-$ 以及 $H_2O_2$ 。

光觸媒抗菌的主要物質目前仍有爭議，一般認為 $OH\cdot$ 是抗菌的主要氧化物，Maness 等人[5]則認為 $H_2O_2$ 與 $O_2^-$ 也是抗菌主要物質，由於本實驗為將菌液均勻滴於玻片上，與空氣接觸較少，因此認為 $OH\cdot$ 為本實驗的主要抗菌氧化物。

一般認為帶正電的 Ag 離子，易與細菌細胞壁與細胞膜(微帶負電)結合，破壞其結構與功能，並可與蛋白質上的巯基( $-SH$ )反應結合，阻止呼吸反應的酵素，產生自由基，並具有干擾 DNA 結合的作用[6]。Harrison 等人於 2008 指出 Cu 離子同樣具有氧化蛋白質上的巯基( $-SH$ )、產生自由基等作用，以及取代細胞體內其他過渡元素(如  $Fe^{3+}$ )在生物巨分子上的位置，影響細胞機

能[7]。Ag、Cu 離子的抗菌機制雖然類似，但根據文獻，Ag 離子具有對於原核生物(如大腸桿菌)的抗菌能力最強[8,9]，而金屬光觸媒之抗菌能力來自於金屬本身與光催化活性的協同作用[10,11]，因此許多抗菌光觸媒採用 Ag 金屬摻雜。金屬像銀、銅會影響蛋白質中的巰基並降低微生物的代謝活性[12,13]。[14]報導說銅離子可以破壞細胞壁的滲透性，而銀離子可藉由使酶變性來殺死細菌。而銅和銀兩者對嗜肺退伍軍人桿菌(*Legionella pneumophila*)都具有有效的抗菌能力。

而摻雜金屬離子會捕捉電子，促使觸媒的電子電洞對分離，金屬再與觸媒上之電洞作用恢復成離子態，金屬也會與反應中間產物H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>形成金屬離子、OH·與OH<sup>-</sup>，故摻雜金屬可提高觸媒抗菌的能力。

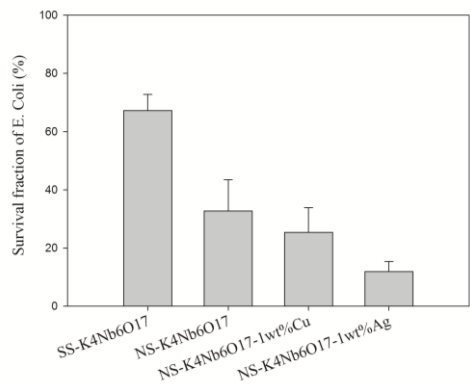


圖5: (a) SS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(b)NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>  
(c) NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1wt%Cu、

(d) NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1wt%Ag於可見光下之抗菌存活率

表 1: K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>、NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>以及摻雜金屬之  
NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>之存活率統計

樣品粉末	照光45分鐘細菌存活率
SS-K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	67%±5.5%
NS-K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	33%±11%
NS-K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> -1wt%Cu	25%±9%
NS-K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> -1wt%Ag	12%±4%

#### 4 結論

本實驗透過固態反應法製備K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>，並經過酸化及離子交換提升其層間距，可有效降低光激發電子電洞對再結合的機率。使用初濕含浸法摻雜金屬離子，增加可見光吸收，可更進一步增加觸媒抗菌的能力，其中以摻雜1wt%Ag的抗菌效果為最佳。

#### 5 參考文獻

[1] JIS, Z., 2801: 2000 (E) Antimicrobial products. Test for antimicrobial activity and efficiency. Industrial standard, Japanese Standards Association, 2006.

[2] Wong, M.S., W.C. Chu, D.S. Sun, H.S. Huang, J.H. Chen, P.J. Tsai, N.T. Lin, M.S. Yu,S.F. Hsu, S.L. Wang, and H.H. Chang. “Visible-light-induced bactericidal activity of anitrogen-doped titanium photocatalyst against human pathogens”, *Applied and Environmental Microbiology*, 72(9): p. 6111-6116, 2006.

[3] Bizeto, M.A. and V.R.L. Constantino. “Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>”, *Materials Research Bulletin*. 39(11): p. 1729-1736, 2004.

[4] Abe, R., K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo ,and K. Domen. “Preparation of porous niobium oxides by soft-chemical process and their photocatalytic activity”, *Chemistry of Materials*. 9(10): p. 2179-2184, 1997.

[5] Maness, P.C., S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum, and W.A. Jacoby. “Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism”, *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9): p. 4094, 1999.

[6] Akhavan, O. “Lasting antibacterial activities of Ag-TiO<sub>2</sub>/Ag/a-TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(1): p. 117-124 2009.

[7] Harrison, J.J., R.J. Turner, D.A. Joo, M.A. Stan, C.S. Chan, N.D. Allan, H.A. Vrionis,M.E. Olson, and H. Ceri.“Copper and quaternary ammonium cations exert synergistic bactericidal and antibiofilm activity against

- Pseudomonas aeruginosa*”, Antimicrobial agents and chemotherapy, 52(8): p. 2870 2008.
- [8] Golubovich, V. and I. Rabotnova. “Kinetics of growth inhibition in *Candida utilis* by silver ions”, Microbiology, 43: p. 948-950 1974.
- [9] Klueh, U., V. Wagner, S. Kelly, A. Johnson, and J. Bryers. “Efficacy of silver-coated fabric to prevent bacterial colonization and subsequent device-based biofilm formation”, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 53(6): p. 621-631 2000.
- [10] Mai, L.X., D.W. Wang, S. Zhang, Y.J. Xie, C.M. Huang, and Z.G. Zhang. “Synthesis and bactericidal ability of Ag/TiO<sub>2</sub> composite films deposited on titanium plate”, Applied Surface Science, 257(3): p. 974-978 2010.
- [11] Xiong, Z., J. Ma, W.J. Ng, T.D. Waite, and X.S. Zhao. “Silver-modified mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water purification”, Water Research, 45(5): p. 2095-2103, 2011.
- [12] D. Mara, N.J. Horan. “The Handbook of Water and Wastewater Microbiology”, Academic, San Diego, CA, 2003.
- [13] L. Shang, B. Li, W. Dong, B. Chen, C. Li, W. Tang, G. Wang, J. Wu, Y. Ying. “Heteronanostructure of Ag particle on titanate nanowire membrane with enhanced photocatalytic properties and bactericidal activities”, J. Hazard. Mater. 178 1109–1114 2010.
- [14] Y.-S.E. Lin, R.D. Vidic, J.E. Stout, V.L. Yu. “Individual and combined effects of copper and silver ions on inactivation of *Legionella pneumophila*”, Water Res. 301905–1913 1996.