

自驅動系統於環境與生物抗菌之應用

Application of Self-powered Systems in Environmental and Biological Disinfection

何軒羽、鄭好英、何信璇、林宗宏

Hsuan-Yu Ho, Yu-Ying Cheng, Hsin-Hsuan Ho, Zong-Hong Lin

「殺菌」與「抗菌」是疫情時代人人皆須面對之生活日常，除了勤洗手維護個人衛生，環境清潔也極為重要。然而，既有之殺菌方式存在著毒性、低生物相容性、耗能、低效率等問題。因此，開發低毒性、環保且能有效殺菌之技術進行環境清潔是一項重要的課題。本團隊將熱電材料、光／壓電材料、摩擦奈米發電機應用在殺菌，此三種裝置藉由收集環境中之溫度、光、機械能，產生電穿孔效應或產生活性氧物質之方式，達到殺菌效果。

"Disinfection" is crucial in our daily life, especially during this pandemic time. In addition to frequent hand washing to maintain personal hygiene, environmental cleanliness is also extremely important. However, traditional disinfection methods have drawbacks such as toxicity, low biocompatibility, energy consumption, and low efficiency. Therefore, there is an urgent need to develop low-toxicity, environmentally-friendly and effective disinfection technologies. Our team utilizes thermoelectric materials, optical/piezoelectric materials, and triboelectric nanogenerators to fabricate different types of disinfection devices. These three devices achieve the disinfection effect by respectively converting temperature, light, and mechanical energy from the environment to produce electroporation or generate reactive oxygen species.

一、前言

疫情肆虐的期間，使世界各國的公共衛生安全與個人衛生防護面臨嚴峻的挑戰。「殺菌」與「抗菌」成為最基本的防疫手段，好將微生物病原體如細菌、病毒和原生動物從環境中清除，以免病原體藉由現代便利的交通，隨著人之接觸、移動而繼續傳播下去。傳統的殺菌方法，如：氯的使用，因少量即可對人體造成傷害且不當使用會釋放有毒氣體，存在著嚴重的安全問題和生態風險；酒精的使用，也因其易燃、易揮發、不適用於各式表面清潔，而無法大規模應用。其他方法，如耗時與耗能源之超音波法、只適用於表層抗菌消毒之紫外線法等等，使科學家仍致力於開發低風險、省能源且有效殺菌之方式。

由於材料科學的進步，電極材料的發展使電解微生物病原體之殺菌方式具有極大的潛力，其殺菌機制目前被認為是因為電穿孔效應⁽¹⁾ 和產生活性氧物質 (reactive oxygen species, ROS)，例如 H_2O_2 ^(2, 3)，使微生物病原體失去活性。但此方法因須有高壓以產生足夠之電場進行殺菌，仍受限於需要外部供應電。自創立以來，本團隊一直致力發展環保且能有效抗菌之裝置，因此構想出將裝置所需電力來源回歸到環境本身，如：熱電或光電材料抗菌裝置，藉由環境中之「溫度」(圖1) 或「光」來促使抗菌功能啟動；穿戴式抗菌裝置，則由「人類」活動時，收集人類的動能轉換成裝置所需之電能，以達到自身供電，故稱之為自驅動。本團隊將便易取用之能量，轉換成抗菌裝置所需之形式。由於不需供電即可使用之優點，抗菌裝置之使用地點將不再受到限制，裝置尺寸也可大幅縮減，亦可提供更長效之抗菌效果。此技術之開發，對於第三世界國家與偏遠地區，具有不可或缺之地位。



圖 1. 本團隊開發之利用熱電材料塗布之抗菌口罩示意圖。

二、已發展之活性氧物質技術

活性氧物質 (reactive oxygen species, ROS) 被廣泛應用於環境與健康衛生領域。活性氧物質會與微生物細胞膜上的脂肪酸反應，破壞細胞膜的完整性，還會與細胞膜蛋白發生交錯鏈結反應，使得蛋白質結構發生變異及變性，喪失活性，進而影響微生物代謝功能。市面上常見的活性氧物質為過氧化氫 (hydrogen peroxide, H_2O_2)，因為其穩定性相較其他活性氧物質佳，也對環境較友善，故較常被使用。傳統上產生過氧化氫的方式為蒽醌法 (anthraquinone method)，然而此方法存在很多限制，包含生產過程繁複，產物及副產物難以分開，以及生產過程耗費大量能源等等^(4, 5)。為了克服此問題，使用再生能源生成活性氧物質以取代傳統化學合成法在近幾年愈加受到重視⁽⁶⁻⁹⁾。近年來較為興起的活性氧物質生成方式是光催化法 (photocatalysis) 與壓力催化法 (piezocatalysis)，利用光照及機械震動提供能量刺激光催化作用與壓力催化作用，使得半導體材料產生電子電洞對 (electron-hole pairs) 分離，使材料表面發生電化學反應，進而生成活性氧物質⁽¹⁰⁾。然而，對光催化反應來說，水中懸浮物會導致溶液透明度下降，使得光催化反應產生 ROS 的效率大受影響。此外，對於要全天候應用此技術進行滅菌也因為日照時數有限而受到限制⁽¹¹⁾。另一方面，要在自然界中找到連續不斷，並能有效驅動壓力觸媒的合適機械能，也帶給壓力催化法在實際有效應用上的發展瓶頸。因此，設計出有效率並能不間斷產生 ROS 的催化方式是勢在必行的。

三、自驅動系統活性氧抗菌技術

溫度是環境中最重要因素之一，而溫差幾乎存在於環境中的每一處。熱電物質 (thermoelectric material) 的發現，為收集環境廢熱及溫差並進一步利用開拓了新道路，舉凡能量轉換器及感測器等皆可看到其應用的蹤跡^(12, 13)。熱電材料的應用十分廣泛，一般而言是透過溫差使得熱電材料的正負電荷分離，將熱能轉換為電能並加以利用⁽¹⁴⁾。透過溫差而產生正負電荷分離的現象使得熱電材料也具有產生活性氧物質的潛力^(15, 16)。用來進行催化反應的熱電材料被稱為熱催化劑 (thermocatalyst)，熱催化劑具有許多優點，首先，只要環境中一直有溫差存在，熱催化劑便可源源不斷地產生活性氧物質，此外，透過溫差產生的電荷分離現象可以避免電子電洞對的再結合，如此可確保更高的活性氧物質生成。本實驗室的一項技術是透過熱催化劑產生活性氧物質 H_2O_2 並對其殺菌效果進行探討。研究團隊測試三種常見熱電材料，三碲化二鉍 (Bi_2Te_3)、三碲化二銻 (Sb_2Te_3) 和碲化鉛 ($PbTe$) 在絕對溫差 20 度條件下產生過氧化氫的效率與光催化劑二氧化鈦 (TiO_2) 的比較 (圖 2)。

由測試結果得知三種熱電材料皆可產生 H_2O_2 ，而其中效果最佳的為 Bi_2Te_3 。此結果背後的原理是因為 H_2O_2 的生成量跟熱電材料的塞貝克係數 (Seebeck coefficient) 有密切的關係。賽貝克係數代表的是一熱電材料在單位溫差下產生的電位差。賽貝克係數之絕對值越高，代表單位溫差下物質產生的電位差愈高，表 1 為此三種熱電塊材的塞貝克係數，由此可知因為 Bi_2Te_3 的賽貝克係數之絕對值最高，在 20 度溫差下其產生的電位差最高而可以產生最多的 H_2O_2 ，因此 Bi_2Te_3 在此研究中最適合做為產生 H_2O_2 的催化劑。故後續的研究便以 Bi_2Te_3 做為主要殺菌效果的探討對象。研究團隊隨後探討 Bi_2Te_3 塊材與 Bi_2Te_3 奈米粒子產生活性氧物質的效率，如圖 3 所示，同樣溫差下塗布上 Bi_2Te_3 奈米粒子的碳纖維布產生活性氧物質 H_2O_2 的效率遠高於 Bi_2Te_3 塊材。

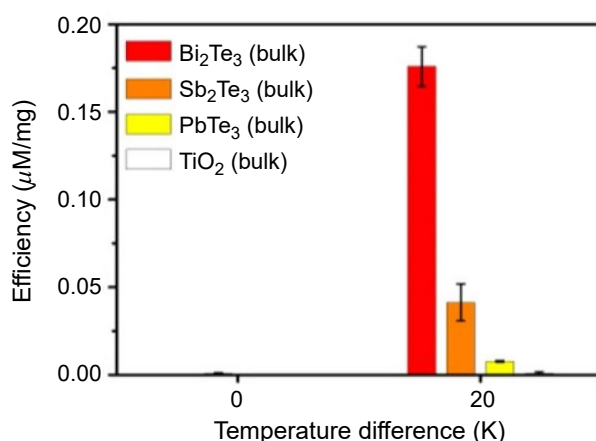


圖 2. 三種熱催化劑在溫差 20 度下的活性氧物質生成率與光催化劑二氧化鈦 (TiO_2) 的比較。

表 1. 三種熱催化劑與其塞貝克係數。

熱催化劑	塞貝克係數 ($\mu V/K$)
Bi_2Te_3	-230
Sb_2Te_3	185
$PbTe$	-180

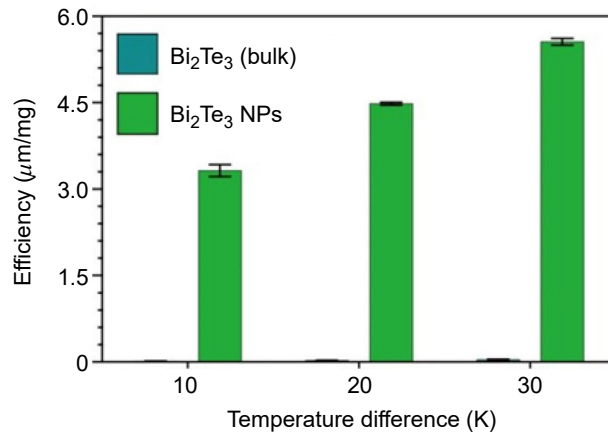


圖 3. Bi₂Te₃ 塊材與 Bi₂Te₃ 奈米材料在不同溫差下之過氧化氫生成率。

將塗布上 Bi₂Te₃ 奈米粒子的碳纖維布裝在冷氣口上，如圖 4(c)，並觀測在 30 天內碳布上大腸桿菌的數量，可發現細菌的數量在這 30 天內保持穩定，並無明顯增長，由此證明此抗菌纖維可以有效的控制微生物的生長。除此之外，圖 4(a) 與圖 4(b) 分別為裝在冷氣口的碳布第一日與第三十日的掃描式顯微鏡圖。由圖 4(b) 可發現經過了30日，碳纖維表面的 Bi₂Te₃ 奈米粒子依舊完好包覆，顯示此二種材料結合的穩定性。由實驗結果可知，此熱催化劑透過產生活性氧物質可以有效控制微生物的生長，並且此技術兼具環保且無額外耗能，對環境十分友善。

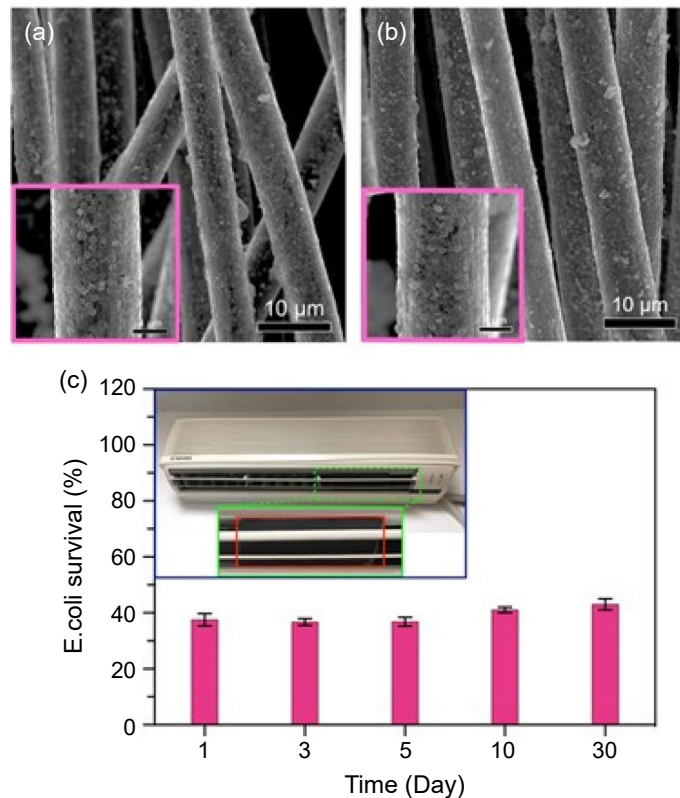


圖 4. 塗布 Bi₂Te₃ 奈米粒子在碳纖維布上 (a) 第一日與 (b) 第三十日的掃描式電子顯微鏡圖以及 (c) 放置在冷氣出風口第一到三十日的大腸桿菌數量與示意圖。

本團隊也研究了利用壓電材料產生活性氧物質的殺菌技術。壓電效應 (piezoelectric effect) 就是當物體受外力產生形變而導致內部晶體排列發生改變，造成內部電洞對 (electrical hole pairs) 分離產生極化 (polarization) 現象，進而產生電位差⁽¹⁷⁾。由於壓電材料具有將機械能 (mechanical energy) 轉換成電能的特性，其應用非常廣泛，如超音波感測器、石英振盪器。在此我們將介紹透過壓電材料產生的壓電效應，進而產生活性氧物質來抑制細菌生長。

我們使用的壓電材料為二硫化鉬 (molybdenum disulfide, MoS₂)，MoS₂ 的優點在於它可作為壓力催化劑及光催化劑⁽¹⁸⁾。當 MoS₂ 作為壓力催化劑時，可經由簡單的試管震盪器 (vortex) 給予外部刺激進而產生內部電位差 (圖 5)；而作為光催化劑時，因具有低能隙寬度的優點，所以當受到可見光照射，電子會躍遷至導帶 (conduct band) 因而在兩旁形成電子電洞對。

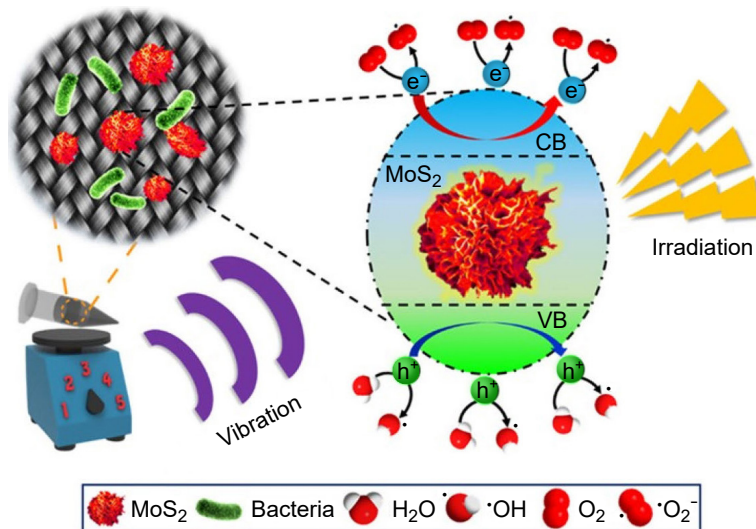


圖 5. MoS₂ 產生活性氧物質之示意圖。

實驗團隊便是利用振動與光照刺激含有 MoS₂ 及細菌的水溶液，進行殺菌測試。振動與光照會使 MoS₂ 內部電子電洞對分離，催化水被解離並生成 ROS，進而達到殺菌效果。為了提升 MoS₂ 的效能，本團隊以水熱法合成奈米等級的 MoS₂。圖 6 為本團隊自行合成之 MoS₂ 奈米粒子在穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 的外觀以及細微結構。MoS₂ 奈米粒子在 TEM 下呈現奈米花狀 (圖 6(a))。若將花瓣放大，可以觀察到單層或多層結構 (圖 6(b))，這樣的結構使得 MoS₂ 奈米粒子可催化反應的面積增加。相較於塊材，將材料奈米化後，在物理及化學特性上會有許多改變。當材料尺寸縮小成奈米等級，隨著粒徑縮小，比表面積 (specific surface area) 增大，使物質活性顯著性地提升。因此我們製作 MoS₂ 奈米粒子來提升壓電與光電效應的效能。

圖 7 說明 MoS₂ 塊材與奈米材料的差別。在有外部振動的組別，奈米材料的殺菌效果有顯著性的提升，在短短的三十分鐘內可降低約 100 倍的細菌濃度，經過六十分鐘可將絕大部分細菌殺除。

在上述提到 MoS₂ 除了可當作壓力催化劑還能作為光催化劑。接下來介紹 MoS₂ 在當作光催化劑的殺菌效果。當我們以可見光照射 MoS₂，MoS₂ 會吸收光的能量，而若光的能量大於 MoS₂ 的能階則會使電子躍遷至導帶，並於邊界形成電子 (e⁻) 與電洞 (h⁺) 對，這些電子

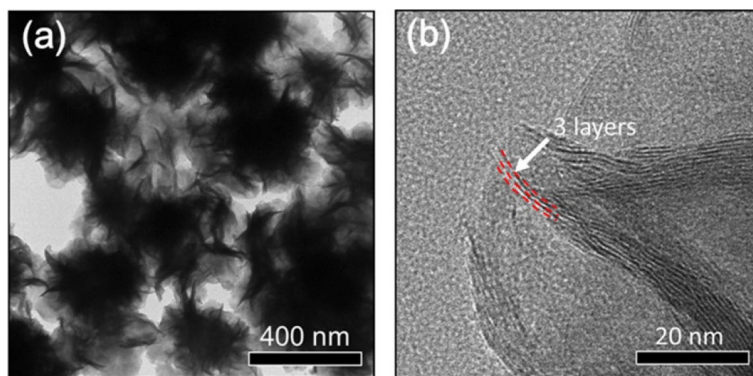


圖 6. 研究團隊自行合成之 MoS_2 奈米粒子的 (a) TEM 影像及 (b) 層狀結構。

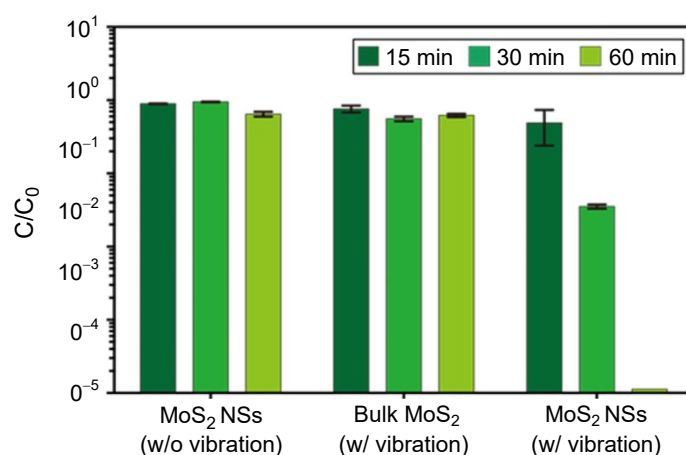


圖 7. MoS_2 塊材與奈米材料的差別 (w/ vibration 表示有外部振動刺激；w/o vibration 表示沒外部振動刺激；C 為最後經過殺菌後的細菌濃度； C_0 為細菌的初始濃度)。

與電洞能與環境中物質反應產生活性氧物質來殺菌。圖 8(a) 表示將光照在有 MoS_2 附著的碳纖維布上可驅動 MoS_2 的光觸媒特性並於邊界分別產生電子及電洞對，因此在碳纖維邊緣有活性氧物質生成。圖 8(b) 實驗結果可表現 MoS_2 的光催化效果，在連續 30 分鐘的光照下， MoS_2 可殺死將近 100% 的細菌。若再加上附著金 (Au) 奈米粒子的情況下，能夠達到更快速的殺菌效果。

圖 8(c) 表示若 MoS_2 -金奈米粒子同時受到振動及光照的刺激，即可在短短的 15 分鐘內，將原始細菌濃度降低約 10000 倍，顯示出比單一刺激的結果有更良好的殺菌效果，因此我們可以很明確的瞭解到壓電／光電材料在殺菌上有良好的效能。

除了熱催化劑與壓力催化劑，本研究團隊的另一個研究是摩擦奈米發電機 (triboelectric nanogenerator, TENG)。摩擦機械能存在於生活中的各種舉動，舉凡走路、梳頭髮、穿衣服及開門。摩擦起電效應是接觸起電 (contact electrification) 現象中的一種，指的是當兩種不同材料經過接觸後，其表面會開始產生帶電的現象。摩擦奈米發電機的技术融合摩擦起電效應 (triboelectric effect, 或稱 triboelectric charging) 及靜電場誘導 (electrostatic induction)。

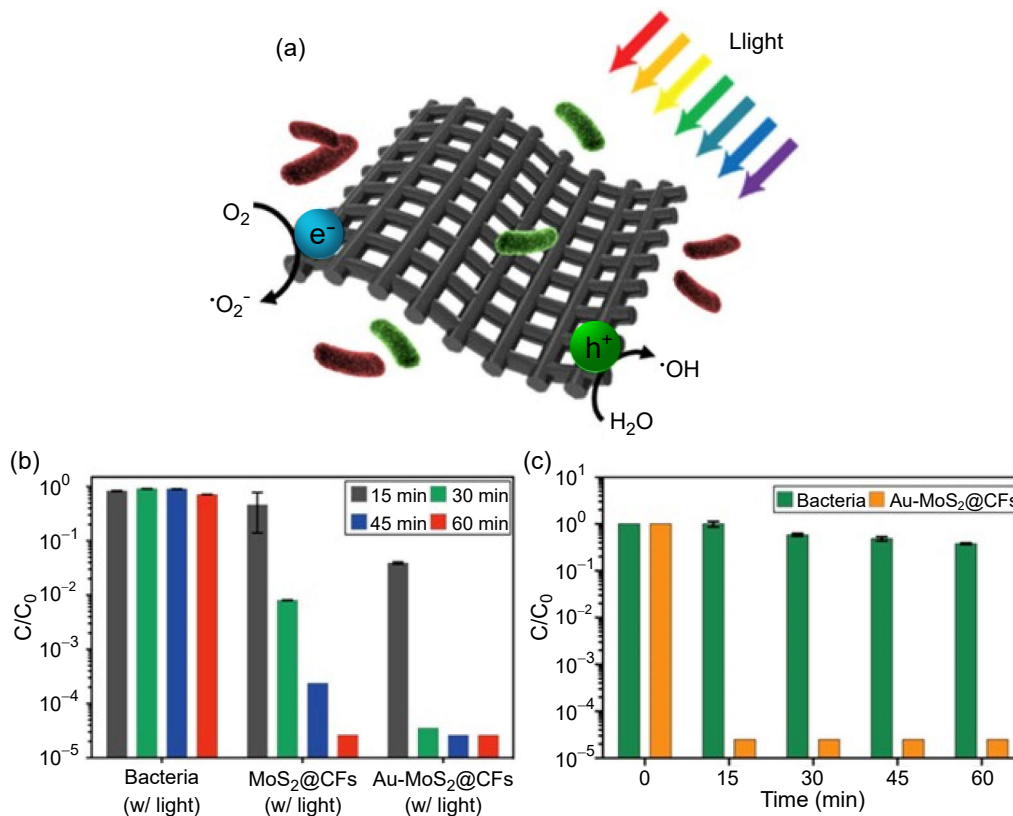


圖 8. (a) MoS₂ 作為光催化劑的示意圖 (b) 未含 MoS₂ 之細菌溶液在不同光照時間之濃度變化、含 MoS₂ 之細菌溶液在不同光照時間下之殺菌效果、含 MoS₂ 奈米粒子之細菌溶液在不同光照時間下之殺菌效果 (c) 比較未含與含 MoS₂-金奈米粒子之細菌溶液在同時接受光照及振動的隨時間變化之殺菌效果。

本實驗室基於摩擦奈米發電機的發電效應提出一組根據人體動作控制的殺菌系統。此殺菌系統由一組多層摩擦奈米發電機及可導電之纖維組合而成，因發電機具高電壓輸出特性，此系統具複合殺菌效應，包含高電壓所導致的電穿孔 (electroporation) 及活性氧物質的產生 (1-3)。

我們提出一可穿戴且自供電的抗菌纖維，其具有可穿戴、可撓及生物相容性等優點，更重要的是，它可以直接且有效的將我們身體活動產生的機械能轉換成電能。因為發電機的高輸出，此自供電的抗菌纖維提供複合殺菌效應。圖 9 為摩擦奈米發電機原理。當兩種不同材料接觸時發生摩擦起電效應，使兩種材料表面產生不同電性的電荷 (圖 9(b))。接著，當兩種材料分離時，由於靜電感應效應，材料背部的電極會感應出相反電性的電荷，兩電極間因此存在電位差，此時電流由正端流向負端，以平衡電位差 (圖 9(c))，最終因達到電位平衡，而不再有電流 (圖 9(d))。當再有外力使材料靠近時，兩電極間電荷再次失去平衡，此時產生一反向電流平衡電位差，最後達到平衡，如圖 9(e) 至 (b)。

我們利用革蘭氏陽性菌 (金黃色葡萄球菌, *S. aureus*) 及革蘭氏陰性菌 (大腸桿菌, *E. coli*) 進行自供電殺菌系統之效果驗證。首先由於摩擦奈米發電機含有高電壓輸出之特性，為此可用於電穿孔殺菌效應。我們將摩擦奈米發電機與作為電極的抗菌導電纖維以電線連

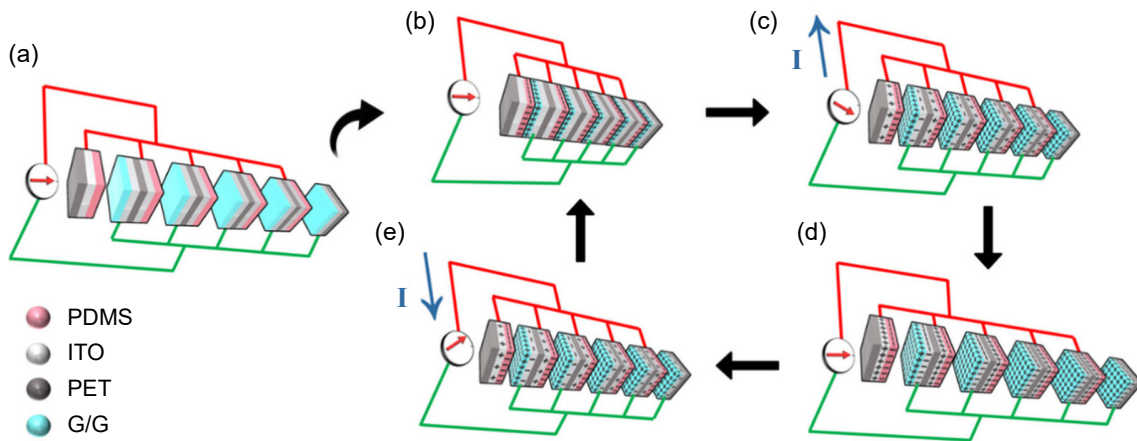


圖 9. 摩擦奈米發電機運作原理。

接，並將電極置於細菌兩旁，透過輸出的高電壓破壞細菌外膜產生小孔洞，達成電穿孔效應 (圖 10(a))。並且將細菌受到高電壓刺激的前後外觀置於電子顯微鏡 (SEM) 下觀察 (圖 10(b)–(e))。我們可以明顯的看到，在高電壓刺激後細菌外膜有明顯的孔洞及破損的現象產生，此明確的表示此系統具電穿孔殺菌效應。

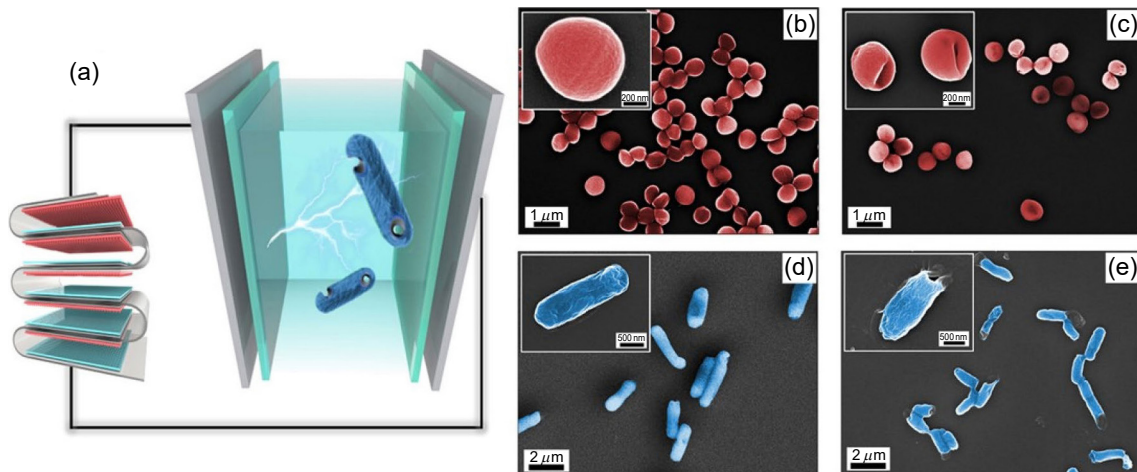


圖 10. 電穿孔效應 (a) 示意圖；(b)–(e) 為細菌受到電穿孔處理前後之 SEM 圖。金黃色葡萄球菌受到 (b) 電穿孔處理前 (c) 電穿孔處理後；大腸桿菌受到 (d) 電穿孔處理前 (e) 電穿孔處理後。

我們還可以利用摩擦奈米發電機的輸出來產生 H_2O_2 。一樣我們將電極置於水的兩旁，透過電解水來產生活性氧物質並達成殺菌的效果 (圖 11)。

為了達到持續抗菌之效果，我們利用摩擦奈米發電機收集人體機械能轉換為電能。為此我們設計了一個簡單的可充電及可控放電線路 (圖 12(a))，並分別將奈米摩擦發電機與殺菌纖維置於鞋墊與褲管 (圖 12(b))。首先我們用摩擦奈米發電機透過走路收集電能，並藉由開關來釋放電能，我們可依自身需求來控制 H_2O_2 的產生。由圖 12(c) 的數據顯示，隨著充電與放電次數 (times) 的增加， H_2O_2 的濃度也跟著增加，而細菌的濃度則明顯降低。

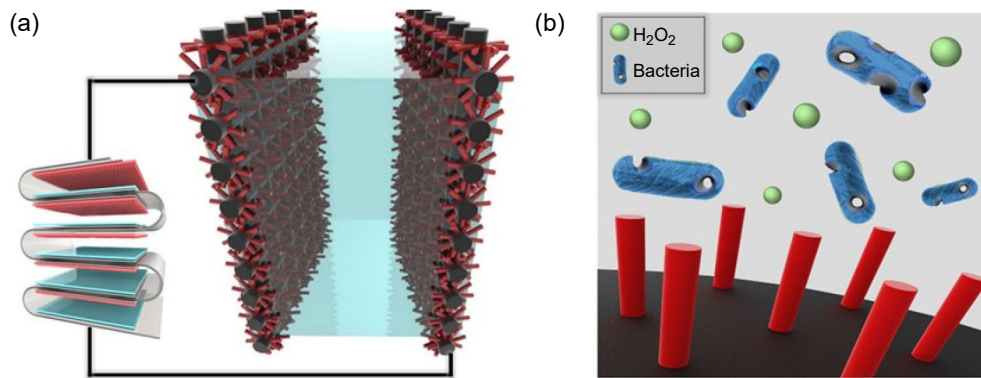


圖 11. H_2O_2 的 (a) 產生與 (b) 作用示意圖。



圖 12. 殺菌系統裝置 (a) 內部元件 (b) 裝置應用示範 (c) 不同充電放電次數之下細菌存活率與 H_2O_2 產生濃度。

四、結論

綜觀以上，「殺菌」與「抗菌」是防疫期間重要的一環，然而既有的殺菌方式無法滿足大眾需求。本團隊成功開發出熱電材料、壓電／光電材料、摩擦奈米發電機之殺菌裝置，此三種裝置以電穿孔效應或產生活性氧物質方式，有效且長效的進行殺菌、抗菌。此技術之開發，使得低風險、省能源之殺菌方法能融入日常生活，時刻保護大眾健康與環境衛生。

參考文獻

1. T.Y.Tsong, Electroporation of cell membranes, *Biophys. J.*, **60**, 297 (1991).
2. Z.Qiang, J.H.Chang, C.P.Huang, *Water Res.*, **36** (1), 85 (2002).
3. C.A.Martinez-Huitle, E.Brillas, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **47** (11), 1998 (2008).
4. T.Berglin1, N.-H.Schóon, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 150 (1983).
5. Q.Chen, *Chem. Eng. Process.*, **47**, 787 (2008).
6. C.Xu, P.R.Anusuyadevi, C.Aymonier, R.Luque, S.Marre, *Soc. Rev.*, **48**, 3868(2019).
7. S.Li, Z.Zhao, J.Zhao, Z.Zhang, X.Li, J.Zhang, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 1063 (2020).
8. M.B.Starr, X.Wang, *Sci. Rep.*, **3**, 2160 (2013).
9. M.Wang, B.Wang, F.Eng Huang, Z.Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 7526 (2019).
10. A.Biswas, S.Saha, N.R.Jana, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 1120 (2019).
11. J.Ma, Z.Wu, W.Luo, Y.Zheng, Y.Jia, L.Wang, H.Huang, *Ceram. Int.*, **44**, 21841 (2018).
12. Y.H.Tsao, R.A.Husain, Y.J.Lin, I.Khan, S.W.Chen, Z.H.Lin, *Nano Energy.*, **62**, 268 (2019).
13. H.Yang, L.A.Jauregui, G.Zhang, Y.P.Chen, Y.Wu, *Nano Lett.*, **12**, 540 (2012).
14. R.Feng, F.Tang, N.Zhang, X.Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **11**, 38616 (2019).

15. A.Achour, K.Chen, M.J.Reece, Z.Huang, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701430 (2018).
16. J.Gallagher, Thermoelectric avenue, *Nat. Energy.*, **2**, 834 (2017).
17. H.Zhu, Y.Wang, J.Xiao, M.Liu, S.Xiong, Z.Jing Wong, Z.Ye, Y.Ye, X.Yin, X.Zhang, *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 151 (2015).
18. J.Ming Wu, W.En Chang, Y.Ting Chang, C.-K.J.Chang M Wu, W.E.Chang, Y.T.Chang, C.Chang, *Adv. Mater.*, **28**, 3718 (2016).

作者簡介

何軒羽小姐現為國立清華大學動力機械工程系所碩士生。

Hsuan-Yu Ho is currently a M.S. student in Department of Power Mechanical Engineering at National Tsing Hua University.

鄭好英小姐現為國立清華大學生物醫學工程所碩士生。

Yu-Ying Cheng is currently a M.S. student in Institute of Biomedical Engineering at National Tsing Hua University.

何信璇小姐為日本京都大學農學博士，現為清華大學生物醫學工程所博士後研究員。

Hsin-Hsuan Ho received her Ph.D. in Agriculture from Kyoto University, Japan. She is currently a Postdoctoral Researcher at Institute of Biomedical Engineering, National Tsing Hua University.

林宗宏先生為國立台灣大學化學所博士，現為國立清華大學生物醫學工程所、動力機械工程學系教授。

Zong-Hong Lin received his Ph.D. in Chemistry from National Taiwan University. He is currently a Professor in Institute of Biomedical Engineering and Department of Power Mechanical Engineering at National Tsing Hua University.