

中華民國第 64 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

佳作

050207

蛋說無妨，殼以實驗——以蛋殼作為反應器合成奈米粒子探討

學校名稱： 高雄市立新莊高級中學

作者：  高二 施依辰  高二 余睿恩  高二 李婕瑀	指導老師：  許文綺
-----------------------------------------------	------------------

關鍵詞： 蛋殼膜、滲透、奈米

## 摘要

蛋殼膜為一種常見生物物質，其組織具有多孔性、親疏水性等，可以選擇性吸附特定分子，或作為控制顆粒進出的半透膜。我們先將蛋殼透過雞蛋開孔器製成蛋殼容器，在蛋殼氣室端上挖了一個小孔並不破壞蛋殼膜，製成蛋殼反應器，蛋殼內外各放置不同反應溶液，使內外溶液反應物能隔著蛋殼膜產生交互反應。

我們利用蛋殼反應器去探討多倫試劑和本氏液與葡萄糖的反應，發現相較於兩溶液直接混合接觸反應，利用蛋殼膜分隔的作用可以避免反應太過劇烈，可成功生成較穩定的奈米粒子，而這些奈米粒子據推測極可能是奈米銀和奈米氧化亞銅粒子。我們也探討蛋殼膜離子滲透，分析變化現象。

我們希望蛋殼反應器的研究，未來能運用到蛋膜材料或奈米材料的發展。

## 壹、前言

我國每年消耗許多雞蛋，雖然有些蛋殼廢棄物被用作肥料，但絕大多數蛋殼都被丟棄了。因此，我們想利用蛋殼膜的特性來設計實驗，觀察其變化現象。我們想到了傳統復活節習俗常有彩蛋活動，會拿著彩色筆在蛋殼上畫上五顏六色的圖案，而彩繪過後的雞蛋，放置一段時間後，發現墨水會滲透入蛋內而導致雞蛋無法食用，這引起我們觀察研究的興趣。國中時，生物和化學課學到蛋殼膜是一種半透膜材料，可以選擇性讓特性分子通過膜內外，高中化學更學到溶液的滲透壓特性，如果能利用蛋殼膜的特性去隔開兩物質去進行化學反應，就可以觀察到物質進出及變化差異。所以我們拿雞蛋殼做成反應容器，嘗試以普通高中常見的化學反應，如多侖反應、本氏液氧化還原等等進行實驗。希望藉由觀察變化，能開發新的材料，並應用於我們生活上，這樣也可以達到綠色化學中蛋殼廢棄物回收再利用。

## 貳、研究目的

- 一、以蛋殼反應器進行多侖與本氏液反應去探討合成穩定奈米粒子條件與特性。
- 二、利用 pH 值、導電度去研究不同離子透過蛋膜擴散之速率的關係。
- 三、利用手持顯微鏡、化學變化，比較蛋內外膜擴散之不同現象及內外差異性。

## 參、研究設備及器材

表一、研究設備器材列表

		
圖 1-1 雞蛋開孔器	圖 1-2 分光光度計 pasco	圖 1-3 pH 計
		
圖 1-4 導電度計	圖 1-5 恆溫槽	圖 1-6 手持顯微鏡 (Dino-Lite - AM4115TL)

表二、研究藥品列表

藥品名稱	來源	藥品名稱	來源
硝酸銀 (AgNO <sub>3</sub> )	帝一化工	氫氧化鈉 (NaOH)	Choneye Pure Chemicals
鹽酸 (HCl)	Nihon Shiyaku Chemicals	本氏液	Choneye Pure Chemicals
氯化鈉 (NaCl)	Shimakyu's Pure Chemicals	五水合硫酸銅 (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	Choneye Pure Chemicals
葡萄糖 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	Shimakyu's Pure Chemicals	溴化十六烷三甲基銨 (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN, CTAB)	Choneye Pure Chemicals
氨水 (NH <sub>3(aq)</sub> )	Choneye Pure Chemicals	聚乙烯吡咯烷酮 K30 (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> , PVP)	帝一化工

## 一、儀器原理

### 1. 分光光度計<sup>[6][9]</sup>

分光光度計是一種用於測量物質溶液中吸收或透射光的儀器，常用於化學、生物、環境等領域的研究和分析。根據比爾-朗伯定律，物質溶液中吸收的光強度與物質的濃度成正比，並且與光線穿過物質的厚度成反比。透過將光線通過樣品，然後測量透射光和入射光之間的差異，分光光度計可以計算分析出物質的濃度。此外，不同化合物在特定波長下有特定吸收光，因此，也可以利用分光光度計來進行分析有機化合物或奈米粒子的成分分析。

當一束光通過含吸收物種的介質時，光束的功率由  $I_0$  調減至  $I$ ，此時，定義介質的穿透率(transmittance)：

$$T = I / I_0$$

介質的吸收值(absorbance, abs) $A$  可表示為:

$$A = \log (I_0 / I) = - \log T$$

在單一波長的光中，吸收值直接正比於通過介質與濃度  $c$  之吸收物種的光徑  $b$  (下面示意圖參考資料符號為  $l$ )，其關係式可表示成：

$$A = \epsilon b c$$

此即為比爾定律(Beer's Law)。其中， $\epsilon$  為莫耳吸收係數(molar absorptivity)。

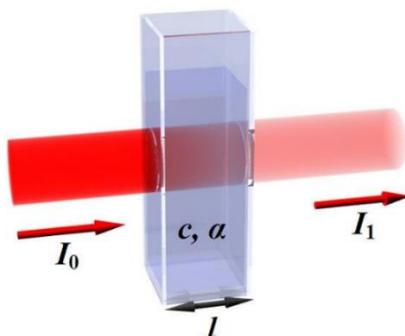


圖 2 比爾定律吸收光路徑的示意圖。

(圖片引自：比爾-朗伯定律，<https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=40839>)

## 2. 導電度計<sup>[7]</sup>

導電度計是用於測量溶液中導電性的儀器。根據電導率定律，溶液中的導電性與其中的離子濃度成正比，並與離子的移動速度成反比。導電度計通過將電流通過溶液，然後測量電流和電壓之間的關係，可以計算出溶液的導電度，進而推斷出其中的離子濃度。

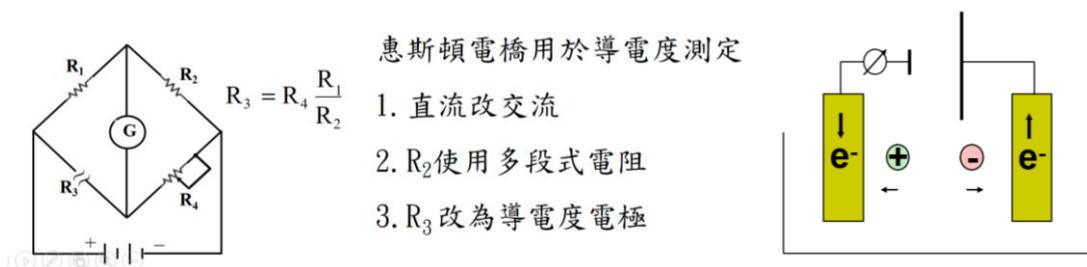
水之電導單位為姆歐，為電阻之倒數。溶液所測之電導與電極之面積成正比，與電極距離成反比，故一般將其換算為面積  $1\text{cm}^2$ ，距離  $1\text{cm}$  之值，此即為導電度，單位為微姆歐/公分 ( $\mu\text{mho/cm}$ ， $\mu\text{S/cm}$ )表示。

電極常數  $K$  為兩電極間距離與面積之比值：

$$K = d/a \quad (K: \text{電極常數}(\text{cm}^{-1})、a: \text{電極之有效面積}(\text{cm}^2)、d: \text{兩電極間之距離}(\text{cm}))$$

導電度  $\kappa$  (conductivity)：溶液通過電流之能力

$$\kappa = G \times K \quad (\kappa: \text{導電度}(\text{S/cm})、G: \text{電導}(\text{S}), G = 1/R、K: \text{電極常數}(\text{cm}^{-1}))$$



惠斯頓電橋用於導電度測定

1. 直流改交流
2.  $R_2$  使用多段式電阻
3.  $R_3$  改為導電度電極

圖 3 導電度原理示意圖。(引自：教育部國民及學前教育署，

<https://vtedu.k12ea.gov.tw/uploads/1608794327388X6W0pW5x.pdf>)

## 肆、研究過程或方法

### 一、文獻回顧

#### (一)、蛋殼反應器

雞蛋殼包含鈣化的蛋殼和包括內膜和外膜的殼膜。蛋殼主要成分為碳酸鈣（約 98.4%）<sup>[5]</sup>，且具有海綿狀層的無數氣孔，蛋殼膜與蛋殼緊密相連，並由內殼膜和外殼膜組合而成，主要成分為醣蛋白質，功用為保存雞蛋蛋白並防止細菌滲透入侵。我們找到一篇文獻<sup>[1]</sup>的研究中，底特律韋恩州立大學的 Xinghua Meng 等研究人員於 2016 年在《材料化學》期刊上發表了一篇的論文，他們開發了一種方法可以回收蛋殼，並將其用作「化學反應器」，合成出含硫的奈米碳棒並用作電池電極。(圖 4)

首先，他們將一個部分完整的蛋殼放入較大的容器中，外部為氫氧化鈉(NaOH)，內部為硫酸鈷(II) ( $\text{CoSO}_4$ )，以蛋殼分離兩種不同的溶液，如果直接將這兩種溶液直接混合後，反應物會快速接觸發生反應，形成氫氧化鈷( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )的沉澱晶體。但是蛋殼容器可以將兩種溶液分開，由於蛋殼是半滲透性的，它可以讓  $\text{OH}^-$  離子從蛋殼外部非常緩慢地滲透到蛋殼內部。持續加熱大約四天後， $\text{OH}^-$  離子將內部溶液的 pH 值從 4.8 提高到 7，溶液緩緩升高為鹼性。此時， $\text{Co}(\text{OH})_2$  會以無固定形式產生出來，並附著在雞蛋內部的一小片蛋殼膜片上形成塗層。

將這一小片有塗層的膜從溶液中取出並高溫加熱約兩小時，使蛋殼膜碳化和硫化。蛋白質纖維被碳化變成碳纖維，並在過程中釋放出硫。此時，硫與  $\text{Co}(\text{OH})_2$  反應形成硫化鈷 ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) 奈米棒，硫化鈷奈米棒可以牢固地附著在碳纖維上，碳纖維增強了電極和電解質之間的接觸，以改善電流的流動，此材料可用作電池電極。研究人員發現，碳纖維上的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  奈米複合材料，可作為鋰離子電池材料，並表現出良好導電的特性。

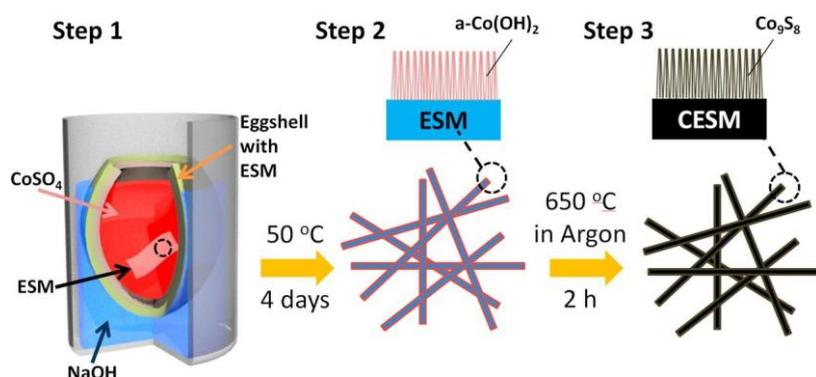


圖 4 用蛋殼反應器製造電池電極示意圖。(引自：Chem. Mater, 2016, 28, 11, 3897–3904)

我們嘗試以文獻方法去嘗試研究，由於文獻中未將蛋殼底部挖洞，直接拿雞蛋容器進行多侖反應實驗，蛋殼內部裝多侖試劑，蛋殼外部放葡萄糖，以蛋殼隔開，發現實驗可以產生多侖銀鏡反應，但反應過程相當緩慢，需要等上好幾天，而且反應效果不佳。

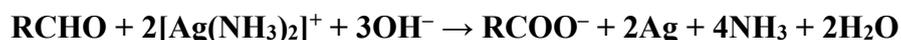
表三、以未挖洞的蛋殼反應器進行多侖反應實驗結果

溶液配置	內蛋殼實驗照片	外蛋殼實驗照片
蛋殼內容器： 0.5 M AgNO <sub>3</sub>  蛋殼外燒杯： 5% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>		
	蛋殼膜呈現深黑色，產生銀鏡反應	浸泡溶液蛋殼部分呈現深黑灰色。

由於實驗緩慢，且沒有獨特的變化，我們便想到了可以在氣室端的蛋殼底部挖洞來增加反應速率，並且不去破壞氣室端的蛋殼膜，如此一來便可以用蛋殼膜隔開兩種反應溶液，使兩溶液不會互相「直接」接觸，但可以透過蛋殼膜擴散及滲透作用進行化學反應，也產生蛋殼膜內外反應性有所差異。參考文獻是隔著「雞蛋殼」反應，我們則是隔著「雞蛋膜」進行反應，實驗也有不同的變化。蛋殼膜成分組成主要為蛋白質，有不同種類的胺基酸，不同親疏水性，因此可利用擴散原理，找出蛋的內外膜不同化學反應之獨特性。

## (二)、多侖銀鏡反應變化原理

多侖試劑 (Tollens' reagent) 為銀氨溶液，含有二氨銀(I)錯離子 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ )，一般由硝酸銀與氨水反應製取。緣由為 19 世紀德國化學家伯恩哈德·多侖發現銀氨溶液遇醛反應一段時間後，會形成閃亮的銀鏡，多侖試劑可作為有機化學檢驗醛或還原糖的試劑，而其和醛反應而析出銀的過程後來則被稱為銀鏡反應。



銀鏡反應涉及硝酸銀轉化為  $\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{OH}$ 。隨後使用含醛分子 (例如葡萄糖) 將  $\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{OH}$  還原成膠體銀粒子，此時還原過程中可能會出現銀奈米粒子，但是多侖試劑所產生的奈米顆粒的尺寸和形狀難以控制，通常會迅速反應並還原成銀金屬。

我們參考 Reda M. Eldhishtawy 文獻<sup>[2]</sup>，作者利用了以葡萄糖還原  $\text{AgNO}_3$  方法，成功製作出穩定的奈米銀粒子 (圖 5)。銀奈米顆粒是尺寸在 1 nm 至 100 nm 之間的銀奈米顆粒，奈米銀由於有表面電漿共振，水溶液外觀是呈現金黃透明，若顏色較深則代表粒子尺寸較大。銀粒子變成奈米尺寸時，表面積急劇增大，表面結構發生變化，具有高活性及殺菌能力。

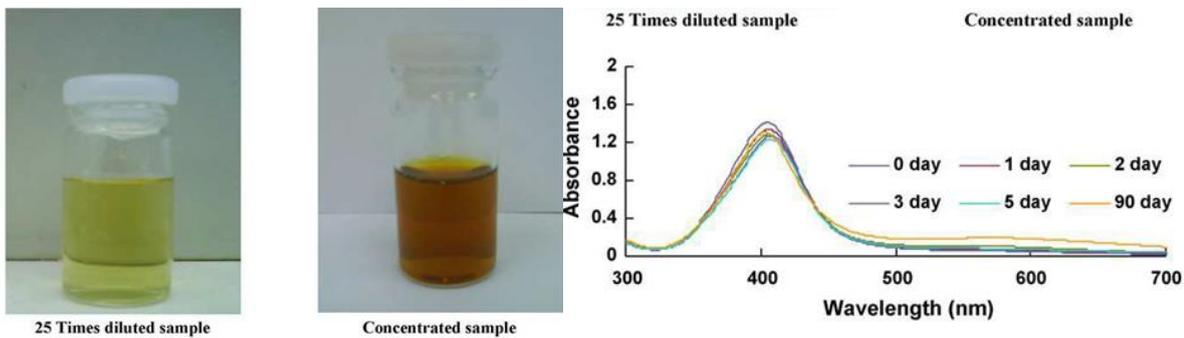


圖 5 奈米銀粒子溶液及其吸收光譜圖 (引自：*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2011**, 79, 5, 1505-1510)

圖 5 為 Reda M. El-Shishtawy 製備的銀奈米粒子（25 倍稀釋樣品）的 UV-Vis 光譜與時間變化的圖形。作者使用的製備條件 $[\text{AgNO}_3]=2.5 \text{ mM}$ ；[葡萄糖濃度] $=2.5 \text{ mM}$ ； $[\text{CTAB}]=0.5 \text{ mM}$ ； $[\text{NaOH}]=25 \text{ mM}$ ，室溫  $25^\circ\text{C}$ ，反應時間為 20 分鐘，從圖 3 可以看出奈米銀吸收峰約在 400-450 nm。

### (三)、本氏液反應變化原理

本氏液（Benedict's reagent），又稱本尼迪特試劑，是由碳酸鈉、檸檬酸鈉和硫酸銅配製而成，是一種淺藍色化學試劑。本氏液可用於分析和有機化學中的比色檢測和還原糖的定量，當葡萄糖加入本氏液會產生下列反應：



溶液顏色會漸漸從藍色轉變為綠色、混濁的黃色或橙色沉澱物，最終會形成磚紅色的沉澱物。這是因為還原糖會將硫酸銅中的二價銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )還原成一價銅離子( $\text{Cu}^+$ )，並以氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )的形式沉澱出來。

我們參考了 Natalia E. Markina 文獻<sup>[3]</sup>，作者成功利用本氏液反應合成出奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  (圖 6)，文獻更提到了環境的 pH 值對反應速率的重要作用，鹼性環境會活化糖分子形成具有高還原性的烯二醇的轉化，從而加速反應。通常，奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  會吸收從 UV 到橙色波長範圍內的光，最常見的顏色是紅色。

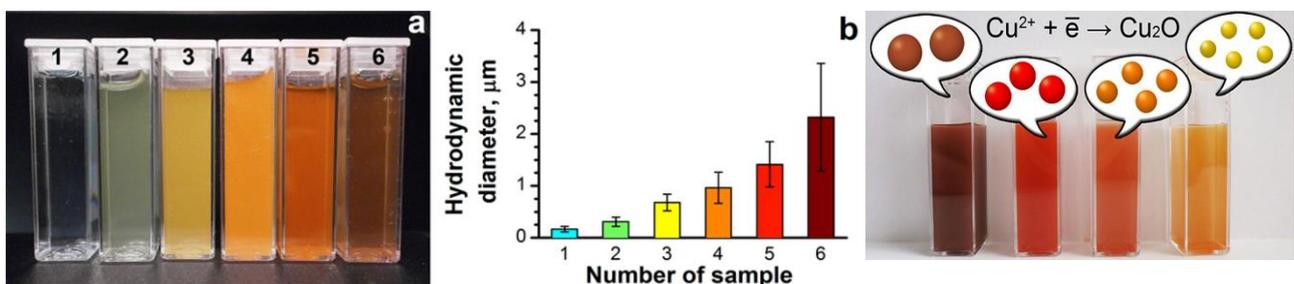


圖 6 不同合成樣品中奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  顆粒以光學顯微照片的尺寸測量流體動力學直徑。(引自：*J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, 4, 704-707)

## 二、 實驗變因設計

### (一)、 找出多倫試劑反應條件與奈米粒子的關係

#### 1、 實驗一： 改變蛋殼內硝酸銀濃度比較

因初步測試發現多倫反應中葡萄糖溶液的濃度對反應顏色改變有明顯的影響，所以取不同濃度的硝酸銀溶液 (0.5、0.25、0.1、0.05、0.01M，各 20.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$ (16 M，3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液(0.25 M，20.0 mL)，置於加熱板 (約 60°C) 上置於一段時間 (50 分鐘)，取出蛋殼內溶液至分光光度計測量吸收度。

#### 2、 實驗二： 改變蛋殼外葡萄糖濃度比較

取濃度的硝酸銀溶液 (0.05M，5.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$ (16 M，3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液 (1、0.5、0.25、0.1、0.05 M，各 25 mL)，置於加熱板 (約 60°C) 上置於一段時間 (30 分鐘)，取出蛋殼內溶液測量分光光度計吸收度。

#### 3、 實驗三： 改變蛋殼外溶液的溫度比較

取濃度的硝酸銀溶液 (0.05M，5.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$ (3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液 (1 M，25 mL)，置於恆溫槽 (0、20、40、60、80°C) 平台上靜置一段時間 (30 分鐘)，取出蛋殼內溶液並用分光光度計測量吸收度。

#### 4、 實驗四： 加入穩定劑比較

取濃度的硝酸銀溶液 (0.1M 和 0.05M，20.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$ (3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液 (0.25M，20 mL)，置於加熱板 (約 60°C) 上置於一段時間 (30 分鐘)，取出蛋殼內溶液分別為：未加入穩定劑、加入 CTAB、PVP 和檸檬酸鈉來進行外觀顏色比較。

### (二)、 找出本氏液反應條件與奈米粒子的關係

#### 1、 實驗一： 改變蛋殼外葡萄糖濃度比較

取本氏液 5mL 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置不同濃度的葡萄糖溶液 (1、0.5、0.25、0.1、0.05 M，25mL)，在加熱板上加熱 20 分鐘 (溫度約 60°C)，取出蛋殼外溶液測量分光光度計吸收度。

### (三)、 找出粒子在蛋殼膜容器反應之內外溶液滲透擴散變化現象

#### 1、 實驗一： pH 值變化

取 pH 計，以 pH=4、pH=10 的緩衝溶液進行校正後，以蛋殼內放 0.05 M，10.0 mL 的酸鹼溶液(HCl、NaOH)，蛋殼外放置 30 mL 蒸餾水並進行測量。

#### 2、 實驗二： 導電度變化

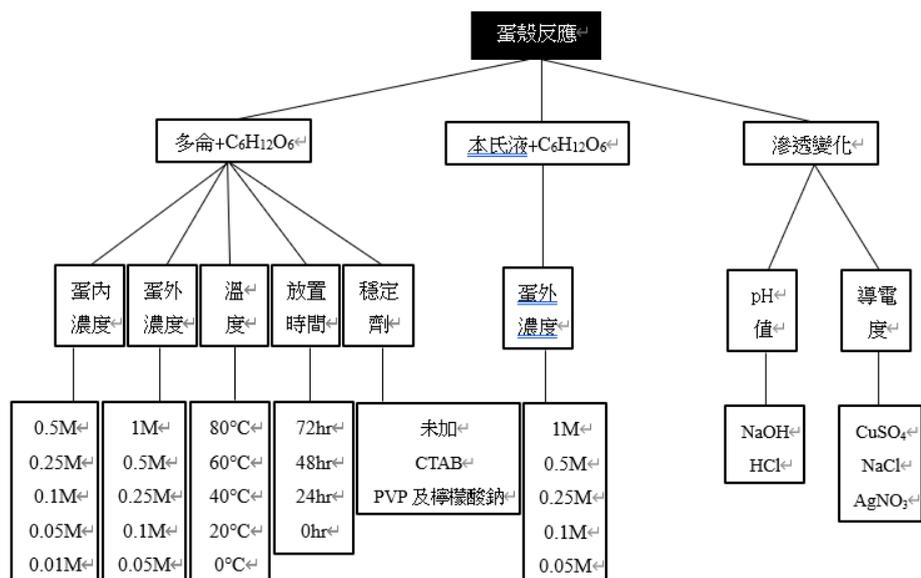
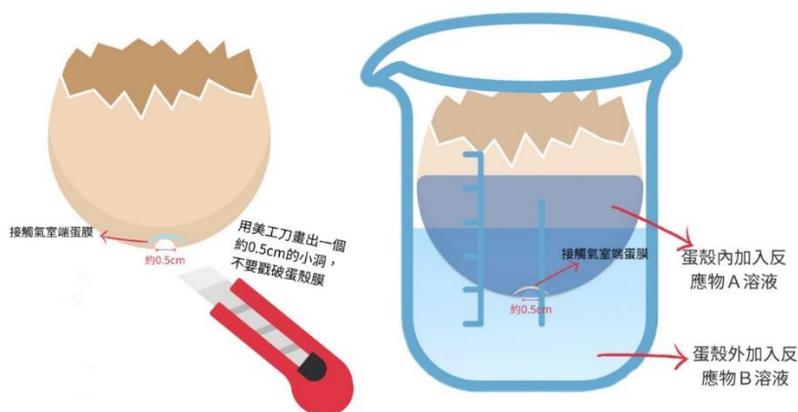
取導電度計以 1413 $\mu\text{s}/\text{cm}$  校正液校正至 141 後，蛋殼內放 0.1 M，20.0 mL 的鹽類溶液 ( $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{AgNO}_3$ )，每種鹽類溶液做兩組，一組在蛋殼外放置 20.0 mL 蒸餾水並進行內外測量，另一組在蛋內放置蒸餾水 20.0mL 進行內外測量。

### 三、 實驗流程圖

取一個雞蛋，在雞蛋開孔器下敲成完整半圓形，保留雞蛋鈍端完整的氣室，取出內部的蛋白和蛋黃，以蒸餾水清洗乾淨，在不破壞氣室情況下，以美工刀小心地在鈍端處挖一個 0.5 cm 孔洞，如此完成雞蛋容器，內部可盛裝溶液，保留氣室端的蛋殼膜，可隔絕內外溶液直接接觸反應。

表四：蛋殼反應器製作流程

將雞蛋以打蛋器敲成容器	內部以蒸餾水清洗乾淨	在底下挖一 0.5 cm 小孔
		



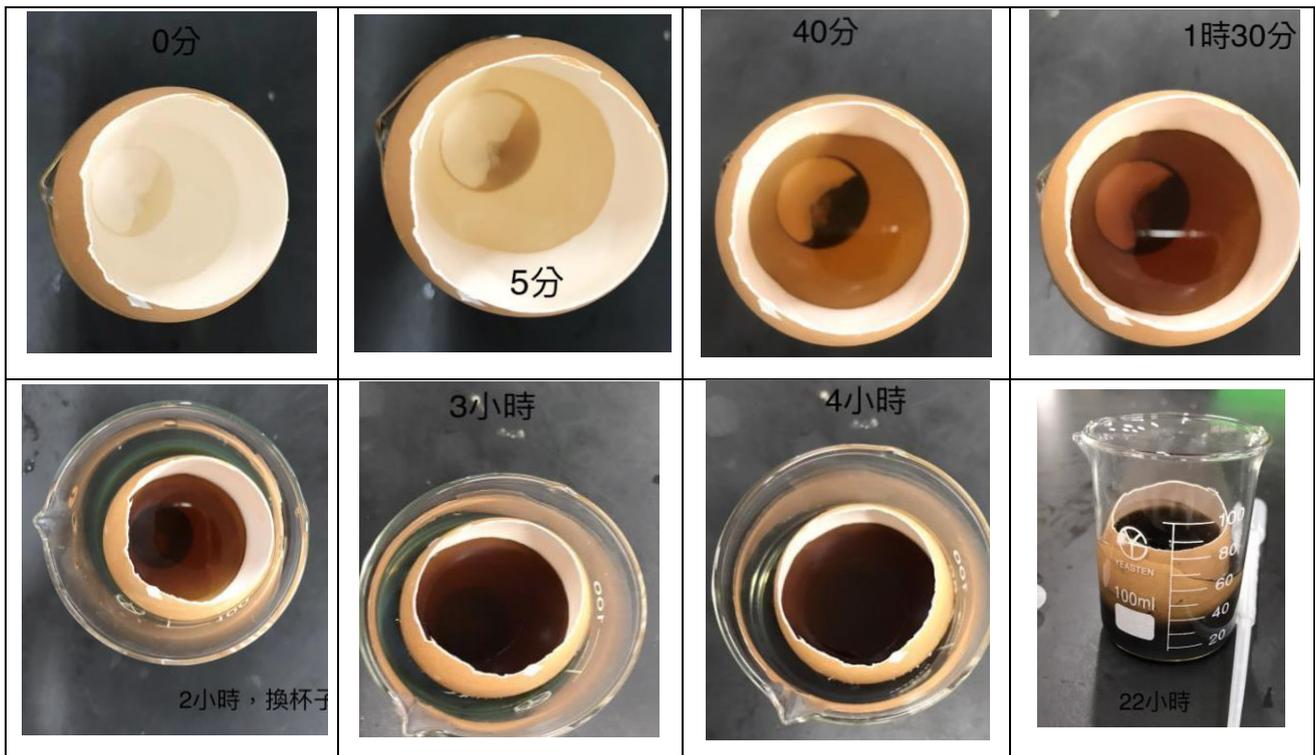
## 伍、研究結果

### 一、找出多倫試劑反應中的濃度與奈米粒子變化的關係

#### (一)、初步測試階段

雞蛋容器內放入多倫試劑 (濃度 5% 的  $\text{AgNO}_3$ +濃  $\text{NH}_3$  水)，雞蛋外面放 2% 的葡萄糖，加熱反應，讓反應物隔著蛋膜慢慢滲透作用，蛋內顏色會漸漸由黃轉深紅色(表五)，蛋殼外溶液呈現深黑色混濁液體，且燒杯玻璃上出現銀鏡及黑色沉澱顆粒。

表五、多倫試劑初步測試隨時間的現象變化



初步實驗中，蛋內溶液為深紅色澄清液體，取出蛋內溶液以雷射筆照射 (圖 7-1)，都有很明顯且明亮的廷得耳效應，在 UV-Vis 吸收光譜上與硝酸銀和硼氫化鈉加上檸檬酸鈉比較(圖 7-2)，都在 390 nm 處有一特徵峰，400-450 nm 有類似明顯吸收峰，因此我們推測有銀奈米粒子生成。

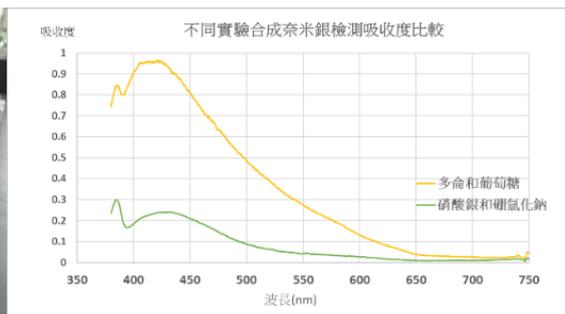


圖 7-1 蛋殼內溶液照射雷射筆有廷得耳效應 圖 7-2 奈米粒子溶液吸收光譜圖

隨時間的變化，取出蛋殼內澄清溶液經過靜置放了一天以後，會從紅色漸漸轉變成金屬銀鏡鍍上玻璃瓶(圖 8)，因此可以推測出此溶液中含有銀奈米粒子。一般的多倫反應，直接與葡萄糖混合接觸反應迅速生成銀鏡，無法從過程中去取得奈米銀，但是蛋殼反應器可以得到奈米銀粒子。因此，我們想找出最佳條件方法，探討此方式來合成穩定的奈米粒子。



圖 8 反應後蛋殼內溶液經由放置一天，溶液變成銀鏡鍍上玻璃瓶表面。

## (二)、改變蛋殼內硝酸銀濃度比較

我們取不同濃度的硝酸銀溶液 (0.5、0.25、0.1、0.05、0.01M，各 20.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$  (16 M，3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液 (0.25 M，20 mL)，置於加熱板 (約  $60^\circ\text{C}$ ) 上置於一段時間 (30 分鐘)，取出蛋殼內溶液以分光光度計測量吸收度 (圖 9)。

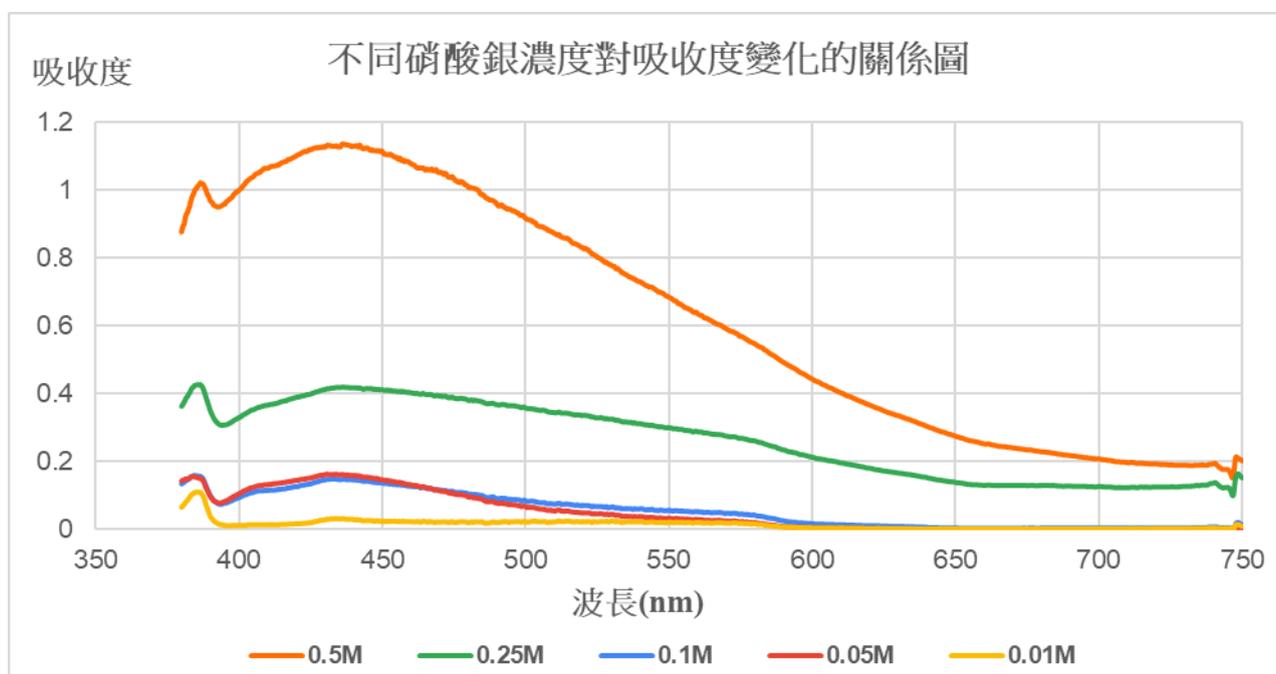


圖 9 不同硝酸銀濃度對吸收度的變化關係圖

我們取出蛋殼內澄清溶液用分光光度計進行測量，蛋殼外溶液因為呈現黑色混濁，無法以分光光度計測量。從實驗上結果上來看，硝酸銀 0.5 M 的吸收度最高，顏色較深，其吸收

度曲線較其他濃度，在 400-450nm 有明顯吸收峰，推測為硝酸銀濃度高，反應性良好且反應速率較快，還原銀變成奈米粒子的數量在同時間下也較多。

此外，用來配置多倫溶液的硝酸銀濃度越高，蛋殼外燒杯溶液顏色速度愈快，外部溶液會變黃後迅速轉變為黑色沉澱及玻璃瓶壁上鍍上銀鏡，蛋殼內部則是溶液呈現黃色至紅色的澄清液體，蛋內膜雖然轉變為黑色，但溶液內未出現銀鏡析出金屬銀的現象。多倫溶液的硝酸銀越濃，反應速率越快，越快看到顏色的變化。

### (三)、改變蛋殼外葡萄糖濃度比較

雖然從前一實驗的條件結論得到，控制變因在蛋殼內放置 0.5 M 的硝酸銀濃度溶液，蛋殼外放置葡萄糖溶液去反應會得到較佳，但由於葡萄糖濃度太高，反應變化太過迅速，會無法測得到較佳的奈米粒子形成，我們選擇取稍低濃度的硝酸銀溶液 (0.05M, 5.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$ (3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液 (1、0.5、0.25、0.1、0.05M, 25 mL)，置於加熱板 (約 60°C) 上置於一段時間 (30 分鐘)，取出蛋殼內溶液以分光光度計測量吸收度 (圖 10)。

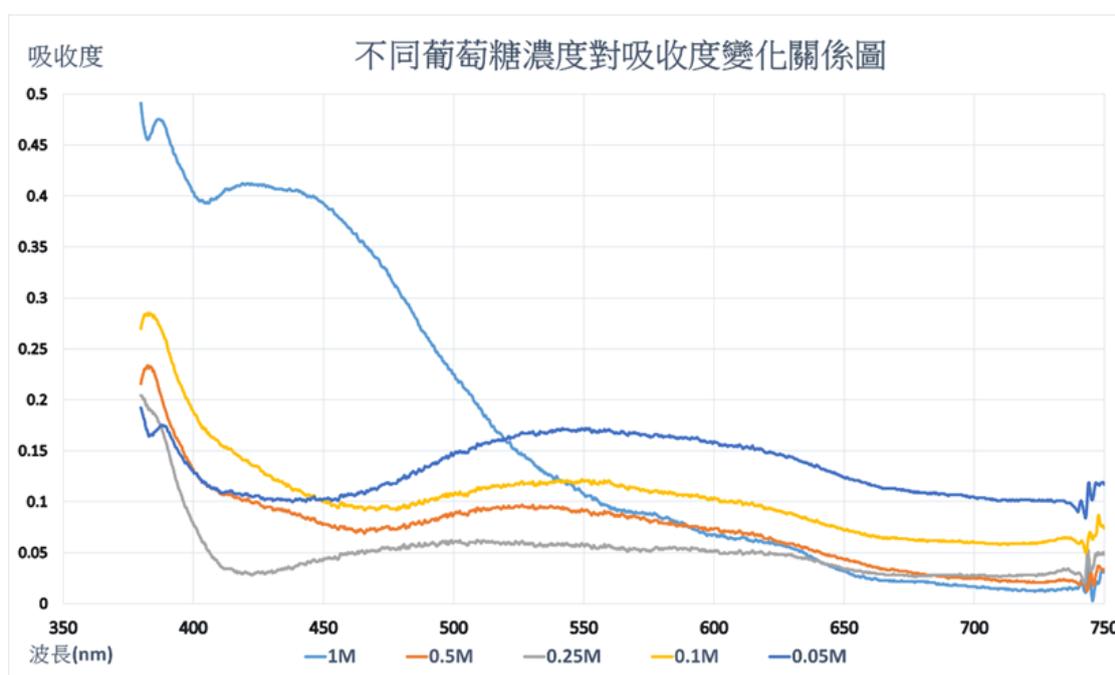


圖 10 不同葡萄糖濃度對吸收度變化關係圖

1M 的葡萄糖濃度吸收度曲線較其他濃度在波長 350-450nm 有個明顯吸收峰，葡萄糖濃度越高，蛋殼內的顏色變化越快，推測因為葡萄糖濃度高，反應性良好且反應速率較快，還原銀變成奈米粒子的數量在同時間下也較多，此外，葡萄糖濃度高，跑入蛋內與多倫反應的速率越快，使得蛋內溶液顏色變化較快。

#### (四)、改變蛋殼外溶液溫度比較

取硝酸銀溶液 (0.05M, 5.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$  (3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液 (1 M, 25 mL)，置於恆溫槽 (0、20、40、60、80°C) 平台上靜置一段時間 (30 分鐘)，取出蛋殼內溶液以分光光度計測量吸收度 (圖 11)。

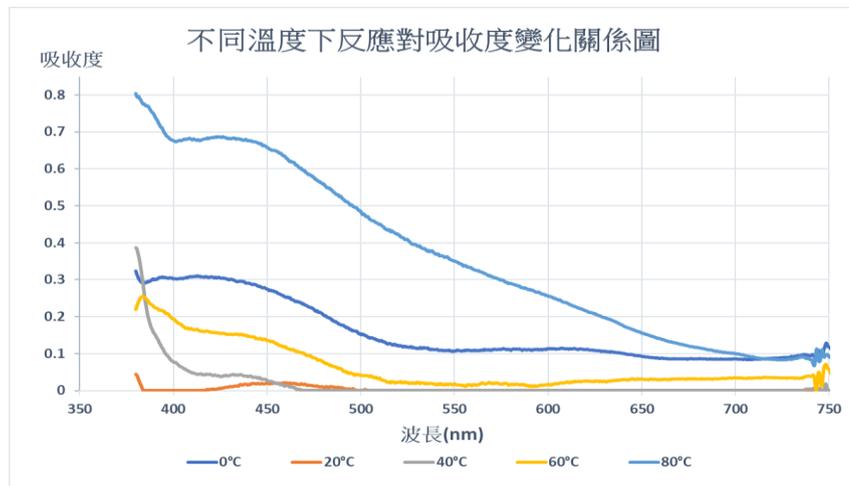


圖 11 不同溫度下反應對吸收度變化關係圖

溫度越高，蛋外液體顏色越快變深，推測是因溫度會影響分子的運動速度，溫度上升讓分子的運動速度加快，讓分子碰撞的頻率增加，反應速率增加，而次高峰是 0°C 的原因我們認為是環境在低溫狀態中，較不容易使原子聚集成大顆粒的銀金屬，有利於奈米銀生成，所以在 400-450 nm 也有很強的吸收峰。

#### (五)、改變放置天數比較

取硝酸銀溶液 (0.05M, 5.0 mL)、濃氨水  $\text{NH}_3$  (3 滴) 配置成多倫試劑 ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液 (1 M, 25 mL)，置於加熱板 (約 60°C) 上置於一段時間 (30 分鐘)，在室溫下放置天數 (0、24、48、72 小時)，取出蛋殼內溶液以分光光度計測量吸收度 (圖 12)。

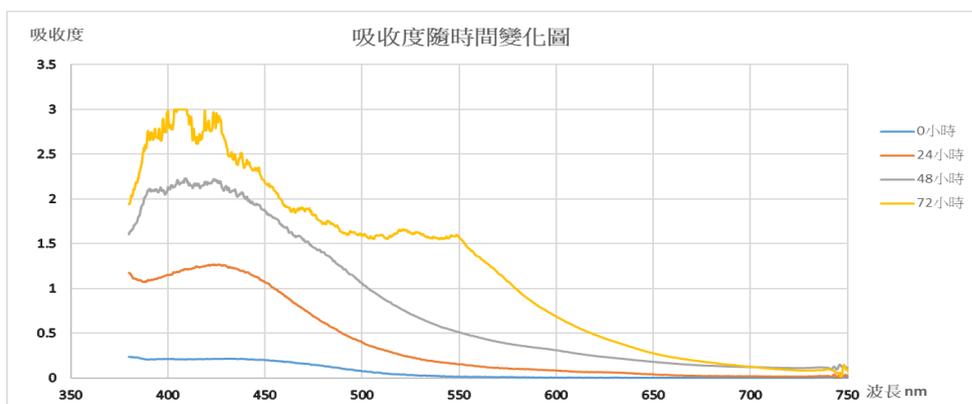


圖 12 多倫溶液吸收度隨時間變化圖

放置天數越多，吸收度越高，但同時吸收峰會漸漸產生比較複雜的變化，未加入保護劑的情況下，顏色會漸漸轉深及變為混濁，大概兩天至一個禮拜以後，玻璃瓶壁上會鍍上銀鏡，有加入保護劑像是聚乙烯基吡咯烷酮 PVP 或溴化十六烷三甲基銨 ( $C_{19}H_{42}BrN$ , CTAB) 等界面活性劑，則可以保存更久的時間。

#### (六)、加入穩定劑比較

從上面結果可以推論到多倫試劑濃度越高，葡萄糖濃度越高，加熱溫度越高，有助於銀的奈米粒子生成，但是所得溶液也不穩定，容易析出銀鏡。我們猜測說，反應物濃度太高，生成粒子容易聚集成尺寸大的銀粒子；濃度太稀薄則生成奈米粒子數較少，反應需要等待較長的時間。我們嘗試加入不同穩定劑，像是 CTAB、PVP 和檸檬酸鈉，不會使粒子太快發生聚集。因此我們在上述反應溶液中，放置兩日反應所測得的圖形 (圖 13)。

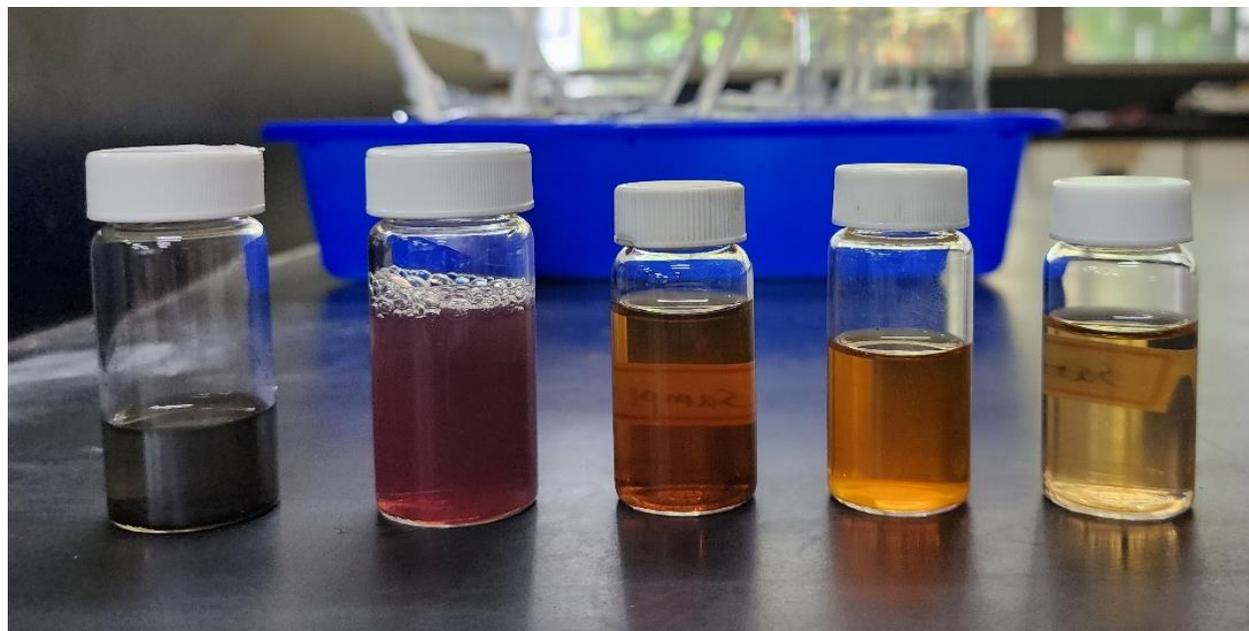


圖 13 五瓶接放置兩天時間，左一未加入保護劑，左二、左三加入 CTAB 為保護劑；左四、左五為加入 PVP 及檸檬酸鈉為保護劑。

由圖中顯示，五瓶溶液都為  $AgNO_3$  與 0.25 M 葡萄糖反應，左一溶液為 0.05 M  $AgNO_3$  反應並未加入穩定劑，可以看到過了兩天以後，瓶壁產生銀金屬析出。左二 ( $AgNO_3$  : 0.1M)、左三 ( $AgNO_3$  : 0.05M) 為加入 CTAB 作為穩定劑，可以發現過兩天後，顏色變深速度較快。左四 ( $AgNO_3$  : 0.1M)、左五 ( $AgNO_3$  : 0.05M) 為 PVP 及檸檬酸鈉作為穩定劑，發現過兩天後，顏色仍然為淡黃色。

由上面實驗結果得出，合成出奈米銀粒子需要加入保護劑才可穩定存在，PVP 及檸檬酸鈉可作為蛋殼多倫反應合成奈米銀粒子的最佳穩定劑，以較低  $AgNO_3$  濃度去反應時，得到奈米銀粒子會較穩定，會較慢聚集成大顆粒的銀金屬粒子，此部分雖有加入保護劑，但因等

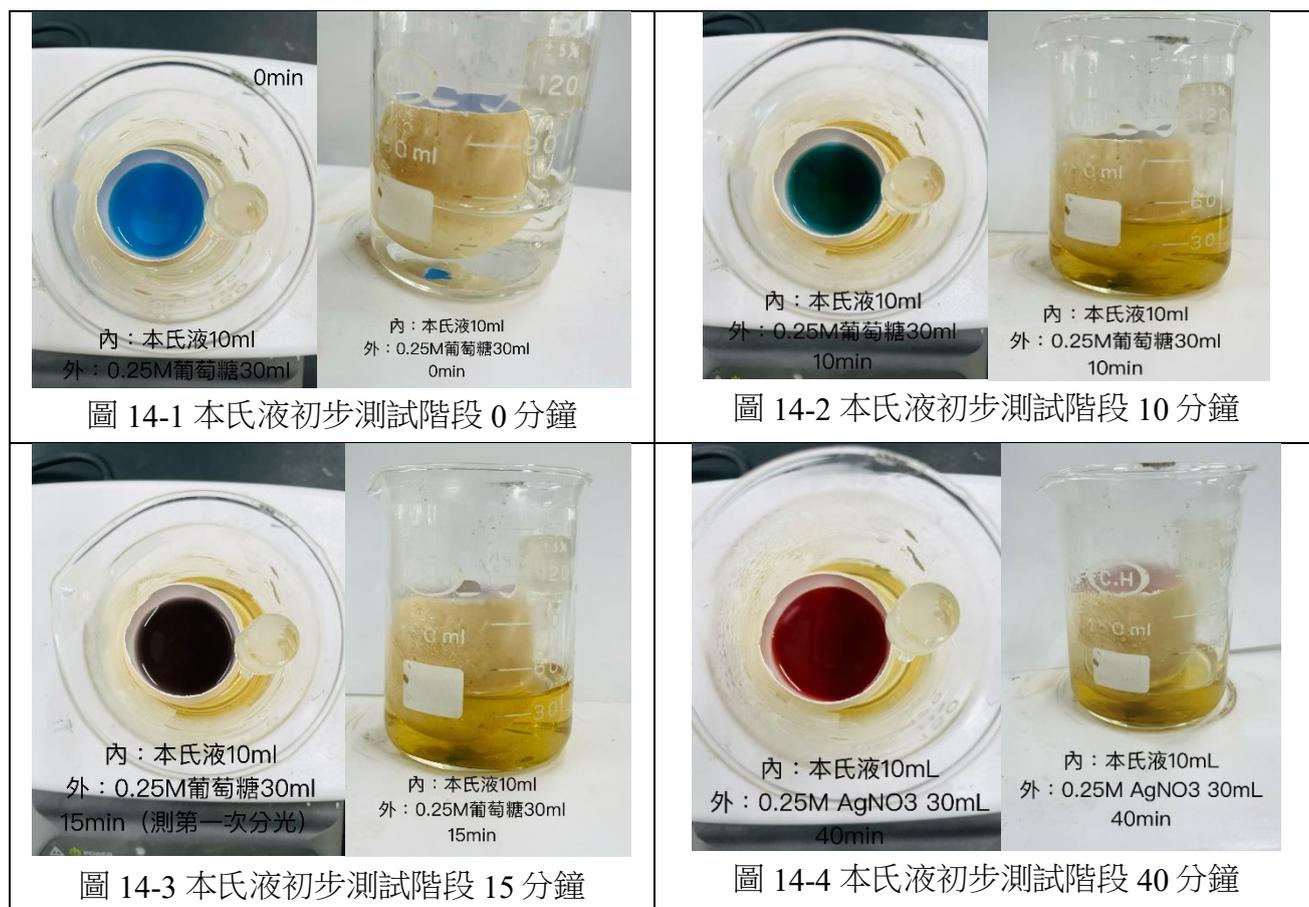
待時間關係，我們未深入探討其規律性，將合成出的奈米銀濃度如果再稀釋並加入適當濃度保護劑後，一般可以在室溫下維持一個月或更久的時間。

## 二、找出本氏液反應中的濃度與奈米粒子變化的關係

### (一)、初步測試階段

雞蛋容器內放入本氏液，雞蛋外放 0.25M 葡萄糖，讓他們透過蛋膜慢慢做滲透反應，蛋內顏色由藍色轉為綠色，最後變成紅色固體沉澱；蛋外溶液從透明無色變成黃色(表六)。

表六、將蛋內放本氏液，蛋外放葡萄糖溶液進行反應隨時間變化過程



本氏液反應後，我們分別取出蛋殼內溶液和蛋殼外溶液，蛋殼內溶液有紅色沉澱 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )，蛋殼外的溶液為澄清透明淡黃色，以雷射筆照射(圖 15-1、圖 15-2)，蛋殼內有微弱廷得耳效應，推測奈米粒子已聚集為紅色沉澱( $\text{Cu}_2\text{O}$ )；因為蛋殼外比蛋殼內溶液有較明顯的廷得耳效應(圖 15-2)，因此，我們取蛋殼外澄清溶液以分光光度計測量吸收度，發現其在 390 nm 左右會有明顯吸收峰(圖 15-3)。

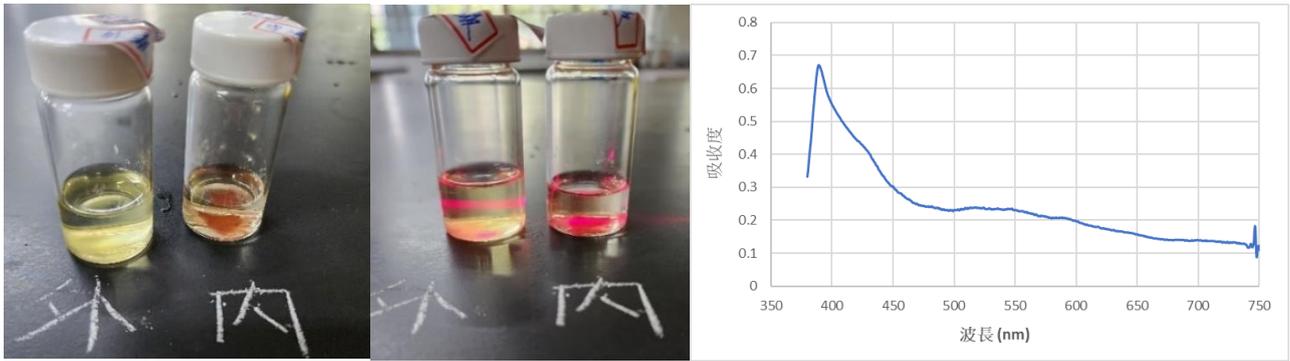


圖 15-1 取出蛋殼內外溶液 圖 15-2 以雷射筆照射 圖 15-3 蛋殼內溶液吸收光譜圖

## (二)、改變蛋殼外葡萄糖濃度比較

取本氏液 5 mL 放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置不同濃度的葡萄糖溶液 (1、0.5、0.25、0.1、0.05 M，25 mL)，在加熱板上加熱 20 分鐘 (溫度約 60°C)，取出蛋殼外澄清溶液以分光光度計測量吸收度(圖 16)。

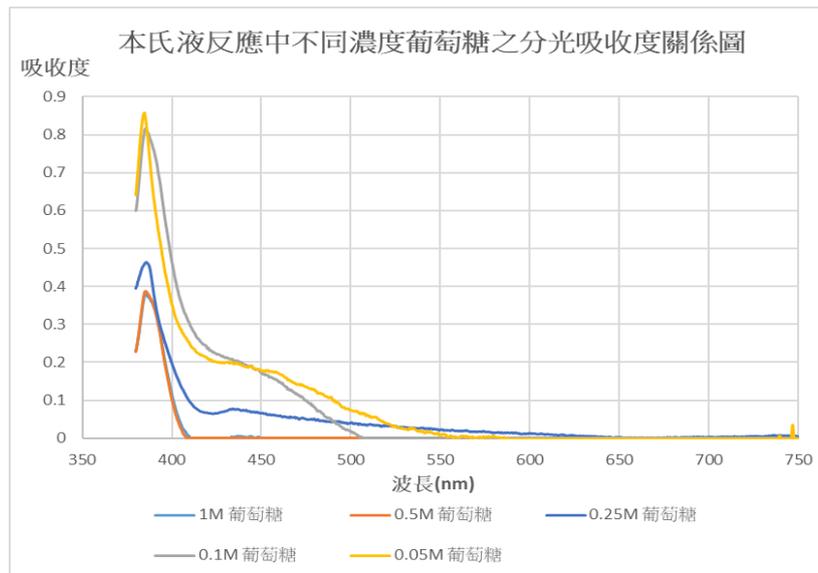


圖 16 不同濃度葡萄糖之分光吸收度關係圖

葡萄糖濃度越低，所測得吸收度越大，且趨勢有明顯正相關，推測在低濃度下，本氏液與葡萄糖的反應性較小，因此容易反應成尺寸較小的奈米粒子而非固體沉澱。

另外，pH 值的大小也可能影響反應的因素，由參考文獻<sup>[3]</sup>的資訊有提到，Cu<sub>2</sub>O 的生成隨著 NaOH 含量的變化而變化，這可以透過葡萄糖在不同 pH 值下的不同還原反應性來解釋：在較高 pH 值下增加反應性會導致形成更大的 Cu<sub>2</sub>O 顆粒。我們推測在反應進行時，蛋殼內的本氏液溶液鹼性較高，蛋外燒杯內一開始是純水，鹼性較低，因此 Cu<sub>2</sub>O 顆粒會在蛋殼外的燒杯溶液生成，而非蛋內容器生成。

如果樣品靜置數天，就會觀察到 Cu<sub>2</sub>O 的沉降，參考文獻<sup>[3]</sup>提到沉降可能為兩個因素：(i) 尺寸和 (ii) 聚集。最小的 Cu<sub>2</sub>O 顆粒需要較長的沉澱時間 (約 12 小時)，而較大的顆粒在

30–45 分鐘內完全沉降。聚集是小顆粒（ $0.5\ \mu\text{m}$  及以下）沉降的關鍵因素，我們得到蛋殼內溶液為紅色沉澱，溶液內廷得耳效應微弱，推測裡面粒子皆已聚集為尺寸較大的  $\text{Cu}_2\text{O}$  紅色沉澱；蛋殼外溶液為澄清黃色液體，有明顯的廷得耳效應，在不加保護劑的情況下，此液體放一個星期後會看見有紅色沉澱，與奈米銀不同之處是：所合成的奈米粒子不加保護劑時，奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  穩定度較高和沉澱速度比較慢。

此外，也可以透過在顆粒表面沉積穩定劑分子來防止聚集，例如聚乙烷基吡咯烷酮 PVP 或者是溴化十六烷三甲基銨（ $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ , CTAB）對  $\text{Cu}_2\text{O}$  奈米顆粒有效的穩定劑。

### 三、 找出粒子在蛋殼膜容器反應之內外溶液滲透擴散變化現象

#### (一)、pH 值變化

取  $\text{NaOH}$  ( $0.05\text{M}$ ,  $10\text{mL}$ ) 置於蛋殼內，蛋殼外容器放置  $30\text{mL}$  蒸餾水進行擴散實驗(圖 17-1)，蛋內/蛋外之 pH 值皆每 5 秒量測一次， $\text{HCl}$  的操作也是相同方法。(圖 17-2)

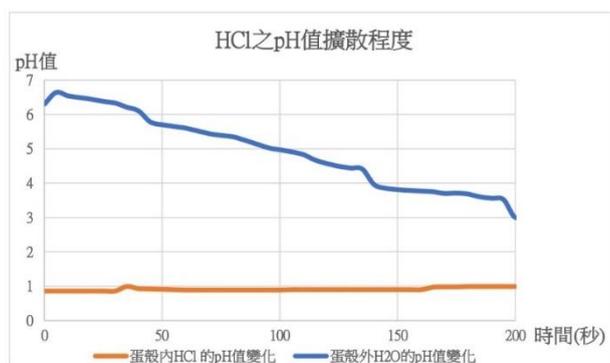


圖 17-1 HCl 之 pH 值擴散程度變化圖



圖 17-2 NaOH 之 pH 值擴散程度變化圖

由上述圖 17-1、圖 17-2 判斷，由蛋內往外所形成的擴散作用，200 秒內酸性藥品及鹼性藥品皆使蛋外蒸餾水的 pH 值有明顯變化，而再經過 200 秒後，擴散的速率減慢，pH 值變化速度趨於恆定，如  $\text{NaOH}$  蛋外 pH 值過 30 分鐘後的 pH 值為 10.24，過 1 小時後的 pH 值為 10.51。因此我們認為當擴散接近均勻時，其速率會緩慢下來，200 秒時， $\text{HCl}$  蛋外和  $\text{NaOH}$  蛋外水溶液皆改變 pH 值 3 左右，推測強酸的  $\text{H}^+$ 、強鹼  $\text{OH}^-$  對於蛋膜的擴散作用效果是差不多的。

過了一天之後， $\text{NaOH}$  溶液的蛋內 pH 值變為 9.57，蛋外 pH 值變為 9.58，兩者趨近於相同，蛋內 pH 值變低可能是因為吸收了空氣裡的  $\text{CO}_2$ ，或是因為吸收了蛋內釋放的  $\text{H}_2\text{S}$ ，導致平衡後 pH 值略微酸性，結論為放置長時間達平衡後，蛋內外溶液的 pH 值會趨近於相等。

#### (二)、導電度值變化

取導電度計以  $1413\ \mu\text{s}/\text{cm}$  校正液校正至 141 後，以蛋殼內放  $0.1\ \text{M}$ ， $20\ \text{mL}$  的鹽類溶液 ( $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{AgNO}_3$ )，蛋殼外放置  $20\ \text{mL}$  蒸餾水並進行測量。(圖 18)

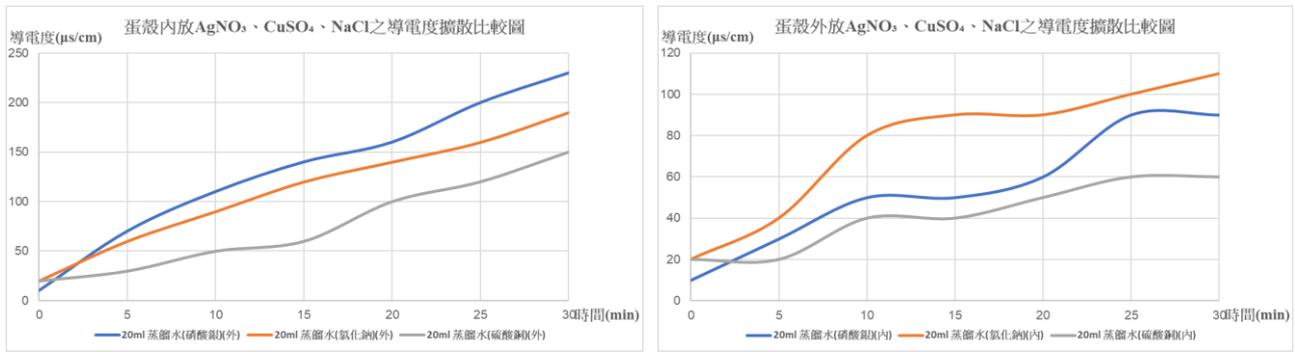


圖 18 (左)為蛋殼內放不同離子溶液向下擴散對外面 20 mL 蒸餾水導電度隨時間變化；(右)為蛋殼外燒杯放不同離子溶液向上擴散對蛋容器裡面 20 mL 蒸餾水導電度隨時間變化。

蛋殼內放不同離子溶液向下擴散的速率： $\text{AgNO}_3 > \text{NaCl} > \text{CuSO}_4$ ，蛋外燒杯放不同離子溶液向上擴散入蛋殼內的速率： $\text{NaCl} > \text{AgNO}_3 > \text{CuSO}_4$ ，在離子導電度測量，可發現離子或粒子由蛋殼內(上)擴散至蛋殼外(下)都比由蛋殼外(下)而蛋殼內(上)的擴散速率較快，因此在蛋外燒杯反應變化速率會比蛋殼內的反應變化速率較快速， $\text{CuSO}_4$ 在蛋內蛋外擴散與  $\text{NaCl}$  和  $\text{AgNO}_3$  相比都是最慢的，這可能會與蛋殼膜蛋白成分和粒子交互作用力有關，不過，以蛋殼膜分隔內外離子溶液時，皆會因為離子交互擴散因素，比直接拿兩種溶液互相混合作用反應還慢，因此，對於變化劇烈的化學反應便可利用此蛋殼反應器方法來達到蛋殼內外有不同反應變化的效果。

1. 蛋殼內放硝酸銀往下方蛋外擴散之導電度數據:

表七、蛋殼內硝酸銀之導電度擴散數據

時間(min)	0	5	10	15	20	25	30
20mL AgNO <sub>3</sub> 0.1M (內)	9350	8750	8660	8680	8140	8560	8320
20mL 蒸餾水 (外)	10	70	110	140	160	200	230

2. 蛋殼外硝酸銀往上方蛋內擴散之導電度數據:

表八、蛋殼外硝酸銀之導電度擴散數據

時間 (min)	0	5	10	15	20	25	30
20mL 蒸餾水 (內)	10	30	50	50	60	90	90
20mL AgNO <sub>3</sub> 0.1M (外)	9210	8980	8790	8700	8640	8540	8430

## 陸、討論

### 一、手持顯微鏡觀察

我們向學校的生物實驗室借手持顯微鏡，把反應後的蛋殼膜保留下來，放至顯微鏡下分別觀察反應後的蛋殼內外膜的外觀構造，顯微鏡每格刻度為 100  $\mu\text{m}$ 。

#### (一)、未反應的蛋膜的顯微鏡觀察

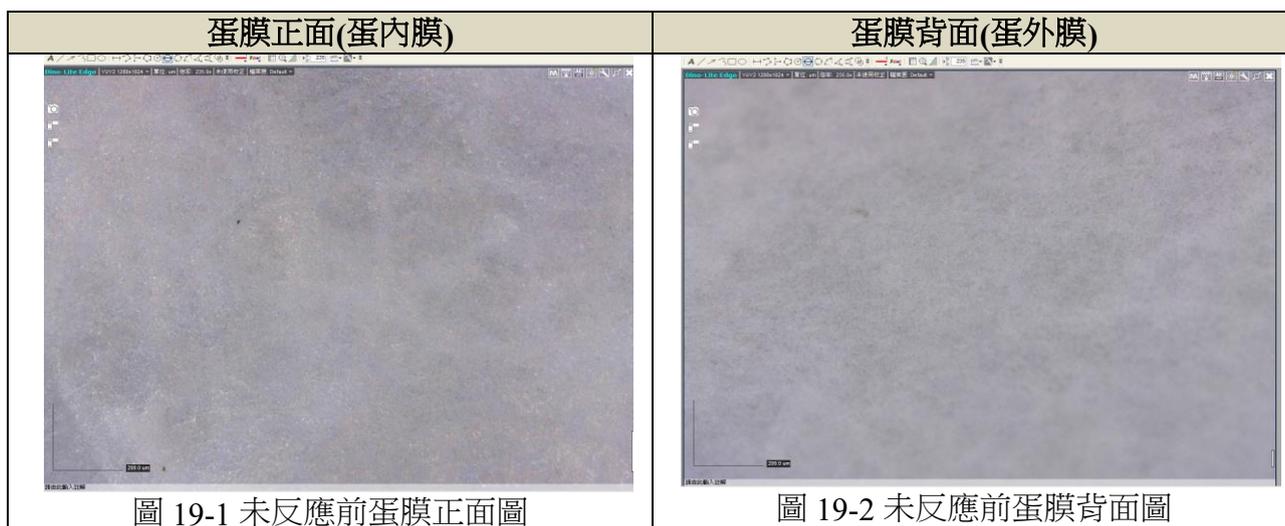


圖 19 中，正常蛋膜內外膜表面皆為平整，從顯微鏡底下的蛋膜表面可觀察到外觀呈現灰色，內外膜彼此差異並不大。

#### (二)、多侖反應

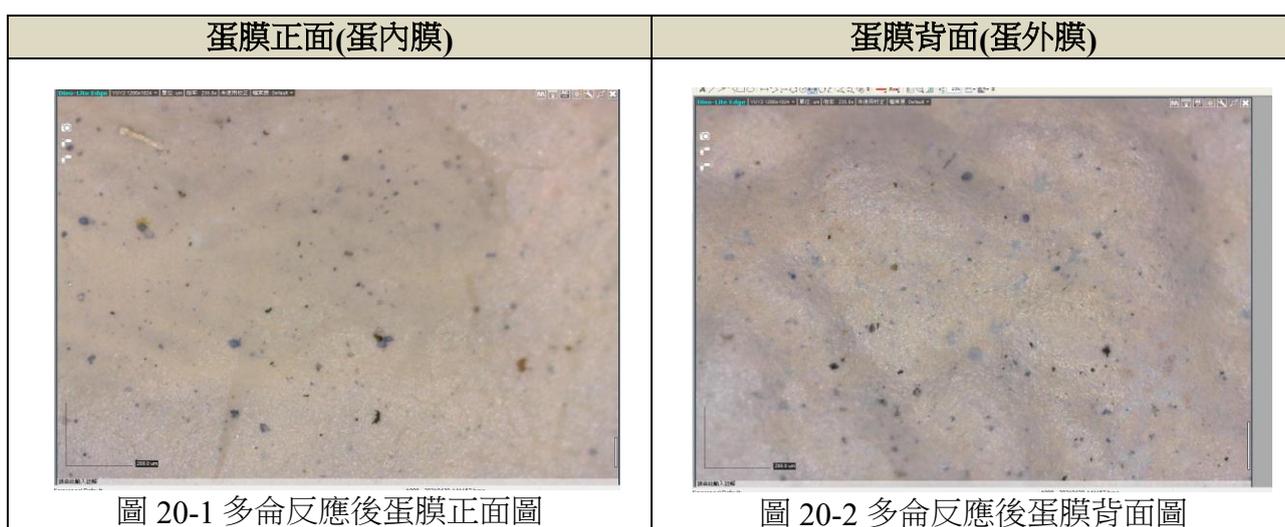


圖 20 中，多侖反應後在蛋殼膜內膜和外膜皆出現黑色斑點，外膜的黑色斑點較多且密集，內膜較少。推測多侖反應中，蛋外燒杯生成銀金屬的速率較快，反應性較蛋內好，因此出現密集的黑點；蛋內反應性較小，因此，蛋殼容器內容易生成尺寸小奈米粒子。

### (三)、本氏液反應

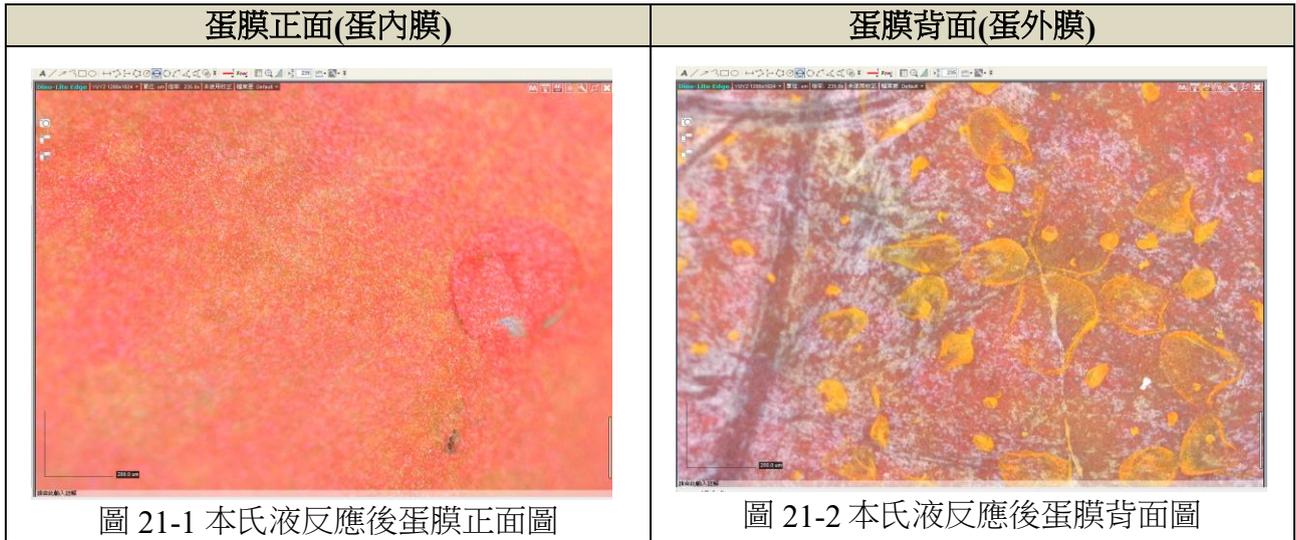


圖 21 中，內膜為明顯的紅色，原因為有  $\text{Cu}_2\text{O}$  的沉澱生成，但是外膜的狀況有所不同，外膜呈現粉色不均勻且有黃色斑點分布，推測內外反應程度情況不同，蛋內生成紅色的  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉澱，蛋外燒杯則生成黃色的奈米粒子。

### 二、以 DLS (型號：ELSZ-2000) 測定奈米粒子的粒徑

DLS 為動態光散射法 (Dynamic Light Scattering) 是一種可以簡易量測奈米粒徑的技術，主要原理為布朗運動，溶液中的奈米粒子會依據粒徑大小產生不同程度的布朗運動。當光照射在這些粒子上會產生散射光，利用這些變化波動，可以量測溶液中粒子的大小測定奈米粒子粒徑，我們拿 0.1 M 硝酸銀加氨水(16M, 3 滴)試劑和 0.05 M 葡萄糖加熱反應後生成奈米銀樣品並加入 PVP 為保護劑，外觀為紅色澄清液，送至大學端請研究生幫忙測定 DLS，經 DLS 測量後平均粒徑為 351 nm，如下圖 22 (左)所示。

我們將本氏液與 0.05 M 葡萄糖反應後奈米溶液樣品加入 2 滴 0.1 M 的 CTAB，外觀為淡黃色送至大學實驗室測定 DLS，以 DLS 測量平均粒徑為 9.4nm，如下圖 22 (右)所示。

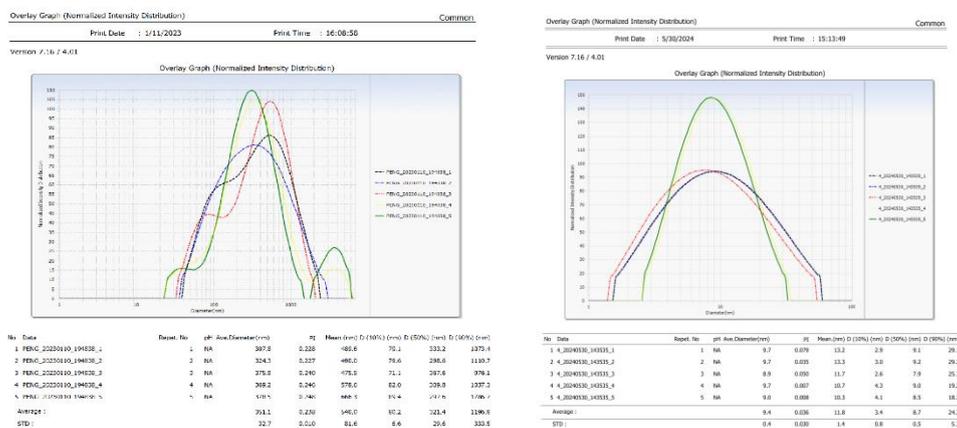


圖 22 以 DLS 測定奈米粒子粒徑圖表，左圖：多倫反應、右圖：本氏液反應。

我們以蛋殼內放置本氏液，蛋殼外放置不同濃度的葡萄糖，以 80°C 下加熱 50 分鐘，取出蛋外燒杯澄清溶液，加入 2 滴 0.1M 的 CTAB 作為穩定劑，送至大學端測定 DLS 粒徑，所得到結果如下(表九、圖 23)，由圖表顯示，平均合成奈米粒子粒徑介於 100~1000 nm，此結果接近論文所觀察，吸收光在橙色至黃色的奈米 Cu<sub>2</sub>O 粒徑約在 1 μm，我們所測得為平均粒徑也接近在 ~0.1 μm，因此推測我們經由蛋殼反應可以合成出奈米 Cu<sub>2</sub>O 溶液，此外，當葡萄糖濃度較低時，所合成出奈米粒子粒徑較低，以 0.05 M 葡萄糖反應可以得到粒徑約 9.4 nm 的奈米粒子。

表九、本氏液與不同濃度葡萄糖作用之蛋外溶液送測量 DLS 數據表格

葡萄糖濃度 (M)	0.5	0.25	0.1	0.05	0.01
平均粒徑 (nm)	577.7	1056.9	177.4	9.4	399.8
標準差 (nm)	102.5	590	157.7	0.4	95.5

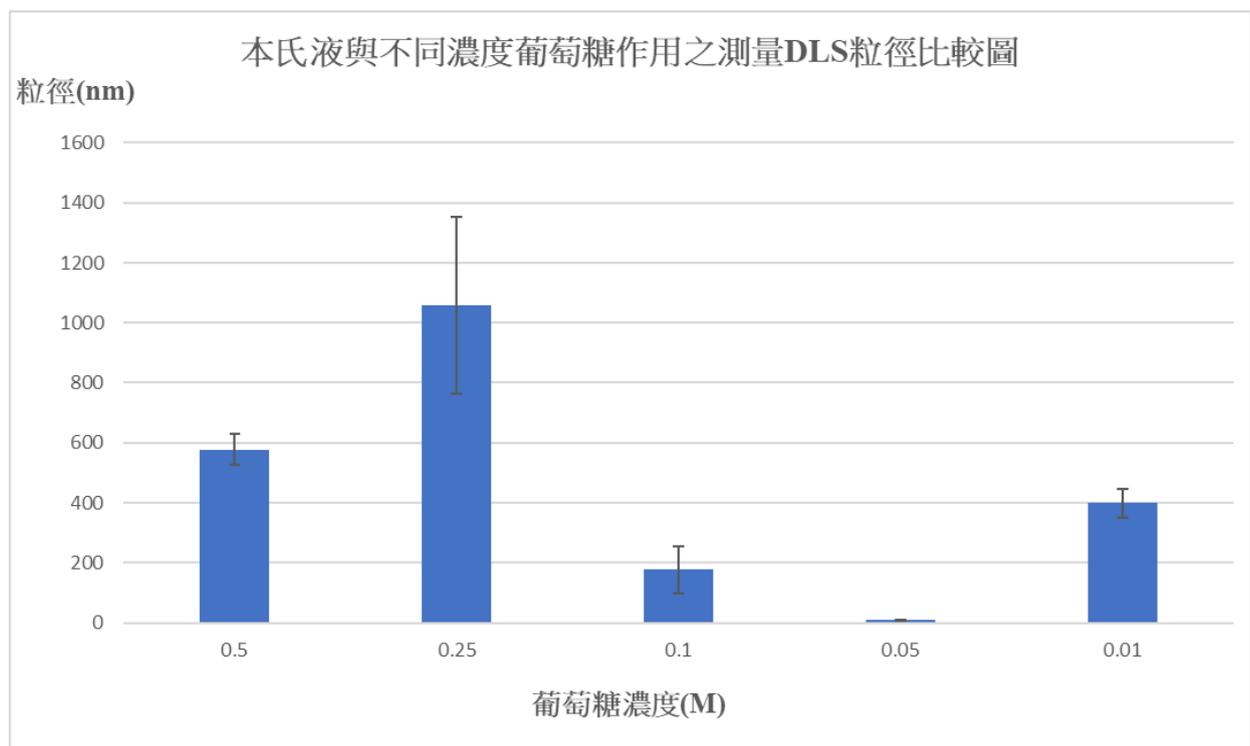


圖 23 本氏液與不同濃度葡萄糖作用之蛋外溶液送測量 DLS 粒徑比較圖

### 三、 將蛋內反應溶液與蛋外反應溶液互換進行反應

#### (一)、多侖反應

取 0.05M 硝酸銀加氨水(16M, 3 滴)25mL 放置於蛋外燒杯，另取 0.1M 葡萄糖溶液 5mL 放置於蛋內，加熱反應。蛋內顏色從原本的透明無色，到 9 分鐘時開始變淡黃，15 分鐘時可以看見明顯變色；蛋外溶液顏色從原本透明無色，9 分鐘時明顯變黃，10 分鐘後開始變黑，15 分鐘時已經完全變黑。(表十)

表十、將蛋內放葡萄糖溶液，蛋外放多侖溶液進行反應變化過程

蛋殼內溶液	蛋殼內溶液
	
圖 24-1 初始蛋內溶液呈現透明無色	圖 24-2 初始蛋外溶液呈現透明無色
	
圖 24-3 過 15 分鐘後蛋內顏色明顯變黃	圖 24-4 過 15 分鐘後蛋外溶液明顯變黑

當多侖溶液放置在蛋外，葡萄糖放置在蛋內，銀鏡反應速率非常快，蛋外溶液大約 10~15 分鐘便明顯變黑，蛋內溶液大約 20 分鐘才明顯變黑；與原本實驗相比，當蛋內放置多侖溶液，葡萄糖溶液放置蛋外燒杯時，反應速度較慢，蛋外溶液約 15~20 分鐘才會明顯變黑，大約 30~40 分鐘後，蛋內溶液才有明顯變黑現象。

由以上實驗可知，因為重力作用由上而下擴散，燒杯外的反應速率變化都會比蛋殼容器內的反應速率快。又當多侖溶液放置於蛋外，葡萄糖放置在蛋內，整體不管蛋內或蛋外反應產生銀鏡速率會較快；相比而言，原先的多侖溶液放置在蛋內，葡萄糖溶液放置蛋外時，總體反應速率較慢，比較能夠生成出穩定奈米粒子溶液。

## (二)、本氏液反應

取 25 mL 本氏液放置蛋殼外燒杯，另取葡萄糖溶液 (0.1M， 5mL) 放置於蛋殼內，加熱反應。發現蛋內的葡萄糖幾乎都滲透到蛋外，與蛋外的本氏液互相混合，蛋內液體明顯減少，蛋內外顏色也都變深且顏色變化速度快。(表十一)

表十一、將蛋內放葡萄糖溶液，蛋外放本氏液進行反應變化過程

蛋殼內溶液	蛋殼外溶液
	
圖 25-1 初始蛋殼內溶液	圖 25-2 初始蛋殼外溶液
	
圖 25-3 過 37 分鐘後，蛋內溶液的顏色變為深黃色	圖 25-4 過 37 分鐘後，蛋外液體變深綠底部有紅色沉澱。

當蛋內放置葡萄糖溶液，蛋外放置本氏液，整體反應速率較快，約 3~5 分鐘蛋內葡萄糖就變黃色溶液，約 30~40 分鐘後，蛋內溶液變成紅褐色，蛋外呈混濁紅褐色，有明顯紅色沉澱；相比之下，在蛋內放置本氏液，蛋外放置葡萄糖溶液時，整體反應速率較慢，大約 6 分鐘後蛋外葡萄糖才變淡黃，約 40 分鐘後蛋內從淺藍色變深綠色，紅色沉澱比較不明顯，沒有像蛋外放置本氏液的狀況，蛋外迅速變成  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉澱。

由以上兩組實驗可知，當蛋內放置葡萄糖，蛋外放置本氏液時，反應速率會大於蛋內放置本氏液，蛋外放置葡萄糖。當本氏液放置蛋外時，會很快產生橘紅色沉澱，但若將本氏液放置在蛋內，反應速率會非常慢，且很長一段時間後也沒有產生紅色沉澱。

從以上結果得知，蛋外反應不論有無將藥品顛倒放置顏色變化速率都較快，把多侖和本氏液放置在蛋外燒杯，整體反應速率都會比較快。

如果內外溶液顛倒，皆不能得到預期的實驗結果，反應後都是蛋殼外燒杯劇烈反應，內部液體趨近於乾掉，不能穩定得到奈米粒子，此原因可能與蛋膜的內外膜差異不同，以及對金屬離子作用力不同而導致的變化。

## 柒、結論

### 一、結論

- (一)、本研究主要目的在製作蛋殼反應器，應用於多侖、本氏液化學反應及離子擴散上，觀察蛋殼及內殼膜和外殼膜的現象變化，成功以毒性小的葡萄糖溶液來還原金屬離子合成出奈米溶液。我們也去比較這些反應分析數據，找出其反應特性，希望進一步應用於奈米粒子的合成上。
- (二)、由多侖反應所生成奈米銀粒子實驗中，我們將蛋殼內放入多侖試劑，蛋殼外放葡萄糖溶液，隔著蛋殼膜進行反應。其中，多侖試劑的  $\text{AgNO}_3$  濃度越高、葡萄糖濃度越高或溫度越高時，對於初始銀奈米粒子生成速率較快，但是在溶液未加入保護劑情況下，反應會持續進行並產生銀鏡。因此，在反應完成後加入保護劑如 PVP 和檸檬酸鈉、CTAB 後，可得較穩定的奈米銀溶液。
- (三)、我們推測多侖反應現象可能原因如下：第一種原因，蛋殼膜有滲透的作用亦有讓物質擴散的作用，可使反應物葡萄糖慢慢滲透入內層蛋中，因此使硝酸銀緩慢產生氧化還原，並防止奈米銀反應作用太快，聚集而生成銀鏡；第二種可能原因， $\text{AgNO}_3$  氧化蛋殼膜上的蛋白質，並還原成奈米銀粒子，又蛋殼膜有良好保護劑的功用，可以在反應時防止奈米銀粒子聚集成較大粒子。
- (四)、由本氏液反應實驗中，我們將蛋殼內放入本氏液，蛋殼外放葡萄糖溶液，隔著蛋殼加熱進行反應。其中，蛋殼內本氏液會迅速反應呈紅色沉澱，蛋殼外則可以得到黃色澄清液體，當葡萄糖濃度越低時，對於奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子生成速率較快，溶液未加入保護劑情況下，奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  溶液可以穩定放置一星期左右，反應完成加入保護劑後，可得更穩定的奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  溶液。
- (五)、我們從本氏液的變化現象可以發現到，本氏液的有效粒子濃度較濃，因此自然情況下，葡萄糖溶液會滲透入蛋殼內，蛋殼內為的本氏液和葡萄糖作用，產生紅色的  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉澱，蛋殼外為本氏液滲透出和葡萄糖作用，產生黃色奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  澄清溶液，以蛋膜反應便能以蛋殼膜分隔內部紅色的  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉澱以及外部的奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  溶液。
- (六)、從導電度實驗中得知離子滲透擴散速率為  $\text{NaCl} > \text{CuSO}_4 > \text{AgNO}_3$ ， $\text{CuSO}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  對於蛋膜滲透速率緩慢。此外，我們也猜測  $\text{CuSO}_4$  以及  $\text{AgNO}_3$  可能會氧化蛋膜，不過從其變化速率觀察得到，其氧化程度不明顯，主要仍是與葡萄糖進行反應。
- (七)、我們也有將反應後蛋膜以手持顯微鏡觀察，發現到蛋的內膜和外膜在外觀上有些

許差異，可以推測兩溶液被蛋膜隔開後，蛋殼內和蛋殼外的反應性應有所不同。

(八)、此外，將合成出的奈米粒子送至大學 DLS 測量平均粒徑，以多侖反應的樣品所測得平均粒徑為 351 nm，本氏液和 0.05 M 葡萄糖反應測得平均粒徑為 9.4 nm。

## 二、 未來應用及發展

- (一)、我們實驗在多侖和本氏液反應可以得到奈米粒子，這些奈米粒子雖可以從一些實驗現象，如：凝聚析出、吸收光譜、DLS 動態光散射等等，去推測其可能為奈米銀或奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子，但仍需高精密分析儀器如電子顯微鏡等，去做進一步驗證我們所合成出的粒子是否為奈米銀或奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子。
- (二)、未來會以合成穩定的奈米粒子為目標，改良操作實驗的合成程序，如嘗試以不同試劑濃度和其他變因(如：改變反應物濃度和比例、溫度、pH、溶劑等)；使用不同的還原劑(如：維他命 C、硼氫化鈉等)或其他金屬離子；加入穩定劑(界面活性劑、聚乙基吡咯烷酮 PVP)等去合成穩定的奈米顆粒，並去探討各個變因影響生成的顆粒尺寸大小。
- (三)、未來我們去嘗試更多反應類型，分析蛋內外膜成分與反應的相關特性，並藉由蛋殼內外的反應差異，用作分離不同的生成物或作為非勻相催化等非接觸型反應，去往更多方向做深度了解與探討。
- (四)、本實驗的主要優點在於應用試劑簡單且成本低，具有發展上潛力。日常吃完的雞蛋所剩下的蛋殼廢棄物是可以拿來回收再利用，我們希望讓原本被丟棄廢棄物能應用在科學上，除了像是文獻<sup>[1]</sup>提到的合成奈米棒電極導電材料或離子交換膜，也可作為生物相容組織，如醫療上奈米抗菌薄膜等天然生物相容性材料，希望在這些材料上都能夠開發出來並有所發展與應用。

## 捌、參考資料及其他

1. Xinghua Meng, Da Deng (2016). Trash to Treasure: Waste Eggshells Used as Reactor and Template for Synthesis of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Nanorod Arrays on Carbon Fibers for Energy Storage. *Chem. Mater.*, 2016, 28, 11, 3897–3904. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14053>
2. Reda M. El-Shishtawya, Abdullah M. Asiri, Maha M. Al-Otaibia (2011). Synthesis and spectroscopic studies of stable aqueous dispersion of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2011, 79, 5, 1505-1510. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142511003568>
3. Natalia E. Markina, Mikhail V. Pozharov, Alexey V. Markin (2016). Synthesis of Copper(I) Oxide Particles with Variable Color: Demonstrating Size-Dependent Optical Properties for High School Students. *J. Chem. Educ.*, 2016, 93, 4, 704–707. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00563>
4. Nakano T, Ikawa NI, Ozimek L (2003). Chemical composition of chicken eggshell and shell membranes. *Poultry Science*, 2003, 82, Issue 3, 510–514. <https://doi.org/10.1093/ps/82.3.510>
5. 陳怡兆 (2010)。蛋之形成、構造及成分–畜產加工主題區–農業知識入口網。2024.3.4 截自 <https://kmweb.moa.gov.tw/subject/subject.php?id=30328>
6. 張育唐，陳藹然 (2011 年 11 月 18 日)。比爾定律與吸收度。2024.3.4 截自 <https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=40839>
7. 水中導電度及其測定(無日期)。載於教育部國民及學前教育署。2024.3.4 截自 <https://vtedu.k12ea.gov.tw/uploads/1608794327388X6W0pW5x.pdf>
8. Pei-Ying Lin, Chiung-Wen Hsieh, Pei-Chuan Tsai, and Shuchen Hsieh (2014). Porosity-Controlled Eggshell Membrane as 3D SERS-Active Substrate. *ChemPhysChem*, 2014, 15, 1577 – 1580. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201301222>
9. 李祐慈。(2002)。界面活性劑對硫奈米微粒形成機制的影響。台灣 2002 年國際科學展覽會。
10. 劉議琦，黃丞偉，馬晟晏。(2012)。做透透，玩透透。中華民國第 52 屆中小學科學展覽會。
11. 李昀真，洪袖凌，陳政群。(2014)。參透滲透。中華民國第 54 屆中小學科學展覽會。
12. 李馥安，黃玟瑜。(2009)。膜力通道---蛋膜粒子通道滲透速率之研究。中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會。
13. 此作品說明書有標註引用之圖片、表格皆引用自網路公開內容及已發表於公眾期刊文獻，如未標註引用資料，為研究者本人自行製作或繪製而成。

## 【評語】 050207

此一研究工作主要目的在製作蛋殼反應器，應用於多倫、本氏液化學反應及離子擴散上，觀察蛋殼及內殼膜和外殼膜的現象變化。同時希望使用葡萄糖溶液來還原金屬離子合成出奈米溶液。有深入探討文獻分析，實驗過程也觀察仔細，報告撰寫相當具有邏輯，在分析奈米粒子粒徑大小方面，並沒有使用大專院校才有的大型儀器設備，而是使用了高中可以有的吸光光譜儀再搭配文獻報導的奈米粒子吸光光譜研究，藉此分析產物的粒徑，非常值得讚賞。以下一點建議：建議整個研究應該著重在蛋膜的性質、以及蛋膜如何影響各種物質由內到外滲透的速度，並用分子層級的作用力來探討。而不是著重在奈米粒子的合成。

## 作品簡報

蛋說無妨，殼以實驗——

以蛋殼作為反應器合成奈米粒子探討

# 壹、研究動機

我國每年對雞蛋的需求極大，產生出的蛋殼廢棄物少數被用作肥料，但絕大多數都被丟棄了，所以我們想找出將蛋殼回收再利用的綠色化學相關應用。我們找到一篇來自底特律韋恩州立大學的Xinghua Meng 等研究人員將蛋殼用作「化學反應器」(圖1-1)的方法，合成出含硫的奈米碳棒並用作電池電極[1]。文獻中的蛋殼並無挖洞，所以反應時間較長，因此我們比較了挖洞和不挖洞的蛋殼反應器(圖1-2)。我們用蛋膜分隔兩物質並利用其滲透特性進行化學反應，如多倫反應、本氏液氧化還原等等進行實驗，溶質在蛋膜互相傳輸不只是粒子尺寸和孔隙大小，也會受到溶質與蛋膜分子間的交互作用力、重力、蛋殼反應器空間結構等影響，因此可以觀察到物質進出及變化差異。

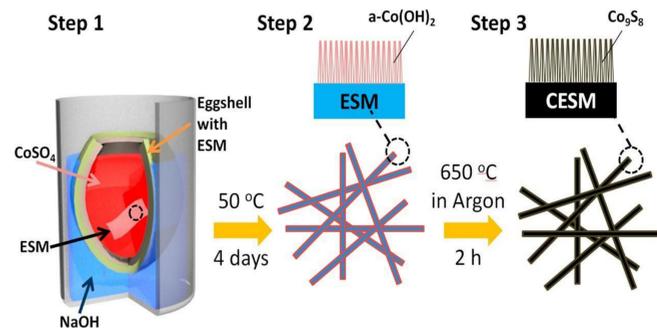


圖1-1 用蛋殼反應器製造電池電極示意圖。[1]

# 貳、研究目的

- 一、以蛋殼反應器進行多倫與本氏液反應去探討合成穩定奈米粒子條件與特性。
- 二、利用pH值、導電度去研究不同離子透過蛋膜擴散之速率的關係。
- 三、利用手持顯微鏡、化學變化，比較蛋內外膜擴散之不同現象及內外差異性。

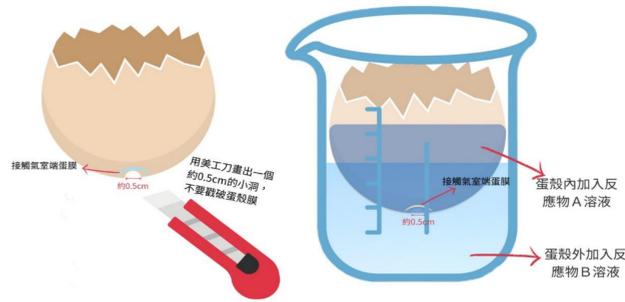


圖1-2 蛋殼反應器。

# 參、研究設備及器材



圖2-1 雞蛋開孔器



圖2-2 分光光度計pasco



圖2-3 pH計



圖2-4 導電度計



圖2-5 恆溫槽



圖2-6 手持顯微鏡  
(Dino-Lite - AM4115TL)

# 肆、研究過程或方法

## 一、原理探討

### (一) 儀器原理

#### 1、分光光度計

當一束光通過含吸收物種的介質時，光束的功率由  $I_0$  調減至  $I$ ，此時，定義介質的穿透率(transmittance):  $T=I/I_0$   
介質的吸收值(absorbance, abs)  $A$  可表示為:  $A=\log(I_0/I)=-\log T$   
在單一波長的光中，吸收值直接正比於通過介質與濃度  $c$  之吸收物種的光徑  $b$  (下面示意圖參考資料符號為  $l$ )，其關係式可表示成:  
 $A=\epsilon bc$   
此即為比爾定律(Beer's Law)。其中， $\epsilon$  為莫耳吸收係數(molar absorptivity)。

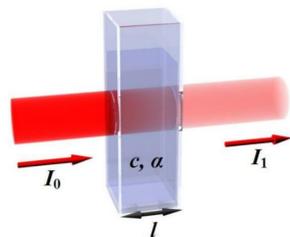


圖3 比爾定律吸收光路徑的示意圖。[6]

#### 2、導電度計

電極常數  $K$  為兩電極間距離與面積之比值:

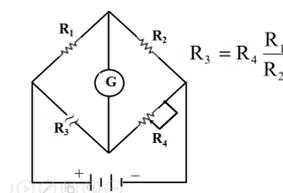
$$K=d/a$$

- $K$ : 電極常數( $\text{cm}^{-1}$ )
- $a$ : 電極之有效面積( $\text{cm}^2$ )
- $d$ : 兩電極間之距離( $\text{cm}$ )

導電度  $\kappa$  (conductivity): 溶液通過電流之能力

$$\kappa=G \times K$$

- $\kappa$ : 導電度( $\text{S/cm}$ )
- $G$ : 電導( $\text{S}$ ),  $G=1/R$
- $K$ : 電極常數( $\text{cm}^{-1}$ )



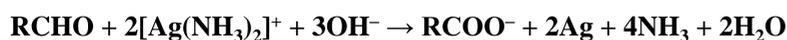
惠斯頓電橋用於導電度測定

1. 直流改交流
2.  $R_2$  使用多段式電阻
3.  $R_3$  改為導電度電極

圖4 導電度原理示意圖。[7]

### (二) 反應原理

#### 1、多倫銀鏡反應變化原理



由硝酸銀與氨水反應製取，隨後使用含醛分子(如:葡萄糖)將  $\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{OH}$  還原成膠體銀粒子，此時還原過程中可能會出現銀奈米粒子，銀奈米粒子是尺寸在  $1 \text{ nm}$  至  $100 \text{ nm}$  之間的銀奈米顆粒，奈米銀由於有表面電漿共振，水溶液外觀是呈現金黃透明，若顏色較深則代表粒子尺寸較大。

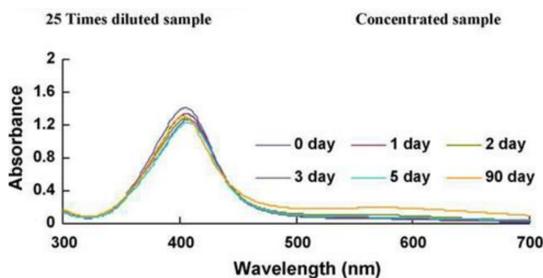


圖5 奈米銀水溶液之吸收光譜圖。[2]

#### 2、本氏液反應變化原理



由碳酸鈉、檸檬酸鈉和硫酸銅配製而成，可用於有機化學中的比色檢測和分析還原糖的定量。當葡萄糖加入本氏液後，溶液顏色漸漸從藍色轉變為綠色、混濁的黃色或橙色沉澱物，最終會形成磚紅色的沉澱物。這是因為還原糖會將硫酸銅中的二價銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )還原成一價銅離子( $\text{Cu}^+$ )，並以氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )的形式沉澱出來。

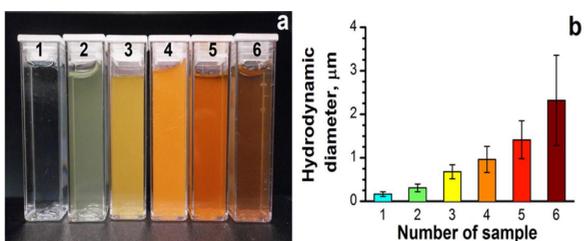


圖6 奈米  $\text{Cu}_2\text{O}$  顆粒以光學顯微照片的尺寸測量流體動力學直徑。[3]

## 二、實驗方法

### (一) 蛋殼容器製作



圖7-1 蛋殼挖洞示意圖

圖7-2 蛋殼挖洞示意圖

圖7-3 蛋殼挖洞示意圖

### 實驗流程圖

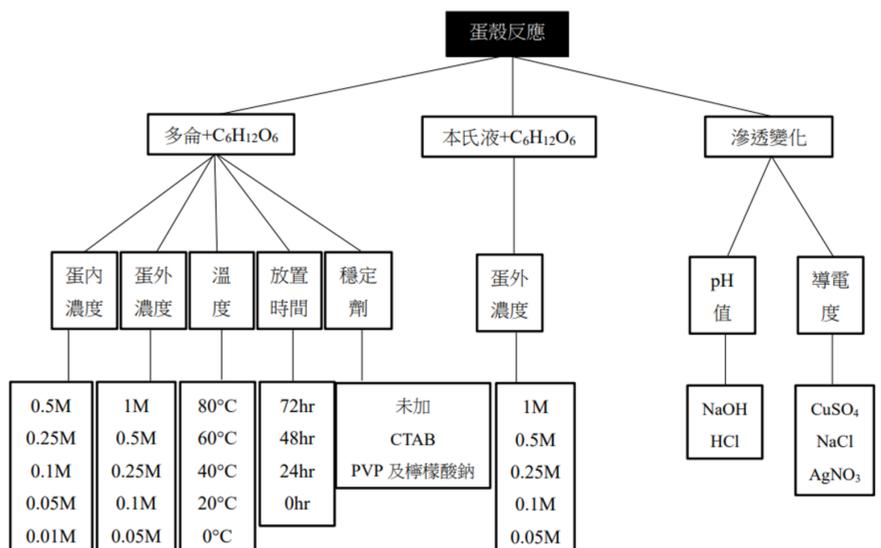


圖8 實驗設計流程圖。

# 伍、研究結果

## 一、多倫試劑反應中與奈米粒子的關係

實驗一：初步測試階段	雞蛋容器內放入多倫試劑(濃度5%的AgNO <sub>3</sub> +濃NH <sub>3</sub> 水)，蛋外放2%的葡萄糖，加熱反應，讓反應物隔著蛋膜慢慢滲透作用，蛋內溶液顏色會漸漸由無色透明，漸漸變淡黃色，最後轉深紅色；蛋殼外溶液呈現深黑色混濁液體，且燒杯玻璃上出現銀鏡及黑色沉澱顆粒；另一組則在蛋內放硝酸銀，蛋外放硝酸氫化鈉以及檸檬酸鈉，同樣步驟接續進行。兩者皆取出蛋殼內溶液測分光光度計，發現在400-450nm有明顯吸收峰。
實驗二：改變蛋殼內硝酸銀濃度比較	取不同濃度的硝酸銀溶液(0.5、0.25、0.1、0.05、0.01M，各20.0 mL)、濃氨水NH <sub>3</sub> (16.0 M，3滴)配置成多倫試劑([Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> )放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液(0.25 M，20.0 mL)，置於加熱板(約60°C)上置於一段時間(50分鐘)。
實驗三：改變蛋殼外葡萄糖濃度比較	取硝酸銀溶液(0.05M，5.0 mL)、濃氨水NH <sub>3</sub> (16.0 M，3滴)配置成多倫試劑([Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> )放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液(1、0.5、0.25、0.1、0.05 M，各25.0 mL)，置於加熱板(約60°C)上置於一段時間(30分鐘)。
實驗四：改變蛋殼外溶液溫度比較	取硝酸銀溶液(0.05M，5.0 mL)、濃氨水NH <sub>3</sub> (16.0 M，3滴)配置成多倫試劑([Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> )放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液(1 M，25.0 mL)，置於恆溫槽(0、20、40、60、80°C)平台上靜置一段時間(30分鐘)。
實驗五：改變放置天數比較	取硝酸銀溶液(0.05M，5.0 mL)、濃氨水NH <sub>3</sub> (16.0 M，3滴)配置成多倫試劑([Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> )放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液(1M，25.0 mL)，置於加熱板(約60°C)上置於一段時間(30分鐘)，置於室溫下放置天數(0、24、48、72小時)。
實驗六：加入穩定劑比較	取硝酸銀溶液(0.1M和0.05M，20.0 mL)、濃氨水NH <sub>3</sub> (16.0 M，3滴)配置成多倫試劑([Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> )放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置葡萄糖溶液(0.25M，20.0 mL)，置於加熱板(約60°C)上置於一段時間(30分鐘)，取出蛋殼內溶液分別為：未加入穩定劑、加入CTAB、PVP混和檸檬酸鈉來進行外觀顏色比較。

### 實驗二：改變蛋殼內硝酸銀濃度比較

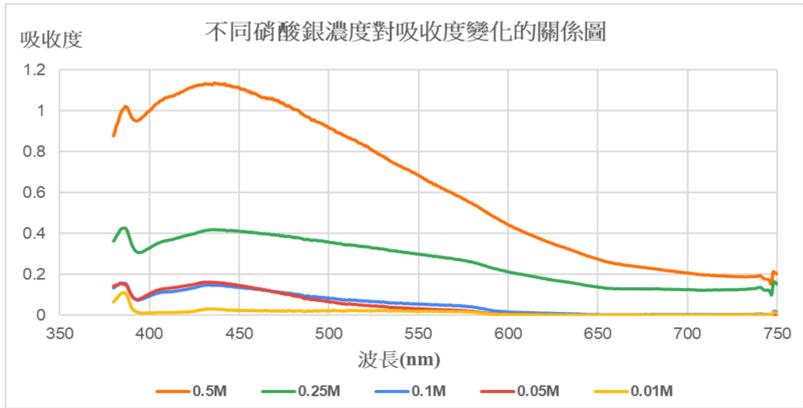


圖 10：硝酸銀0.5 M的吸收度，在400-450nm有明顯吸收峰；硝酸銀濃度越高，蛋殼外溶液顏色變化速度愈快。

### 實驗四：改變蛋殼外溶液溫度比較

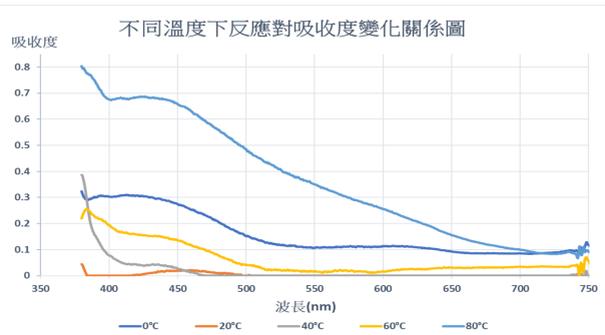


圖 12：溫度越高，蛋外液體顏色越快變深，最高溫80°C的吸收度最高，最低溫0°C的吸收度次之。

## 二、本氏液反應中與奈米粒子的關係

實驗一：初步測試階段	雞蛋容器內放入本氏液，雞蛋外放0.25M葡萄糖，讓他們透過蛋膜慢慢滲透反應，蛋內顏色由藍色轉為綠色，最後變成紅色固體沉澱；蛋外溶液從透明無色變成黃色，取出蛋殼外溶液測分光光度計，在390nm左右會有明顯吸收峰。
實驗二：改變蛋殼外葡萄糖濃度比較	取本氏液5.0mL放置於蛋殼內，蛋殼外燒杯放置不同濃度的葡萄糖溶液(1、0.5、0.25、0.1、0.05 M，25.0mL)，在加熱板上加熱20分鐘(約60°C)。

### 實驗一：初步測試階段

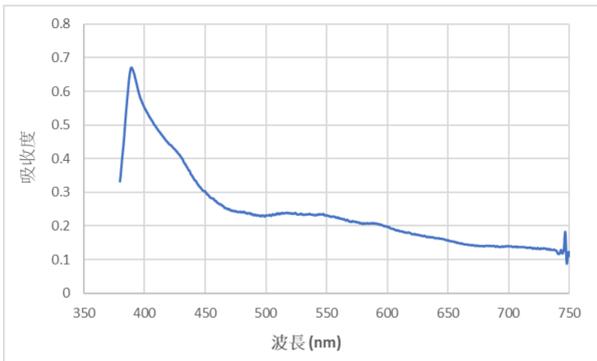


圖 15：初步實驗中，蛋外溶液為黃色澄清液體，在400-450 nm有明顯吸收峰。

## 三、研究酸鹼值及導電度的滲透擴散變化現象

實驗一：pH值變化	取NaOH、HCl(0.05M，10mL)置於蛋殼內，蛋殼外容器放置30mL蒸餾水進行擴散實驗，蛋內/蛋外之pH值皆每隔5秒的時間量測一次。
實驗二：導電度值變化	取導電度計以1413 μs/cm校正液校正至141後量測蛋內外的導電度，以蛋殼內放0.1 M，20 mL的鹽類溶液(CuSO <sub>4</sub> 、NaCl、AgNO <sub>3</sub> )，蛋殼外放置20 mL蒸餾水並進行測量；再進行一組內外溶液互換。

### 實驗一：pH值變化

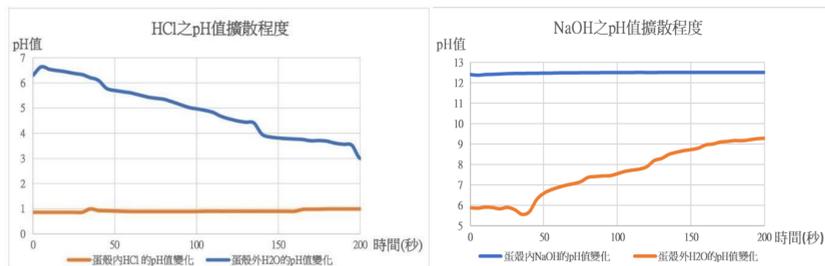


圖 17：HCl和NaOH擴散至蛋外的趨勢接近，蛋外溶液pH值皆會緩緩變化。

### 實驗一：初步測試階段

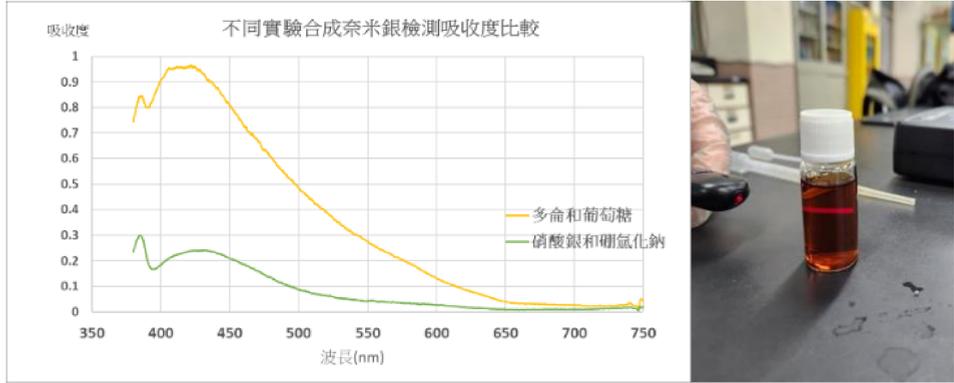


圖 9：初步實驗中，兩種實驗合成的蛋內溶液皆為深紅色液體，皆有明顯的廷得耳效應；兩者在UV-Vis光譜上在400-450 nm都有明顯吸收峰，在390 nm處都有一特徵峰，吸收曲線差不多，因此推測有銀奈米粒子生成。

### 實驗三：改變蛋殼外葡萄糖濃度比較

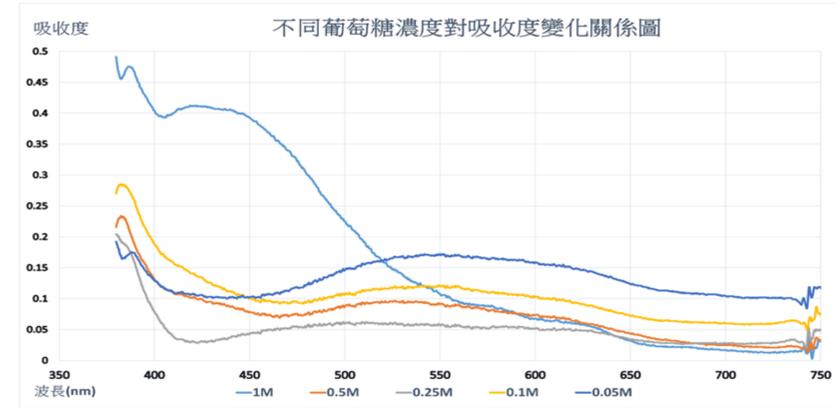


圖 11：吸收度對應濃度未有明顯的規律關係，葡萄糖1M的吸收度最好；葡萄糖濃度越高，蛋殼內溶液的顏色變化速度越快。

### 實驗五：改變放置天數比較

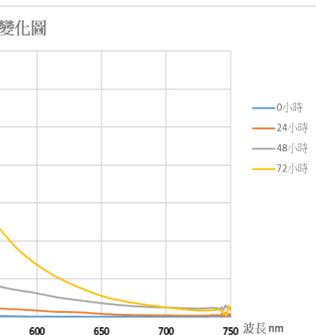


圖 13：放置天數越多，吸收度越高，但同時吸收峰會漸漸產生比較複雜的變化。

### 實驗六：加入穩定劑比較



圖 14：PVP混和檸檬酸鈉(右1、右2)可作為蛋殼多倫反應合成奈米銀粒子的最佳穩定劑，以較低AgNO<sub>3</sub>濃度去反應時，得到奈米銀粒子會較穩定。

### 實驗二：改變蛋殼外葡萄糖濃度比較

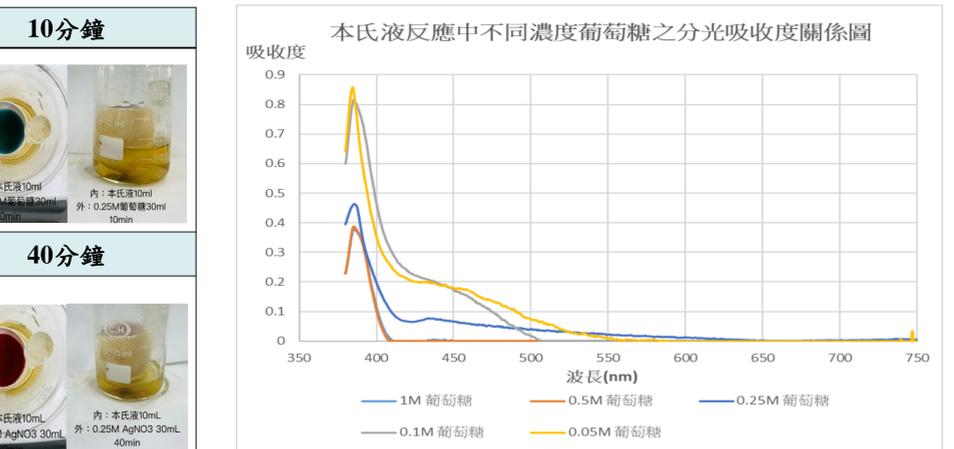


圖 16：葡萄糖的濃度越低，所得蛋外溶液吸收度越高。

### 實驗二：導電度值變化

時間(min)	0	5	10	15	20	25	30	時間(min)	0	5	10	15	20	25	30
20mL AgNO <sub>3</sub> 0.1M (內)	9350	8750	8660	8680	8140	8560	8320	20mL 蒸餾水 (內)	10	30	50	50	60	90	90
20mL 蒸餾水 (外)	10	70	110	140	160	200	230	20mL AgNO <sub>3</sub> 0.1M (外)	9210	8980	8790	8700	8640	8540	8430

表 1：AgNO<sub>3</sub>擴散至蛋外速率比擴散至蛋內快。

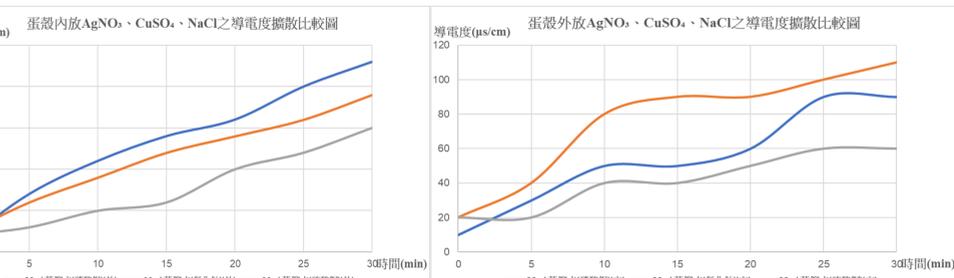


圖 18：溶液向下擴散的速率：AgNO<sub>3</sub>> NaCl> CuSO<sub>4</sub>；溶液向上擴散入蛋殼內的速率：NaCl> AgNO<sub>3</sub>> CuSO<sub>4</sub>。

# 陸、討論

## 一、手持顯微鏡觀察

### (一) 未反應的蛋膜顯微鏡觀察

蛋膜正面(蛋內膜)



圖19-1 未反應前蛋內膜

蛋膜背面(蛋外膜)

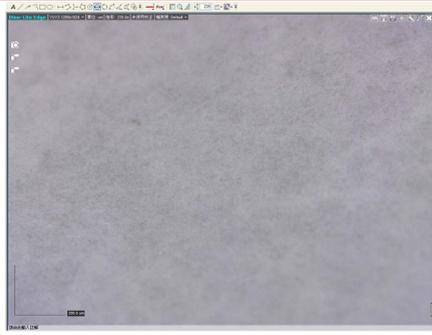


圖19-2 未反應前蛋外膜

### (二) 多倫反應

蛋膜正面(蛋內膜)



圖20-1 多倫反應後蛋內膜

蛋膜背面(蛋外膜)



圖20-2 多倫反應後蛋外膜

### (三) 本氏液反應

蛋膜正面(蛋內膜)

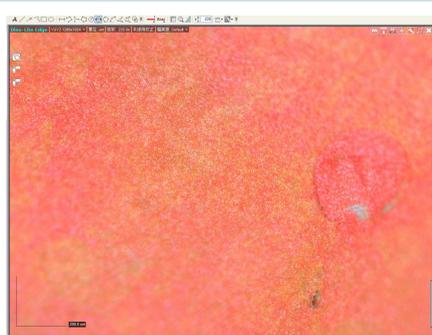


圖21-1 本氏液反應後蛋內膜

蛋膜背面(蛋外膜)

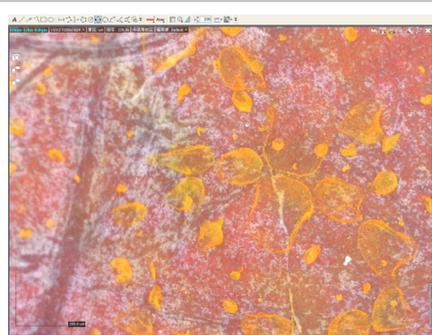


圖21-2 本氏液反應後蛋外膜

## 二、將蛋內反應溶液與蛋外反應溶液互換進行反應

### (一) 多倫反應(濃度皆為蛋內0.1M葡萄糖5mL, 蛋外0.05M多倫25mL)

蛋殼內溶液



圖22-1 初始蛋內溶液呈透明無色

蛋殼外溶液



圖22-2 初始蛋外溶液呈透明無色



圖22-3 過了十五分鐘後蛋內明顯變黃



圖22-4 過十五分鐘後蛋外變黑色沉澱

### (二) 本氏液反應(濃度皆為蛋內0.1M葡萄糖5mL, 蛋外本氏液25mL)

蛋殼內溶液

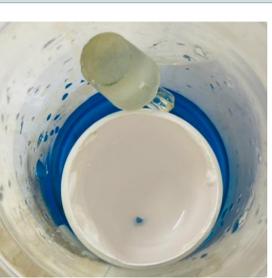


圖23-1 初始蛋殼內溶液呈透明無色

蛋殼外溶液



圖23-2 初始蛋殼外溶液呈藍色



圖23-3 過37分後, 蛋內液體顏色變深和變少

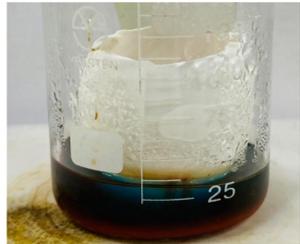


圖23-4 過37分後, 蛋外液體顏色變深

## 三、以DLS(型號: ELSZ-2000) 測定奈米粒子的粒徑

### (一) 本氏液與不同濃度葡萄糖作用之測量粒徑數據表格

葡萄糖濃度 (M)	0.5	0.25	0.1	0.05	0.01
平均粒徑 (nm)	577.7	1056.9	177.4	9.4	399.8
標準差 (nm)	102.5	590	157.7	0.4	95.5

表2: 本氏液與不同濃度葡萄糖作用之測量粒徑數據表格。

本氏液與不同濃度葡萄糖作用之測量DLS粒徑比較圖

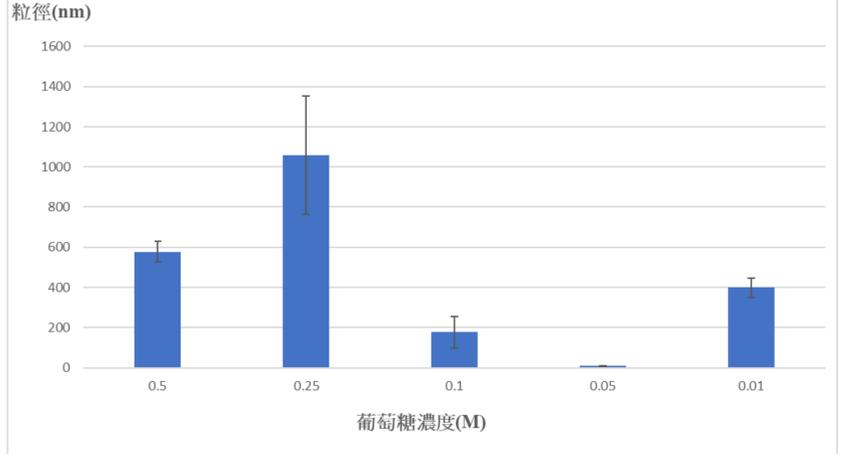


圖24: 本氏液與不同濃度葡萄糖作用測量DLS粒徑比較圖。

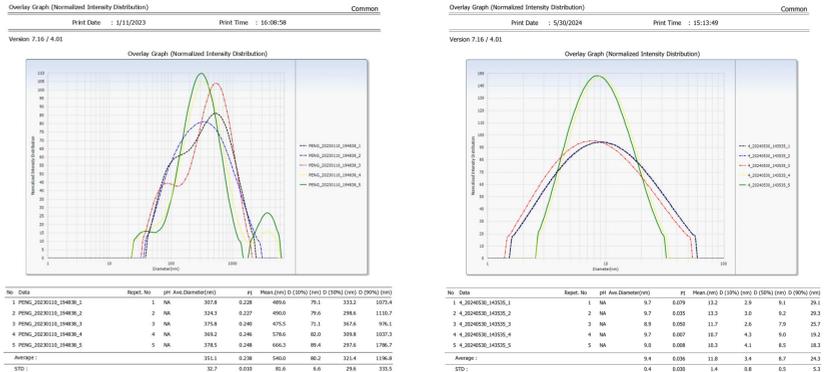


圖25: 以DLS測定奈米粒子粒徑圖表: 多倫反應測得平均粒徑為351 nm(左); 本氏液以0.05M葡萄糖反應測得平均粒徑為9.4 nm(右)。

## 柒、結論

1. 本研究主要目的在製作蛋殼反應器, 應用於多倫、本氏液化學反應及離子擴散上, 觀察蛋殼及蛋內外膜變化現象, 成功以毒性小的葡萄糖溶液來還原金屬離子合成出奈米溶液。

### 一、多倫反應

2. 我們將多倫試劑置於蛋內, 葡萄糖溶液置於蛋外, 可在蛋殼內生成奈米粒子。提高 $\text{AgNO}_3$ 濃度、葡萄糖濃度和溫度可加速初始銀奈米粒子生成速率, 但在未加入保護劑的情況下, 會繼續反應產生銀鏡。因此我們加入保護劑如PVP混合檸檬酸鈉、CTAB後, 可得較穩定的銀奈米溶液。

3. 我們推測合成奈米銀的原因有兩種: 第一, 蛋殼膜有滲透及擴散作用, 葡萄糖因透過蛋殼膜反應而減緩反應速率, 防止還原產生的奈米銀粒子快速聚集成銀金屬, 可得到較穩定奈米銀粒子; 第二,  $\text{AgNO}_3$ 氧化蛋殼膜上的蛋白質, 還原成奈米粒子, 而蛋殼膜有良好保護劑作用, 可以防止奈米粒子聚集。

### 二、本氏液反應

4. 本氏液反應中, 我們將本氏液置於蛋內, 葡萄糖溶液置於蛋外, 加熱反應後蛋內產生紅色 $\text{Cu}_2\text{O}$ 沉澱, 蛋外則是得到黃色澄清液體。當葡萄糖濃度越低, 有利於奈米 $\text{Cu}_2\text{O}$ 生成, 未加入保護劑的情況下可以穩定放置一星期左右。

5. 合成奈米 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的原因: 葡萄糖會滲透入蛋內與本氏液作用產生紅色 $\text{Cu}_2\text{O}$ 沉澱, 蛋外溶液與本氏液作用緩慢, 得到黃色奈米 $\text{Cu}_2\text{O}$ 溶液, 蛋殼膜可分隔內外生成物。

### 三、導電度、手持顯微鏡、DLS檢測、保護劑比較

6. 蛋殼內放不同離子溶液向下擴散的速率:  $\text{AgNO}_3 > \text{NaCl} > \text{CuSO}_4$ ; 蛋外燒杯放不同離子溶液向上擴散入蛋殼內的速率:  $\text{NaCl} > \text{AgNO}_3 > \text{CuSO}_4$ 。以蛋殼膜分隔內外離子溶液時, 比直接拿兩種溶液互相混合作用反應還慢。

7. 我們將反應後蛋膜以手持顯微鏡觀察, 發現到蛋的內膜和外膜在外觀上有些許差異, 可以推測兩溶液被蛋膜隔開後, 蛋殼內和蛋殼外的反應變化有所不同。

8. 將合成出的奈米粒子送至大學端以DLS測量平均粒徑, 以多倫反應的樣品所測得平均粒徑約為351nm, 本氏液反應測得平均粒徑約為100-1000nm。

9. 在保護劑比較中, PVP混合檸檬酸鈉防止銀奈米粒子聚集的效果比CTAB優。

## 捌、未來應用及發展

1. 我們在多倫和本氏液反應中得到奈米粒子, 透過實驗現象、吸收光譜、DLS動態光散射等方法, 確定合成出的粒子為奈米銀和奈米 $\text{Cu}_2\text{O}$ 粒子。未來如果有機會的話, 我們想使用更高精密電子顯微鏡等儀器進行驗證, 去進一步鑑定我們合成粒子。

2. 未來我們會改良實驗設計, 如調整試劑: 嘗試不同還原劑如維他命C、硼氫化鈉……去與其他不同金屬離子反應, 並加入穩定劑如聚乙炔基吡咯烷酮PVP……; 改變溫度、濃度等反應條件, 探討各種變因對合成奈米粒子影響, 找出合成奈米粒子的最佳條件。

3. 未來我們會持續探索分析蛋殼膜的表面成分與滲透的特性, 利用蛋內外的差異分離不同物質, 應用於材料化學方向, 如: 合成新型奈米材料、離子交換膜、奈米抗菌薄膜、生物相容性材料等。

4. 本實驗的主要優點在於試劑簡單且成本低, 以日常雞蛋殼廢棄物可回收再利用作為蛋殼反應器, 符合綠色化學。希望未來能去開發與應用, 將蛋殼廢棄物轉化為更有價值的科學產品。

## 玖、參考資料及其他

1. Xinghua Meng, Da Deng (2016). Trash to Treasure: Waste Eggshells Used as Reactor and Template for Synthesis of  $\text{Co}_3\text{S}_4$  Nanorod Arrays on Carbon Fibers for Energy Storage. *Chem. Mater.*, 2016, 28, 11, 3897-3904.

2. Reda M. El-Shishtawy, Abdullah M. Asiri, Maha M. Al-Otaibia (2011). Synthesis and spectroscopic studies of stable aqueous dispersion of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2011, 79, 5, 1505-1510.

3. Natalia E. Markina, Mikhail V. Pozharov, Alexey V. Markin (2016). Synthesis of Copper(I) Oxide Particles with Variable Color: Demonstrating Size-Dependent Optical Properties for High School Students. *J. Chem. Educ.*, 2016, 93, 4, 704-707.

4. Nakano T, Ikawa NI, Ozimek L (2003). Chemical composition of chicken eggshell and shell membranes. *Poultry Science*, 2003, 82, Issue 3, 510-514.

5. 陳怡兆。(2010)。蛋之形成、構造及成分-畜產加工主題區-農業知識入口網。

6. 張育唐, 陳藹然。(2011年11月18日)。比爾定律與吸收度。

7. 水中導電度及其測定(無日期)。載於教育部國民及學前教育署。

8. Pei-Ying Lin, Chung-Wen Hsieh, Pei-Chuan Tsai, and Shuchen Hsieh (2014). Porosity-Controlled Eggshell Membrane as 3D SERS-Active Substrate. *ChemPhysChem*, 2014, 15, 1577-1580.

9. 李祐慈。(2002)。界面活性劑對硫酸奈米微粒形成機制的影響。台灣2002年國際科學展覽會。

10. 劉議琦, 黃丞偉, 馬晟晏。(2012)。做透透, 玩透透。中華民國第52屆中小學科學展覽會。

11. 李昉真, 洪袖凌, 陳政群。(2014)。參透透。中華民國第54屆中小學科學展覽會。

12. 李鐵安, 黃玟瑜。(2009)。膜力通道---蛋膜粒子通道滲透速率之研究。中華民國第49屆中小學科學展覽會。

13. 此作品說明書有標註引用之圖片、表格皆引用自網路公開內容及已發表於公眾期刊文獻, 如未標註引用資料, 為研究者本人自行製作或繪製而成。