

銀銅殼核結構粉體製作及其抑菌活性之研究

彭御賢^{1,2,3} 楊志豪² 陳冠廷⁴ 李清華¹ 許玉錡⁴ 湯柏忻²

¹大葉大學環境工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

²東又悅企業股份有限公司

71086 台南市永康區中山北路 342-1 號

³崑山科技大學通識教育中心

71003 台南市永康區大灣路 949 號

⁴成功大學資源工程學系

70101 台南市大學路 1 號

摘要

本研究主要探討以檸檬酸鈉作為分散劑與螯合劑於液相中以無電電鍍之方式合成銀銅殼核粉末，並針對不同 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比合成之銀銅殼核粉體對於大腸桿菌與金黃色球菌之抑菌活性進行探討，其中當 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 0.07 時所合成之粉體，其對大腸桿菌之抑菌環達到 1.35 mm，另對金黃色球菌之抑菌環可達 3.15 mm 之大小，相較於同等大小之銀粉或銅粉為佳。

關鍵詞：銀銅殼核粉末；無電電鍍；抑菌活性

Preparation and Antibacterial Property of Cu-Ag Core-Shell Particles

YU-HSIEN PENG^{1,2,3}, CHIH-HAO YANG², KUNG-TING CHEN⁴, CHING-HWA LEE¹,
YU-CHI HSU⁴ and BO-SIN TANG²

¹ Department of Environmental Engineering, Dayeh University

No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

² Department of Research & Development, Original Happy Enterprise Co.

No.342-1, Zhongshan N. Rd., Yongkang Dist., Tainan City 71086, Taiwan, R.O.C.

³ Center for General Education, Kun Shan University

No.949, Dawan Rd., Yongkang Dist., Tainan City 71003, Taiwan, R.O.C.

⁴ Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

No.1, University Rd., Tainan City 70101, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

Cu-Ag core-shell particles with silver layers were synthesized by electroless plating of Cu particles, silver sulfate, sodium citrate and ammonium hydroxide in an aqueous system. The

influences of $[Ag^+]/[Cu]$ molar ratios on Cu-Ag core-shell particles with the best antibacterial properties at the molar ratio of $[Ag^+]/[Cu]=0.07$. The inhibition zone of *E. coli* and *S. aureus* were, respectively, 1.35 mm and 3.15 mm which is better than copper and silver powders.

Key Words: Cu-Ag core-shell particles, electroless plating, antibacterial property

一、前言

由於殼核粉體與單一材料相比下具有許多獨特之物理與化學特性，使其受到許多學術及產業研究者之青睞，故近年來關於殼核粉體之研究有益趨增多之趨勢。其中由於殼核粉體具備優良抑菌能力、低生物毒性、化學穩定性等特點，並相較於有機抑菌劑之熱穩定性為佳，故廣泛被應用於抑菌相關領域[2, 3, 4]。今日，銀與銅由於其良好之抑菌能力以及對人類較不具毒性的特性，特別被廣泛的應用於典型抑菌處理中[16, 17, 22]。Chun (2007) 發表了負載銅羧甲基殼聚糖奈米粒子的活性炭纖維具有十分有效之抑菌作用[5]。Khalil-Abad 與 Yazdanshenas (2010) 發表了採用對棉織物表面加入粒徑大小約 200~500 奈米之間之銀顆粒使其形成超疏水性與抑菌的棉紡織品，而實驗結果證實，改性後之棉紡織品能夠有效殺死革蘭氏陰性和革蘭氏陽性細菌[11]。Guzman 等人 (2012) 發表了以 Kirby-Bauer 法顯示奈米銀粒子對大腸桿菌、綠膿桿菌以及金黃色葡萄球菌的抑菌實驗結果，結果顯示在非常低的銀濃度下 (7 mg/L)，奈米銀粒子即對上述細菌皆有很強的抑菌活性[8]。Xue 等人 (2012) 發表了於紡織品上塗覆一層粒徑大小約 100~300 奈米之間之銀顆粒，主要是先將纖維之表面進行改質後，使銀之離子吸附於纖維表面後，再將銀離子還原為原子態，經塗覆後之紡織品了對大腸桿菌具有較高的抑菌活性[19]。

一般來說，具有殼核結構之粉體，可以實現通過電鍍[15]，化學鍍（也稱為自發置換反應）[6, 10]，和真空方式（蒸發法，濺射法[18]等）來合成。不過，因上述之方法皆因為十分耗時或耗能，並須經由昂貴的儀器來進行合成，故於商業上或工業化量產上，透過電鍍及真空方式來合成殼核粉體是不符合經濟效益的。由於銀銅殼核結構粉體，可以透過銀與銅本身還原電為差所形成之自發性置換反應而達成（亦稱為無電電鍍，Electroless Plating），無電電鍍技術的發表為 1946 年由 Brenner 和 Riddell 所提出[21]。在無電電鍍之反應過程中不需額外加入電流，故亦稱為化學鍍（Chemical Plating）或自身催化電鍍（Autocatalytic Plating）。無電電鍍法是指在水溶液中的金屬離子在被控制

的條件下，進行化學的還原反應，它是一種不需電力控制，只靠化學自身反應，使金屬離子還原成金屬而析鍍於基材表面達到鍍層效果[X]。該方法相較於電鍍有著較高的沉積速率，故雖然在實驗參數之控制上還有尚未解決之困難，但依然被認為是最有機會達成商業化以及工業化量產之製造方式。

據文獻報導，置換反應時置換反應速率對於最終合成之殼核粉體影響很大，Xu 等人 (2003) 於 *Material Letters* 中所發表之文章中主要談到，當以氨水作為硝酸銀溶液無電電鍍銅系統中之螯合劑時，氨水的添加量會對於銅的溶出速率產生關鍵性的影響[20]。此外，Mancier 等人 (2010) 之研究亦曾提到以置換反應搭配超音波合成奈米銀銅殼核粉體的方法，其中該文利用乙二胺四乙酸作為螯合劑以控制銀銅間置換反應之反應速率[12]。Peng 等人 (2011) 利用檸檬酸鈉控制了銀銅間之置換速率，並成功合成出抗氧化良好，且電性表現趨近純銀之銀銅殼核粉體[13]。

本文中我們提供一個簡單的方法來製作銀銅殼核粉體，該方法只需以銅粉、硫酸銀、氨水、檸檬酸鈉作為起始原料並於室溫下進行反應，即可合成出具有良好的抑菌性能之銀銅殼核粉體，除此之外亦針對具不同比例銀含量之銀包銅粉、銅粉與銀粉對於抑菌性質之比較。其中所謂抑菌並非能將所有細菌消滅而是指可以抑制細菌的生長和繁殖，最後達到可以接近完全沒有細菌的狀態，其功用介於至近於滅菌之間，是屬於長時間持續使用的物質，有別於一般抑菌劑之使用時效性短的缺點。抑菌具有以下特點，(1) 以生活、棲息在我們生活環境中的細菌為對象，(2) 為短暫性或週期性、數年有持續性的效果，(3) 殺菌能力介於制菌以上、殺菌以下，與 (4) 長期使用不會危害人體健康。一般產品對於抑菌能力的檢測方法，依材質大致分為紡織品或非紡織品二類。檢測方法中對於樣品規範（包含：大小、重量、數量、形狀、前處理、測試菌株、菌株編號、植入菌株的菌量）、檢測步驟、抑菌效能的計算及報告的表示方式等，均有明確的規定，本文中乃是以紙錠瓊脂擴散法（Agar Disc Diffusion Test），測試殼核結構之銅/銀微奈米顆粒之抑菌效果。

紙錠瓊脂擴散法，又被稱為 Kirby - Bauer 試驗，主要是檢測抗生素對生物體外所產生的抑菌效果，藉由量測「抑菌環」之大小來判讀細菌對抗生素的感受性。原理為利用濾菌器的過濾滅菌方式，使抗生素溶液形成無菌狀態，再將相同之圓形濾紙錠浸在過濾滅菌之抗生素溶液中，使圓形濾紙錠含有抗生素，並將此濾紙錠置於塗滿細菌之固態培養基的平板上，因濾紙錠所含抗生素的藥液會擴散至周圍，若細菌對該抗生素具有感受性，會使培養基中細菌的生長受抑制而形成透明的「抑菌環」[1]。依據美國臨床微生物檢驗室標準委員會（National Committee for Clinical Laboratory Standards; NCCLS）指出紙錠瓊脂擴散試驗由於其經濟及簡便性，是使用最普遍及快速的方法，本文參考紙錠瓊脂擴散法測試抑菌效果之相關文獻，係將其整理如表 1 所示，另將有關文獻中抑菌研究之要點簡述如下：

1. Guzman *et al.*：銀奈米顆粒之抑菌能力，隨著粒徑減小，其抑菌效果愈為優異[7]。
2. Gu *et al.*：銀奈米顆粒之抑菌能力，隨粒徑（10 nm – 25 nm）減小而增加。由於銀奈米顆粒是以點綴型式披覆於中空球狀二氧化矽表面上，因此增加銀離子添加量時，則有愈多的銀奈米顆粒覆蓋於表面上，其抑菌能力愈好[9]。
3. Valodkar *et al.*：銅奈米顆粒之抑菌效果較佳，且銅銀合金奈米顆粒隨著銅含量的增加，其抑菌效果愈好。這是由於銀含量的增加，會造成銅銀合金粒子之粒徑變大，其抑菌效果隨之下降；反之，銅含量增加時，銅銀合金

粒子之粒徑隨之減小，其抑菌效果愈為優異[17]。

4. Ruparelia *et al.*：銀奈米顆粒對大腸桿菌及金黃色葡萄球菌之抑菌效果優於銅奈米顆粒，而銅奈米顆粒則對枯草芽孢桿菌之抑菌效果較為顯著[14]。

二、銀銅殼核粉體合成

本研究所規劃之實驗參數如表 2 所示，另銀銅殼核粉體合成程序為，先取 2.53 g 銅粉與 0.09 g 之檸檬酸鈉溶於 100 ml 之去離子水中，配成溶液 A 後，取不同重量之硫酸銀與相對應莫耳比之氨水溶於適量去離子水中，配成溶液 B，再將溶液 A 以攪拌器控制於 1000 rpm 的轉速下，並以固定速率將溶液 B 加入反應，最後待溶液顏色由紅轉紫最後變為墨綠色時停止反應，並經過濾分離程序後已去離子水清洗至少 3 次後，並將清洗後之粉末乾燥，其中濾液與所得粉末分別以 ICP-OES 測定反應轉化率與粉體組成成分，另對粉體進行抑菌性質檢測分析。

三、抑菌實驗

（一）固定菌液濃度

本研究在無菌操作台上以無菌定量吸管吸取 0.1 mL 之樣品菌劑液於 0.9 mL 無菌水中，以濁度計將混濁懸浮菌液控制於 0.5 McFarland standard，使其菌液為 1.5×10^8 倍之稀釋液，再由 1.5×10^8 倍稀釋菌液中取出 0.1 mL，加入 0.9 mL 之無菌水中，混合均勻後，即為 1.5×10^7 倍之稀釋菌液。

表 1. 以紙錠瓊脂擴散法檢測抑菌活性之相關文獻整理

作者	抑菌材料	抑菌材料之平均粒徑 (nm)	測試菌種	菌種濃度 (CFU/ml)	菌液量 (μl)	培養溫度	培養時間 (hr)
Guzman <i>et al.</i> [7]	Ag	40 – 60	E. coli, S. aureus	$10^5 - 10^6$	100	35°C	24
Gu <i>et al.</i> [8]	SiO ₂ /Ag	10 – 25	E. coli, S. aureus	-	50	37°C	18
Valodkar <i>et al.</i> [17]	Ag	52	E. coli, S. aureus	$10^4 - 10^5$	100	35°C	24
	Cu	32					
	Cu-Ag alloy	30 – 55					
Ruparelia <i>et al.</i> [14]	Ag	3	E. coli, S. aureus, B. subtilis	$10^4 - 10^5$	100	35°C	24
	Cu	9					

表 2. 本研究各組實驗之詳細參數

實驗編號	[Ag ⁺]/[Cu] 莫耳比	溶液 A			溶液 B		
		[SC]/[Cu] 莫耳比	銅粉添加量 (g)	作為分散劑之檸檬酸鈉添加量 (g)	[NH ₄ ⁺]/[Ag ⁺] 莫耳比	硫酸銀添加量 (g)	作為螯合劑之氨水添加量 (ml)
1	0.07	0.077	2.53	0.09	4.4	0.41	1.11
2	0.15	0.077	2.53	0.09	4.4	0.93	2.52
3	0.26	0.077	2.53	0.09	4.4	1.59	4.32
4	0.40	0.077	2.53	0.09	4.4	2.48	6.73
5	0.60	0.077	2.53	0.09	4.4	3.72	10.10
6	0.90	0.077	2.53	0.09	4.4	5.57	15.12
7	1.40	0.077	2.53	0.09	4.4	8.68	23.56

本實驗以大腸桿菌與金黃色球菌濃度 1.5×10^6 CFU/mL (Colony Forming Units/mL) 為固定參數。

(二) 抑菌試片製備

分別將 0.01 g 不同銀含量之銀銅粉、銀粉與 100 μ L 之無菌水均勻混合，再將調和完成的抑菌溶液以微量吸管注入 8 mm 之圓形濾紙錠上，並置於室溫下 24 小時，使其表面乾燥，抑菌試片示意圖如圖 1 所示。

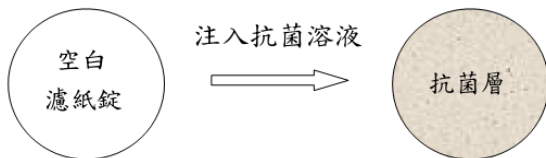


圖 1. 抑菌試片示意圖

(三) 抑菌測試

為了解不同銀含量之銀銅粉的抑菌情形，本實驗參考紙錠擴散法測定抑菌材料對細菌所產生的抑菌效果，以培養基中細菌的生長受抑制而形成透明的抑菌環做為分析數據。實驗前所有材料必須經過高溫高壓滅菌釜滅菌，並在無菌操作台上進行實驗，首先吸取 100 μ L 之菌液濃度 1.5×10^6 CFU/mL 之稀釋菌液於胰化酪蛋白洋菜培養基 (Trypticase Soy Agar) 中間處，並以無菌三角彎棒將稀釋菌液均勻抹開，然後在 TSA 培養基中擺放 3 個抑菌試片與 1 個空白濾紙錠，並置於 37 $^{\circ}$ C 恆溫培養箱中培養，其如圖 2 所示，再經過 24 小時後，觀察抑菌試片表面之大腸桿菌與金黃色球

菌之生長情形，並量測抑菌環之大小並記錄，另抑菌實驗之實驗流程如圖 3 所示。

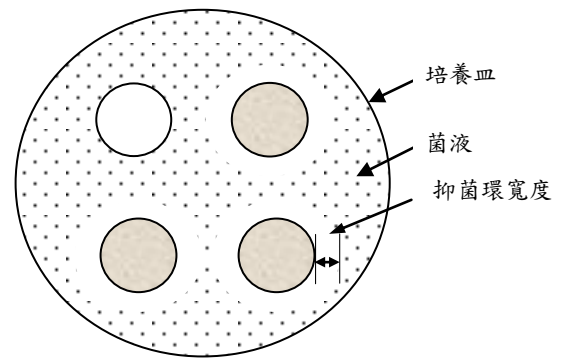


圖 2. 抑菌測試示意圖

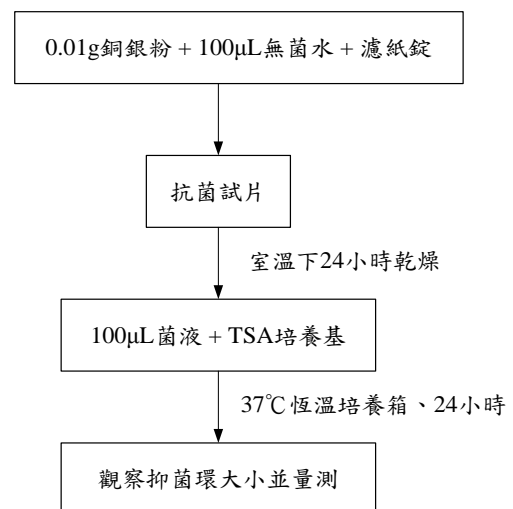


圖 3. 抑菌實驗之實驗流程圖

四、實驗藥品與分析儀器

(一) 實驗藥品

本研究所使用銅粉 (Cu powder $D_{50}=7.36 \mu\text{m}$, 99.50%, Oriental Happy Enterprise Co., Ltd.)、銀粉 (Ag powder $D_{50}=6.0 \mu\text{m}$, 99.50%, Metalor Technologies, Taiwan)、硫酸銀 (Ag_2SO_4 , 99.95%, Solar Technology Inc.)、氨水 (NH_4OH , Union Chemical Works Ltd.)、檸檬酸鈉 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Union Chemical Works Ltd.) 皆為試藥級等級, 且使用前並未經過任何額外的純化處理程序。

(二) 菌種介紹

本研究以大腸桿菌 (*E. coli*、菌種編號: ATCC 15480) 與金黃色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*、菌種編號: ATCC 15285) 為測試菌種, 測試核殼結構之銅/銀微奈米顆粒之抑菌效果, 以下為測試菌種之簡介:

1. 大腸桿菌 (*E. coli*)

大腸桿菌為兼性厭氧革蘭氏陰性菌, 常見於溫血動物的下消化道系統中, 雖然大多數的菌種無害, 且無害菌株屬於正常的腸道菌群, 但是某些類型可能會造成食物中毒、腸胃炎、尿道感染和新生兒腦膜炎等, 在極少的情況下, 會導致

溶血尿毒綜合症、腹膜炎、乳腺炎與敗血症。

2. 金黃色葡萄球菌 (*S. aureus*)

金黃色葡萄球菌為兼性厭氧革蘭氏陽性菌, 是常見的葡萄球菌感染種類。在人的皮膚及黏膜屬正常菌叢, 可在乾燥表面長期生存, 為典型的革蘭氏陽性細菌。金黃色葡萄球菌可引起一系列的疾病, 輕微如毒素引起的脫皮症或食物中毒, 或表淺性的毛囊炎、膿包病和傷口感染等, 甚至是全身性疾病如肺炎、腦膜炎、骨髓炎、心內膜炎、中毒休克綜合症以及敗血症等嚴重威脅生命之疾病, 也是最為常見的院內感染原因之一, 往往造成手術後的傷口感染。

(三) 分析儀器

本研究針對所合成之粉體進行以下幾種性質之檢定: 利用掃描電子顯微鏡 (SEM, JEOL JSM-7001F, Japan) 對合成粉體的形貌進行了觀察; 粉體之組成結構測定則以 X 射線衍射儀搭配 $\text{CuK}\alpha$ 輻射 ($\lambda=0.1542 \text{ nm}$) 進行分析 (XRD, DX-2500, Mainland China); 掃描電子顯微鏡的能量分散光譜儀 (SEM-EDS) 則用來針對合成粉體之組成成分進行檢測。

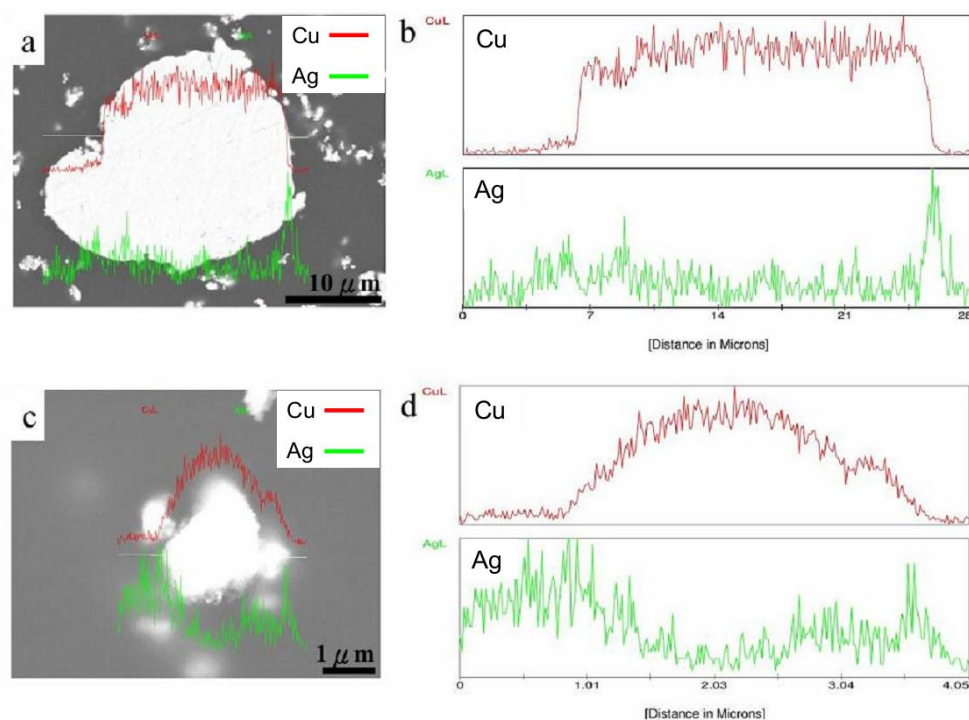


圖 4. 本研究合成粉體之橫截面 SEM 圖和 EDS 線掃描分析

- (a) $[\text{Ag}^+]/[\text{Cu}]$ 莫耳比=0.07 大顆粒橫截面 SEM 圖, (b) $[\text{Ag}^+]/[\text{Cu}]$ 莫耳比=0.07 大顆粒 EDS 線掃描分析,
 (c) $[\text{Ag}^+]/[\text{Cu}]$ 莫耳比=0.07 小顆粒橫截面 SEM 圖, (d) $[\text{Ag}^+]/[\text{Cu}]$ 莫耳比=0.07 小顆粒 EDS 線掃描分析

伍、結果與討論

(一) 合成粉體結構分析

圖 4 為針對 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 0.07 所合成粉體，進行橫截面之 SEM 圖和 EDS 線掃描分析結果，由圖中可驗證不論大顆或小顆之所得粉體，皆為一具有銀銅殼核結構之粉體。另由圖 5 中針對本研究合成粉體進行 XRD 分析之結果中可發現，合成銀銅殼核粉體中僅含有銅與銀之 X-射線衍射峰： $Cu(111)$ 面於 43.316° 、 $Cu(200)$ 面於 50.448° 、 $Cu(220)$ 面於 74.124° 和 $Ag(111)$ 面於 38.114° 、 $Ag(220)$ 面於 64.441° 、 $Ag(311)$ 面於 77.395° (Cu : JCPDS04-0836, Ag : JCPDS65-2871)，其中本研究所合成之銀銅殼核粉，其銅與銀之訊號強度分別較銅粉、銀粉為弱，據推測可能為粉體合成過程中，因銀銅置換反應造成了

銅粉晶面產生缺陷，以及於銅粉表面產生之銀層中銀之結晶顆粒較小等原因所致[9]。

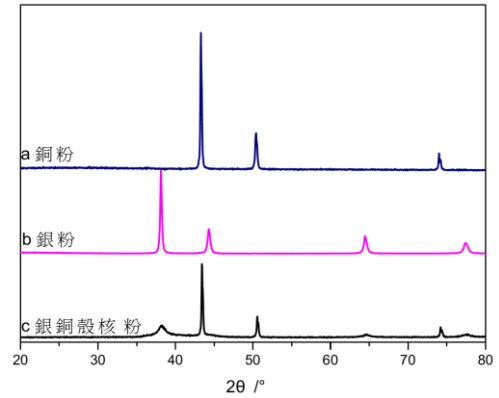


圖 5. 銀銅殼核粉體之 XRD 分析

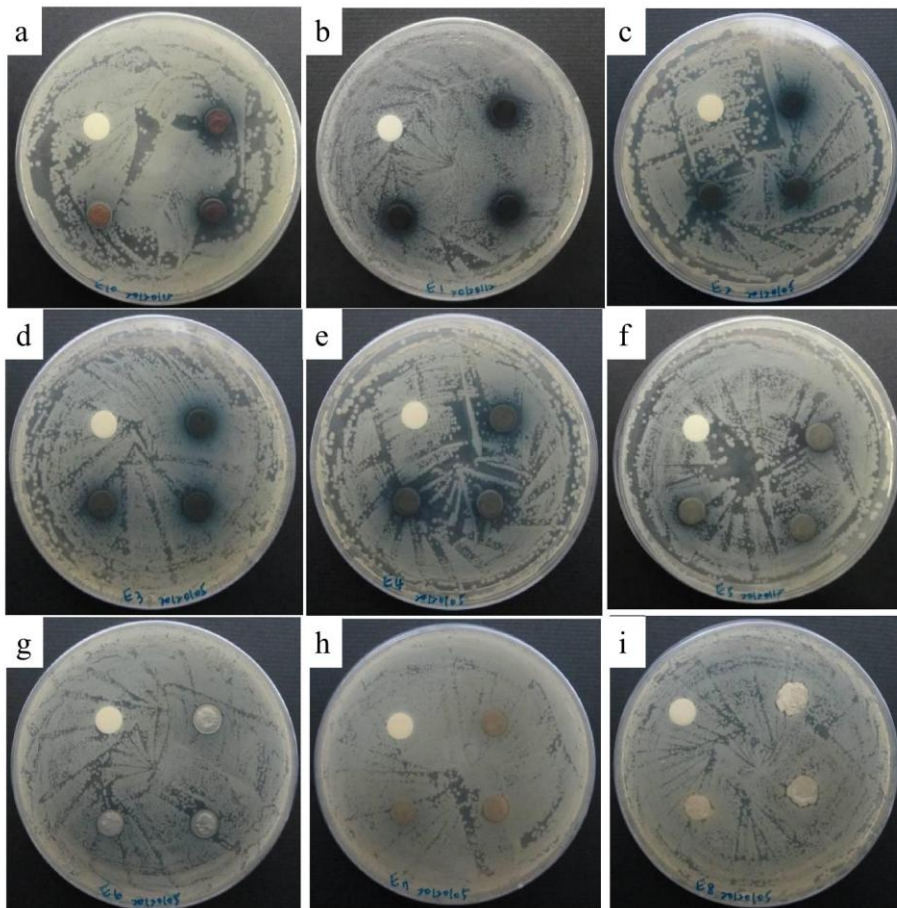


圖 6. 銅粉、不同銀含量銀銅殼核粉、銀粉對於大腸桿菌之抑菌環照片

- (a) 銅粉， (b) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.07， (c) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.15，
 (d) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.26， (e) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.40， (f) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.60，
 (g) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.90， (h) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=1.40， (i) 銀粉

(二) 合成粉體抑菌特性

圖 6 為銅粉、不同銀含量銀銅殼核粉、銀粉對於大腸桿菌之抑菌環照片對大腸桿菌之抑菌環圖，由實驗結果可知，由銅粉之抑菌環與不同銀含量之銀銅殼核粉以及銀粉之抑菌環相比，當以 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 0.07 所合成之銀銅殼核粉之銀銅殼核粉與銅粉之抑菌效果最為顯著達 1.35 mm，其次為以 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 0.15 所合成之銀銅殼核粉之抑菌環為 1.15 mm，最差為以 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 1.40 所合成之銀銅殼核粉，其抑菌環為 0.35 mm，明顯可見當隨者 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比的提高，合成粉體中之銀含量逐漸增加，其銀銅粉之抑菌環也隨之下降，顯示對大腸桿菌抑菌效果隨著銀含量的增加而逐漸降低，但當以銀粉進行對大腸桿菌抑菌時則發現，銀粉之抑菌效果明顯較 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為

0.40、0.60、0.90 與 1.40 所合成之銀銅殼核粉為佳；另圖 7 為銅粉、不同銀含量銀銅殼核粉、銀粉對於金黃色球菌之抑菌環圖，由實驗結果得知，由銅粉之抑菌環與不同銀含量之銀銅粉以及銀粉之抑菌環相比，當以 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 0.07 所合成之銀銅殼核粉之銀銅殼核粉與銅粉之抑菌效果最為顯著，其抑菌環最大達 3.15 mm，其次為銅粉之 2.85 mm，最差為銀粉之 0.15 mm。故隨著測試粉體中銀含量的增加抑菌環亦隨之下降，顯示對金黃色球菌抑菌效果隨著銀含量的增加而逐漸降低。本研究將所得銅粉、不同銀含量銀銅殼核粉、銀粉分別對於大腸桿菌與金黃色球菌之抑菌環大小整理如圖 8 所示。

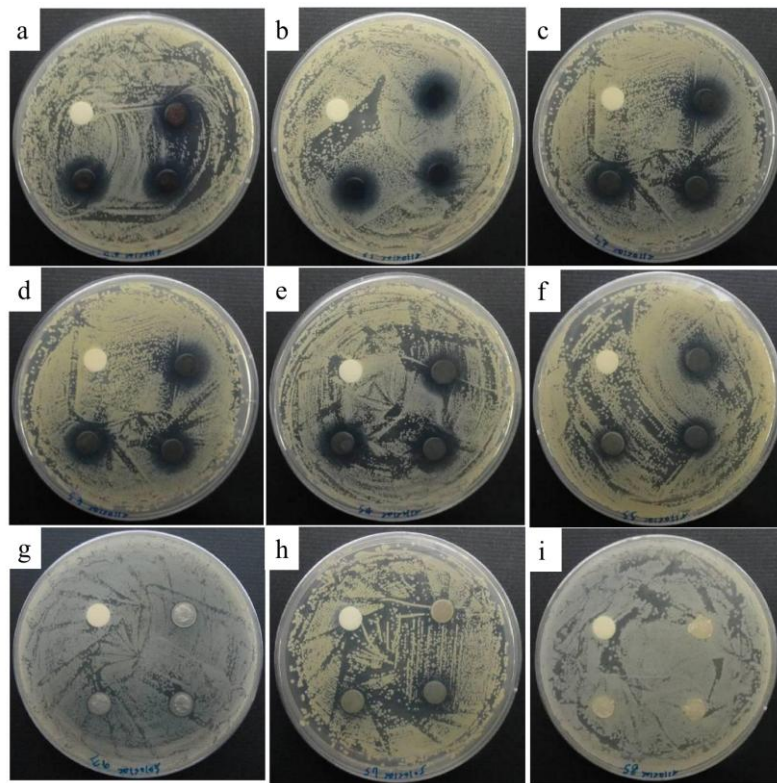


圖 7. 銅粉、不同銀含量銀銅殼核粉、銀粉對於金黃色葡萄球菌之抑菌環照片

- (a) 銅粉， (b) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.07， (c) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.15，
 (d) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.26， (e) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.40， (f) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.60，
 (g) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.90， (h) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=1.40， (i) 銀粉

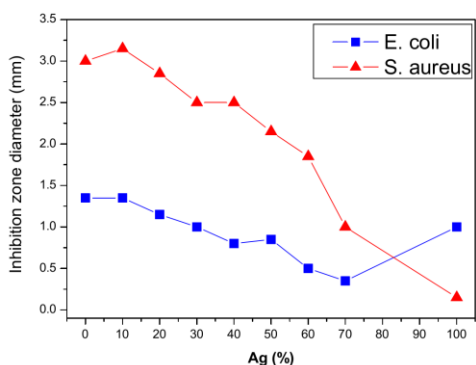


圖 8. 不同銀含量銀銅殼核粉體對於大腸桿菌及金黃色葡萄球菌之抑菌環大小

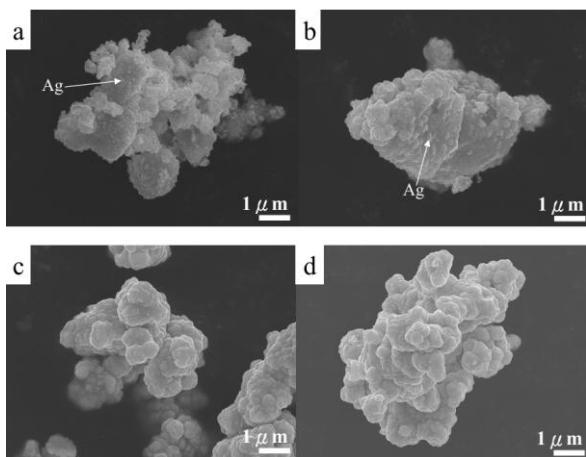


圖 9. 本研究合成銀銅殼核粉之 SEM 圖

(a) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.07、(b) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.15、(c) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.40、(d) $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比=0.90

由文獻得知，銀的抑菌效果明顯優於銅[14]，但以上之實驗結果卻明顯不符合文獻中所述，而文獻中曾提及抑菌粉體之粒徑大小，亦是影響粉體抑菌能力之主因，當抑菌粉體越小時對於菌體之抑菌效果則越顯著，故本研究針對所合成之銀銅殼核粉體進行電子顯微鏡之分析，並藉以比對驗證所得到之抑菌實驗室否正確。圖 9 為本研究合成銀銅殼核粉之 SEM 圖，由圖中可發現當以 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 0.07 合成粉體時，銅粉表面上所覆蓋之銀層上具有許多粒徑約 50~100 nm 之銀顆粒，而當 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比上升至 0.15 時，銅粉表面上所覆蓋之部分銀顆粒已長大至 200~500 nm，接著當 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比上升至 0.40 時，銅粉表面上所覆蓋之銀顆粒間已無明顯之界線，證明銀於此時已於銅表面形成一非常緊密之包覆結構，另當 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比上升至 0.90 時，銀銅殼核粉體間明顯產生團聚之現象，此一現象亦可由合成粉

體之雷射粒徑分析結果佐證（如圖 10 所示），由圖 10 之合成粉體粒徑分布曲線中亦可看出當 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比逐漸提升時，合成銀銅殼核粉體之粒徑分布曲線隨著往右偏移之現象。由此可見，當增加 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比時，位於銅核表面之銀殼層將越趨緊密且開始產生團聚之現象，使得粉體之比表面積下降，進而使得抑菌能力下滑[7]。

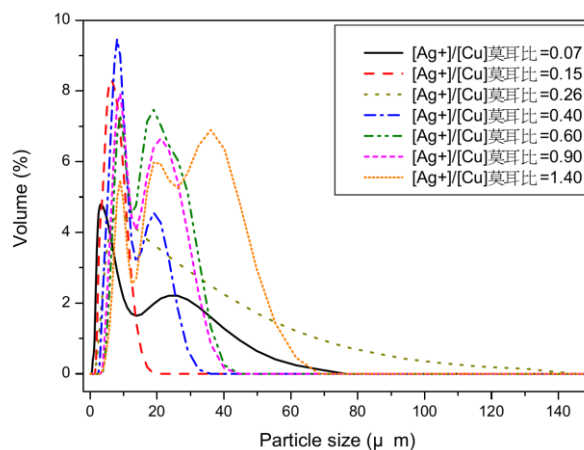


圖 10. 本研究合成銀銅殼核粉粒徑分布曲線

六、結論

本研究探討了不同 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比合成之銀銅殼核粉體對於大腸桿菌與金黃色球菌之抑菌效果，結果顯示隨著 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比之增加，合成粉體對於大腸桿菌與金黃色球菌之抑菌效果皆逐漸減弱，經本研究分析合成銀銅殼核粉體之顯微圖片與粒徑分布後發現，當隨著 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比增加，覆著於銅粉表面之銀層中銀之顆粒逐漸長大，並開始發生團聚之情形，使得粉體之比表面積縮小，導致抑菌之能力減弱。故本研究最佳抑菌之銀銅殼核粉體為以 $[Ag^+]/[Cu]$ 莫耳比為 0.07 時所合成之粉體，其對大腸桿菌之抑菌環達到 1.35 mm，另對金黃色球菌之抑菌環可達 3.15 mm。

參考文獻

1. 張讚昌、張義宏、謝政蓉、黃嘉琳、張宏洲、戴國峰及尤封陵 (2004)，實用為生物實驗，華格那企業，台中。
2. Antonio E. C., P. Carlos, A. Eduardo, S. Julio and M. J. Antibacte (2006) Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite. *Journal of Materials Science*, 41, 5208-5212.

3. Ahmed M. E., Y. Shu and S. Tsugio (2006) Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 123-130.
4. Bonini M., A. Wiedenmann and P. Baglioni (2006) Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with a uniform silica shell. *Materials Science and Engineering: C*, 26, 745-750.
5. Chun J. H., B. Sun, W. H. Wu, F. C. Wang and M. F. Zhu (2007) Synthesis, Characterization of Copper-Loaded Carboxymethyl-Chitosan Nanoparticles with Effective Antibacterial Activity. *Macromolecular Symposium*, 254, 160-166.
6. Feldstein N. (1981) Electrolessly metallized product of non-catalytic metal or alloy. *US Patent*, No. 4,305,997.
7. Guzman M., J. Dille and S. Godet (2011) Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8, 37-45.
8. Gu G. X., J. X. Xu, Y. F. Wu, M. Chen and L. M. Wu (2011) Synthesis and antibacterial property of hollow SiO₂/Ag nanocomposite spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359, 327-333.
9. Hai H. T., J. G. Ahn, D. J. Kim, J. R. Lee, H. S. Chung and C. O. Kim, (2006) Developing process for coating copper particles with silver by electroless plating method. *Surface & Coating Technology*, 201, 3788-3792.
10. Kondo J., K. Murakawa, K. Nomoto, F. Ishikawa, N. Ishida and J. Ishikawa (1990) Electroless copper plating solution. *US Patent*, No. 4,956,014.
11. Khalil-Abad M. S. and M. E. Yazdanshenas (2010) Superhydrophobic antibacterial cotton textiles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 293-298.
12. Mancier V., C. Rousse-Bertrand, J. Dille and J. Michel (2010) Sono and electrochemical synthesis and characterization of copper core-silver shell nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 690-696.
13. Peng Y. H. and C. H. Lee (2012) Synthesis of Cu-Ag core-shell particles: Study on cover silver homogeneity. *International Journal of the Physical Sciences*, 7, 478-486.
14. Ruparelia J. P., A. K. Chatterjee, S. P. Duttagupta and S. Mukherji (2008) Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4, 707-716.
15. Takeshima E., K. Takatsu, Y. Kojima and T. Fujji (1990) Electroplating of fine particles with metal. *US Patent*, No. 4,954,235.
16. Tartaj P., M. M. Puerto and V. V. Sabino (2003) The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 182-197.
17. Valodkar M., S. Modi, A. Pal and S. Thakore (2011) Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach. *Materials Research Bulletin*, 46, 384-389.
18. Wang B., Z. Ji, F. T. Zimone, G. M. Janowski and J. M. Rigsbee (1997) A technique for sputter coating of ceramic reinforcement particles. *Surface and Coatings Technology*, 91, 64-68.
19. Xue C. H., J. Chen, W. Yin, S. T. Jia and J. Z. Ma (2012) Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258, 2468-2472.
20. Xu X., X. Luo, H. Zhuang, W. Li and B. Zhang (2003) Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance. *Materials Letters*, 57, 3987-3991.
21. Yan, M., H. G. Ying and T. Y. Ma, (2008) Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating. *Surface & Coatings Technology*, 172, 5909-5913.
22. Yoon K. Y., J. H. Byeon, J. H. Park and J. Hwang (2007) Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 373, 572-575.

收件：101.09.14 修正：101.10.01 接受：101.10.18