

## 以化學還原法合成微米級銀銅複合粉之研究

彭御賢<sup>1,2</sup> 楊志豪<sup>2</sup> 李清華<sup>1</sup> 陳冠廷<sup>3</sup> 湯柏忻<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大葉大學環境工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

<sup>2</sup>東又悅企業股份有限公司

台南縣永康市中山北路 342-1 號

<sup>3</sup>成功大學資源工程學系

701 台南市大學路 1 號

### 摘要

本研究主要探討於液相中以化學還原方式搭配三種不同種類之還原劑，並設計在不同還原劑與金屬離子（銅與銀加總）之莫耳比、搭配三種不同之銀鹽添加點，對於銀還原率、銅損失率、生成銀銅複合粉末之粒徑、銀銅粉末中之銀銅比、銀銅粉末之結構所產生之影響進行分析鑑定。本研究最終可得到當以異抗壞血酸鈉作為還原劑、反應溫度控制在 70°C、控制金屬離子與還原劑莫爾比=1：4、反應器轉速 900 RPM，不論於何種添加點皆可得到最高的銀金屬還原率與最低之銅金屬損失率（銀：100%，銅：0.09~0.12%）；將不同條件所合成之銀銅複合粉經由感應偶合電漿發射光譜儀（ICP-OES）、雷射粒徑分析儀（DLS）、掃描式電子顯微鏡（SEM）、能量散射 X 光光譜儀（EDS）與 X 射線晶體分析儀（XRD）等儀器分析後，證明可得到多種銀銅比例、不同結構（Ag@Cu/Ag、Ag@Cu/Ag@Cu、Cu/Ag 或 Ag/Cu、Cu@Ag@Cu/Ag）且 D<sub>50</sub> 粒徑皆小於 10 μm 之銀銅複合粉。

**關鍵詞：**化學還原，銀銅複合粉

## Synthesizing Silver-Copper Composite Powder Using a Chemical Reduction Method

YU-HSIEN PENG,<sup>1,2</sup> CHIH-HAO YANG,<sup>2</sup> CHING-HWA LEE,<sup>1</sup> KUNG-TING CHEN<sup>3</sup> and BO-SIN TANG<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

168 University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

<sup>2</sup> Department of Research & Development, Original Happy Enterprise Co.

No.27, Xin'ai Rd., South Dist., Tainan 702, Taiwan, R.O.C.

<sup>3</sup> Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

No.1, University Rd., Tainan 701, Taiwan, R.O.C.

### ABSTRACT

This study used a chemical reduction method to synthesize silver-copper composite powder. Reducing agents, molar ratios of metal-to-reducing agent, and adding points of the silver sulfate

solution were chosen as the primary factors to reduce the rate of silver, loss rate of copper, particle size, ratio of silver to copper, and the microstructure of fabricated powder. The optimal conditions of the maximal reducing rate of silver and minimal loss rate of copper were as follows:  $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$  as the reducing agent; reaction temperature of  $70^\circ C$ ; molar ratio of metal-to-reducing agent of 1 to 4; and a stirring rate of 900 RPM. Furthermore, using an inductively coupled plasma emission spectrometer, a laser particle-size analyzer, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction analyses, this study characterized and determined various structures ( $Ag@Cu/Ag$ ,  $Ag@Cu/Ag@Cu$ ,  $Cu/Ag$  or  $Ag/Cu$ , and  $Cu@Ag@Cu/Ag$ ) and silver-to-copper ratios using  $D_{50} < 10 \mu m$  of the silver-copper composite powder

**Key Words:** chemical reduction method, silver-copper composite powder

## 一、前言

在科技日新月異的今日，無時無刻都能發現新產品的問世，而也正因此對於新材料之需求亦與日俱增，例如功能性漿料與複合材料等，此趨勢使的許多具有特殊性質之新興材料持續的被開發，其中微米及奈米材料領域的發展就是近來相當熱門的一個類別。微細粉材料在近年來有著十分迅速的發展，主要是當材料的尺度由巨觀縮減至奈米大小時，材料之物理、化學、電性、光學、磁性等性質皆會產生明顯改變。當金由塊體尺度縮小至  $5 \text{ nm}$  時，其熔化溫度由  $1063^\circ C$  降低到  $300^\circ C$ ，大幅下降了有  $763^\circ C$ ；此外，銅粉由粒徑  $100 \mu m$  縮小至  $5 \text{ nm}$  時，其表面能量從  $9.40 \times 10^6 \text{ erg}$  提高至  $1.88 \times 10^{11} \text{ erg}$ ，足足增加了 20,000 倍。如同上述所說，尺寸縮減效應使得許多材料的特性發生改變，這也使得微細粉體的技術發展不論在生物、光學、材料、物理、化學和電子等應用領域中，都獲得十分之重視 [4, 7, 11, 17, 21, 24, 25]。

其中，由於銅與銀皆具有良好之導熱導電特性（銅：溫度  $20^\circ C$  時電阻為  $16.78 \text{ n}\Omega \cdot m$ 、溫度  $300 \text{ K}$  時熱傳導係數為  $401 \text{ W/m} \cdot K$ ；銀：溫度  $20^\circ C$  時電阻為  $15.87 \text{ n}\Omega \cdot m$ 、溫度  $300 \text{ K}$  時熱傳導係數為  $429 \text{ W/m} \cdot K$ ），且其價格相較於金便宜許多（金約為銅價之 6,415 倍、金約為銀價之 45 倍），使得銅與銀不論在科技產業或是基礎工業上皆有著十分廣泛之應用 [1, 6, 19, 27, 28]；其中銅較銀又因具有價格相對便宜之特性（銀約為銅價之 144 倍），故近年來有許多機構專門針對了銅微細粉之合成進行研究，但由於當銅由塊材轉變為微細粉後，其表面的原子數與整個顆粒的總原子數之比值提高，這種情況下所造成的物質特性變化即所謂之表面效應（surface effect）。細小顆粒由於極為微細，表面原子數比例增加，比表面積隨之增加，原子配位因而不足，產生大量懸空鍵與不飽和鍵，使得表面原子之表面能提高，並具有

較高之活性與極不穩定的特性（如表 1 所示）[8]，是故面上之銅原子很容易與其他原子產生鍵結，如置於大氣中則產生粉體氧化，當粉體表面之銅轉變為亞銅或者氧化銅結構後，既會大幅降低銅之導熱與導電特性，是故通常必須於銅粉之表面進行一抗氧化之處理程序，而常見之方式乃是在銅之外層批覆一層銀層，使粉體變為一具有銀銅殼核結構之銀銅複合粉，不僅可防止粉體內層之銅氧化、外層同時具備銀之特性外，在成本之考量上亦較純銀粉來的便宜。

一般來說粉體之生產方式大致可分為為物理與化學法兩類，物理法包含了蒸發冷凝、濺射、液態金屬離子源、機械合金化、非晶晶化、超聲膨脹、固體相變、壓淬、爆炸、低能團簇束沈積、塑性形變、蒸鍍等方法，而化學法則有沈澱、溶膠-凝膠、微乳液、水熱、溶液蒸發、液相還原、電化學、光化學合成、超聲合成、輻射合成、軟硬模板合成、有序組裝技術、雷射誘導化學氣相沈積（laser-induced chemical vapor deposition, LICVD）、等離子體誘導化學氣相沈積（plasma-enhanced chemical vapor deposition, PICVD）、熱化學氣相沈積、等火焰水解法、超臨界流體技術、熔融等方式 [2, 3, 7]。上述方法中，由於化學法相較於

表 1. 銅微粒之粒徑與各項特性關係

銅微粒直徑 (nm)	銅的比表面積 ( $m^2/g$ )	一個銅微粒所含銅原子總數	每個微粒的表面原子個數百分比 (%)	銅的比表面能 ( $J/mol$ )
100	6.6	$8.46 \times 10^7$	2	$5.90 \times 10^2$
20	33.0	$6.77 \times 10^5$	10	$2.95 \times 10^3$
10	66.0	$8.46 \times 10^4$	30	$5.90 \times 10^3$
5	132.0	$1.06 \times 10^4$	40	$1.18 \times 10^4$
2	330.0	$1.69 \times 10^2$	80	$2.95 \times 10^4$
1	660.0	$8.46 \times 10^1$	99	$5.90 \times 10^4$

物理法具有低損失率、品質易控制、設備維修簡易與設置成本相對低廉等特點，故化學法近來常被應用於微細粉末的製備上；化學法可分為固相、液相與氣相合成等 3 種模式，其中液相合成法不僅因為可以在較低的反應溫度、較便宜的設備成本下達成微細粉體的合成，且合成粉體的成分組成也相對容易控制，故根據上述原因本研究選擇以化學液相還原法作為最適合之反應方式 [14, 15, 20]；以下即針對化學還原法之機制做一簡介。

本研究使用之化學還原法機制為，將一金屬來源溶於溶劑（常見添加於水、甲醇、乙醇、甲苯、丙醇、丁醇等）中，利用以添加不同種類之還原劑（reductant）提供一成核之驅動力（driving force），並控制反應體系之溫度、欲還原金屬離子於反應體系中的濃度、反應體系的溫度、分散劑之種類與濃度等條件來進行的一種由下而上合成（bottom-up synthesis）微奈米材料之機制，一般來說成核過程可分為均相成核（亦稱均質成核）、多相成核（亦稱異質成核、非均相成核）與二次成核三類；由於本研究希望反應體系先形成銅核後再於其上包覆一層銀之殼，故此反應體系屬於多相成核系統，其結果探討也相較於均相反應系統複雜，以下即對於均相成核與多相成核之主要差異進行解釋 [5, 9, 13]。

### 1. 均相成核

根據 1926 年 Volmer 以及 1935 年 Becker 與 Döring 之研究與後續許多學者之歸納，經典成核成長理論（classical nucleation theory）中核的生成與成長一般被認為兩種不同的驅動力之和（總體系自由能），若晶核與界面能為  $\gamma_{sf}$ ，則在亞穩流體（metastable liquid）中形成半徑為  $r$  的球形晶體所引起的吉布斯自由能改變為方程式（1）所示：

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \gamma_{sf} \quad (1)$$

其中  $\Delta G$  稱為晶體形成能， $\Delta g$  代表單個原子由液相轉變為固相所引起的自由能的降低，而  $\Omega_s$  則代表單個原子的體積，若當液體與晶體分別為穩相及亞穩相時，則  $\Delta g > 0$ ，反應系統中的吉布斯自由能隨著晶體的半徑增大而增加，因而在液體中即使出現了晶體，其尺寸最終也將溶回反應體系中。若液體為亞穩相時，則  $\Delta g < 0$ ，方程式中之體積自由能為一負值，而表面自由能恆為正值。當反應開始時表面自由

能即佔優勢，當半徑  $r$  成長至臨界尺寸後，體積自由能的減小佔優勢，於是在  $\Delta G(r)$  曲線上出現極大值  $\Delta G^*$ ， $\Delta G^*$  也稱為臨界晶核之形成能，而  $\Delta G^*$  所對應之晶體尺寸則稱為晶體之臨界成核半徑（ $r^*$ ），也就是說當任何晶體半徑小於  $r^*$  之晶體於反應體系產生後，必定會重新溶回反應體系中，而任何晶體半徑大於  $r^*$  的晶體則會繼續成長，其方程式表示如方程式（2）、（3）所示：

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2} \quad (2)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{sf}\Omega_s}{\Delta g} \quad (3)$$

### 2. 多相成核

若在亞穩液相  $f$  中增加一固體界面  $c$ ，假設於此界面  $c$  上形成了半橢圓晶核  $s$ ，此半橢圓晶核之曲率半徑為  $r$ 、三相交接處的接觸角（contact angle）為  $\theta$ ，則根據三相交接點之界面張力平衡可得到方程式（4），與均相成核類似，可得半橢圓晶核形成後在系統中引起的吉布斯自由能的變化方程式為方程式（5），另臨界半徑方程式為方程式（6）相同於均相成核之臨界半徑方程式，最後得到半橢圓晶核之形成能方程式，如方程式（7）所示：

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sf} - \gamma_{sc}}{\gamma_{sf}} \quad (4)$$

$$\Delta G(r) = \left[ \frac{-\frac{4}{3}\pi r^3}{\Omega_s} \Delta g + 4\pi r^2 \gamma_{sf} \right] \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (5)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{sf}\Omega_s}{\Delta g} \quad (6)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (7)$$

由方程式（2）與方程式（7）可觀察出均相成核以及多相成核之差別在於  $(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)/4$ ，其中由於接觸角  $\theta$  之變化範圍介於  $0^\circ \sim 180^\circ$  之間，故  $(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)/4$  之變動範圍介於 0 與 1 之間，故由方程式（7）所得之  $\Delta G^*$  會較方程式（2）中來的小，由此也代表了當界面存在時，於

界面上成核是相較均勻成核來的容易的，此外當  $(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)/2$  的值为 0 時，可得界面之臨界晶核形成能  $\Delta G^*$  為 0，意指晶體不需經過成核的過程就可直接成長於界面上。

## 二、實驗藥品、實驗設計與分析儀器

### (一) 實驗藥品

從前人研究中可發現，常使用於還原銀與銅之還原劑分別為異抗壞血酸鈉 ( $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$ )、抗壞血酸 ( $C_6H_8O_6$ )、次亞磷酸鈉 ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ )、聯氨 ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )、檸檬酸鈉 ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) 等，其中由於考量到安全性與經濟可行性，最終本研究選取用抗壞血酸 ( $C_6H_8O_6$ )、異抗壞血酸鈉 ( $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$ ) 與次亞磷酸鈉 ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ) 作為本實驗之還原劑 [10, 16, 18, 29-31]。

本研究所使用之五水硫酸銅 ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 99.99%, Oriental Happy Enterprise Co., LTD.)、硫酸銀 ( $Ag_2SO_4$ , 99.99%, Solar Applied Materials Technology Co., LTD.)、抗壞血酸 ( $C_6H_8O_6$ , 99.7%, Wako Pure Chemical Industries, LTD.)、異抗壞血酸鈉 ( $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$ , 100%, Shin Star Fine Chemical CO., LTD.) 與次亞磷酸鈉 ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ , 99.95%, Sin Fang Liang Chemical Original Instrument Co., LTD.) 皆為試藥級等級，且使用之前並未經過其他額外的純化處理程序；另為了實驗敘述方便，以下 3 種還原劑之代號分別設定為抗壞血酸 (VC) 與異抗壞血酸鈉 (D-VCNa)、次亞磷酸鈉 (SHPP)。

### (二) 實驗設計

本研究針對合成的方法選用 SHPP、VC 與 D-VCNa 等 3 種還原劑，控制不同還原劑與金屬離子 (銅與銀加總) 之莫耳比，並配合於不同之銀鹽溶液添加點進行反應，以探討最終合成之產物特性。本實驗所謂之不同添加點之定義為：

1. 初始：還原劑未加入前即將銀鹽溶液混進銅鹽溶液中。
2. 反應 pH：銅鹽溶液與還原劑反應至設定之反應 pH 值後再加入銀鹽溶液繼續反應)。

由於上述所使用的三種還原劑溶於水後於水中所呈現之酸鹼度皆不相同，故各系統中各分別設定三種適合之 pH 值作為銀鹽溶液添加點，以 SHPP 來說分別在「初始」、「pH=2.0」、「pH=1.0」添加銀鹽溶液，VC 則在「初始」、「pH=1.0」、「pH=0.5」，D-VCNa 為「初始」、「pH=4.0」、

「pH=3.0」，詳細之實驗設計參數整理如表 2 所示。

根據先前文獻中所提 [10, 12, 22, 30, 31]，本實驗所使用之 SHPP 與 D-VCNa 化學還原反應機構推論如方程式(8)~(15)所示：

#### 1. SHPP 反應系統

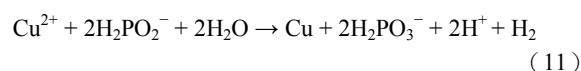
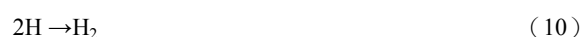
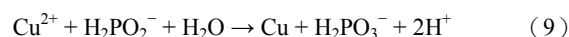
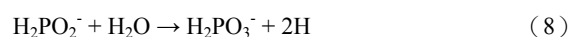
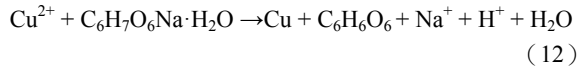


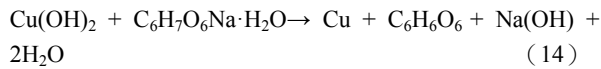
表 2. 本研究之實驗參數

項目 實驗 組別	金屬離子 ：還原劑 (莫耳比)	銀鹽溶液添 加點	還原劑添加 後 pH 值	銀鹽溶液添 加後 pH 值
1-SHPP	1 : 1	初始	2.53	2.74
2-SHPP	1 : 2	初始	2.71	3.10
3-SHPP	1 : 4	初始	3.23	3.23
4-SHPP	1 : 1	pH=2.0	2.34	1.96
5-SHPP	1 : 2	pH=2.0	2.84	1.80
6-SHPP	1 : 4	pH=2.0	3.31	1.98
7-SHPP	1 : 1	pH=1.0	2.50	0.96
8-SHPP	1 : 2	pH=1.0	2.82	1.08
9-SHPP	1 : 4	pH=1.0	3.47	1.26
1-VC	1 : 1	初始	2.17	1.96
2-VC	1 : 2	初始	1.85	1.74
3-VC	1 : 4	初始	1.55	1.22
4-VC	1 : 1	pH=1.0	1.82	1.26
5-VC	1 : 2	pH=1.0	1.71	1.22
6-VC	1 : 4	pH=1.0	1.44	1.18
7-VC	1 : 1	pH=0.5	1.45	0.51
8-VC	1 : 2	pH=0.5	1.74	0.91
9-VC	1 : 4	pH=0.5	1.52	0.83
1-D-VCNa	1 : 1	初始	3.98	3.32
2-D-VCNa	1 : 2	初始	4.24	4.32
3-D-VCNa	1 : 4	初始	4.36	4.55
4-D-VCNa	1 : 1	pH=4.0	4.01	3.35
5-D-VCNa	1 : 2	pH=4.0	4.27	3.91
6-D-VCNa	1 : 4	pH=4.0	4.38	4.21
7-D-VCNa	1 : 1	pH=3.0	3.96	2.97
8-D-VCNa	1 : 2	pH=3.0	4.27	3.05
9-D-VCNa	1 : 4	pH=3.0	4.32	3.37

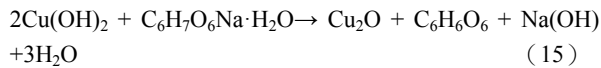
## 2. D-VCNa 反應系統



當 pH 值為 6.5 時，將會產生 (13) 與 (14) 兩階段反應



當反應體系溫度不足時，將會產生氧化亞銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 生成物



依照上述反應方程式可判斷，於反應體系中隨著還原反應的進行，氫離子則被不斷的釋放出來，使得反應體系之 pH 值持續下降，故本研究除了觀察反應時的反應液外觀之改變以判定銀銅複合粉是否生成之外，另定義「反應時間」為添加銀鹽溶液後直至反應體系 pH 值不再變動所需消耗之時間，本研究所規劃之實驗流程如圖 1 所示，合成反應之步驟如下：

步驟 1：分別製備 0.57 M 的硫酸銅溶液與 0.015 M 之硫酸銀溶液。

步驟 2：加入還原劑並使其溶解，並控制反應體系轉速為 900 RPM。

步驟 3：於不同添加點加入銀鹽溶液。

步驟 4：待反應體系之 pH 值不再變動時則停止反應。

步驟 5：經過過濾與清洗程序。

步驟 6：對乾燥後之銀銅複合粉進行 SEM 與 XRD 分析。

步驟 7：將濾液與銀銅複合粉分別以 ICP-OES 測定反應轉化率與銀銅複合粉之組成成分。

步驟 8：將清洗後之銀銅複合粉以 99.5% 酒精保存。

步驟 9：針對銀銅複合粉進行雷射粒徑分析。

其中，圖 2 與圖 3 則為本研究參考文獻後推論銀鹽於不同添加點添加，銀離子與銅離子於溶液中可能發生之還原反應機制 [26]。另外，本研究將銀銅複合粉儲存於 99.5% 之酒精中進行保存之最主要目的，乃是為了防止銀銅複合粉的聚集與氧化，影響後續對於粉體性質的分析結果 [23, 32]。

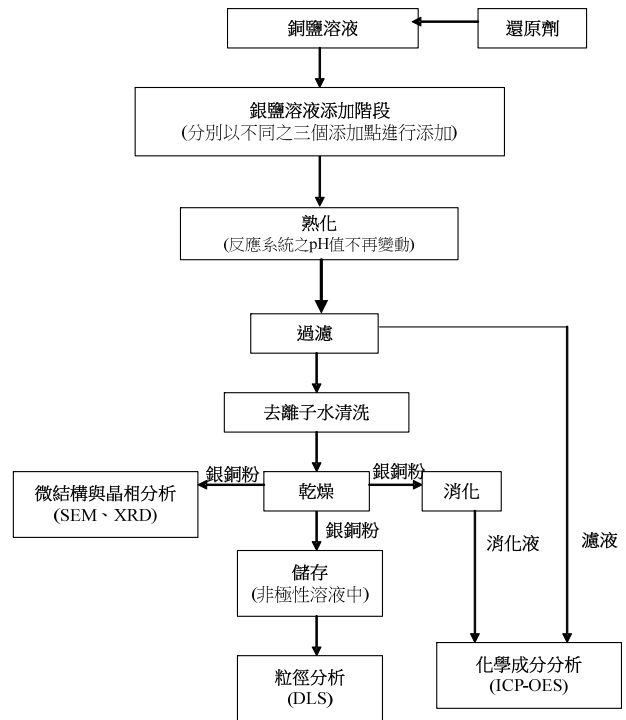


圖 1. 本研究之實驗流程圖

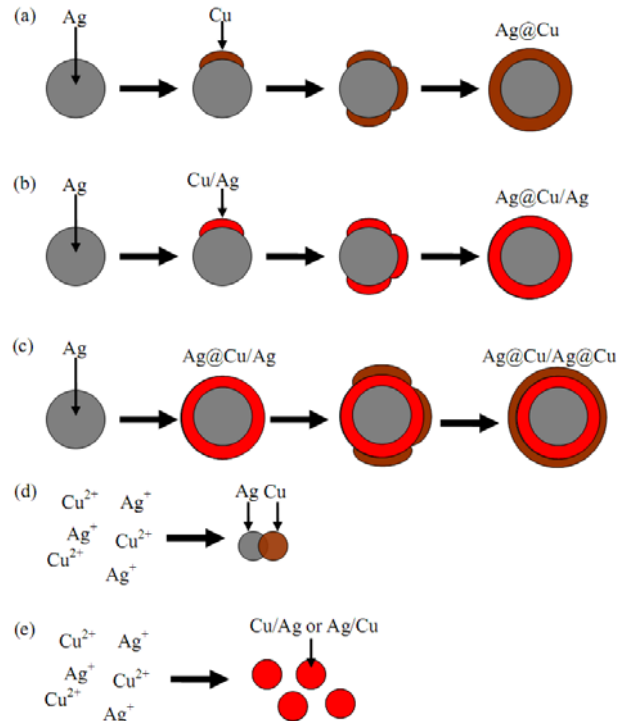


圖 2. 本研究推估之粉體反應機制 -1 (初始添加銀鹽)

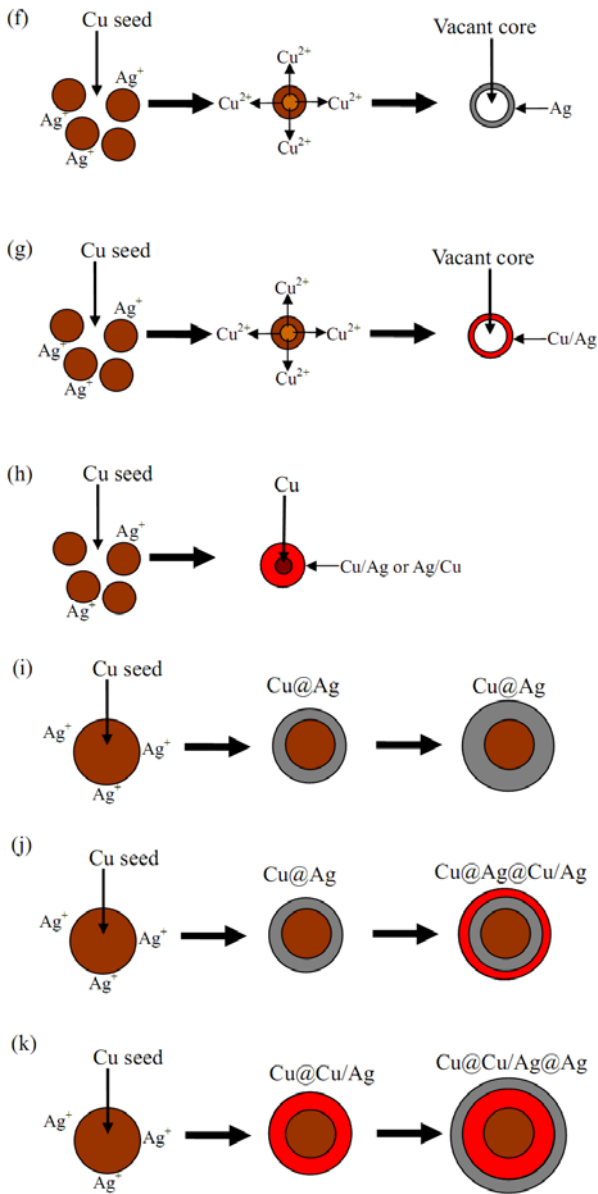


圖 3. 本研究推估之粉體反應機制-2 (銅粉生成後添加銀鹽)

(三) 分析儀器與文內使用特殊名詞解釋

本研究分析時主要運用雷射粒徑測定儀 (DLS, Beckman Coulter, 德國) 針對所合成之銅粉之粒徑分部進行粒徑分佈分析, 並以每組實驗之  $D_{50}$  進行田口式實驗分析, 再者利用感應耦合電漿發射光譜儀 (ICP-OES, JY 2000, 昇航股份有限公司) 對於銀銅複合粉之組成成分與反應過程中銅粉之轉換率進行分析, 另以掃描式電子顯微鏡 (SEM, JEOL JSM-7001F, 日本), SEM 附屬能量散射 X 光光譜儀 (EDS) 與 X 射線晶體分析儀 (XRD, DX-2500, 大陸) 針對所合成之銀銅複合粉進行微結構與結晶成分分析與判

定, 其中本文將廣泛使用於礦物處理以及代表雷射粒徑分析結果之代號  $D_{50}$  稍做解釋, 其所代表之涵義為該分析樣品中具有 50% 質量可通過之篩號大小, 例如  $D_{50} : 100 \mu\text{m}$  則其所代表之涵義為該分析樣品中有 50% 之質量可以通過篩孔大小為  $100 \mu\text{m}$  之篩網; 關於銀還原率、銅實際損失率及理論損失率之解釋如式 (16) ~ (18) 所示。

$$\text{銀還原率}(\%) = \frac{\text{原添加之銀總量} - \text{反應液中殘留之銀量}}{\text{原添加之銀總量}} \quad (16)$$

$$\text{銅實際損失率}(\%) = \frac{\text{反應液中殘留之銅量}}{\text{原添加之銅總量}} \quad (17)$$

$$\text{銅理論損失率}(\%) = \frac{\text{銀銅置換反應理論損失銅量}}{\text{原添加之銅總量}} \quad (18)$$

三、結果與討論

(一) 銀與銅還原率之分析

由於三種選用之還原劑溶於水中所呈現之 pH 值皆不盡相同 (SHPP 與 D-VCNa 呈現中性至弱鹼性, pH 為 6~8、而 VC 則成酸性, pH 為 2.2~2.5), 故本研究於不同之還原劑體系中個別設定 3 個銀鹽之添加點, 文中分別以第一添加點、第二添加點與第三添加點表示。以 SHPP 來說, 第一~第三添加點分別為「初始」、「pH=2.0」、「pH=1.0」添加銀鹽溶液, VC 則為「初始」、「pH=1.0」、「pH=0.5」, D-VCNa 為「初始」、「pH=4.0」、「pH=3.0」, 此外亦針對還原劑添加後之溶液 pH 值、Ag 鹽溶液添加後 pH 值以及反應終了之最終 pH 值皆進行量測; 反應結束後先以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES) 針對反應後之濾液進行檢測, 並計算出 Ag 殘留率 (%) 與 Cu 實際損失率 (%) 等數值, 並搭配 Cu 理論損失率 (%) 進行比較, 其詳細之分析結果如表 3 所示, 表中之銅理論損失率乃是根據銅銀置換原理進行計算所得之結果。

由表 3 中可發現, 當使用 SHPP 作為還原劑且控制金屬離子與還原劑莫爾比=1:1 時, 於「初始」添加點添加銀鹽時具有較高之銀殘留率 (1.46%) 與較低之銅實際損失率 (10.88%), 在「pH=2」與「pH=1」時添加銀鹽, 則銀殘留率由 1.46% 分別降為 0.18% 與 0.02%, 銅實際損失率則由 10.88% 分別上升至 13.46 與 14.64%, 當金屬離子與還原劑莫爾比=1:2 時, 於三個不同之添加點添加銀鹽時, 皆有

表 3. 本研究之反應時間、最終 pH 值、銅損失率、銀殘留率統計表

實驗組別	項目	反應時間 (min)	最終 pH 值	Cu 理論損失率 (%)	Cu 實際損失率 (%)	Ag 殘留率 (%)
1-SHPP		20	0.31	2.58	10.88	1.46
2-SHPP		20	0.57	2.58	1.01	0.03
3-SHPP		20	1.04	2.58	1.09	0.29
4-SHPP		25	0.29	2.58	13.46	0.18
5-SHPP		25	0.52	2.58	1.77	0.13
6-SHPP		20	1.00	2.58	1.05	0.15
7-SHPP		10	0.54	2.58	14.64	0.02
8-SHPP		10	0.73	2.58	1.13	0.27
9-SHPP		10	1.00	2.58	1.09	0.06
1-VC		25	0.39	2.58	76.06	0.01
2-VC		25	0.05	2.58	62.23	0.02
3-VC		25	0.03	2.58	46.19	0.02
4-VC		30	0.30	2.58	76.54	0.01
5-VC		30	0.15	2.58	60.81	0.01
6-VC		35	0.00	2.58	46.37	0.00
7-VC		15	0.33	2.58	80.55	0.00
8-VC		15	0.08	2.58	61.38	0.00
9-VC		15	0.05	2.58	52.89	0.00
1-D-VCNa		25	1.18	2.58	27.21	0.01
2-D-VCNa		35	1.97	2.58	0.98	0.00
3-D-VCNa		45	3.71	2.58	0.12	0.00
4-D-VCNa		30	1.08	2.58	30.91	0.01
5-D-VCNa		25	2.23	2.58	1.26	0.01
6-D-VCNa		40	3.71	2.58	0.09	0.00
7-D-VCNa		25	0.89	2.58	35.79	0.01
8-D-VCNa		25	2.25	2.58	1.54	0.00
9-D-VCNa		30	3.73	2.58	0.09	0.00

效使銀殘留率與銅實際損失率分別降至 0.3% 與 1.8% 以下，另當金屬離子與還原劑莫爾比=1：4 時，不論於何添加點添加銀鹽之反應效果並沒有顯著之差異性。

當以 VC 為還原劑且控制金屬離子與還原劑莫爾比=1：1 時，於「初始」添加點添加銀鹽時銀殘留率即只有 0.01%，但銅實際損失率則高達 76.06%，在「pH=1」與「pH=0.5」時添加銀鹽，銀殘留率則由 0.01% 分別降為 0.01% 與 0%，銅實際損失率則由 76.06% 分別上升至 76.54% 與 80.55%，當金屬離子與還原劑莫爾比=1：2 時，於「初始」添加點添加銀鹽時，銀殘留率即小幅上升至 0.02%，但銅實際損失率則小幅下降至 62.23%，在「pH=1」與「pH=0.5」時添加銀鹽，則銀殘留率由 0.02% 分別降為

0.01% 與 0%，銅實際損失率則由 62.23% 分別下降至 60.81% 與 61.38%，代表還原劑濃度增加 1 倍時，有效減少銅之實際損失率，當金屬離子與還原劑莫爾比=1：4 時，於「初始」添加銀鹽時銀殘留率即小幅上升至 0.02%，但銅實際損失率則小幅下降至 46.19%，在「pH=1」與「pH=0.5」時添加銀鹽，則銀殘留率由 0.02% 分別降為 0% 與 0%，銅損失率則由 62.23% 於 pH=1 時下降至 46.37%，但在「pH=0.5」時上升至 52.89%。

當使用 D-VCNa 作為還原劑且控制金屬離子與還原劑莫爾比=1：1 時，於「初始」添加點添加銀鹽時銀殘留率即只有 0.01%，但銅實際損失率則高達 27.21%，在「pH=1」與「pH=0.5」時添加銀鹽，則銀殘留率依然維持於 0.01%，銅實際損失率則由 27.21% 分別上升至 30.91% 與 35.79%，當金屬離子與還原劑莫爾比=1：2 時，於「初始」添加銀鹽時銀殘留率為 0%，但銅實際損失率大幅下降至 0.98%，當於「pH=1」與「pH=0.5」時添加銀鹽，則銀殘留率幾乎為 0%，銅實際損失率則由 0.98% 分別上升至 1.26% 與 1.54%，當金屬離子與還原劑莫爾比=1：4 時，於初始添加銀鹽時銀殘留率為 0%，但銅損失率則小幅下降至 0.12%，在「pH=1」與「pH=0.5」時添加銀鹽，則銀殘留率維持 0%，銅實際損失率則由 0.12% 下降至 0.09%，代表還原劑濃度增加時，有效減少銅之實際損失率，但在 pH 值較低的點添加銀鹽則會導致銅損失率的上升。

由上述結果可發現，當控制金屬離子與還原劑莫爾比為 1：1 時，三種不同還原劑之反應體系中對於銀離子皆能有效的達到還原的目的（SHPP：98.54~99.98%，VC：99.99~100%，D-VCNa：99.99~100%），針對銅之還原情形來看，則 SHPP 可得到最低的銅實際損失率（SHPP：10.88~14.64%，VC：76.06~80.55%，D-VCNa：27.27~35.79%）；當控制金屬離子與還原劑莫爾比上升至 1：2 時，三種不同還原劑之反應體系中對於銀離子皆能有效的達到還原的目的（SHPP：99.73~99.97%，VC：99.98~100%，D-VCNa：100%），針對銅之還原率來看，則 D-VCNa 可得到最低的銅實際損失率（SHPP：1.01~1.77%，VC：60.81~62.23%，D-VCNa：0.09~1.54%）；當控制金屬離子與還原劑莫爾比=1：4 時，三種不同還原劑之反應體系中對於銀離子皆能有效的達到還原的目的（SHPP：99.71~99.94%，VC：99.98~100%，D-VCNa：100%），針對銅之還原率來看，則 SHPP 可得到最低的銅實際損失率

(SHPP : 1.05~1.09% , VC : 46.19~52.89% , D-VCNa : 0.09~0.12%) 。

當控制金屬離子與還原劑莫耳比=1 : 4、還原劑選擇為 D-VCNa 時,不論於何種添加點皆可得到最高的銀還原率與最低之銅實際損失率 (Ag : 100% , Cu : 0.09~0.12%) 。

## (二) 銀銅複合粉之性質鑑定分析

由於本研究之目的主要是針對微米級銀銅複合粉進形研究,故以下所進行部分之粉末性質鑑定工作將只針對  $D_{50}$  小於  $10\ \mu\text{m}$  之粉末進行,表 4 為針對我司所合成之銀銅粉末進行性質分析之結果整理,於粒徑分析部分之結果顯示當使用 SHPP 做為還原劑時,共有 4 組參數可達成  $D_{50}$  小於  $10\ \mu\text{m}$ ,分別為 3-SHPP ( $1.38\ \mu\text{m}$ )、4SHPP ( $1.80\ \mu\text{m}$ )、8-SHPP ( $7.72\ \mu\text{m}$ ) 與 9-SHPP ( $6.64\ \mu\text{m}$ ) ,由此可見當銀

鹽添加點為「初始」添加點並控制較高濃度之還原劑量(金屬離子:還原劑=1:4)、銀鹽添加點為「pH=2.0」並控制金屬離子與還原劑莫耳比為 1:1 時、當銀鹽添加點為「pH=1.0」並控制金屬離子與還原劑莫耳比為 1:2 與 1:4 時有助於合成較小粒徑大小之粉末。

針對本組所得可合成最小粉末粒徑之組別(3-SHPP)進行 SEM-COMPO、Line Scan 與 XRD 分析,由圖 4 之 SEM-COMPO 中可發現大小約 50~600 nm 間之小顆粒中較亮之顆粒應為 Ag,而稍暗之顆粒則可能為 Cu/Ag 或 Cu,其中明與暗之顆粒是明顯分開的,另由圖 5 與圖 6 之 Line Scan 分析中則可明顯看出分佈不均勻之情形(碳與氧之訊號來源主要為碳膠帶),此外由圖 7 之 XRD 分析結果顯示,合成粉末中 Ag(111) 面並無明顯偏移與寬化之現象,故應為

表 4. 本研究各組合成之銀銅複合粉性質鑑定結果

項目 實驗 組別	產物中銀銅比例		$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	產物最後總重 (g)	XRD 檢測 (A : 是否出現晶相 B : (111)面是否偏移 C : 2 $\theta$ 偏移角度 degree- +往高角度, -往低角度)		
	Ag	Cu			銅	銀	亞銅
	1-SHPP	16			84	72.61	3.88
2-SHPP	15	85	109.63	4.25	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
3-SHPP	15	85	1.38	4.24	A : 是 B : 是 C : -0.11	A : 是 B : 是 C : -0.02	A : 是 B : 是 C : +0.03
4-SHPP	17	83	1.80	3.79	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
5-SHPP	15	85	76.59	4.22	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
6-SHPP	15	85	75.99	4.25	A : 是 B : 是 C : -0.11	A : 是 B : 是 C : -0.02	A : 是 B : 是 C : +0.03
7-SHPP	17	83	81.75	3.75	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
8-SHPP	15	85	7.72	4.24	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
9-SHPP	15	85	6.64	4.25	A : 是 B : 是 C : -0.08	A : 是 B : 是 C : +0.01	A : 是 B : 否 C : 0.00
1-VC	42	58	79.99	1.51	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
2-VC	32	68	75.66	2.01	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
3-VC	24	76	7.38	2.60	A : 是 B : 是 C : -0.11	A : 是 B : 是 C : +0.01	A : 是 B : 是 C : +0.03
4-VC	43	57	42.35	1.49	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
5-VC	31	69	50.37	2.07	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
6-VC	25	75	68.49	2.59	A : 是 B : 是 C : -0.15	A : 是 B : 是 C : -0.03	A : 否 B : 否 C : 0.00
7-VC	47	53	74.49	1.35	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
8-VC	31	69	68.08	2.05	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
9-VC	27	73	78.38	2.36	A : 是 B : 是 C : -0.08	A : 是 B : 是 C : +0.02	A : 是 B : 是 C : +0.04
1-D-VCNa	19	81	3.86	3.29	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
2-D-VCNa	15	85	3.35	4.25	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
3-D-VCNa	15	85	1.2	4.28	A : 是 B : 是 C : -0.08	A : 是 B : 是 C : +0.09	A : 是 B : 是 C : +0.03
4-D-VCNa	20	80	4.39	3.16	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
5-D-VCNa	15	85	4.71	4.24	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
6-D-VCNa	15	85	-- <sup>a</sup>	4.28	A : 是 B : 是 C : -0.08	A : 是 B : 是 C : +0.01	A : 是 B : 是 C : +0.03
7-D-VCNa	21	79	-- <sup>a</sup>	2.98	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
8-D-VCNa	15	85	-- <sup>a</sup>	4.23	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
9-D-VCNa	15	85	-- <sup>a</sup>	4.28	A : 是 B : 是 C : -0.08	A : 是 B : 是 C : +0.05	A : 是 B : 是 C : +0.11

註 : --<sup>a</sup> : 檢測不出 ; --<sup>b</sup> : 無檢測。



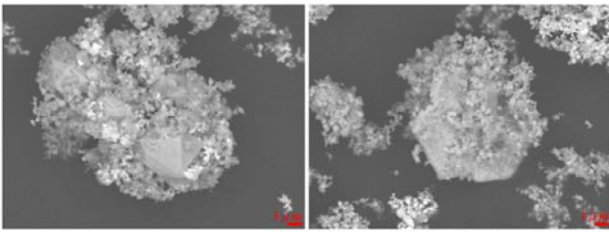


圖 4. 3-SHPP 之 SEM-COMPO 圖

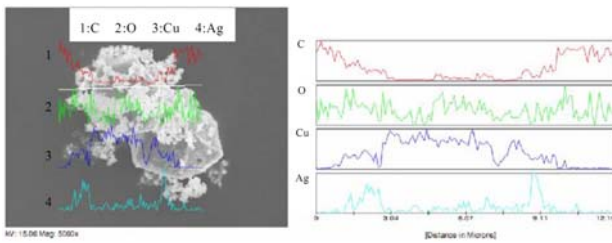


圖 5. 3-SHPP 之 Line Scan 分析 (1)

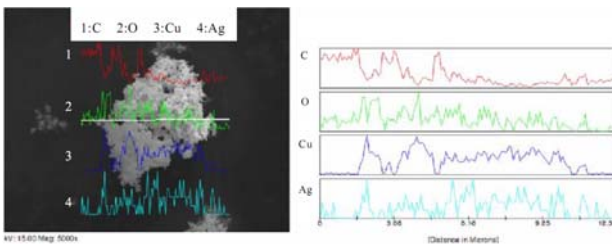


圖 6. 3-SHPP 之 Line Scan 分析 (2)

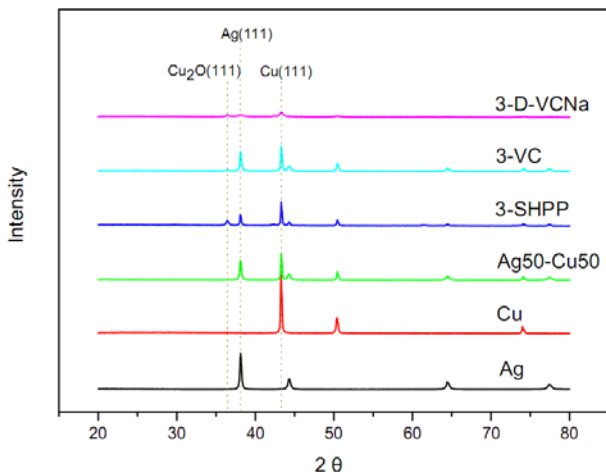


圖 7. 第一添加點時不同還原劑、金屬離子與還原劑莫耳比為 1:4 所得粉末之 XRD 分析

純銀相，另 Cu(111) 面則明顯發生往小角度偏移現象，因 Ag 的原子半徑較 Cu 為大，當 Ag 原子取代原先結構的 Cu 原子或進入原先 Cu 的結晶結構中時，則 Cu 之繞射角往低

角度偏移，故應為 Cu/Ag 相，此外也偵測到明顯之  $\text{Cu}_2\text{O}$  訊號，由此可知合成之粉末中同時存在 Ag、Cu/Ag 與  $\text{Cu}_2\text{O}$  三種結構，推測其反應機制有可能為圖 2 中之 (b) 與 (c)。

當使用 VC 做為還原劑時，只有 1 組參數可達成  $D_{50}$  小於  $10\ \mu\text{m}$ ，其為 3-VC ( $7.38\ \mu\text{m}$ )，由 3-VC 此組可看出當銀鹽添加點為第一添加點並控制較高濃度之還原劑量(金屬離子：還原劑=1:4)時有助於合成較小粒徑大小之粉末。針對本組所得可合成最小粉末粒徑之組別(3-VC)進行 SEM-COMPO、Line Scan 與 XRD 分析，由圖 8 之 SEM-COMPO 中可發現大小約 200~500 nm 間之顆粒中，較亮之顆粒為銀，而大小約 1~2  $\mu\text{m}$  之較暗顆粒可能為銅銀與銅之混合粉，另由圖 9 與圖 10 之 Line Scan 分析中則可進一步證明銀、銅銀、銅是明顯分開的(碳與氧之訊號來源主要為碳膠帶)，此外由圖 7 之 XRD 分析結果顯示(其中 Ag 代表純銀標準品之分析結果、Cu 代表純銅標準品之分析結果、Ag50-Cu50 代表混有 50% 純銀與 50% 純銅的粉末之分析結果)，合成粉末中 Ag(111) 面並無明顯偏移與寬化之現象，故應為純銀相，另 Cu(111) 面則明顯發生往小角度偏移現象，因 Ag 的原子半徑較 Cu 為大，當 Ag 原子取代原先結構的 Cu 原子或進入原先 Cu 的結晶結構中時，則 Cu 之繞射角往低角度偏移，故應為 Cu/Ag 相。由此可知合成之粉末中應存在 Ag 與 Cu/Ag 兩種結構，其反應機制應為圖 2(b)。

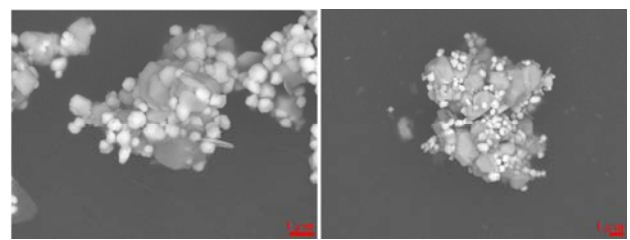


圖 8. 3-VC 之 SEM-COMPO 圖

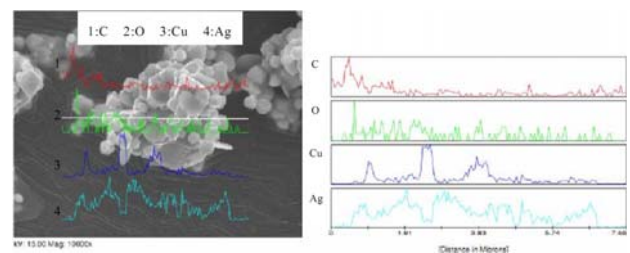


圖 9. 3-VC 之 Line Scan 分析 (1)

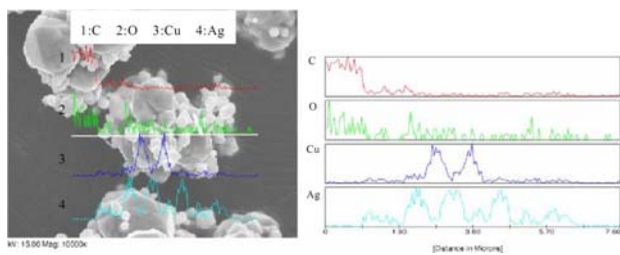


圖 10. 3-VC 之 Line Scan 分析 (2)

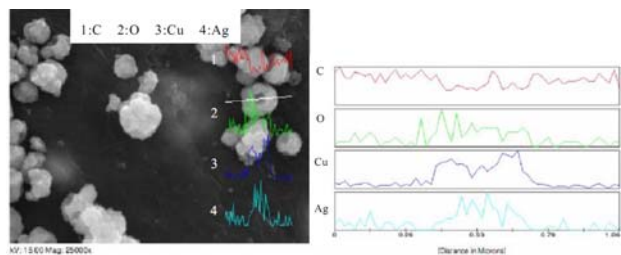


圖 13. 3-D-VCNa 之 Line Scan 分析 (2)

於使用 D-VCNa 做為還原劑時，當以 DLS 進行合成粉末之粒徑大小分析時發現，6-D-VCNa~9-D-VCNa 組於分析儀器中無法讀取一穩定之數值，故本研究透過 SEM 之照片進行比對後發現，所有組別所製得之粉末粒徑皆小於 1 μm，故 DLS 無法測得粒徑之原因有可能是粒徑過小超出本研究使用儀器之偵測極限所導致，故依據 SEM 分析所得之顯微圖片顯示，當以 D-VCNa 做為還原劑之 9 個實驗皆可達成 D<sub>50</sub> 小於 10 μm 之設定目標。故為探討不同銀鹽添加點之影響，即針對本組之 3-D-VCNa、6-D-VCNa 與 9-D-VCNa 進行 SEM-COMPO、Line Scan 與 XRD 分析。

由 3-D-VCNa 之 SEM-COMPO 中 (圖 11) 可發現顆粒之大小約 200~600 nm 間，圖中並無明顯明區暗區分別，搭配圖 12 與圖 13 之 Line Scan 分析中則可發現粉末應為 Cu/Ag 之構造，圖 12 中被分析粉末之分析線上銀銅含量幾乎各占 50%，而圖 13 中之粉末則呈現銀銅含量較不均之情形，此外由圖 10 之 XRD 分析結果顯示，合成粉末中 Ag(111) 面

明顯發生往大角度偏移現象，而 Cu(111) 面則明顯發生往小角度偏移現象，且都有峰寬化之現象。其中，Ag(111) 的偏移現象因 Cu 的原子半徑較 Ag 為小，當 Cu 原子取代原先結構的 Ag 原子或進入原先 Ag 的結晶結構中時，則 Ag 之繞射角往高角度偏移，Cu(111) 的偏移現象因 Ag 的原子半徑較 Cu 為大，當 Ag 原子取代原先結構的 Cu 原子或進入原先 Cu 的結晶結構中時，則 Cu 之繞射角往低角度偏移，故依據此實驗參數所合成之粉末應為 Cu/Ag 或 Ag/Cu 結構，其反應機制應為圖 3(h)。

由 6-D-VCNa 之 SEM-COMPO 中 (圖 14) 可發現主要可分為兩種大小之顆粒，小顆粒約 100~1000 nm，大顆粒約 1~3 μm，圖中並無明顯明區暗區分別，配合圖 15 與圖 16 之 Line Scan 分析中則可發現粉末應為內層 Cu 中層 Ag 與外層 Cu/Ag 之構造，此外由圖 17 之 XRD 分析結果顯示，合成粉末中 Ag(111) 面並無明顯偏移與寬化之現象，故應為純銀相，另 Cu(111) 面則明顯發生往小角度偏移現象，因 Ag 的

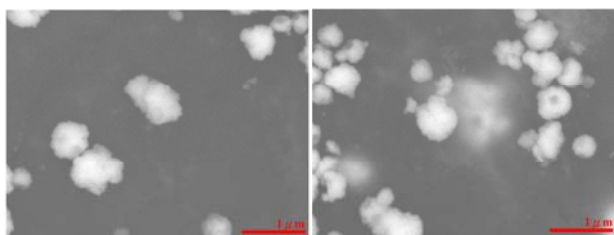


圖 11. 3-D-VCNa 之 SEM-COMPO 圖

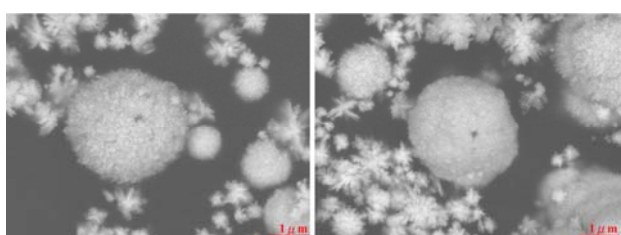


圖 14. 6-D-VCNa 之 SEM-COMPO 圖

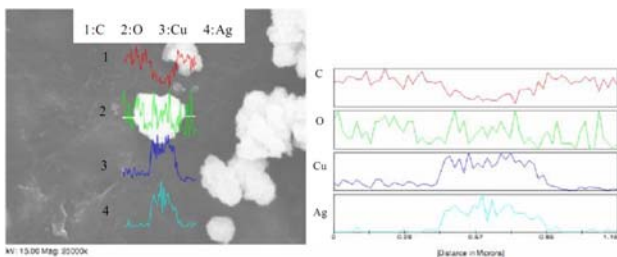


圖 12. 3-D-VCNa 之 Line Scan 分析 (1)

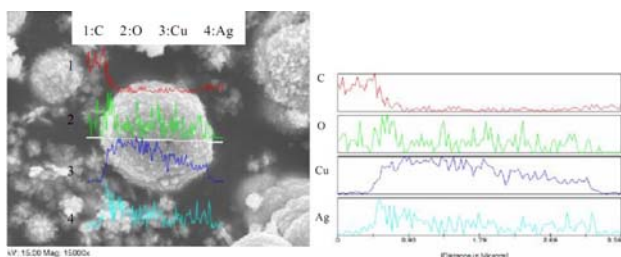


圖 15. 6-D-VCNa 之 Line Scan 分析 (1)

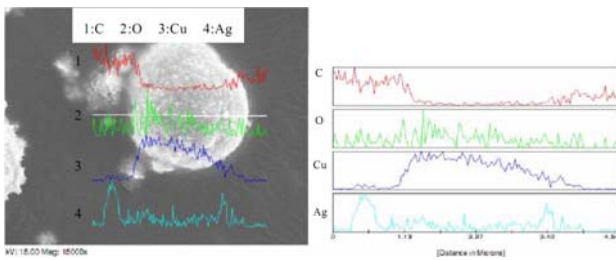


圖 16. 6-D-VCNa 之 Line Scan 分析 (2)

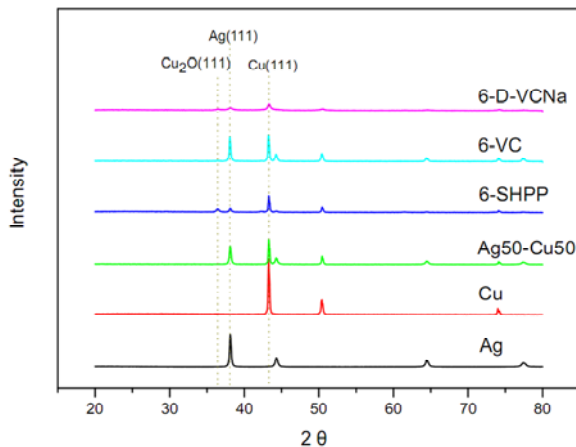


圖 17. 第二添加點時不同還原劑、金屬離子與還原劑莫耳比為 1 : 4 所得粉末之 XRD 分析

原子半徑較 Cu 為大，當銀原子取代原先結構的 Cu 原子或進入原先 Cu 的結晶結構中時，則 Cu 之繞射角往低角度偏移，故依據此實驗參數所合成之粉末應為 Cu@Ag@Cu/Ag 結構，但其外層之 Cu/Ag 結構應只占極少之含量，其反應機制應為圖 3(j)。

由 9-D-VCNa 之 SEM-COMPO 中(圖 18)與 6-D-VCNa 類似之發現為合成粉末主要同樣分為兩種大小之顆粒，不過小顆粒數量上不僅有變少之趨勢，且形狀亦由海膽狀變為原球狀，另大顆粒的粒徑則較 6-D-VCNa 約略上升 0.5~1  $\mu\text{m}$  達 1.5~4  $\mu\text{m}$ ，圖中並無明顯明區暗區分別，配合圖 19 與圖 20 之 Line Scan 分析中則可發現粉末應為內層 Cu/Ag 與外層 Ag 之構造，此外由圖 21 之 XRD 分析結果顯示，合成粉末中 Ag(111) 面並無明顯偏移與寬化之現象，故應為純銀相，另 Cu(111) 面則明顯發生往小角度偏移現象，因 Ag 的原子半徑較 Cu 為大，當銀原子取代原先結構的 Cu 原子或進入原先 Cu 的結晶結構中時，則 Cu 之繞射角往低角度偏移，故依據此實驗參數所合成之粉末應為 Cu@Ag@Cu/Ag 結構，據本研究推測其反應機制為圖 3(j)。

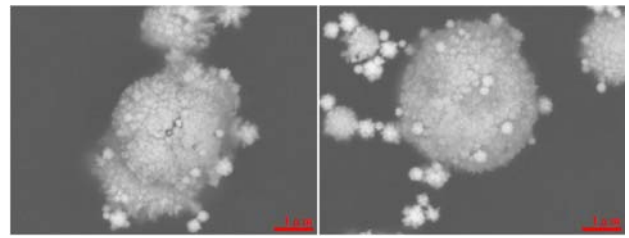


圖 18. 9-D-VCNa 之 SEM-COMPO 圖

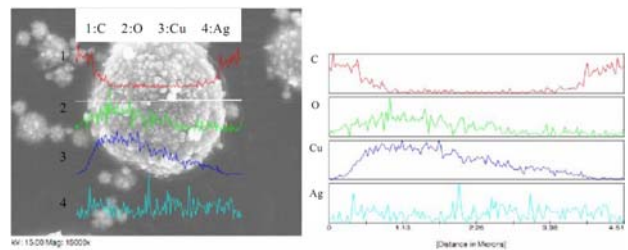


圖 19. 9-D-VCNa 之 Line Scan 分析 (1)

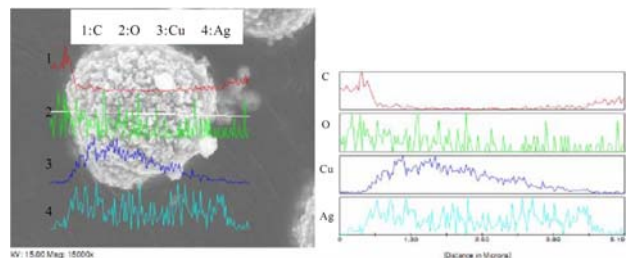


圖 20. 9-D-VCNa 之 Line Scan 分析 (2)

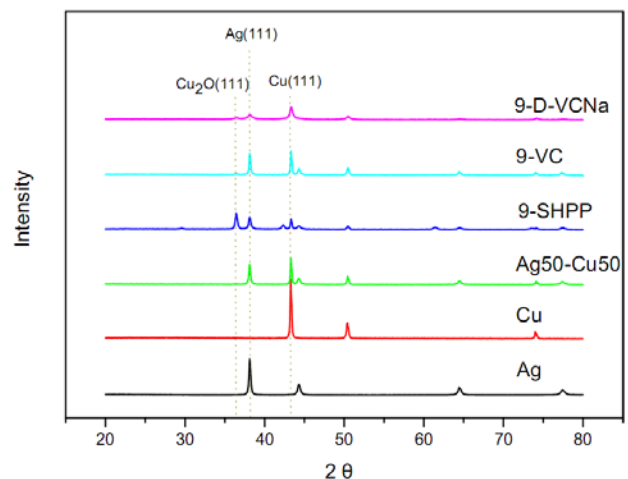


圖 21. 第三添加點時不同還原劑、金屬離子與還原劑莫耳比為 1 : 4 所得粉末之 XRD 分析

#### 四、結論

根據本研究之實驗結果可知，當以異抗壞血酸鈉作為還原劑、反應溫度控制在 70°C、控制金屬離子與還原劑莫爾比=1:4、反應器轉速 900 RPM，不論於何種添加點皆可得到最高的銀金屬還原率與最低之銅金屬損失率（銀：100%，銅：0.09~0.12%）；另亦得到多種具不同銀銅比例、結構以及粒徑之銀銅複合粉之合成方法，當控制參數為 3-SHPP 時可得到一 Ag:Cu=15:85、 $D_{50}=1.38\ \mu\text{m}$ 、具有 Ag@Cu/Ag 或 Ag@Cu/Ag@Cu 結構之銀銅複合粉，當控制參數為 3-VC 時可得到一 Ag:Cu=24:76、 $D_{50}=7.38\ \mu\text{m}$ 、具有 Ag@Cu/Ag 結構之銀銅複合粉，當控制參數為 3-D-VCNa 時可得到一 Ag:Cu=15:85、 $D_{50}=1.2\ \mu\text{m}$ 、具有 Cu/Ag 或 Ag/Cu 結構之銀銅複合粉，當控制參數為 6-D-VCNa 時可得到一 Ag:Cu=15:85、SEM 粒徑約 100 nm~3  $\mu\text{m}$ 、具有 Cu/Ag 或 Ag/Cu 結構之銀銅複合粉，當控制參數為 9-D-VCNa 時可得到一 Ag:Cu=15:85、SEM 粒徑約 100 nm~4  $\mu\text{m}$ 、具有 Cu/Ag 或 Ag/Cu 結構之銀銅複合粉。

#### 參考文獻

- 宏鑫貴金屬有限公司（民 100），全球即時黃金價格，100 年 8 月 30 日，取自 <http://www.ghx.com.tw/company.html>。
- 邱靜雯、裘性天（民 90），溶液沉積銅金屬奈米粉末與銅膜的新方法，奈米通訊，8(2)，22-26。
- 常文貴、徐蘭芳、謝成根（民 95），電化學法製備奈米銅粒子，皖西學院學報，22(2)，69-72。
- 彭御賢（民 99），化學合成法中利用纖維素作為分散劑合成微細銅粉之初探研究，科學與工程技術期刊，6(4)，47-57。
- 搜搜鋼電子商務網（民 97 年 8 月 12 日），半導體晶體生長，民國 100 年 08 月 31 日，取自 <http://baike.sososteel.com/doc/view/44359.html>
- 銀冠國際有限公司（民 100），全球白銀 Silver 即時行情走勢圖，民國 100 年 8 月 30 日，取自 <http://www.s-925.com/page18.htm>。
- 蔡國翊（民 92），一維奈米材料之製備—氧化鋅奈米絲以及碳酸鹽類奈米棒的製備，國立清華大學化學系碩士論文。
- 盧永坤（民 94），奈米科技概論，滄海書局，台中。
- 薛寬宏（民 94），奈米化學，頁 49-57，化學工業出版社，北京。
- Biçer, M and İ. Şişman (2010) Controlled synthesis of copper nano-microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution. *Powder Technology*, 198(2), 279-284.
- Buffat, P. A. and J. P. Borel (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6), 2287-2298.
- Filankembo, A. and M. P. Pileni (2000) Shape control of copper nanocrystals. *Applied Surface Science*, 164(1-4), 260-267.
- Finny, E. E. and R. G. Finke (2007) Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 351-374.
- Jian, D. and Q. Gao (2006) Synthesis of CdS nanocrystals and Au/CdS nanocomposites through ultrasound activation liquid-liquid two-phase approach at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 121(1), 9-16.
- Jung, K. Y., S. B. Park and H. D. Jang (2004) Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Catalysis Communications*, 5(9), 491-497.
- Kim, K. D., D. N. Han and H. T. Kim (2004) Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method. *Chemical Engineering Journal*, 104(1-3), 55-61.
- Knite, M., V. Teteris and A. Kiploka (2003) The effect of plasticizing agent on strain-induced change of electric resistivity of carbon-polyisoprene nano-composites. *Materials Science and Engineering C*, 23(6-8), 787-790.
- Lee, Y. I., J. R. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott and D. H. Kim (2008) Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications to inkjet-printed electronics. *Nanotechnology*, 19(41), 415604.1-415604.7.
- London metal exchange (2003) *LME Copper*, Retrieved August 30, 2011, from <http://www.lme.com/copper.asp>.
- Ma, J., Q. Wu and Y. Ding (2007) Mild hydrothermal solid-phase synthesis of YVO<sub>4</sub> nanocrystals. *Materials Letters*, 61(17), 3616-3619.
- Moffit, M. and A. Eisenberg (1995) Size control of

- nanoparticles in semiconductor-polymer composites. 1. control via multiplet aggregation numbers in styrene-based random ionomers. *Chemistry of Materials*, 7, 1178-1184.
22. Pourbaix, M. (1974) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd Ed., 384-392. NACE, Houston, TX.
23. Salavati-Niasari, M. and F. Davar (2009) Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Materials Letters*, 63(3-4), 441-443.
24. Sarkar, S., A. D. Jana, S. K. Samanta and G. Mostafa (2007) Facile synthesis of silver nano particles with highly efficient anti-microbial property. *Polyhedron*, 26(15), 4419-4426.
25. Suarez, M. A., T. Grosjean, D. Charraut and D. Courjon (2007) Nanoring as a magnetic or electric field sensitive nano-antenna for near-field optics applications. *Optics Communications*, 270(2), 447-454.
26. Tsuji, M., S. Hikino, R. Tanabe, M. Matsunaga and Y. Sano (2010) Syntheses of Ag/Cu alloy and Ag/Cu alloy core Cu shell nanoparticles using a polyol method. *CrystEngComm*, 12, 3900-3908.
27. Wikipedia, the free encyclopedia (2011) *Copper*, Retrieved August 30, 2011, from <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>.
28. Wikipedia, the free encyclopedia (2011) *Silver*, Retrieved August 30, 2011, from <http://en.wikipedia.org/wiki/Silver>.
29. Wu, S. P. (2007) Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC. *Materials Letters*, 61(4-5), 1125-1129.
30. Wu, S. P., R.Y. Gao and L. H. Xu (2009) Preparation of micro-sized flake copper powder for base-metal-electrode multi-layer ceramic capacitor. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(3), 1129-1133.
31. Zhang, L., H. Z. Wang and J. G. Li (2009) Solution reduction synthesis and characterizations of HCP Co nanoplatelets. *Materials Chemistry and Physics*, 116(2-3), 514-518.
32. Zhou, F., R. Zhou, X. Hao, X. Wu, W. Rao, Y. Chen and D. Gao (2008) Influences of surfactant (PVA) concentration and pH on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(2), 169-173.

收件：100.09.08 修正：100.11.18 接受：100.12.08