

# 以檸檬酸鈉作為分散劑與螯合劑搭配無電電鍍法合成 銀銅殼核結構粉體之研究

彭御賢<sup>1,2,3</sup> 楊志豪<sup>2</sup> 李清華<sup>1</sup> 陳冠廷<sup>4</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

710 台南縣永康市中山北路 342-1 號

<sup>3</sup>崑山科技大學通識教育中心

710 台南市永康區大灣路 949 號

<sup>4</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，並針對不同檸檬酸鈉與銀之莫爾比、不同檸檬酸鈉與銅之莫爾比對於銅核上鍍銀層之影響進行探討，其中當檸檬酸鈉與銀之莫爾比為 1.09 以及檸檬酸鈉與銅之莫爾比為 0.25 時，可於銅核上形成一緻密之銀層結構。由 SEM 的圖片與 SEM-EDS 之分析中可得知，本研究所合成銀銅殼核粉末之鍍銀層為一於銅粉表面均勻分佈的鍍層。此外針對抗氧化性之量測上，本研究所合成之銀銅殼核粉末再經過 350°C 4 小時之熱處理後具有與純銀十分相近之導電性質，且於 XRD 分析圖譜中並未發現任何氧化銅 (-1 1 1) 面與氧化亞銅 (1 1 1) 面之特徵峰訊號。

**關鍵詞：**銀銅殼核粉末，無電電鍍，抗氧化性

## Sodium Citrate as a Dispersant and Chelating Agent for Synthesizing Cu-Ag Core-shell Particles: Using an Electroless Plating Method

YU-HSIEN PENG,<sup>1,2,3</sup> CHIH-HAO YANG,<sup>2</sup> CHING-HWA LEE,<sup>1</sup> KUNG-TING CHEN<sup>4</sup> and BO-SIN TANG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University  
No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

<sup>2</sup>Department of Research & Development, Original Happy Enterprise Co.  
No.342-1, Zhongshan N. Rd., Yongkang Dist., Tainan City 710, Taiwan, R.O.C.

<sup>3</sup>Center for General Education, Kun Shan University  
No.949, Dawan Rd., Yongkang Dist., Tainan City 710, Taiwan, R.O.C.

<sup>4</sup>Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University  
No.1, University Rd., Tainan City 701, Taiwan, R.O.C.



## ABSTRACT

Cu-Ag core-shell particles with homogeneous silver layers were synthesized using electroless plating of Cu particles, silver sulfate, and sodium citrate as a dispersant and chelating agent in an aqueous system. This study investigated the influences of varied [sodium citrate]/[Ag] and [sodium citrate]/[Cu] molar ratios on Ag coatings of Cu powders. Ag film formed a dense coating on the surface of the Cu powders at a molar ratio combination of [sodium citrate]/[Ag]=1.09 and [sodium citrate]/[Cu]=0.25. SEM images showed a uniformity of Ag coatings on the Cu powders. SEM-EDS analyses also revealed that the Cu cores were covered by Ag shells on the whole. Measuring the oxidation resistance of the Cu-Ag core-shell particles revealed closer resistivity ( $6.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ); pure Ag ( $9.25 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ) without CuO (1 1 1) and Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) peaks were detected after 4 hr of 350°C heat treatment.

**Key Words:** Cu-Ag core-shell particles, electroless plating, oxidation resistance

### 一、前言

銅與銀皆因具有良好之導熱以及導電特性（銅：溫度 20°C 時電阻為 16.78 nΩ·m、溫度 300K 時熱傳導係數為 401 W/m·K；銀：溫度 20°C 時電阻為 15.87 nΩ·m、溫度 300K 時熱傳導係數為 429 W/m·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），使得銅與銀有著十分廣泛之應用 [1, 2, 12, 19, 20]，例如電子工業、感應器、觸媒、光學儀器或者生物元件等 [3, 11, 14, 15]，然而由於銅的表面易於氧化之特性，以及銀於地殼中含量稀少與價格昂貴之源故，大幅的限制了銅與銀之發展應用。近年發展出一種銀銅殼核（Cu-Ag core-shell）結構粉末或稱銀包銅粉已然成為了解決上述問題之方案之一 [8]。

一般來說殼核結構粉體之合成方式可透過真空蒸鍍、真空濺鍍、電鍍或者無電電鍍等方法來達成 [5, 16, 21]，其中電鍍法被廣泛的運用在銀的電鍍上，且能有效將銀鍍於多種不同之機材表面 [18]，然而上述幾種方法中所提之電鍍法或者真空程序中不僅產率極低且價格昂貴。另外，無電電鍍法不僅具有低成本以及高產率等性，但其仍有表面鍍層鬆散的問題存在。根據 Xu 等人 [22] 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。此外，Mancier 等人 [13] 之研究亦曾提到過以乙二胺四乙酸作為螯合劑以控制銀銅之置換速率。不過上述文獻中所提出之合成方式常存在著需要昂貴儀器設備、低產率與不適合大量生產等缺點，除此之外，大部分的合成程序中皆使用了較為具毒害性之化學品作為還原劑（硼氫化鈉·聯氨）、分散劑（十六烷基三甲基溴化銨、聚乙炔吡咯烷酮）以及螯合劑（氨水、乙二胺四乙酸）[17, 22]，

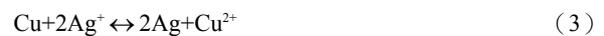
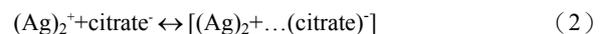
另銀與銅的置換程序中也必須避免氫氧化銅中間產物存於粉體表面之情況 [6,10,22]。

本研究提出了一種相較傳統方式更為環保、適合量產且可於室溫下合成銀銅殼核粉末之方式，主要以檸檬酸鈉取代傳統較具毒性之藥劑以作為本研究之多功能藥劑（螯合劑與分散劑），起始原料的部分尚包含了微米銅粉與硫酸銀。

### 二、銀銅殼核粉體合成與膠狀物配製

#### （一）銀銅殼核粉體合成

本研究參考前人研究 [4, 18] 中歸納出本反應體系中可能發生之反應方程式如方程式（1）~（4）所示：



本研究所規劃之實驗參數如表 1 所示，另銀銅殼核粉體合成步驟如下：

步驟 1：取 2.53 g 銅粉與 2.98 g 之檸檬酸鈉溶於 100 ml 之去離子水中，配成溶液 A。

步驟 2：取 1.17 g 硫酸銀與不同重量之檸檬酸鈉溶於 250 ml 之去離子水中，配成溶液 B。

步驟 3：將溶液 A 以攪拌器控制於 1000 rpm 的轉速下，並快速將溶液 B 倒入。

步驟 4：待溶液顏色由紅轉紫最後變為墨綠色時停止反應。



## 以檸檬酸鈉作為分散劑與螯合劑搭配無電電鍍法合成銀銅殼核結構粉體之研究

表 1. 本研究各組實驗之詳細參數

實驗 編號	[Cu]/[Ag <sup>+</sup> ] 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)	0.015 M 硫酸銀 添加量(ml)	[SC]/[Ag <sup>+</sup> ] 莫耳比	作為螯合劑 之檸檬酸鈉 添加量(g)
1 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	4.352	9.6
2 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	2.176	4.8
3 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	1.088	2.4
4 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	0.544	1.2
5 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	0.272	0.6
6 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	0.136	0.3
7 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	0.068	0.15
8 SC	5.3	0.25	2.53	2.908	250	0	0
9 SC	5.3	0	2.53	0	250	0	0

步驟 5：經過濾分離程序後已去離子水清洗至少 3 次。

步驟 6：將清洗後之粉末乾燥。

步驟 7：將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。

步驟 8：對粉體進行 SEM、XRD、FT-IR、雷射粒徑等性質檢測分析。

步驟 9：將粉體配成膠狀物並於不同條件下乾燥後成一金屬膜後，以 XRD 及微歐姆計測量金屬膜之電性與結構變化。

### (二) 膠狀物與金屬膜配製

本研究為了確認所合成粉體之抗氧化特性，以三滾筒調膠機將所合成之粉末與乙酸乙脂及松油醇調和成具適當黏度與流變性之膠狀物，並以刮刀將該膠狀物塗佈於載玻片上成膜，並控制該刮膜之厚度為 50 μm，另以不同溫度與加熱時間等乾燥條件將其於大氣環境中乾燥，使其能於載玻片上形成一金屬膜。

## 三、實驗藥品與分析儀器

### (一) 實驗藥品

本研究使用銅粉 (Cu powder D<sub>50</sub> = 7.36 μm, 99.50%, Oriental Happy Enterprise Co., Ltd.)、硫酸銀 (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.95%, Solar Technology Inc.)、檸檬酸鈉 (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 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) 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；合成粉體的中位粒徑 (D<sub>50</sub>) 則以雷射粒徑分析儀進行檢測 (DLS, Beckman Coulter, Germany)；另粉體之組成結構測定則以 X 射線衍射儀搭配 CuKα 輻射 (λ = 0.1542 nm) 進行分析 (XRD, DX-2500, Mainland China)；粉體表面之吸附情形則以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR, JASCO FTIR-410 infrared spectrometer, Japan) 進行分析；掃描電子顯微鏡的能量分散光譜儀 (SEM-EDS) 與感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-OES)，也被用來針對合成粉體之組成成分進行檢測；毫歐姆計 (ABM-3245) 則用來測量金屬膜之電阻於大氣環境中與隨著不同加熱時間與溫度之改變，以代表粉體之抗氧化特性，其中金屬膜之大小為 10×10 mm<sup>2</sup>。

## 四、結果與討論

### (一) 不同檸檬酸鈉與銅、檸檬酸鈉與銀之莫爾比對於銀銅殼核粉末合成之影響

從上述檸檬酸鈉於無電電鍍機制中所提供之功能中，本研究主要針對兩個部分進行探討，分別為：(1) 不同檸檬酸鈉與銅之莫耳比 ([SC]/[Cu] 莫耳比) 對於銅粉體的分散作用；(2) 不同檸檬酸鈉與銀之莫耳比 ([SC]/[Ag] 莫耳比) 對於銀銅置換反應之影響。

其中，本研究為了解檸檬酸鈉濃度對於 Cu 粒子的分散作用之影響，將固定重量之銅粉置於 100 ml 之去離子水中，並加入不同濃度之檸檬酸鈉均勻溶解後，以 zeta 電位分析儀 (ZetaPlus 2002, Brookhaven, USA) 測定銅粉表面的 zeta



電位之變化。一般來說，當粉體表面之 zeta 電位測量絕對值達 25 mV 以上時，則可提供足夠之靜電力以分散顆粒 [9]，如圖 1 所示，當 [SC]/[Cu] 莫耳比介於 0~0.0078 時粉體表面之 zeta 電位是隨檸檬酸鈉之濃度提高而逐漸上升，當 [SC]/[Cu] 莫耳比變為 0.0078~0.125 之間時粉體表面之 zeta 電位則開始呈現下降趨勢，但是當 [SC]/[Cu] 莫耳比上升到 0.25 時，又發現一最高之 zeta 電位值 (-125 mV)，這種現象可能主要由於溶液中之電解質濃度所導致，當檸檬酸鈉之濃度增加，產生了雙電層壓縮後再充電之現象。證明了檸檬酸鈉之添加除了有助於銅粉表面負電荷之明顯增加外，亦表明了檸檬酸鈉於銅粉之表面產生了化學吸附現象。故依照所得之最佳結果，本研究即以 [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25 作為後續合成銀銅殼核粉之分散劑與銅粉添加之莫耳濃度比。

由圖 2 中可看出本研究合成粉體之中位粒徑 ( $D_{50}$ ) 隨著不同 [SC]/[Ag] 莫耳比之改變，其兩者之關聯性經線性回歸後呈一條直線 ( $Y=6.923+0.06214X$ ,  $R^2=0.9359$ )，由此一結果明顯可看出，合成粉體之  $D_{50}$  和 [SC]/[Ag] 莫耳比間成高度正相關。由此可以看出，當 [SC]/[Ag] 莫耳比增加時，粉體之  $D_{50}$  亦隨著增大，這可能是由於粉體表面吸附了過多的檸檬酸鈉，且進一步使得粉體間產生團聚現象，而這個結果與 Hackley [7] 所發表之研究結果相似，對此稍後會再進行更進一步的討論；另由圖 3 中可看出銀銅置換反應中反應時間隨著不同 [SC]/[Ag] 莫耳比之改變，其兩者之關聯性經線性回歸後亦呈現為一條直線 ( $Y=9.1659+4.07359X$ ,  $R^2=0.9794$ )，顯示當 [SC]/[Ag] 莫耳比增加時，銀銅置換之時間也跟隨著拉長。故當檸檬酸鈉添加過量時，銀銅間

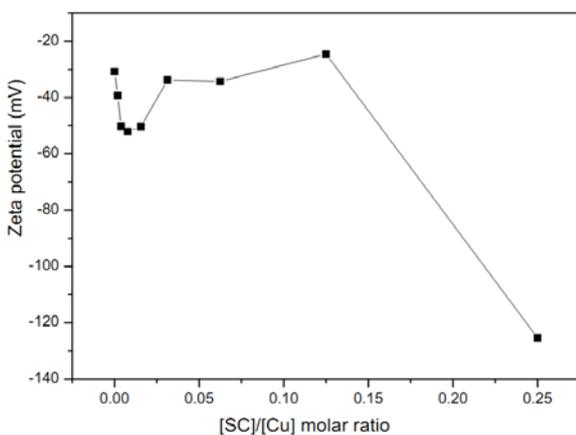


圖 1. 於不同 [SC]/[Cu] 莫耳比時銅粉表面之 zeta 電位變化

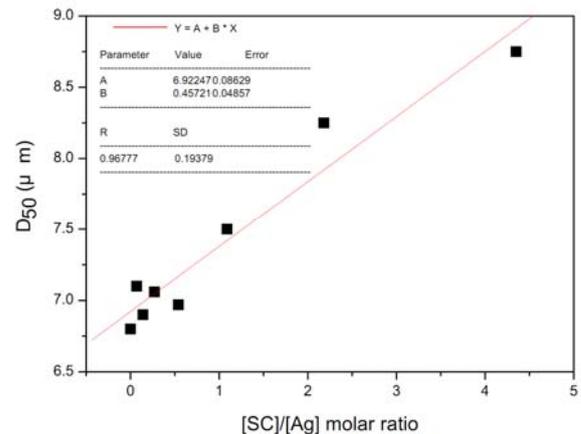


圖 2. 不同 [SC]/[Ag] 莫耳比時合成粉體中位粒徑之變化趨勢

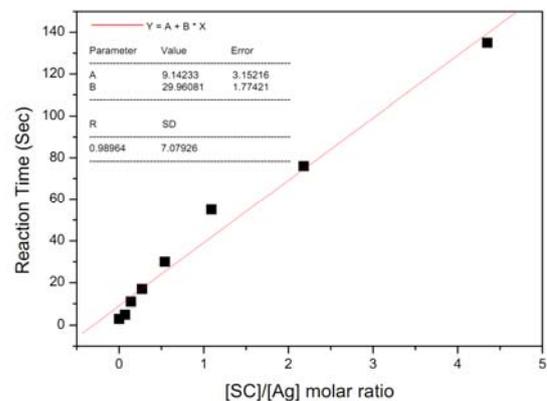


圖 3. 不同[SC]/[Ag]莫耳比時銀銅置換時間之變化趨勢

之置換速率將會降低，並降低銀於溶液中的成核速率，導致最終所得到之合成粉體粒徑變大。

圖 4 顯示了於不同 [SC]/[Cu] 以及 [SC]/[Ag] 莫耳比下所合成出之粉體 SEM 圖。其中於圖 4(a) 中可清楚看見，當合成粉體時若無添加檸檬酸鈉於反應體系中，溶液中則會產生許多較小顆粒的樹突狀銀粉，而並非包覆於銅粉之上。而圖 4(b) 中則可看到當 [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag] 莫耳比為 0 時，於銅粉上可看到明顯不完整之銀層，而當 [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag] 莫耳比為 1.09 時，則所合成粉體則呈現了具有較完整包覆銀層之結果如圖 4(c) 所示，另圖 4(d) 為針對圖 4(c) 中之粉體進行局部放大之 SEM 圖，尤其其中可看出外殼之銀層為一以 50~150 nm 大小銀微粒所堆積形成之結構。本研究推論當於反應體系中添加檸檬酸鈉時可提供銀於銅粉表面之成核點，使得銀銅置換後所產生之銀微粒能覆蓋於銅粉體之表面，反之若無添加檸檬酸鈉，則銀會於反應液中隨機成核，故無法於銅表面形



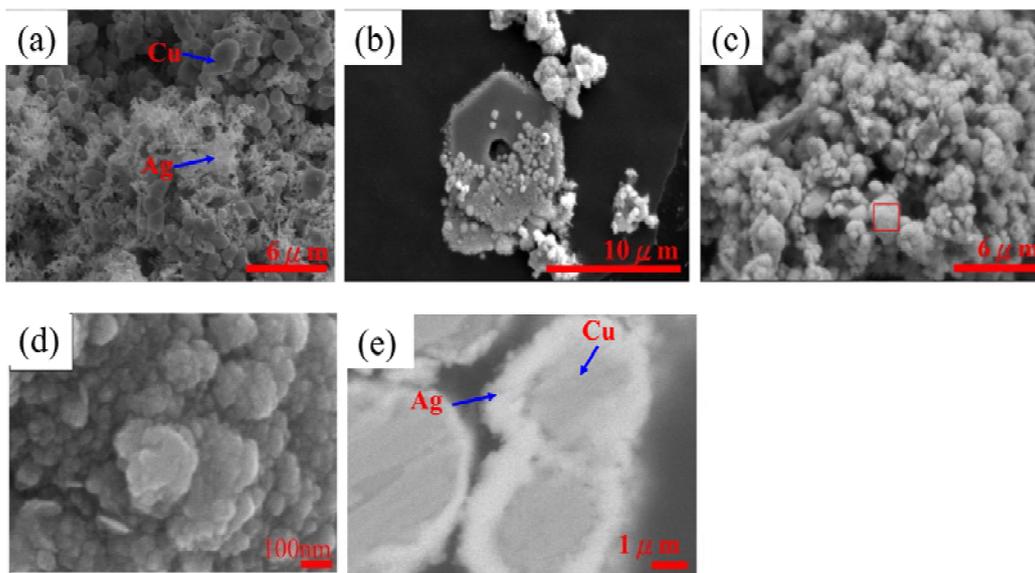


圖 4. 合成粉體之 SEM 圖

成銀層。圖 4(e) 為對所合成之粉體進行處理後所拍攝之橫截面圖，由圖中可清楚看到每個粉體都具有內層較為暗之銅核與外層較為亮之銀殼，該銀殼之厚度大約介於 0.2~1.3 μm 間。

另外本研究亦針對了所合成之粉體以 ICP-OES 進行了銀銅比例之分析，其分析結果整理如表 2 所示，其中所合成之粉體中之元素分佈比例為銀 34.49~35.86 重量百分比、銅 64.14~65.51 重量百分比。從分析結果中可間接了解到，檸檬酸鈉之添加量並不會對於最終銀於反應體系中之還原率或是銅之損失率產生影響，這也表明了於本反應體系中檸檬酸鈉只扮演著分散劑與螯合劑之功能而不具有還原劑之作用。

圖 5 為以 SEM-EDS 對以 [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag] 莫耳比為 1.09 時合成粉體進行分析之結果，由分

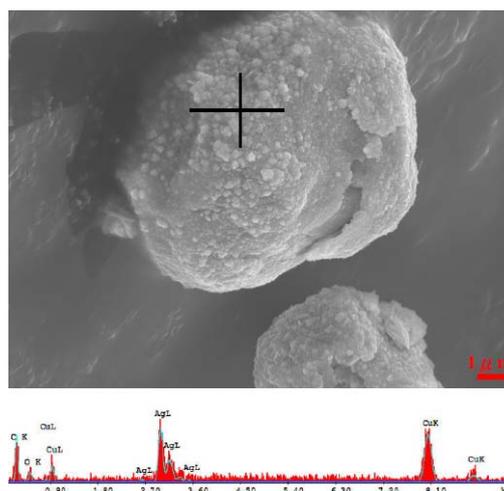


圖 5. [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag] 莫耳比為 1.09 合成粉體之 SEM 圖與 EDS 分析結果

表 2. 各實驗組別合成之粉體中銀與銅之重量百分比

實驗編號	Cu (%)	Ag (%)
1 SC	65.41	34.59
2 SC	65.51	34.49
3 SC	65.39	34.61
4 SC	65.41	34.59
5 SC	65.46	34.54
6 SC	65.30	34.70
7 SC	65.14	34.86
8 SC	64.16	35.84
9 SC	64.18	35.82

析結果可看到所合成之粉體中含有著少量的氧與碳，其可能由下述 3 個原因所導致：(1) 檸檬酸根吸附於合成粉體之表面，(2) 合成粉體產生氧化，或(3) 製作分析樣品時背景之破膠帶干擾。為了釐清到底為何種原因所引起，本研究先以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 對合成粉體進行分析，其分析結果如圖 6 所示 (其中圖 6 中之 a 與 b 曲線分別為檸檬酸鈉與本研究合成粉體之 FTIR 分析結果)，由圖 6 中 a 曲線的 1440-1350  $\text{cm}^{-1}$  處之對稱震動與 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  之非對稱震動代表了檸檬酸鈉中  $\text{COO}^-$  基團之特徵吸收



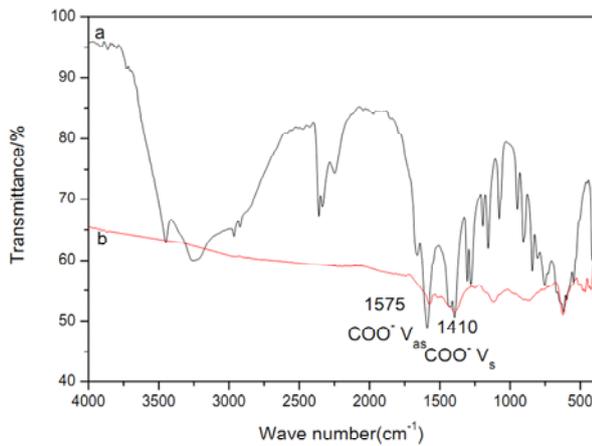


圖 6. 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析結果：(a) 檸檬酸鈉，(b) 本研究合成之銀銅殼核粉體

峰，而  $2400\text{-}2375\text{ cm}^{-1}$  與  $3550\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  處則分別代表空氣中 C-O 基團與水氣之 OH<sup>-</sup> 基團，另從圖 6 中之 b 曲線中比對可看出合成粉體於  $1410$  與  $1575\text{ cm}^{-1}$  處具有符合 COO<sup>-</sup> 基團存在之特徵吸收峰，故可證明所合成之粉體上具有檸檬酸根之吸附現象。

圖 7 則為合成粉體橫截面之 SEM 圖和 EDS 線掃描分析圖，由圖中可再次驗證所得之粉體為一具有銀銅殼核結構之粉體，另亦可發現於線掃描分析結果中，粉體內部亦有少量碳與氧之訊號，故可由此判定部份碳與氧之訊號乃是於 EDS 分析時由背景碳膠帶所蒐集到之訊號。

## (二) 銀銅殼核粉體之抗氧化特性

此外本研究針對了各組合成之粉末調製成膠後，以刮刀

塗佈之方式塗於玻璃基板後，於大氣環境中以不同之加熱溫度進行 4 小時之熱處理，以觀察各合成粉體所形成之塗膜對於熱處理前後在粉體結構上以及塗膜電性上是否產生變化；圖 8 為經  $350^{\circ}\text{C}$ 、4 小時之熱處理後以 XRD 檢測粉體結構改變之實驗結果。由圖 8 中之 c~j 中可看出於熱處理前之合成粉體中僅含有銅與銀之 X-射線衍射峰：Cu (1 1 1) 面於  $43.316^{\circ}$ 、Cu (2 0 0) 面於  $50.448^{\circ}$ 、Cu (2 2 0) 面於  $74.124^{\circ}$  和 Ag (1 1 1) 面於  $38.114^{\circ}$ 、Ag (2 2 0) 面於  $64.441^{\circ}$ 、Ag (3 1 1) 面於  $77.395^{\circ}$  (Cu : JCPDS04-0836, Ag : JCPDS65-2871)。更進一步於圖 8 中之 j 曲線中亦可得到當 [SC]/[Ag] 莫耳比為 0 時，可得到很強的 Ag (1 1 1) 面與 Cu (1 1 1) 面特徵峰，而這項發現也呼應了前述所提到之 SEM 分析結果，當包覆銀層不完整或者銀與銅為分開時，此時所得之粉體為具有較完整結構之銀與銅，則透過 XRD 的分析會得到較為強的銀與銅之訊號。反之當加入檸檬酸鈉至反應體系中後（如圖 8 中之 c~i 曲線），Ag (1 1 1) 面之特徵峰強度立即減弱，此外當增加 [SC]/[Ag] 莫耳比時 Cu (1 1 1) 面之特徵峰也產生減弱之現象，但於 [SC]/[Ag] 莫耳比為 2.18 與 4.35 時 Cu (1 1 1) 面之特徵峰則又轉為增加。本研究判斷當添加檸檬酸鈉於反應體系時有助於產生銅粉表面之銀層結構，而且當外殼之銀層為完整且緻密時，會導致 Cu (1 1 1) 面之特徵峰強度減弱，故若此項解釋成立，則合成銀銅殼核粉體之最佳 [SC]/[Ag] 莫耳比為 1.09。

圖 9 為合成粉體經過熱處理後之 XRD 分析圖譜。由如圖 9 中之 b, c, e, f, g, h 和 i 曲線可發現當 [SC]/[Ag] 莫

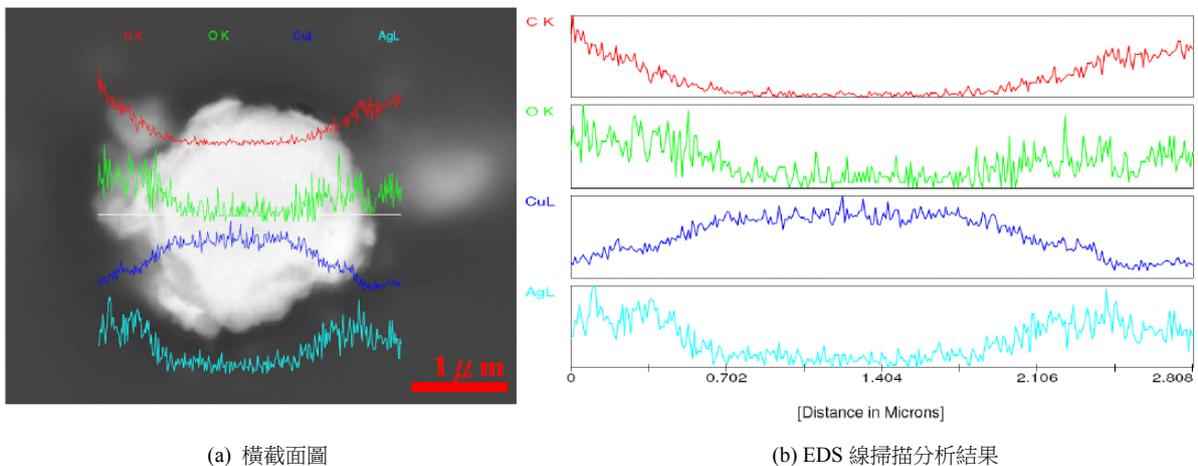


圖 7. [SC]/[Cu]莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag]莫耳比為 1.09 合成粉體之橫截面圖與 EDS 線掃描分析結果



以檸檬酸鈉作為分散劑與螯合劑搭配無電電鍍法合成銀銅殼核結構粉體之研究

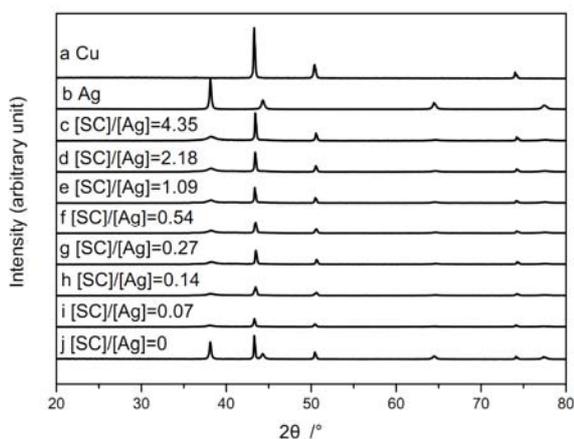


圖 8. 純銅粉、純銀粉與本研究合成粉體於熱處理前之 XRD 分析結果

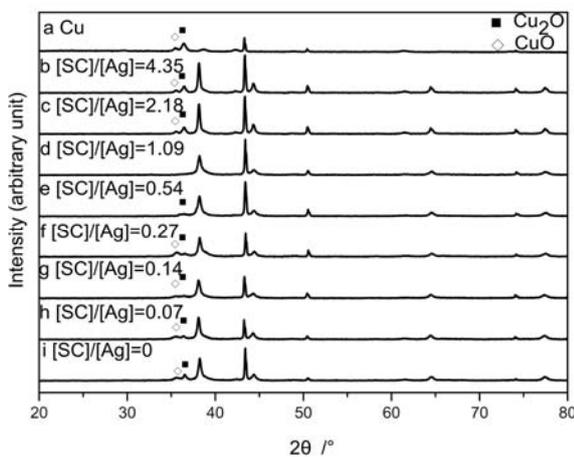


圖 9. 純銅粉、純銀粉與本研究合成粉體於 350°C、4 小時熱處理後之 XRD 分析結果

耳比為 4.35、2.18、0.54、0.27、0.14、0.07 與 0 時，所合成之粉體中含有明顯的 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 相。另圖 9 中之 a 曲線亦對純銅粉進行了熱處理測試，XRD 的分析結果顯示未經包銀程序之銅粉較有經過包銀程序之銅粉含有更強之 Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) 和 CuO (-1 1 1) 面，顯示當銅粉並未經過銀層包覆前，若將其進行熱處理程序則會使其氧化的更為嚴重。

表 3 中總結了合成粉體經熱處理前後其 Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) 和 CuO (-1 1 1) 面之特徵峰強度變化。由分析結果中可得到當 [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag] 莫耳比為 1.09，所合成之粉體於熱處理前後皆不會有 Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) 和 CuO (-1 1 1) 面之特徵峰出現，但當 [SC]/[Ag] 莫耳比降為 0.54 時，則合成粉末經過熱處理後即偵測出訊號強度為 129 之 Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) 特徵峰，另當 [SC]/[Ag] 莫耳比增為 2.18、4.35 時，則

表 3. 熱處理前後對於合成粉體結構之改變

實驗編號	熱處理前		熱處理後 (大氣中、350°C、4hr)	
	特徵峰強度			
	CuO (-1 1 1)	Cu <sub>2</sub> O (1 1 1)	CuO (-1 1 1)	Cu <sub>2</sub> O (1 1 1)
1 SC	0	0	104	408
2 SC	0	0	153	537
3 SC	0	0	0	0
4 SC	0	0	0	129
5 SC	0	0	240	113
6 SC	0	0	74	86
7 SC	0	0	132	159
8 SC	0	0	121	386
9 SC	0	0	530	982

合成粉末經熱處理除了出現 Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) 之特徵峰外亦出現了 CuO (-1 1 1) 之特徵峰，且峰之訊號強度亦增強。這個結果顯示了當檸檬酸鈉添加不足時 ([SC]/[Ag] 莫耳比為 0.54、0.27、0.14、0.07、0)，銀銅間的置換速率太快導致了銀無法於銅粉表面形成緻密的銀層，當檸檬酸鈉添加過量時 ([SC]/[Ag] 莫耳比為 4.35、2.18)，銀銅置換速率過慢導致銅粉表面吸附了過多的檸檬酸鈉，進而使得銅粉表面之銀層變的鬆散。

本研究熱處理之程序目的除了可以了解各合成粉體之抗氧化特性外，另亦可觀察到粉體間是否有產生擴散燒結之現象而使粉體間產生較為緊密之結合。圖 10 為經過各塗層經過 50°C 與 350°C 熱處理 4 小時後之片電阻變化情形，其中於 50°C 之結果可明顯看出以純銅粉所製成之塗膜其片電阻值非常高 (15 Ω·cm)，而以純銀粉所製成之塗膜有擁最低之片電阻值 (5.75×10<sup>-4</sup> Ω·cm)，另外由 1 SC~8 SC 這 8 組實驗參數所合成粉體製成之塗膜則測得幾乎相同之片電阻值 (2×10<sup>-3</sup> Ω)，但 9 SC 這組則相較 1 SC~8 SC 測得較高之片電阻值 (3.6×10<sup>-1</sup> Ω)，其可能原因為上述中因 9 SC 這組參數所合成之粉體為一銅與銀相互分開而非包覆之結果所導致；當溫度提高至 350°C 後則發現純銀粉與 3 SC~7 SC 這幾組之片電阻值大幅下降，但是 1 SC、2 SC 與 8 SC 則發生了上升之現象，由上述 XRD 之分析結果中 (圖 9) 可觀察到 1 SC、2 SC 與 8 SC 經過 350°C、4 小時之熱處理後產生了較為明顯的 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 相，證明了當覆蓋於銅核上之銀層並不够完整或緻密時，則無法有效的保護內層之銅產生氧化，而最終會導致塗膜片電阻之上升。因此經過



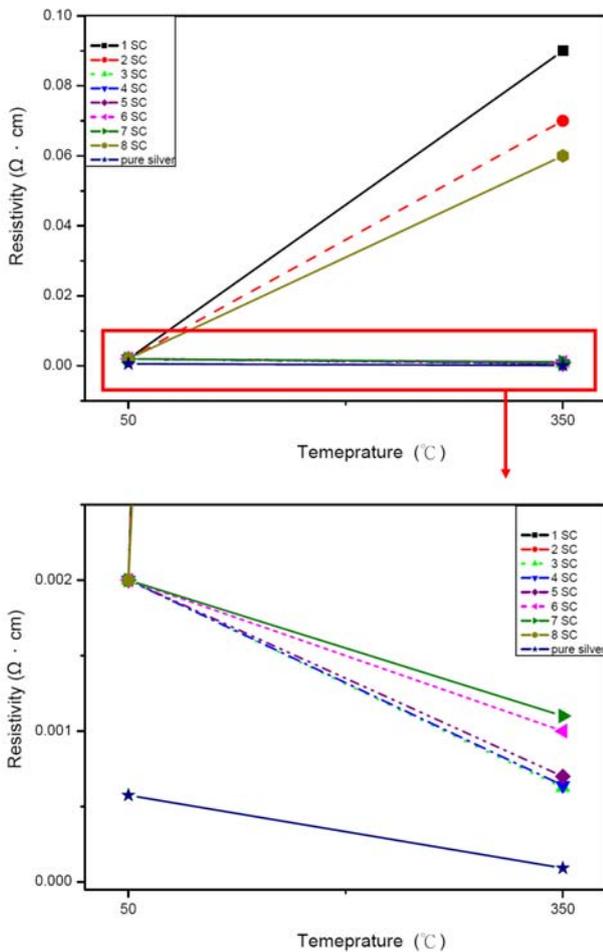


圖 10. 純銅粉、純銀粉與本研究合成粉體所配製之膠狀物於不同溫度下進行 4 小時熱處理後之片電阻分析結果（塗膜厚度為  $50 \mu\text{m}$ 、塗膜大小為  $10 \times 10 \text{mm}^2$ 、乾燥環境為大氣氣氛中）

350°C、4 小時之熱處理後可發現，當以 [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag] 莫耳比為 1.09 所合成之粉體作為塗膜，可得到一個與純銀最接近之片電阻值 ( $6.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )，而且於 XRD 之分析結果中可證明該組粉體並無  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  相之產生。

## 五、結論

本研究成功的建立了一個較為簡易且綠色之無電電鍍合成銀銅殼核粉體技術，藉由檸檬酸鈉之添加使得在銅核表面形成一均勻的銀層。由 SEM 圖片與 EDS 的分析結果可證明本研究所合成之粉體為一具有清楚銅核與銀殼結構之銀銅殼核粉體。在粉體合成之過程中，檸檬酸鈉不僅藉由銅粉表面吸附有效的防止了銅粉間的團聚，並且有效的控制銀銅

間的置換速率，避免太快或太慢之置換速率使得銀殼層不夠完整或緻密。當以 [SC]/[Cu] 莫耳比為 0.25、[SC]/[Ag] 莫耳比為 1.09 所合成之粉體作為塗膜，可得到一個與純銀 ( $9.25 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 最接近之片電阻值 ( $6.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )，而且於 XRD 之分析結果中可證明該組粉體並無  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  相之產生，且該粉體中銀所占的比例僅為 34.61 的重量百分比。

## 參考文獻

1. 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>。
2. 銀冠國際有限公司 (民 100)，全球白銀 Silver 即時行情走勢圖，100 年 8 月 30 日，取自 <http://www.s-925.com/page18.htm>。
3. Athanassiou, E. K., R. N. Grass and W. J. Stark (2006) Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications. *Nanotechnology*, 17(6), 1668.1-1668.4.
4. Djokić, S. (2008) Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 436458.1-436458.7.
5. Feldstein, N. (1981) Electrolessly metallized product of non-catalytic metal or alloy. US Patent No. 4,305,997.
6. Gils, P. S., D. Ray and P. K. Sahoo (2010) Designing of silver nanoparticles in gum rabic based semi-IPN hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 237-244.
7. Hackley, V. A. (1997) Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid): I. adsorption and electrostatic interactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 2315-2325.
8. 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 and Coatings Technology*, 201, 3788-3792.
9. Hiemenz, P. C. (1986) Principle of colloid and surface chemistry, second edition. Marcel Dekker, New York.
10. Kumar, M. and G. B. Reddy (2010). Effect of atmospheric exposure on the growth of citrate-capped silver nanoparticles. *Physica E-low-dimensional Systems & Nanostructures*, 42, 1940-1943.



11. 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.
12. London metal exchange (2003) LME Copper, Retrieved August 30, 2011 from <http://www.lme.com/copper.asp>
13. Mancier, V., C. Rousse-Bertrand, J. Dille, J. Michel and P. Fricoteaux (2010) Sono and electrochemical synthesis and characterization of copper core–silver shell nanoparticles. *Ultrason Sonochemistry*, 17, 690-696.
14. Park, B. K., D. Kim, S. Jeong, J. Moon and J. S. Kim (2007) Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing. *Thin Solid Films*, 515, 7706-7711.
15. Ranu, B. C., A. Saha and R. Jana (2007) Microwave-assisted simple and efficient ligand free copper nanoparticle catalyzed aryl-sulfur bond formation. *Advanced Synthesis Catalysis*, 349, 2690-2696.
16. Takeshima, E., K. Takatsu, Y. Kojima and T. Fujii (1990) Electroplating of fine particles with metal. US Patent No. 4,954,235.
17. Teramoto, M., Y. Sakaida, S. S. Fu, N. Ohnishi, H. Matsuyama, T. Maki, T. Fukui and K. Arai (2000) An attempt for the stabilization of supported liquid membrane. *Separation & Purification Technology*, 21, 137-144.
18. Vaskelis, A., E. Matulionis, E. Norkus, A. Jagminiene and R. Juskenas (1996) Structure of electroless silver coatings obtained using cobalt (II) as reducing agent. *Surface and Coatings Technology*, 82, 165-168.
19. Wikipedia, the free encyclopedia (2011), Copper, Retrieved August 30, 2011, from <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>.
20. Wikipedia, the free encyclopedia (2011), Silver, Retrieved August 30, 2011 from <http://en.wikipedia.org/wiki/Silver>.
21. 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.
22. Yang, Z., H. Qian, H. Chen and J. N. Anker (2010) One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction. *Journal of colloid and interface science*, 352, 285-291.

收件：101.02.15 修正：101.05.01 接受：101.05.24

