

以化學還原法合成微米級銀銅複合粉之研究

彭御賢^{1,2} 楊志豪² 李清華¹ 陳冠廷³ 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

台南縣永康市中山北路 342-1 號

³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 D₅₀ 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,^{1,2} CHIH-HAO YANG,² CHING-HWA LEE,¹ KUNG-TING CHEN³ and BO-SIN TANG²

¹ Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

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

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

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

³ 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 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 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 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 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	8.46×10^7	2	5.90×10^2
20	33.0	6.77×10^5	10	2.95×10^3
10	66.0	8.46×10^4	30	5.90×10^3
5	132.0	1.06×10^4	40	1.18×10^4
2	330.0	1.69×10^2	80	2.95×10^4
1	660.0	8.46×10^1	99	5.90×10^4