

## 銀銅殼核結構粉體製作及其抑菌活性之研究

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

71086 台南市永康區中山北路 342-1 號

<sup>3</sup>崑山科技大學通識教育中心

71003 台南市永康區大灣路 949 號

<sup>4</sup>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；無電鍍；抑菌活性

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

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

<sup>1</sup> Department of Environmental Engineering, Dayeh 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 71086, Taiwan, R.O.C.

<sup>3</sup> Center for General Education, Kun Shan University

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

<sup>4</sup> 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醣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。