

Facile and Eco-Friendly Fabrication of Cu-Ag Bimetallic Nanocrystallites and Their Electrochemical Activities

Chunmei Yang, Qing Li*, Zirun Wang, Hua Lin, Lizhao Qin, Ming Nie, Guiqi Xie

Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing

Email: qli@swu.edu.cn

Received: Apr. 4th, 2016; accepted: Apr. 24th, 2016; published: Apr. 27th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Cu-Ag bimetallic nanocrystallites were prepared by using a green and convenient approach. In this experiment, ascorbic acid (working as a reducing agent) reduced cupric acetate monohydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and silver nitrate (AgNO_3) to Cu-Ag bimetallic particles. X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the as-obtained products. The electrochemical properties of Cu-Ag nanocrystallites were also explored. The results revealed that the as-prepared Cu-Ag could be a promising candidate for wide range of electrochemical applications.

Keywords

Bimetallic Cu-Ag, Ultraviolet-Visible Spectrum, Electrochemical Property

铜银双金属纳米材料的绿色制备及电化学性能研究

杨春梅, 李庆*, 王子润, 林华, 覃礼钊, 聂明, 谢桂起

西南大学材料与能源学部, 重庆

*通讯作者。

Email: *qli@swu.edu.cn

收稿日期: 2016年4月4日; 录用日期: 2016年4月24日; 发布日期: 2016年4月27日

摘要

本文在室温下采用绿色环保的液相还原法, 以乙酸铜和硝酸银为产物前驱体, 抗坏血酸为还原剂, β -环糊精为表面活性剂, 制备铜银双金属纳米粒子。用X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、能量色散X射线能谱(EDS)、X射线光电子能谱分析仪(XPS)、紫外-可见分光光度计和电化学工作站对样品的结构、微观形貌、光学性质及电催化性质进行了表征。结果表明, 随着反应时间的变化制备的铜银双金属纳米粒子的紫外光谱和电催化性能发生相应改变。

关键词

铜银双金属, 紫外可见吸收光谱, 电化学性能

1. 引言

近年来, 由于纳米金属特殊的物理化学特性引起各国科学家的浓厚兴趣。与单一的纳米金属相比, 纳米双金属材料具有更大的发展前景[1] [2]。双金属纳米粒子是由两种不同种类的相容性材料用物理、化学方法合成的具有多相结构的双金属复合材料[3]。由于有些金属资源匮乏, 使得我们在工业中受到限制。我们可以利用贵金属和非贵金属元素组成合金或金属化合物, 降低工业成本[4]。目前, 科学家们已经利用水热法、模板法、多元醇还原法、共沉淀法等方法制备出了 Au-Ag [5]、Cu-Ag [6]、Au-Pd [7]、Ag-Pd [8]等双金属复合纳米材料。双金属与其对应的单金属相比, 有明显的电学[9]、光学性能[10] [11]的差异。

在电子科技高度发展的今天, 电子元器件向微型化、低成本、多功能、高可靠性等方面发展, 对电子工业用材提出了更高的要求。纳米铜和纳米银由于其自身的特性已被人们广泛应用于导电胶[12] [13]、导电涂料、电极材料及抗菌材料[14] [15]的制备等。但单独的铜和银都有一定的缺点, 如单质铜容易被氧化, 而银的价格昂贵, 限制其在工业上的应用。我们将铜和银结合起来制备成铜银双金属, 则在很大程度上克服了铜的缺点[16], 也降低了银的成本。并且研究与单质铜和银不同的特殊性能。

在本文中, 我们提出在室温下利用绿色环保的方法, 以 β -环糊精作为表面活性剂, 制备铜银双金属纳米材料。对反应时间对产品的影响进行了分析讨论。最后对产品的光学性能和电化学性能进行了研究。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

硝酸银(AgNO_3 , $\geq 99\%$)、乙酸铜($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $\geq 99\%$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\geq 99.7\%$)和 β -环糊精等化学试剂购自重庆川东化工有限公司, 均为分析纯; 实验中用到的去离子水(18 M Ω)为实验室自制。

2.2. 样品的制备

本实验在乙二醇水溶液中, 利用抗坏血酸还原硝酸银和乙酸铜制备铜银双金属纳米材料。其主要制备流程如图 1 所示: 首先称取 0.35 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (乙酸铜), 0.3 g AgNO_3 (硝酸银)和 0.2 g β -CD (β -

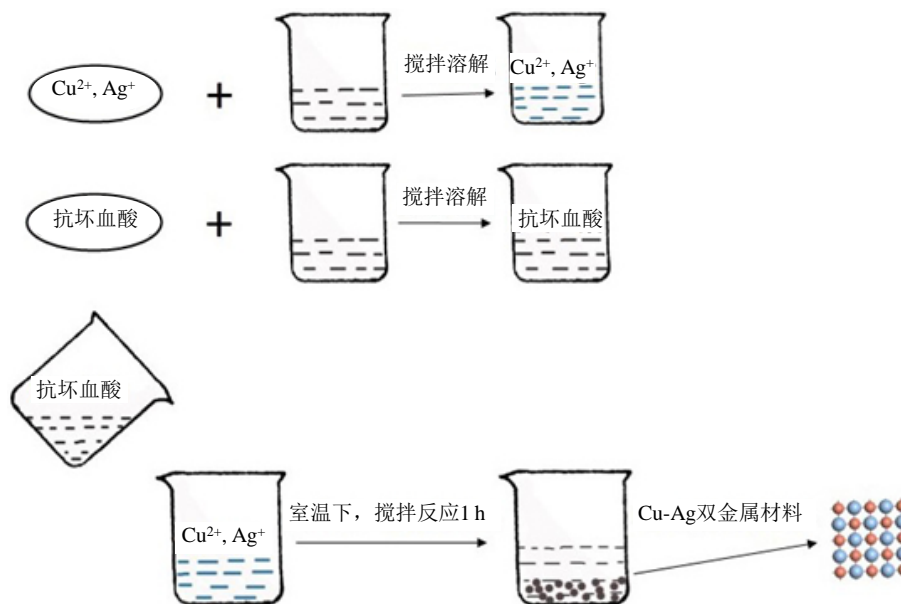


Figure 1. The preparation procedure of Cu-Ag
图 1. Cu-Ag 双金属纳米材料的制备过程

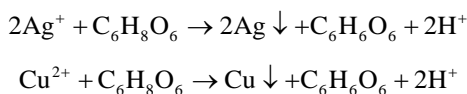
环糊精), 将其加入 20 ml 乙二醇与 10 ml 去离子水的混合液中, 配置成铜盐与银盐的混合液; 然后将混合液在室温下搅拌 30 min, 使得固体完全溶解; 与此同时, 称取 0.9 g 抗坏血酸溶于 20 ml 乙二醇溶液, 并使其充分溶解; 最后将 20 ml 的抗坏血酸溶液添加到含有 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 的混合液中, 使其在室温下搅拌反应 1 h。通过用去离子水和乙醇在高速离心机中离心、清洗得到银灰色的 Cu-Ag 双金属产物(图 1 中红球代表 Cu 原子, 蓝色代表 Ag 离子。)。最后将清洗干净的产物在烘箱中 50°C 干燥 12 h, 得到纯净的 Cu-Ag 双金属纳米颗粒。根据元素周期表可知, Ag^{+} 氧化性大于 Cu^{2+} 氧化性, 故在 Ag^{+} 与 Cu^{2+} 的混合体系中, Ag^{+} 优先被还原成 Ag。然后以 Ag 为晶种, 在 Ag 上生长出 Cu-Ag 双金属材料。

2.3. 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XD-3, 北京浦肯野通用仪器有限公司)对制得的 Cu-Ag 双金属纳米粉末进行了 X 射线粉末衍射(XRD)表征, 分析条件为: 以 Cu $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.54178 \text{ nm}$)为靶材, 管电压为 40 kV、管电流为 200 mA、扫描速度为 $4^{\circ}/\text{min}$, 扫描的衍射角范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ (2θ); 将制得的样品分散在硅片上, 用 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜对样品进行扫描(FESEM)和能量色散 X 射线能谱(EDS)分析。利用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, VG ESCALAB 250 spectrometer 型)测试 Cu-Ag 双金属纳米材料的表面数据; 采用 Shimadzu U-2550 型紫外 - 可见分光光度计测试样品的紫外 - 可见吸收光谱(UV-vis); 最后利用 chi760e 型号(上海辰华仪器公司)的电化学工作站分析铜银双金属纳米材料的电化学性能。

3. 结果与讨论

在室温制备 Cu-Ag 双金属的过程中, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (乙酸铜)和 AgNO_3 (硝酸银)作为 Cu-Ag 的前驱体, 抗坏血酸作为还原剂, 在添加了 $\beta\text{-CD}$ (β -环糊精)的乙二醇水溶液中将 Cu^{2+} 和 Ag^{+} 还原为 Cu-Ag 双金属纳米材料。此体系具体离子反应机理简图如图 2 所示, 其主要化学反应如下:



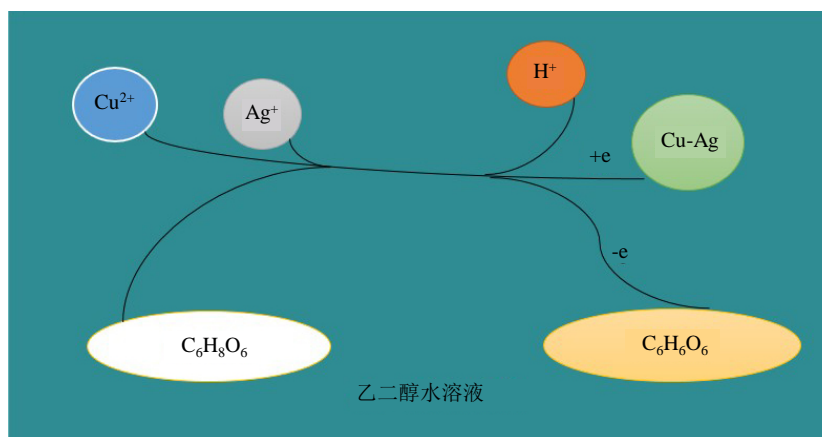


Figure 2. Ionic reaction process of Cu-Ag synthesis
图 2. Cu-Ag 双金属材料的离子反应机理

3.1. X 射线粉末衍射(XRD)分析

利用 X 射线衍射分析在室温下搅拌反应 1 h 产生的 Cu-Ag 双金属纳米材料的成分和晶体结构, 图 3 是 Cu-Ag 双金属纳米粒子的 XRD 衍射图谱。由 XRD 图片我们可得知产物是纯净的 Cu-Ag 双金属纳米材料, 没有其他明显的杂质峰出现。通过查询 JCPDS 卡片, 2θ 在 38.116° , 44.277° , 64.426° 和 77.472° 时, 分别对应着立方结构的 Ag (JCPDS 04-0783) 的 (111), (200), (220), (311) 四个晶面。当 2θ 为 43.297° , 50.433° 和 74.130° 时, 分别对应着立方结构的 Cu 的 (111), (200) 和 (220) 晶面。在 Cu-Ag 双金属的 XRD 图谱中我们可以清晰的看到, Ag 的 (111) 晶面是最强峰, 由此可知 Cu-Ag 双金属中 Ag 的 (111) 晶面是晶体中最多的晶面。X 射线粉末衍射的结果可以证明, Cu-Ag 双金属纳米材料结晶度良好并与 JCPDS 卡片完全一致的。

3.2. 场发射扫描电子显微镜(FESEM)及能谱(EDS)分析

场发射扫描电子显微镜具有很高的分辨率, 能清晰的看到产物的形貌结构。它对于固体材料尤其是纳米材料有非常明显的帮助。图 4 是室温下, 不同反应时间制备的 Cu-Ag 双金属纳米材料的 FESEM 形貌图片, 从图中可以看出 Cu-Ag 双金属晶体尺寸大约在 60~200 nm 范围内。并随着反应时间的延长, 尺寸小于 100 nm 的 Cu-Ag 双金属晶体慢慢减少, 尺寸大于 100 nm 的晶体数量逐渐增多(图 5)。由此可知, 随着反应时间的延长, Cu-Ag 双金属粒子由于重结晶使得彼此融合, 形成不规则的团聚物, 进而造成 Cu-Ag 双金属材料形貌发生了很大的变化。这个现象与小晶粒最终融合成大晶粒的趋势保持一致。然后, 通过 Ostwald Ripening 过程[17], 小粒子溶解进入溶液, 作为大粒子生长的材料。显而易见, Cu-Ag 双金属的形成是由热力学控制的过程[18]。图 6 是反应时间为 1 h 时产生的 Cu-Ag 双金属材料的 FESEM-EDS 图片, 通过 FESEM-EDS 可以看出产物中主要的元素 Ag、Cu 和 O 的分布现象。观察可知 Ag、Cu 和 O 的分布区域与 Cu-Ag 双金属粒子的分布区域完全一致, 并且没有明显的分离区。O 原子的出现可能是少量的 Cu 被氧化, 这需得进一步验证。

3.3. X 射线光电子能谱(XPS)分析

我们利用 X 射线光电子能谱分析(XPS)测试了 Cu-Ag 双金属纳米材料的表面数据。图 7 是 Cu-Ag 双金属的 XPS 图片, 我们对图谱进行分析得出, 产物表面含有 Ag, Cu 和 CuO。分析图 7 XPS 图谱中的峰值我们发现, Cu-Ag 双金属主要的峰值有 Ag 的 3d, Cu 的 2p 和 CuO 的 2p, Cu 有可能被氧化成 CuO。

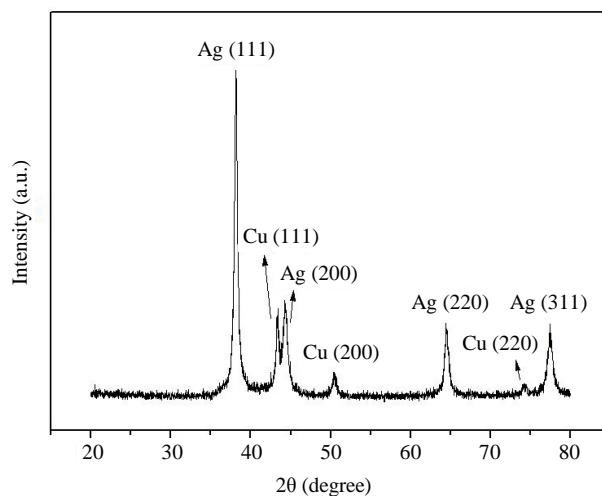


Figure 3. XRD pattern of the sample synthesized after reaction for 1 h

图 3. 室温下反应 1 小时后制得样品的 X 射线衍射图样

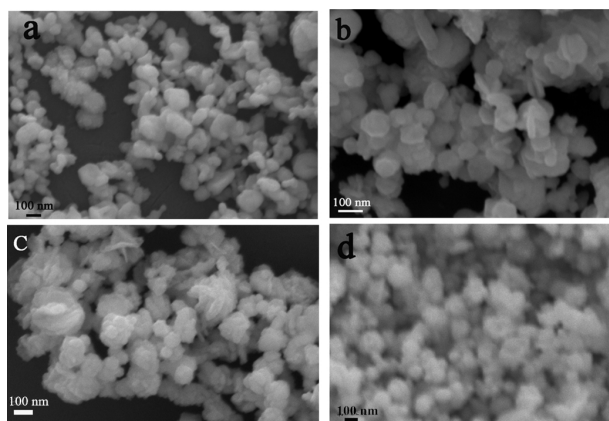


Figure 4. FESEM images of the as-prepared Cu-Ag nanoparticles with different reaction times: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 5 h

图 4. 不同反应时间的 Cu-Ag 双金属的场发射图像: (a) 1 小时; (b) 2 小时; (c) 3 小时; (d) 5 小时

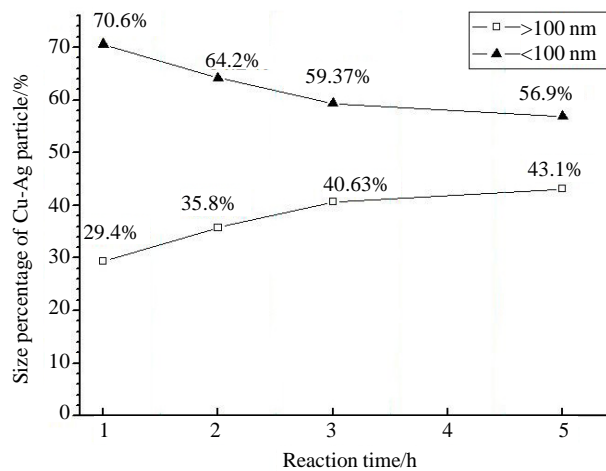


Figure 5. The variation trend of particle size with reaction time

图 5. Cu-Ag 双金属粒子尺寸随反应时间改变的变化趋势

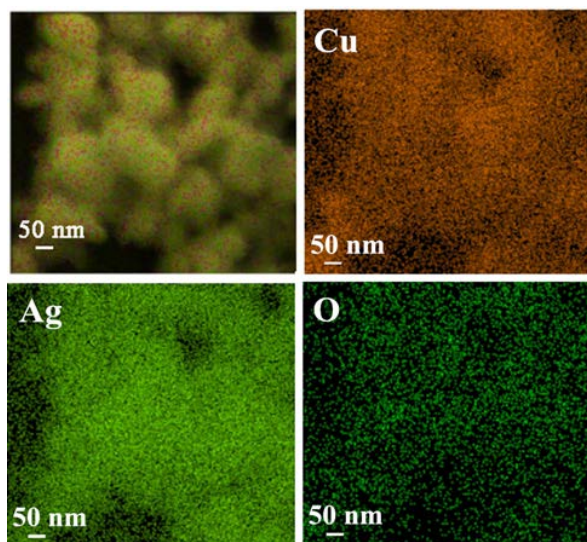


Figure 6. FESEM-EDS images of as-prepared Cu-Ag nanoparticles for 1 h at room temperature

图 6. 室温下反应 1 小时的 Cu-Ag 双金属材料 FESEM-EDS 图谱

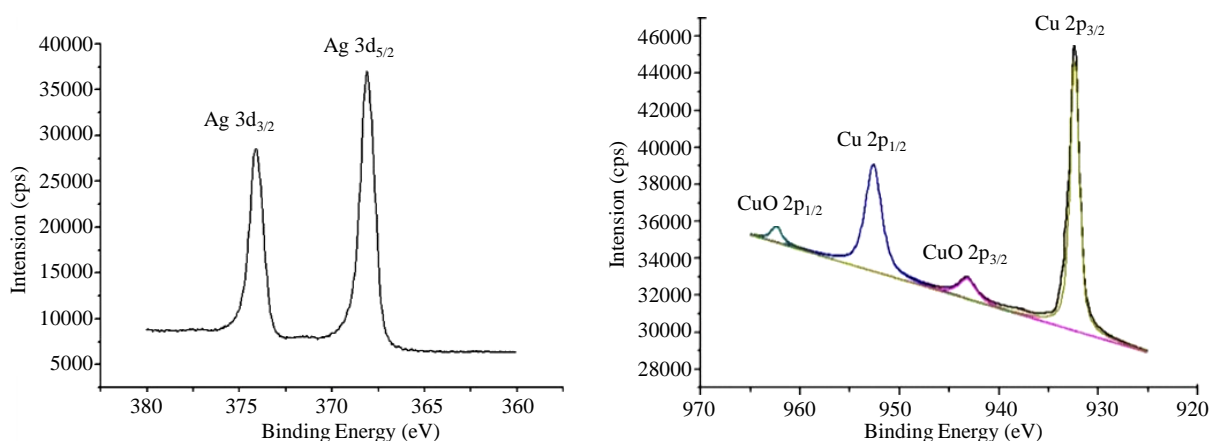


Figure 7. XPS spectra in the Ag (3d), Cu (2p) and CuO (2p) spectrum for Cu-Ag nanoparticles

图 7. Cu-Ag 双金属材料的 XPS 图谱

图谱中可分析出, Ag 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 这两个峰值分别位于 368 eV 和 374 eV [19]。除此之外, Ag 的峰值对称出现, 进一步说明 Ag 的价态没有改变。Cu 的峰值主要出现在零价 Cu 的位置, 即 $Cu2p_{3/2}$ (932 eV) 和 $Cu2p_{1/2}$ (952 eV)。对数据进行分析后, 我们在 943 eV 和 962 eV 处得出两个小峰, 其位置与 CuO 的峰值完全对应[20]。对 Cu-Ag 双金属材料进行 XRD 分析时, 并没有检测出 CuO 的成分, 这可能是由于 CuO 的含量特别少的原因。双金属产物的 XPS 详细信息如表 1 所示。上述数据与产物的 XRD 结果完全一致。由此我们可推断出 Cu-Ag 双金属材料可能的微观结构如图 8 所示。

3.4. 紫外 - 可见吸收光谱(UV-Vis)分析

图 9 是在乙醇水溶液中不同反应时间的 Cu-Ag 双金属材料的紫外-可见吸收光谱图像。通过图谱分析我们发现 Cu-Ag 双金属纳米材料仅有一个明显的吸收峰, 并且随着反应时间的延长, 吸收峰向短波方向移动。由此我们可以判断, 产物并不是 Ag 纳米粒子和 Cu 纳米粒子的机械混合, 而是在原子结构上的结合[21]。此外, 纳米粒子的吸收峰还受其形貌和结晶度的影响[22]。

Table 1. XPS data for bimetallic Cu-Ag nanoparticles
表 1. Cu-Ag 双金属材料的 XPS

Ag3d _{5/2} (eV)	Ag3d _{3/2} (eV)	Cu2p _{3/2} (eV)	Cu2p _{1/2} (eV)	CuO2p _{3/2} (eV)	CuO2p _{1/2} (eV)
368.13	374.13	932.38	952.68	943.28	962.38

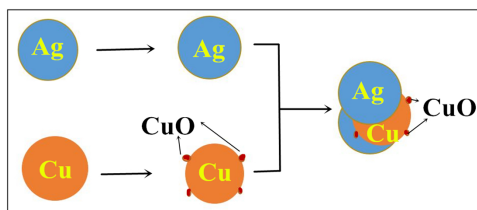


Figure 8. Schematic illustration for the microstructure of bimetallic Cu-Ag
图 8. Cu-Ag 双金属材料可能的微观结构

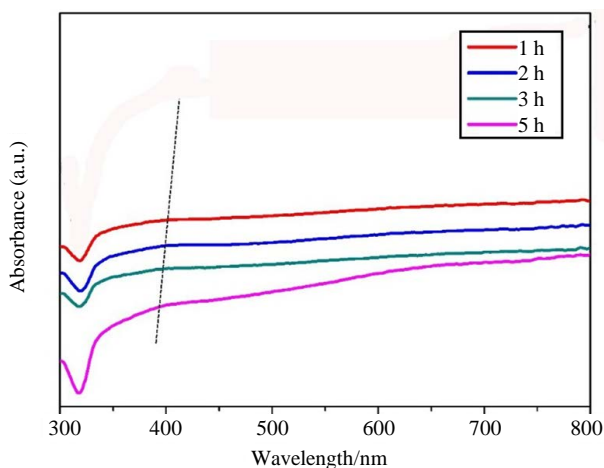


Figure 9. UV-visible absorption spectra of the as-obtained bimetallic Cu-Ag with different reaction time
图 9. 不同反应时间制备的 Cu-Ag 双金属产物的紫外分光光谱

3.5. 电化学性能分析

为了探测 Cu-Ag 双金属材料的电化学性能, 我们首先将裸玻碳电极进行机械研磨并用 Al_2O_3 粉抛光至镜面, 用酸、碱和蒸馏水彻底清洗干净, 将制好的 Cu-Ag 双金属材料离心分离、洗涤数次, 在乙醇中超声分散后滴于玻碳电极上自然风干, 再以 Cu-Ag 修饰的玻碳电极作为工作电极, 饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 片电极为辅助电极, 组成三电极体系。利用上海辰华仪器公司的 CHI 760e 型电化学工作站测定 Cu-Ag 双金属材料的电化学性能。

我们将不同反应时间的 Cu-Ag 双金属材料制成工作电极, 在 $-0.4\text{ V}\sim+0.4\text{ V}$ 的电位扫描范围内, 扫描速率在 50 mV/s 条件下, 利用上海辰华仪器公司的 CHI 760e 型电化学工作站测定 Cu-Ag 双金属纳米材料在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 电解液中的循环伏安曲线。图 10 是不同反应时间制备的 Cu-Ag 双金属纳米粒子的循环伏安曲线。从图中可以看出, 不同反应时间的 Cu-Ag 双金属的 CV 曲线不同, 并随着反应时间的变化, 呈现一定的变化趋势。随着反应时间的延长, 产物的峰电流逐渐减小, 即 Cu-Ag 双金属材料的电化学活性降低。在反应时间为 1 h 的时候, 产生的 Cu-Ag 双金属材料电化学活性最好。通过观测分析 Cu-Ag/GC 作为工作电极时的循环伏安曲线, 我们发现阳极的氧化峰大概出现在 0.3 V 的位置, 这说明了 Cu-Ag 双金属离子对 Na_2SO_4 有电化学活性, 并进一步验证了 CuO 的存在[23]。

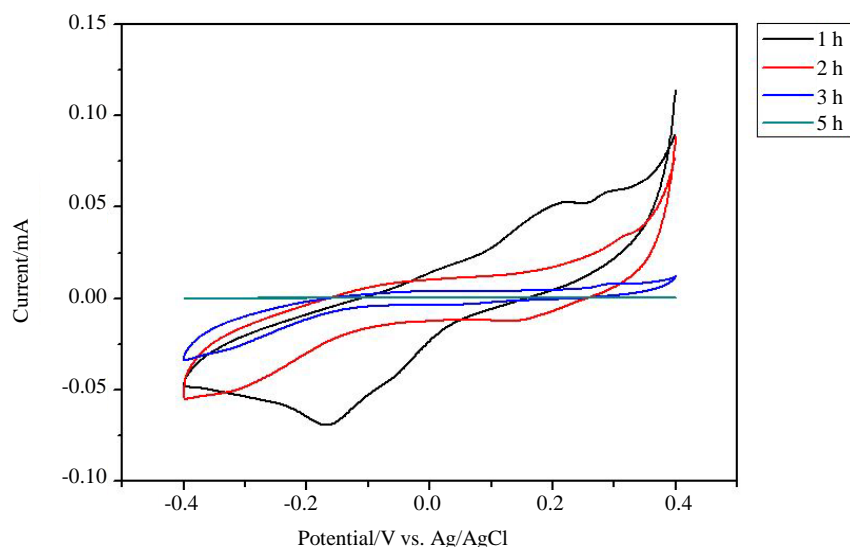


Figure 10. Cyclic voltammograms of Cu-Ag with different reaction time modified glassy carbon electrode in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 solution

图 10. 不同反应时间的 Cu-Ag 双金属粒子的循环伏安曲线

图 11 显示了 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 的电解液中不同反应时间的 Cu-Ag 双金属纳米粒子的电化学析氢反应(HER), 由图 12 可明显看出不同反应时间产生的 Cu-Ag 双金属纳米粒子对极化电位有明显影响。与 5 h 产生的 Cu-Ag 双金属的析氢反应的起始过电位相比, 1 h 产生的 Cu-Ag 双金属材料析氢反应的电位明显正移。反应时间越短, 电位越正, 电流密度越高。显然, 不同的反应时间产生的 Cu-Ag 双金属纳米粒子在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 的电解液中的析氢活性是不同的, 随着反应时间的减少, 电位越正, 电流密度越高, 这就意味着 Cu-Ag 双金属纳米粒子的电催化动力学速率不断加快。研究分析得出反应时间为 1 h 时, Cu-Ag 双金属材料的析氢性能最好。

电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, 简称 EIS)同其他电化学测量方法一样, 进行电化学阻抗谱测量的最终目的, 也是要确定电极反应的历程和动力学机理, 并测定反应历程中的电极基本过程的动力学参数或某些物理参数。EIS 能够随时对修饰的电极材料的氧化还原分子对的电子转移阻抗进行分析[24]。分析产物的 EIS 的样品与测试 CV 的样品制备方式完全一致。我们测试了反应时间 1 h, Cu 与 Ag 比例为 1:1 的条件下的 Cu-Ag 双金属纳米粒子的 EIS, 并对其数据进行分析。其数据结果是根据测量得到的交流阻抗数据绘制的 EIS 谱图, 我们采用曲线拟合方法对 EIS 图谱进行分析。拟合曲线采用 $R(Q(R(QR)))$ 等效电路, 恒相位角元件(Q_2)和极化电阻(RP)并联, 并联后再与电解液电阻(R_{S2})串联, 此串联复合电路再与恒相位角元件(Q_1)并联, 最后再将已得的整个电路与电解液电阻(R_{S1})串联。从表 2 的拟合结果中发现, 拟合曲线和实验数据几乎重合, 卡方值小于 $1\cdot 10^{-3}$, 达到了 $5.167\cdot 10^{-4}$, 说明此等效电路图 12 中的阻抗谱的拟合结果真实可信。

4. 结论

本研究, 在乙二醇的室温水溶液中, 利用抗坏血酸还原硝酸银和乙酸铜制备出粒径在 60~200 nm 的 Cu-Ag 双金属纳米粒子。并通过 XRD、FESEM、EDS、XPS 等仪器对制备出的双金属材料进行了表征, 探索了其形貌结构和内部结构组成。通过测试不同反应时间的紫外分光光谱, 研究了铜银双金属材料的光学性质。最后利用电化学工作站对产物进行了 CV、LSV、EIS 等测试, 研究了 Cu-Ag 双金属纳米材料在电化学方面的应用。本研究的制备方法简单、环保, 产物具有良好的工业应用前景。

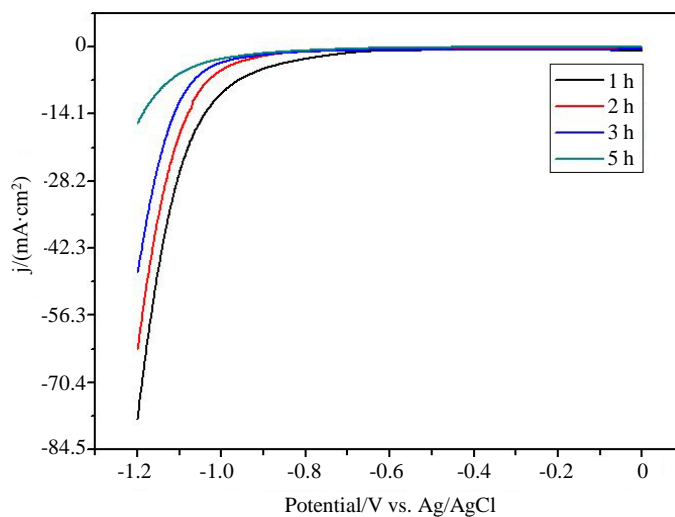


Figure 11. LSV curves of Cu-Ag with different reaction time
图 11. 不同反应时间产生的 Cu-Ag 双金属材料的线性扫描曲线

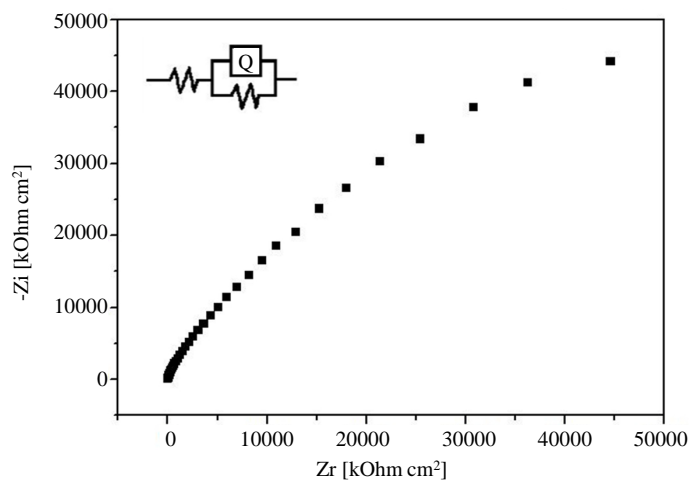


Figure 12. Nyquist plots of the EIS recorded in the aq. Na_2SO_4 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) for the Cu-Ag/GC
图 12. 1 h 反应时间下 Cu-Ag 双金属材料的 EIS

Table 2. EIS data of the Cu-Ag nanoparticle

表 2. Cu-Ag 双金属粒子 EIS 的数据

	R_{s1} (Ω/cm^2)	R_{s2} (Ω/cm^2)	R_p ($10^5 \Omega/\text{cm}^2$)	Q_{p1} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Q_{p2} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	卡方值 SIG (10^{-4})
Cu-Ag	1.289	859.8	8693	1.38×10^{-5}	2.918×10^{-5}	0.7251	5.167

致 谢

感谢重庆市自然科学基金(cstc2012jjB50011), 中央高校基础研究重点基金(XDJK2013B017)和重庆市基础和先进科学研究项目(cstc2013jcyjA50015, cstc2012ghz90002)对本文的资金支持。

参考文献 (References)

- [1] Wang, A.Q., Hsieh, Y., Chen, Y.F., *et al.* (2006) Au-Ag Alloy Nanoparticle as Catalyst for CO Oxidation: Effect of

- Si/Al Ratio of Mesoporous Support. *Journal of Catalysis*, **237**, 197- 206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.030>
- [2] Liu, X.Y., Wang, A.Q., Wang, X.D., *et al.* (2008) Au-Cu Alloy Nanoparticles Confined in BA-15 as a Highly Efficient Catalyst for CO Oxidation. *Chemical Communications*, **27**, 3187- 3189.
- [3] Ang, T.P. and Chin, W.S. (2005) Dodecanethiol-Protected Copper/Silver Bimetallic Nanoclusters and Their Surface Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 22228-22236. <http://dx.doi.org/10.1021/jp053429r>
- [4] Latif-ur-Rahman, Afzal, S., Rumana Q., Sher, B.K., Abdullah, M.A., Anwar, A.S. and Muhammad, I. (2015) Spectroscopic Analysis of Au-Cu Alloy Nanoparticles of Various Compositions Synthesized by a Chemical Reduction Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2015**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/638629>
- [5] Masaharu, T., Nobuhiro, M. and Seongyop, L. (2006) Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles prepared by the Microwave-Polyol Method. *Crystal Growth & Design*, **8**, 1801-1807.
- [6] Zhu, X.R., Wang, C.M., Fu, Q.B., Jiao, Z., Wang, W.D., Qin, G.Y. and Xue, J.M. (2015) Preparation of Ag/Cu Janus nanowires: Electrodeposition in track-Etched Polymer Templates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **356-357**, 57-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.061>
- [7] Garcia-Gutierrez, D.I., Gutierrez-Wing, C.E., Giovanetti, L., *et al.* (2005) Temperature Effect on the Synthesis of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 3813-3821.
- [8] Chen, L.X., Zhao, W.F. and Jiao, Y.F. (2007) Characterization of Ag/Pt Core-Shell Nanoparticles by UV-Vis Absorption, Resonance Light-Scattering Techniques. *Spectrochimica Acta*, **68**, 484-490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.12.014>
- [9] Luechinger, N.A., Athanassiou, E.K. and Stark, W.J. (2008) Graphene-Stabilized Copper Nanoparticles as an Air- Stable Substitute for Silver and Gold in Low-Cost Ink-Jet Printable Electronics. *Nanotechnology*, **19**, 445201. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/44/445201>
- [10] Tojo, T., Yamamoto, I., Zhang, Q.W. and Saito, F. (2005) Discharge Properties of Mg₂Ni-Ni Alloy Synthesized by Mechanical Alloying. *Advanced Powder Technology*, **16**, 649-658. <http://dx.doi.org/10.1163/156855205774483299>
- [11] Remita, H., Khatouri, J., Treguer, M., Amblard, J. and Belloni, J. (1997) Silver-Palladium Alloyed Clusters Synthesized Byradiolysis. *Journal of Physics D*, **40**, 127-130.
- [12] Huang, R. Wen, Y.H., Zhu, Z.Z. and Sun, S.G. (2012) Pt-Pd Bimetallic Catalysts: Structural and Thermal Stabilities of Core-Shell and Alloyed Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 8664-8671. <http://dx.doi.org/10.1021/jp3015639>
- [13] Lee, Y., Choi, J., Lee, K.J., Stott, N.E. and Kim, D. (2008) Large-Scale Synthesis of Copper Nanoparticles by Chemically Controlled Reduction for Application of Inkjet-Printed Electronics. *Nanotechnology*, **19**, 415604. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/41/415604>
- [14] Saxena, A., Tripathi, R.M., Fahmina, Z. and Priti, S. (2012) Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous Solution of *Ficus benghalensis* Leaf Extract and Characterization of Their Antibacterial Activity. *Materials Letters*, **67**, 91-94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.038>
- [15] Jayachandra, R.N., Rani, R., Arvind, K.G. and Sudha, R.S. (2014) Biological Activities of Green Silver Nanoparticles Synthesized with Acorous Calamus Rhizome Extract. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **85**, 784-794. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.08.024>
- [16] Muzikansky, A., Nanikashvili, P., Grinblat, J. and Zitoun, D. (2013) Ag Dewetting in Cu@Ag Monodisperse Core-Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 3093-3100. <http://dx.doi.org/10.1021/jp3109545>
- [17] Roosen, A.R. and Carter, W.C. (1998) Simulations of Microstructural Evolution: Anisotropic Growth and Coarsening. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **261**, 232-247. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4371\(98\)00377-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4371(98)00377-X)
- [18] Luo, Y., Li, S., Ren, Q., Liu, J., Xing, L., Wang, Y., Yu, Y., Jia, Z. and Li, J. (2006) Facile Synthesis of Flowerlike Cu₂O Nanoarchitectures by a Solution Phase Route. *Crystal Growth & Design*, **7**, 87-92. <http://dx.doi.org/10.1021/cg060491k>
- [19] Yu, H.G., Liu, R., Wang, X.F., Wang, P. and Yu, J.G. (2012) Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of Bi₂WO₆ Nanoparticles by Ag₂O Cocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **111**, 326-333. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.015>
- [20] Zhao, J., Zhang, D.M. and Zhao, J. (2011) Fabrication of Cu-Ag Core-Shell Bimetallic Superfine Powders by Eco-Friendly Reagents and Structures Characterization. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 2339-2344. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.032>
- [21] Zheng, X., Zhang, Q., Guo, Y.L., Zhan, W.C., Guo, Y., Wng, Y.S. and Lu, G.Z. (2012) Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen over Supported Ag-Cu Bimetallic Catalysts with Low Ag Loading. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **357**, 106-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.01.027>

-
- [22] Xu, Y.Y., Jiao, X.L. and Chen, D.R. (2008) PEG-Assisted Preparation of Single-Crystalline Cu₂O Hollow Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 16769-16773. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8058933>
- [23] Strehblow, H.H., Maurice, V. and Marcus, P. (2001) Initial and Later Stages of Anodic Oxide Formation on Cu, Chemical Aspects, Structure and Electronic Properties. *Electrochimica Acta*, **46**, 3755-3766. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00657-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00657-0)
- [24] Gan, T. and Hu, S. (2011) Electrochemical Sensors Based on Grapheme Materials. *Microchimica Acta*, **175**, 1-19. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-011-0639-7>