

GREEN METHOD TO SYNTHESIS NANO METALLIC Cu/Ag USING LEMON PEEL EXTRACT

Ho Phan Tan Sang¹, Le Anh Trung², Do Thi Hue^{2*}

¹Ho Chi Minh City University of Technology and Education

²TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	14/3/2024	Metallic and bimetallic nanoparticles are widely used in many fields. In this paper, Cu/Ag bimetallic nanostructures as well as copper and silver nanoparticles were synthesized using lemon peel extract. Lemon peel extract was used as a reducing agent and surface stabilizer in the synthesis of nanoparticles. The optical properties of the nanoparticles were investigated through UV-Vis absorption spectra. The Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) indicated the functional groups and compounds present in the lemon peel extract and the nanoparticle solution. The composition and percentage of elements in the synthesized nanoparticles were shown on the energy-dispersive X-ray spectrum (EDS). The shape, size and structure of the nanoparticles were known through the scanning electron microscope (SEM). The results showed that spherical silver, copper and bimetallic nanoparticles were synthesized with relatively uniform sizes.
Revised:	29/5/2024	
Published:	30/5/2024	

KEYWORDS

Green method
Bimetallic nanoparticles
Cu/Ag
Lemon peel extract
Copper nanoparticles
Silver nanoparticles

TỔNG HỢP NANO LƯỖNG KIM Cu/Ag BẰNG PHƯƠNG PHÁP XANH SỬ DỤNG DỊCH CHIẾT VỎ CHANH

Hồ Phan Tấn Sang¹, Lê Anh Trung², Đỗ Thị Huệ^{2*}

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	14/3/2024	Các hạt nano kim loại và nano lưỡng kim được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Trong bài báo này các cấu trúc nano lưỡng kim Cu/Ag cũng như các hạt nano đồng và bạc được tổng hợp bằng cách sử dụng dịch chiết vỏ chanh. Dịch chiết vỏ chanh được sử dụng như một chất khử và chất ổn định bề mặt trong việc tổng hợp các hạt nano. Tính chất quang của các hạt nano được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-Vis. Phổ hấp thụ hồng ngoại cho biết các nhóm chức và hợp chất có trong dịch chiết vỏ chanh và dung dịch hạt nano. Thành phần và tỉ lệ phần trăm của các nguyên tố có trong các hạt nano tổng hợp được thể hiện trên phổ tán sắc năng lượng tia X. Hình dạng, kích thước và cấu trúc của hạt nano được biết thông qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả cho thấy các hạt nano bạc, đồng dạng cầu và nano lưỡng kim đã được tổng hợp với kích thước tương đối đồng đều.
Ngày hoàn thiện:	29/5/2024	
Ngày đăng:	30/5/2024	

TỪ KHÓA

Phương pháp xanh
Nano lưỡng kim
Cu/Ag
Dịch chiết vỏ chanh
Nano Cu
Nano bạc

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9884>

* Corresponding author. Email: huedt@tmue.edu.vn

1. Giới thiệu

Nano lưỡng kim là vật liệu nano được tạo bởi từ hai hoặc nhiều kim loại khác nhau. Sự ra đời của vật liệu nano lưỡng kim làm đa dạng các ứng dụng của nano kim loại, bởi chúng khai thác được các tính chất điện, tính chất quang và tính chất xúc tác độc đáo so với các vật liệu nano kim loại đơn [1]. Các cấu trúc nano lưỡng kim Cu/Ag có độ dẫn điện cao được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các hợp kim hàn không chì [2]. Các hạt nano lưỡng kim có thể có các cấu trúc khác nhau chẳng hạn như cấu trúc lõi/vỏ [3] - [5], cấu trúc hỗn hợp [6], [7] hay cấu trúc đa vỏ [8], [9] tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp chúng. Có thể kết hợp các kim loại khác nhau để tạo nên vật liệu nano lưỡng kim như Au-Pt, Fe -Pd, Cu -Pd, Co-Ni, Au-Ag, Cu/Ag... Trong số các vật liệu nano kim loại thì vật liệu nano lưỡng kim của Cu và Ag khai thác được nhiều các tính chất đặc trưng của các kim loại đơn như là độ dẫn điện cao [10], khả năng hòa tan tự nhiên ở nhiệt độ phòng tốt [11], [12], tăng hoạt tính bề mặt [13], [14], cải thiện quá trình xúc tác [15], [16], cải thiện khả năng kháng khuẩn [17], [18]... Các nano lưỡng kim Cu/Ag được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực chế tạo các linh kiện điện tử [10], cảm biến [14], xúc tác [16], kháng khuẩn [17], [18] và tăng cường tán xạ Raman bề mặt [19], [20].

Do đó, các nano lưỡng kim Cu/Ag đã được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm và tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau. Các hạt nano Cu pha tạp Ag được chế tạo bằng kỹ thuật nấu chảy đông lạnh hình thành các hạt nano dạng cầu đường kính 50 nm [21]. Hạt nano hợp kim Ag-Cu được chế tạo bằng quy trình ngưng tụ khí tro (IGC) trong khoảng nhiệt độ từ 800 °C đến 1400 °C [22]. Các hạt nano Ag-Cu được tổng hợp bằng phương pháp polyol sử dụng ethylene glycol (EG) làm dung môi và chất khử, và polyoxyethylene-(80)-sorbitan monooleate (Tween 80) làm chất ổn định [23]. Các hạt nano lưỡng kim Ag-Cu ở dạng mực nano với tỉ lệ thành phần có thể kiểm soát được tạo thành bằng phương pháp hóa ướt ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp Cu và Ag và nano lưỡng kim Cu/Ag đã được tổng hợp sử dụng lò vi sóng với chitosan làm chất ổn định [24]. Các hạt sau đó được sử dụng để nghiên cứu hiệu ứng kháng khuẩn trên vi khuẩn *Bacillus subtilis* và *Escherichia coli*.

Trong nghiên cứu này, các hạt nano kim loại Cu, Ag và nano lưỡng kim Cu/Ag cũng được tổng hợp nhằm hướng đến khai thác các ứng dụng tiềm năng của các vật liệu. Tuy nhiên để tạo ra được các vật liệu thân thiện với môi trường, chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp xanh sử dụng dịch chiết xuất từ vỏ chanh.

2. Phương pháp nghiên cứu

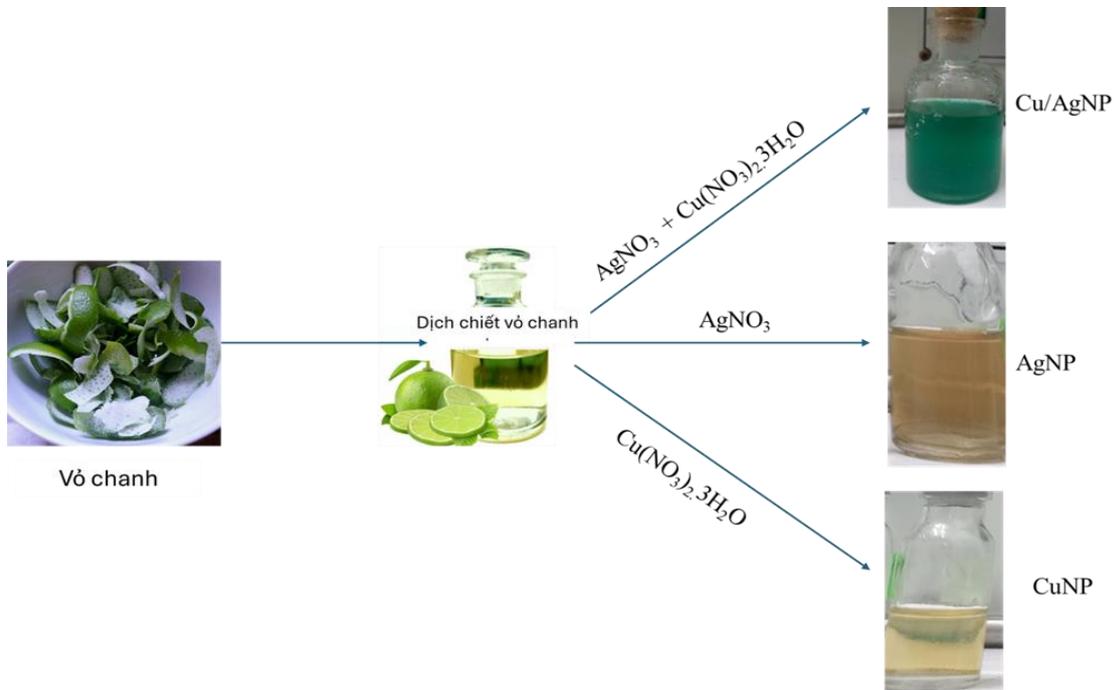
2.1. Nguyên liệu – Hóa chất

Quả chanh hái từ khu vườn thực nghiệm của trường chúng tôi được rửa sạch với nước nhiều lần để loại bỏ bụi bẩn. Lớp vỏ ngoài cùng được tách ra để làm nguyên liệu tạo dịch chiết vỏ chanh. 10 g vỏ chanh được cho vào 100 ml nước khử ion và đun sôi trong 15 phút. Dung dịch nguội được lọc thu lấy dịch chiết. Dịch chiết được bảo quản ở 4 °C để sử dụng trong khoảng 1 tháng.

Muối bạc nitrate AgNO_3 99%, muối đồng (II) nitrate ngậm 3 phân tử nước ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, > 99,9%) được mua của Sigma-Aldrich, natri hydroxide (NaOH, 98%), axit clohydric (HCl, 37-38%) được cung cấp bởi Merck, Đức. Nước khử ion được sản xuất từ máy Milli - Q với điện trở 18,2 M Ω . Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần thêm bất cứ quá trình làm sạch nào. Các hạt nano bạc, nano đồng và nano lưỡng kim Cu/Ag được tổng hợp sử dụng dịch chiết quả chanh theo sơ đồ Hình 1.

Hỗn hợp bao gồm 20 mL dung dịch AgNO_3 1 mM và 20 mL dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1mM được đưa vào một bình tam giác 100 mL khuấy từ chậm 500 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó đưa 3 mL dịch chiết vỏ chanh vào bình phản ứng, duy trì khuấy từ trong điều kiện tối khoảng 5 giờ. Dung dịch thu được chứa các hạt nano lưỡng kim Cu/Ag (Hình 1). Để tổng hợp các hạt nano

Cu và nano Ag quá trình tổng hợp được lặp lại với 20 mL dung dịch muối tiền chất AgNO_3 1 mM hoặc 20 mL dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1mM và 1,5 mL dịch chiết vỏ chanh.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp các hạt nano đồng, nano bạc và nano lưỡng kim Cu/Ag

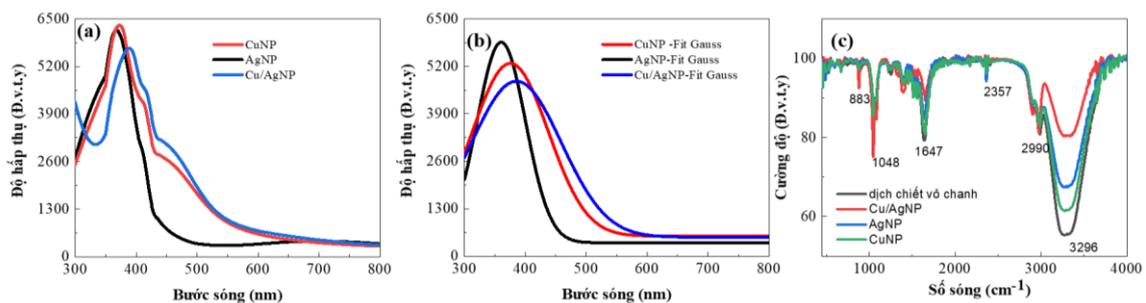
2.2. Phương pháp đo đạc

Đặc tính quang của các dung dịch hạt thu được được khảo sát trên hệ máy quang phổ hấp thụ Jasco V-770 UV-Vis hoạt động trong dải bước sóng từ 250 nm đến 1000 nm. Các nhóm chức và các hợp chất trong dịch chiết vỏ chanh cũng như dung dịch hạt thể hiện trên phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR được thực hiện trên hệ thống máy quang phổ Cary 600 Series FTIR trong phạm vi số sóng $7500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$. Dung dịch hạt thu được được rửa sạch trong nước khử ion bằng cách li tâm 3 lần, kết tủa thu được trải trên lưới cacbon và làm vật mẫu để đo hình thái, kích thước, cấu trúc hạt thông qua kính hiển vi điện tử quét SEM - Hitachi S4800. Chùm điện tử được gia tốc dưới hiệu điện thế 10 kV để tương tác với bề mặt mẫu. Thành phần cũng như tỉ lệ phần trăm các nguyên tử trong mẫu hạt cũng được thực hiện trên hệ đo Hitachi S4800 thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X- EDS. Mẫu hạt được trải trên đế thủy tinh một lớp đủ dày đường kính 1 mm để làm mẫu vật trong phép đo EDS.

3. Kết quả và thảo luận

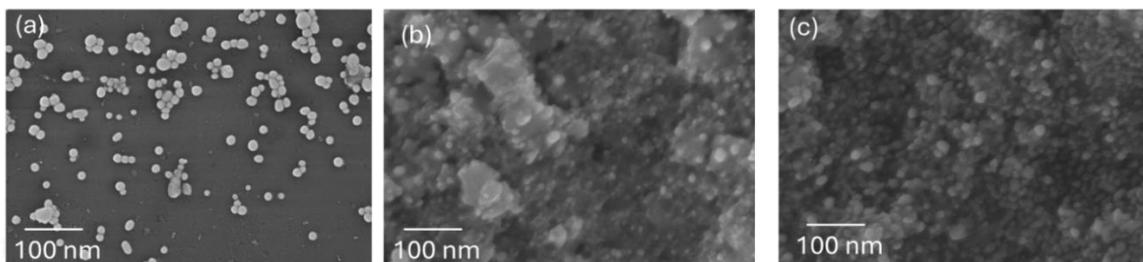
Hình 2a là phổ hấp thụ của các dung dịch hạt nano Ag, nano Cu và nano lưỡng kim Cu/Ag được tổng hợp sử dụng dịch chiết vỏ chanh. Có thể thấy được phổ hấp thụ của các dung dịch có một đỉnh hấp thụ cực đại tại 366 nm (nano bạc), 373 nm (nano Cu), 390 nm (nano lưỡng kim Cu/Ag). Đây là phổ đặc trưng của các hạt nano dạng cầu [25]. Fit các đồ thị theo hàm Gauss, chúng tôi tính được độ rộng bán phổ của các dung dịch AgNP, CuNP và Cu/AgNP lần lượt là 93,74 nm; 146,63 nm và 173,69 nm (Hình 2b). Độ rộng bán phổ tương đối hẹp chứng tỏ các hạt tổng hợp được tương đối đồng đều về hình dạng và kích thước. Hơn nữa sự dịch đỉnh cộng hưởng plasmon về phía sóng dài và độ hấp thụ giảm chứng tỏ kích thước của Cu/AgNP là lớn hơn so với kích thước của các hạt nano kim loại đơn và nồng độ hạt nano thu được ít hơn trong trường hợp tổng hợp các nano kim loại đơn. Điều này gián tiếp khẳng định rằng phổ của

Cu/AgNP là phổ hấp thụ của cấu trúc lưỡng kim chứ không phải phổ chồng chập của các hạt nano kim loại đơn lẻ. Đồng thời có thể nhận thấy một vài vai hấp thụ nhỏ với cường độ thấp ở phía bước sóng dài hơn đỉnh hấp thụ cực đại. Các vai hấp thụ này có thể được quy cho là đóng góp của các cộng hưởng plasmon do sự đối xứng không hoàn toàn cầu của các hạt tạo ra. Khi các hạt trở nên mất tính đối xứng cầu thì các điện tử bề mặt sẽ bị dao động cộng hưởng theo các mode đối xứng bậc cao hơn chẳng hạn mode dao động tứ cực và lưỡng cực. Các mode dao động này có năng lượng thấp hơn mode dao động lưỡng cực (trong đối xứng cầu), vì vậy trên phổ cộng hưởng xuất hiện thêm hai vai hấp thụ tại bước sóng dài. Tính chất này được giải thích cụ thể khi đề cập đến tính chất quang của vật liệu nano kim loại [26]. Điều này được thể hiện rõ với các hạt nano Cu và nano lưỡng kim Cu/Ag khi được tổng hợp sử dụng dịch chiết vỏ chanh.



Hình 2. Phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch nano Cu, nano Ag và nano lưỡng kim Cu/Ag
(a) Phổ fit theo hàm Gauss của các dung dịch hạt nano tương ứng (b) và phổ FT-IR của dịch chiết vỏ chanh và các dung dịch hạt nano (c)

Các đỉnh đặc trưng của phổ FT-IR của dịch chiết vỏ chanh và dung dịch các hạt nano là tương đồng nhau (Hình 2c). Đó là các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức có trong dịch chiết. Chẳng hạn như đỉnh hấp thụ tại 1048 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} , và 3298 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O-C, nhóm amin N-H, C=C và nhóm Hydroxyl -OH [27]. Sự giảm mạnh về cường độ hấp thụ của đỉnh tại 3298 cm^{-1} và 1647 cm^{-1} cho thấy vai trò của các nhóm phenols và nhóm amin trong việc khử các muối tiền chất để hình thành các hạt nano kim loại.

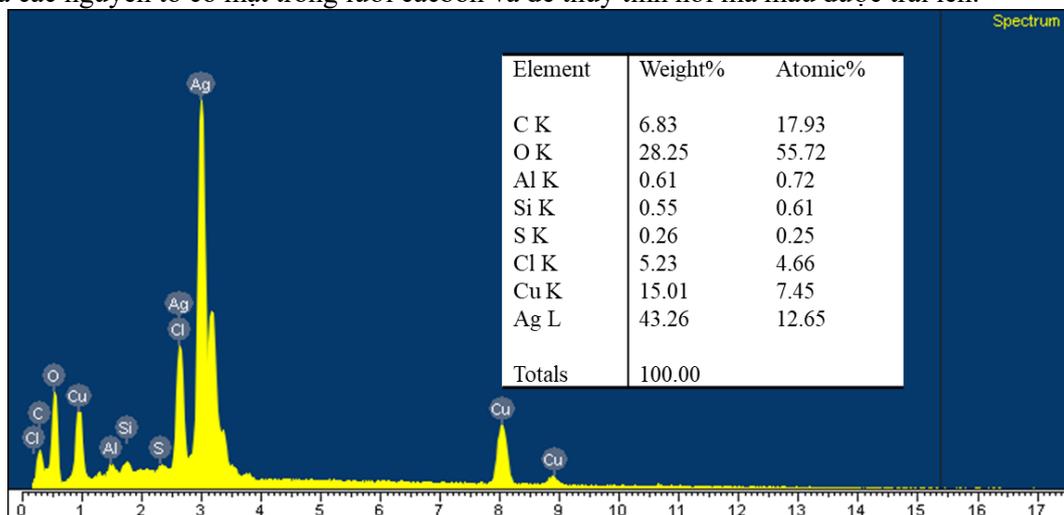


Hình 3. Ảnh SEM của các hạt nano Ag (a), nano Cu (b) và nano lưỡng kim Cu/Ag (c). Thang đo 100 nm

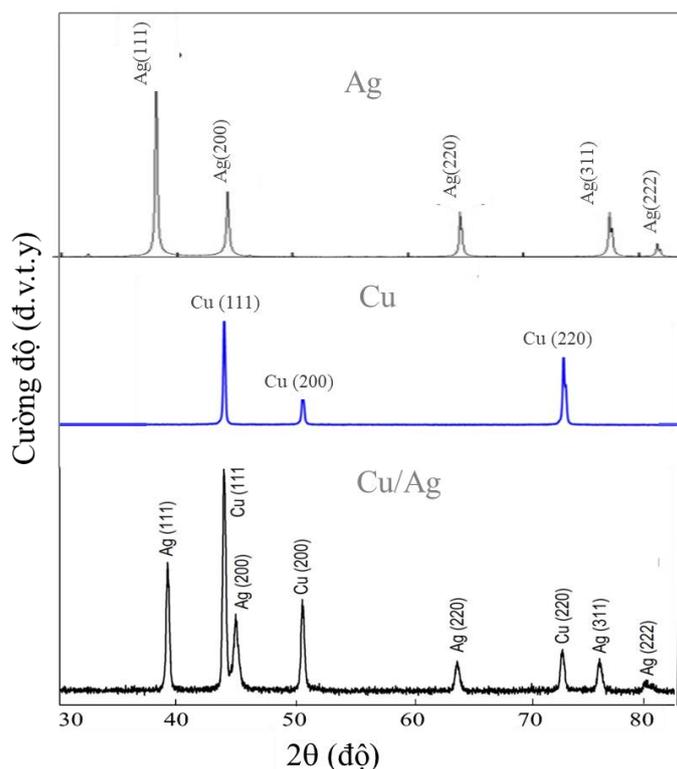
Hình dạng, kích thước của các hạt nano Cu, nano Ag và nano lưỡng kim Cu/Ag được thể hiện trên ảnh SEM với cùng một thang đo kích thước. Có thể thấy được dạng cầu của các hạt nano được tạo thành. Tuy nhiên với các hạt nano Ag thì cấu trúc cầu là rõ ràng nhất, kích thước trung bình của các hạt được xác định khoảng 15-20 nm. Đối với các hạt nano Cu và nano lưỡng kim Cu/Ag việc xác định kích thước các hạt khó hơn vì chúng không đơn phân tán giống như các hạt nano bạc.

Thành phần và tỉ lệ phần trăm khối lượng cũng như phần trăm nguyên tử của các nguyên tố có trong nano lưỡng kim Cu/Ag được thể hiện trên Hình 4. Tín hiệu mạnh của đỉnh tán sắc được ghi nhận tại 3 keV. Đó là đỉnh đặc trưng của kim loại Ag. Trong bảng các thành phần Ag chiếm 43,26% về khối lượng lớn nhất trong tất cả các thành phần thu được từ phép đo EDS. Các đỉnh

tán sắc tại 0,93 keV, 8,04 keV, và 8,91 keV tương ứng với các đỉnh đặc trưng của Cu: L_{α} , K_{α} và K_{β} [28]. Ngoài ra trong bảng thành phần còn có mặt của một số nguyên tố khác như C, Si, O, Al, S là các nguyên tố có mặt trong lưới cacbon và đế thủy tinh nơi mà mẫu được trải lên.



Hình 4. Phổ tán sắc năng lượng tia X-EDS và bảng thành phần các nguyên tố của nano lưỡng kim Cu/Ag



Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của cấu trúc Cu/Ag

Một minh chứng khác chứng tỏ rằng cấu trúc lưỡng kim Cu/Ag đã tổng hợp được cung cấp từ giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu. Trên Hình 5 là giản đồ nhiễu xạ tia X của AgNP, CuNP và cấu trúc Cu/AgNP. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của Cu/Ag có các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ bằng $38,15^\circ$, $44,36^\circ$, $64,12^\circ$, $78,04^\circ$ và $81,30^\circ$ tương ứng với vị trí các mặt phẳng mạng (111), (200),

(220), (311) và (222) của tinh thể nano Ag [29]. Đồng thời trên giản đồ cũng cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng mạng của tinh thể Cu. Tương ứng với các góc nhiễu xạ 2θ bằng $43,4^\circ$, $51,01^\circ$, và $74,9^\circ$ là vị trí của các mặt phẳng mạng (111), (200) và (220) của tinh thể Cu [30]. Công thức Debye-Scherrer: $D = (k\lambda)/(\beta \cos \theta)$, trong đó D là kích thước tinh thể trung bình của mẫu bột, K là hằng số Scherrer, β là độ rộng tại một nửa của cường độ cực đại (FWHM) tính theo đơn vị radian, θ là góc nhiễu xạ cho phép tính được các kích thước tinh thể của các mẫu hạt nano. Theo số liệu thu được từ các giản đồ nhiễu xạ trên Hình 5, ta có thể tính được kích thước tinh thể của AgNP, CuNP, và Cu/AgNP lần lượt là 16,87 nm, 17,56 nm và 28,75 nm. Kết quả tính toán này phù hợp tốt với kết quả dự đoán từ phổ hấp thụ của các mẫu trong Hình 1. Điều này một lần nữa khẳng định hạt Cu/AgNP tổng hợp được có cấu trúc lưỡng kim. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với vị trí các mặt phẳng mạng của tinh thể Cu và Ag, không xuất hiện bất kì đỉnh nhiễu xạ nào khác, điều này chứng tỏ sự tổng hợp thành công của các cấu trúc lưỡng kim Cu/Ag.

4. Kết luận

Trong công việc này các hạt nano Cu, nano Ag và nano lưỡng kim Cu/Ag đã được tổng hợp bằng cách sử dụng dịch chiết vỏ chanh. Các nhóm phenol và amin trong dịch chiết vỏ chanh đóng vai trò quan trọng trong việc tổng hợp các hạt nano. Chúng vừa làm chất khử vừa làm chất ổn định bề mặt giúp các hạt nano ổn định được trong dung dịch. Các hạt nano Ag dạng cầu với kích thước trung bình 15-20 nm đơn phân tán. Các hạt nano Cu và nano lưỡng kim Cu/Ag có dạng tựa cầu nhưng với sự có mặt của các nguyên tử Cu, các hạt có xu hướng có nhánh. Trong công việc tiếp theo chúng tôi sẽ khảo sát cụ thể sự ảnh hưởng của nồng độ các tiền chất và nồng độ dịch chiết đến cấu trúc của hạt cũng như nghiên cứu khả năng kháng khuẩn và quang xúc tác của các hạt nano lưỡng kim Cu/Ag.

Lời cảm ơn

Bài báo được hỗ trợ bởi đề tài sinh viên mã số: SV2024 của trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] X. Yang, J. He, S. Xu, D. Zhang, L. Fu, S. Zhang, X. Kai, X. Zhang, L. Pi, and Y. Mao, "Microstructure and brazing properties of a novel Ag-Cu-Ga solder," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.01.109.
- [2] Z. Zhang, Y. Ru, T. Zuo, J. Xue, Y. Wu, Z. Gao, Y. Liu, and L. Xiao, "Achieving High Strength and High Conductivity of Cu-6 wt% Ag Sheets by Controlling the Aging Cooling Rate," *Materials*, vol. 16, 2023, Art. no. 3632, doi: 10.3390/ma16103632.
- [3] G. Li *et al.*, "Facile Preparation of Monodisperse Cu@Ag Core-Shell Nanoparticles for Conductive Ink in Printing Electronics," *Micromachines (Basel)*, vol. 14, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.3390/mi14071318.
- [4] S. Shang *et al.*, "Synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity," *Applied Physics A*, vol. 124, no. 7, 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1887-8.
- [5] M. Liang, Y. Zhu, and S. Sun, "Cu@Ag core-shell nanoparticle with multiple morphologies: A simple surfactant-free synthesis and finite element simulation," *Micro Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 396-398, May 2020, doi: 10.1049/mnl.2019.0776.
- [6] Y. Y. L. Sip *et al.*, "Cu-Ag Alloy Nanoparticles in Hydrogel Nanofibers for the Catalytic Reduction of Organic Compounds," *ACS Appl Nano Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 6045-6056, Jun. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c00881.
- [7] Y. T. Pan, W. Zhu, and H. Yang, "Reaction-Driven Formation of Ag-Cu Alloy Nanostructures from Cu@Ag Core-Shell Nanoparticles Analyzed by Moiré Patterns Using Environmental TEM Images," *Surf Sci*, vol. 736, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.susc.2023.122349.
- [8] S. Singh and K. Dunn, "Composition-Tunable Properties of Cu(Ag) Alloy for Hybrid Bonding Applications," *Materials*, vol. 16, no. 23, Dec. 2023, doi: 10.3390/ma16237481.

- [9] C. C. Jian, J. Zhang, and X. Ma, "Cu-Ag alloy for engineering properties and applications based on the LSPR of metal nanoparticles," *RSC Adv*, vol. 10, no. 22, pp. 13277–13285, Apr. 2020, doi: 10.1039/d0ra01474e.
- [10] X. Zhu, Z. Xiao, J. An, H. Jiang, Y. Jiang, and Z. Li, "Microstructure and properties of Cu-Ag alloy prepared by continuously directional solidification," *J. Alloys Compd.*, vol. 883, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160769.
- [11] X. Wu, H. Jia, J. Fan, J. Cao, and C. Su, "Study on the Effect of Cold Deformation and Heat Treatment on the Properties of Cu-Ag Alloy Wire," *Micromachines (Basel)*, vol. 14, no. 8, Aug. 2023, doi: 10.3390/mi14081635.
- [12] S. I. Bogatyrenko, A. P. Kryshstal, and A. Kruk, "Effect of Size on the Formation of Solid Solutions in Ag-Cu Nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, no. 5, pp. 2569–2580, Feb. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c07132.
- [13] J. M. Conesa, M. V. Morales, C. López-Olmos, I. Rodríguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, "Comparative study of Cu, Ag and Ag-Cu catalysts over graphite in the ethanol dehydrogenation reaction: Catalytic activity, deactivation and regeneration," *Appl. Catal A Gen.*, vol. 576, pp. 54–64, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.02.031.
- [14] S. Kunwar *et al.*, "Bio-Fabrication of Cu/Ag/Zn Nanoparticles and Their Antioxidant and Dye Degradation Activities," *Catalysts*, vol. 13, no. 5, May 2023, doi: 10.3390/catal13050891.
- [15] D. Yang *et al.*, "Bimetallic Cu-Ag/SiO₂ catalysts with tunable product selectivity and enhanced low-temperature stability in the dimethyl oxalate hydrogenation," *Molecular Catalysis*, vol. 528, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112508.
- [16] M. Beltrán-Gastélum *et al.*, "Ag-Cu Nanoparticles as Cathodic Catalysts for an Anion Exchange Membrane Fuel Cell," *Catalysts*, vol. 13, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.3390/catal13071050.
- [17] R. Y. Rawashdeh, G. Qabaja, and B. A. Albiss, "Antibacterial activity of multi-metallic (Ag–Cu–Li) nanorods with different metallic combination ratios against *Staphylococcus aureus*," *BMC Res Notes*, vol. 16, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1186/s13104-023-06284-4.
- [18] W. Li *et al.*, "Enhanced Antibacterial Activity at Ag-Cu Nanojunctions: Unveiling the Mechanism with Simple Surfaces of CuNPs-on-Ag Films," *ACS Omega*, vol. 8, no. 38, pp. 34919–34927, Sep. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c04303.
- [19] S. V. Dubkov *et al.*, "SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation," *Optical Materials: X*, vol. 7, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.omx.2020.100055.
- [20] J. Zhang *et al.*, "Cu-Ag@ZIF-8 film for SERS detection of gaseous molecule," *J. Alloys Compd.*, vol. 973, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172802.
- [21] C. Duhamel, J. L. Bonnetien, and Y. Champion, "Synthesis and characterization of Ag doped Cu nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 460, no. 1–2, pp. 191–195, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.05.064.
- [22] A. Ceylan, K. Jastrzembski, and S.I. Shah, "Enhanced solubility Ag-Cu nanoparticles and their thermal transport properties," *Metall Mater Trans. A*, vol. 37, pp. 2033–2038, 2006, doi: 10.1007/BF02586123.
- [23] N. Hikmah, N. F. Idrus, J. Jai, and A. Hadi, "Synthesis and characterization of silver-copper core-shell nanoparticles using polyol method for antimicrobial agent," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Institute of Physics Publishing, Jun. 2016, doi: 10.1088/1755-1315/36/1/012050.
- [24] N. M. Zain, A. G. F. Stapley, and G. Shama, "Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications," *Carbohydr Polym.*, vol. 112, pp. 195–202, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.05.081.
- [25] R. Latif-ur, S. Afzal, L. S. Kay, H. Changseok, N.N. Mallikarjuna, S. D. Endalkachew, Q. Rumana, K. M. Saleem, K. H. Bernhard, and D. D. Dionysios, "Monitoring of 2-butanone using a Ag–Cu bimetallic alloy nanoscale electrochemical sensor," *RSC Adv*, vol. 5, no. 55, pp. 44427–44434, 2015, doi:10.1039/C5RA03633J.
- [26] A. D. Kondorskiy and V. S. Lebedev, "Size and Shape Effects in Optical Spectra of Silver and Gold Nanoparticles," *J. Russ Laser Res.*, vol. 42, pp. 697–712, 2021, doi: 10.1007/s10946-021-10012-3.
- [27] S. Raja, V. Ramesh, and V. Thivaharan, "Antibacterial and anticoagulant activity of silver nanoparticles synthesised from a novel source-pods of *Peltophorum pterocarpum*," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 257–264, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.033.

-
- [28] S. Bhadra, A. Saha, and B. C. Ranu, "One-pot copper nanoparticle-catalyzed synthesis of S-aryl- and S-vinyl dithiocarbamates in water: High diastereoselectivity achieved for vinyl dithiocarbamates," *Green Chemistry*, vol. 10, no. 11, pp. 1224–1230, Nov. 2008, doi: 10.1039/b809200a.
- [29] C. Michał, B. Dorota, S. Karolina, R. Ewa, M. Sebastian, and N. J. Joanna, "Optical Properties of Submillimeter Silver Nanowires Synthesized Using the Hydrothermal Method," *Materials*, vol. 12, no. 5, 2019, doi:10.3390/ma12050721.
- [30] R. Phul, C. Kaur, U. Farooq, *et al.*, "Ascorbic acid assisted synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles," *Material Sci. & Eng. Int. J.*, vol. 2, no. 4, pp. 90-94, 2018, doi: 10.15406/mseij.2018.02.00040.