

实验A6 溶液法制备银纳米线及其导电性能表征

银有消毒杀菌的作用，银离子和含银化合物可以杀死或抑制细菌、病毒和真菌，被称为亲生物金属。古埃及人在两千多年前，就知道把银片覆盖在伤口上，进行杀菌。现代，人们用银丝织成纱布，包扎伤口，用来医治某些皮肤创伤或难治的溃疡。

纳米是微米之后最小的长度单位， $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ；纳米银是粉末状银单质，粒径小于 100 nm ；纳米银的性能与其粒径有直接关系，粒径越小，比表面积越大，表现出奇特的物理化学特性。银纳米线的应用非常广泛，如：（1）导电胶粘剂：Ag纳米线制备的新型导电胶粘剂，其导电性、机械力学性能和绿色环保性能比传统的导电胶粘剂有很大改善。（2）微光学偏振元件：Ag纳米线有序阵列在可见红外波段上显示了较好的偏振性能。适当调节Ag纳米线的直径和间距，可以实现较高的消光比和较低的插入损耗。（3）新型探测装置：整齐排列的Ag纳米线薄膜与纯粹的Ag膜相比更能增强拉曼光谱效应，大大提高测试的精确度，更容易捕获探测到痕量化学物质。

纳米银的制备方法很多，主要分为纳米银粒子的制备分为物理法和化学法。物理法主要是真空蒸镀、溅射镀和激光烧蚀法等；化学法有氧化还原法、电化学还原法、电镀法、微乳法等。优点：化学法制备的银纳米粒子最小可达几纳米，操作简单，容易控制。缺点：银纳米粒子不易转移和组装，易包含杂质，易团聚。

纳米银材料薄膜的电阻率测试方法主要有四探针法和范德堡法。所谓四探针法，就是用针间距约1毫米的四根金属探针同时压在被测样品的平整表面上，如图1-1所示。利用恒流源给1、4两个探针通以小电流，然后在2,3两个探针上用高输入阻抗的静电计、电位差计、电子毫伏计或者数字电压表测量电压，最后根据理论公式计算出样品的电阻率。对于无限大的样品，薄膜厚度远大于探针间距，适用于公式：

$$\rho = 2\pi l(V/I) = 0.63R\Omega\text{ cm} \quad (1)$$

对于无限薄的样品：薄膜厚度远小于探针间距，适用于公式：

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} (V/I) = 4.53tR\Omega\text{ cm} \quad (2)$$

式中 ρ ——样品的电阻率

l —— 探针间距
V —— 探针间电压
I —— 探针间电流
t —— 样品的厚度

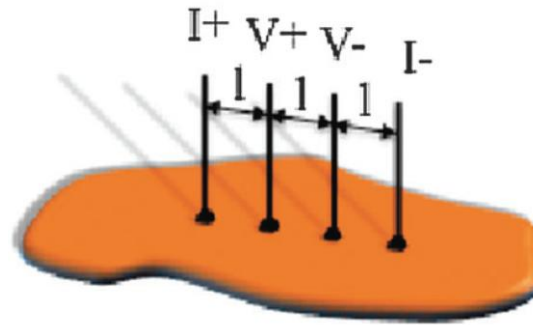


图1-1 四探针法测电阻率的原理图

范德堡法可应用于厚度均匀的任意形状的片状样品。在样品侧面制作四个电极，如图1-2所示。在电阻率测量中，一对相邻的电极用来通入电流，在另一对电极之间测量电位差。利用C、D和B、C通入电流分别作两次测量，得到：

$$R_a = V_{AB}/I_{CD} \quad (3)$$

$$R_b = V_{AD}/I_{BC} \quad (4)$$

电阻率可由下式计算出：

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_a + R_b}{2} f(R_a/R_b) \quad (5)$$

式中 f —— 是比值 R_a/R_b 的函数

d —— 样品的厚度

V —— 电极间电压

I —— 电极间电流

R —— 电极间电阻

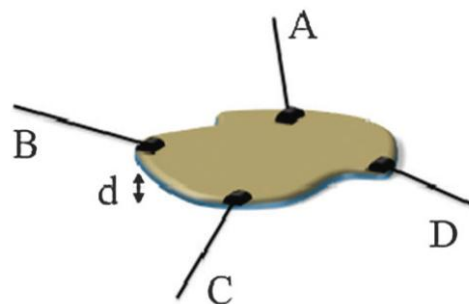


图1-2 四探针法测电阻率的原理图

一、实验目的

- 1. 了解和掌握一维纳米材料制备制备方法；
- 2. 掌握导电材料的表征方法。

二、实验原理

采用多元醇法制备银纳米线要将醇溶液升温，升温后的醇溶液（如乙二醇、丙三醇等）有还原能力，可将金属盐中(AgNO_3)的金属离子还原成金属原子，在诱导剂（如表面活性剂）的作用下生长成银纳米线。**PVP** 作为表面活性剂不仅可以使银纳米线沿{111}面各向异性生长，而且可以抑制在反应前期晶核的团聚。 CuCl_2 中的 Cu^{2+} 可以消耗银纳米线{111}面上的氧气，促进银纳米线的生长；氯离子的加入会影响反应前期和后期银源的分配。温度为银纳米线的生长提供能量。影响银纳米线的直径和长度的因素：温度、**PVP** 与硝酸银的物质的量之比以及加入不同的金属卤化物等。



图 2 多元醇法制备银纳米线示意图

三、实验仪器和试剂

序号	器材	数量
1	电子天平	1 台
2	硝酸银	1 瓶
3	聚乙烯吡咯烷酮（PVP，M _w =360000）	1 瓶
4	单口烧瓶（100ml）	1 个
5	量筒 （50ml）	1 个
6	乙二醇	1 瓶
7	磁力搅拌子	若干

8	磁力搅拌器（带加热）	2 个
9	油浴锅	1 个
10	硅油	2 瓶
11	移液枪（1ml）	1 支
12	硫酸铜二水合物 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 瓶
13	去离子水	1 桶
14	丙酮	1 瓶
15	乙醇	1 瓶
16	离心机（5000 转）	1 台
17	离心管（100ml）	2 支
18	烧杯	4 只
19	超声波清洗器	1 台
20	匀胶机	1 台
21	盖玻片	1 盒
22	胶头滴管（1 毫升）	1 包
23	四探针电阻仪	1 台

四、 实验步骤

1. 多元醇法制备银纳米线实验一

用天平分别称量 0.5g AgNO_3 和 0.4 g PVP 加入烧瓶中；用量筒称量 50 ml 乙二醇加入到上述溶液中，搅拌 10min 至完全溶解；在搅拌过程中，用移液枪将 800 μL 浓度为 3.3 mM CuCl_2 水溶液（ CuCl_2 溶液的配制方法：将 11.24mg 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 去离子水中即得）迅速注入上述溶液中；加完 CuCl_2 水溶液后停止搅拌，将装有前驱体溶液的烧瓶置于 130 度的油浴锅中保温 2h；待溶液冷却后取出，依次加入丙酮和乙醇，用离心机分别离心清洗 3-4 次，每次 5000 rpm，10 分钟。

2. 多元醇法制备银纳米线实验二

用天平分别称量 0.5g AgNO_3 和 0.4 g PVP 加入烧瓶中；用量筒称量 50 ml 乙二醇加入到上述溶液中，搅拌 10min 至完全溶解；将装有前驱体溶液的烧瓶置于 130 度的油浴锅中保温 2h；待溶液冷却后取出，依次加入丙酮

和乙醇，用离心机分别离心清洗3-4次，每次5000 rpm，10分钟；探究CuCl₂对银纳米线成长过程的影响。

3. 多元醇法制备银纳米线实验三

用天平分别称量 0.1g AgNO₃和1 g PVP加入烧瓶中；用量筒称量50 ml 乙二醇加入到上述溶液中，搅拌10min至完全溶解；在搅拌过程中，用移液枪将800 μ L浓度为3.3 mM CuCl₂水溶液（ CuCl₂溶液的配制方法：将 11.24mg的CuCl₂·2H₂O溶于20ml去离子水中即得）迅速注入上述溶液中；加完CuCl₂水溶液后停止搅拌，将装有前驱体溶液的烧瓶置于130度的油浴锅中保温2h；待溶液冷却后取出，依次加入丙酮和乙醇，用离心机分别离心清洗3-4次，每次5000 rpm，10分钟；探究不同投料比的对银纳米线的影响

五、 实验结果

1. 解释实验过程中所观察到的实验现象；
2. 表征合成样品的表面形貌及结构组份；
3. 测试所得样品的导电性能。

六、 银纳米线导电性能表征

银纳米线导电薄膜的制备方法：取10mg清洗后的银纳米线分散到10ml乙醇溶液中，用超声波清洗器超声30min,配置成浓度为1.0 mg/ml 银纳米线溶液；用滴管将银纳米线溶液滴到1*1cm的盖玻片上，用匀胶机将银纳米线旋涂均匀，转速1000转/min,匀胶时间30s, 改变旋涂周期制备不同周期的样品；如图3所示。将制备好的银纳米线盖玻片置于四探针电阻仪下，对不同旋涂周期的银纳米线薄膜的面电阻进行表征。

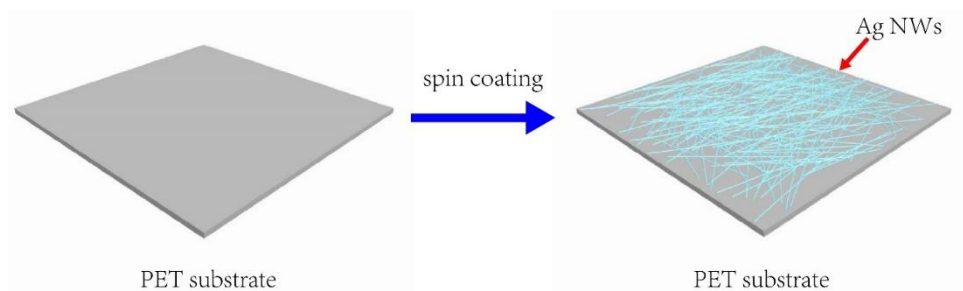


图3 旋涂法制备银纳米线薄膜示意图

七、 思考与讨论

1. 实验过程中，溶液颜色变化说明了什么，试分析银纳米线生长的方式？
2. 银纳米线的结构组份及表面形貌如何表征？
3. 如何表征银纳米线的导电性能？

八、 注意事项

1. 高温油浴、加热搅拌器，使用过程中避免烫伤；
2. 严格按照老师要求规范操作；
3. 油浴温度控制在130度左右，油浴加热探针一定要放到硅油里；
4. 反应完成后须等到温度降到常温时才能取出样品；
5. 旋涂Ag纳米线之前一定要用丙酮、乙醇和去离子水分别清洗盖玻片；
6. 实验结束后要报告老师，待老师签字同意后方可离开。

附表1-1 部分金属和碳材料的电导率

材料名称	电导率 ρ /(S cm^{-1})	相当于汞电导率的倍数
银	6.17×10^5	59
铜	5.92×10^5	56.9
金	4.17×10^5	40.1
铝	3.82×10^5	36.7
锌	1.69×10^5	16.2
镍	1.38×10^5	13.3
锡	8.77×10^4	8.4
铅	4.88×10^4	4.7
汞	1.04×10^4	1.0
铋	9.43×10^3	0.9
石墨	$1 \sim 10^3$	0.000095~0.095
碳黑	$1 \sim 10^2$	0.00095~0.0095