

铜族硫化物半导体纳米晶的仿生合成及其光电性能^①

吴庆生, 刘金库

(同济大学 化学系, 上海 200092)

摘要: 以蛋膜为模板, 利用其仿生矿化机制和对反应离子的控制传输作用, 制备出了铜族硫化物纳米晶, 直接证明了蛋膜用于纳米材料合成的可行性, 为半导体纳米材料的制备提供了一种新的方法。实验获得的 CuS、Ag₂S、Au₂S₃ 纳米晶粒径分别为 30、24 和 22 nm, 均具有主红外透过、光致发光等性能, 并在紫外-可见吸收光谱中出现了常规材料所不具备的新的吸收峰。

关键词: 纳米晶; 铜族硫化物; 仿生合成; 模板; 蛋膜

中图分类号: O61; TQ59

文献标识码: A

Biomimetic synthesis of copper group sulphide nanocrystals and their photoelectrical properties

WU Qing-sheng LU Jin-ku

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Utilizing biomimetic mineralization mechanism of eggshell membrane and its control over ions transfer, three kinds of nanocrystals of copper group sulphides were synthesized with eggshell membrane as a template. This indicates the feasibility of synthesizing nanomaterials with eggshell membrane and provides a novel template method for the formation of inorganic nanomaterials. The results show that the average diameters of CuS, Ag₂S and Au₂S₃ nanocrystals obtained from the experiment were 30, 24 and 22 nm, respectively. The three kinds of nanocrystals all have some special properties such as fluorescence, none absorb peak in FT-IR, and they also have some new absorb peaks in UV-Vis while the bulk materials haven't.

Key words nanocrystals; copper group sulphide; biomimetic synthesis; template; eggshell membrane

蛋膜是一种厚度约为 70 μm 的半透性生物膜, 其主要成分为胶原蛋白、蛋白多糖和糖蛋白等, 这些蛋白纤维纵横交错成复杂的半透性孔道结构。蛋膜对于蛋壳矿物质层的形成具有非常重要的作用, 因此, 已有较多关于蛋膜矿化机理研究的报道^[1-2]。如果能够将蛋膜的矿化功能用于无机环境中, 简单模拟生物体内矿物质的形成过程, 制备出具有特殊性质和功能的无机纳米材料, 无论是在材料学还是在方法学上均具有一定的科学价值。

硫化物半导体材料具有可见光吸收、主红外区透过、光致发光等光学特性, 在新型光控器件、光

催化、电腐蚀等领域倍受青睐^[3]。纳米级的硫化物更是因其不同于体相材料的物理、化学性能而成为研究的热点^[4-9]。目前有关铜族硫化物纳米材料的制备方法主要有反相胶束法^[10]、高聚物模板法^[11]、水热-溶剂热法^[12]、Gibbs膜模板法^[13]等, 但尚未见有利用生物膜作模板, 通过仿生合成机制合成铜族硫化物纳米材料的报道。本文作者以蛋膜作为模板, 获得了 CuS、Ag₂S、Au₂S₃ 纳米晶, 直接证明了蛋膜作模板合成无机材料的可行性, 为纳米材料的制备提供了一种新方法。同时, 对于探索天然有机膜在无机材料领域的应用以及仿生矿化机理, 具有

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20071025, 20471042); 上海市科技发展基金资助项目 (0259nm021, 0452nm075); 中国教育部基金资助项目 (20040247045)

收稿日期: 2004-07-11; 修订日期: 2004-11-10

作者简介: 吴庆生 (1953-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 吴庆生, 教授; 电话: 021-65982287; E-mail: qswu@mail.tongji.edu.cn

一定的理论意义。

1 实验

取新鲜蛋壳, 于 10% 醋酸溶液中浸泡 0.5 h, 除去外层矿物质后, 将所得的蛋膜用去离子水多次清洗, 备用。

将蛋膜固定在一反应器中, 分别取 20 mL 0.10 mol/L CuSO_4 (分析纯) 和 20 mL 0.10 mol/L Na_2S (分析纯) 溶液, 分置于蛋膜的两侧, 组成隔膜传输反应装置。将整个体系置于避光处, 在室温下反应 24 h, 然后将蛋膜两侧的产物分别洗涤, 合并, 即得 CuS 纳米晶。在制备 Ag_2S (或 Au_2S_3) 纳米晶时, 除将 20 mL 0.10 mol/L CuSO_4 溶液换成 40 mL 0.10 mol/L AgNO_3 (分析纯) 溶液 (或 15 mL 约 0.10 mol/L 的 HAuCl_4 (自制)) 外, 其他条件与制备 CuS 纳米晶完全相同。

产物的形貌用日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM, 操作电压 200 kV) 进行观察, 蛋膜表面形貌用 Philips XL-30E 扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析, 产物的结构用电子衍射和 Philips Pw1700 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 进行表征, 光学性质分别用 Thermo Nicolet Nexus 傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、Perkin Elmer LS-55 荧光仪 (PL) 和 Agilent 8453 紫外-可见光分光光度计 (UV-Vis) 进行研究。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

经 TEM 观察, 3 种产物均具有近球形的形貌和较均匀的粒径尺寸。 Ag_2S 纳米晶的平均粒径约为 30 nm (图 1(a)), CuS 纳米晶的平均粒径约为 24 nm (图 1(b)), Au_2S_3 纳米晶的平均粒径约为 22 nm (图 1(c))。3 种纳米晶电子衍射花样均为多重环 (图 1 中的插图), 说明产物均为多晶结构。从 ED 图还可看出, Ag_2S 、 CuS 多重环上分布还有一些衍射点, 表明产物有从多晶向单晶转化的趋势。这 3 种产物的获得, 直接证明了蛋膜用于合成纳米材料的可行性。

X 射线粉末衍射和电子衍射结果表明, Ag_2S 、 CuS 和 Au_2S_3 这 3 种纳米晶均有较好的结晶度和较高的纯度, 分别为单斜多晶结构、六方多晶结构和立方多晶结构。产物的衍射峰出现了不同程度的宽化, 说明产物的平均粒径较小。利用 Debye-Scherrer 公式对产物尺寸进行估算, Ag_2S 的粒径约为 29 nm, CuS 的粒径约为 23 nm, 与 TEM 的观察结果基本相符。

2.2 不同条件对产物的影响

本文作者分别研究了反应溶液浓度、反应时间以及反应离子在蛋膜两侧的放置方式等条件对产物的影响。实验发现, 较适合的反应溶液浓度在 0.5 ~ 1.0 mol/L 之间, 浓度过小影响合成效率, 过大

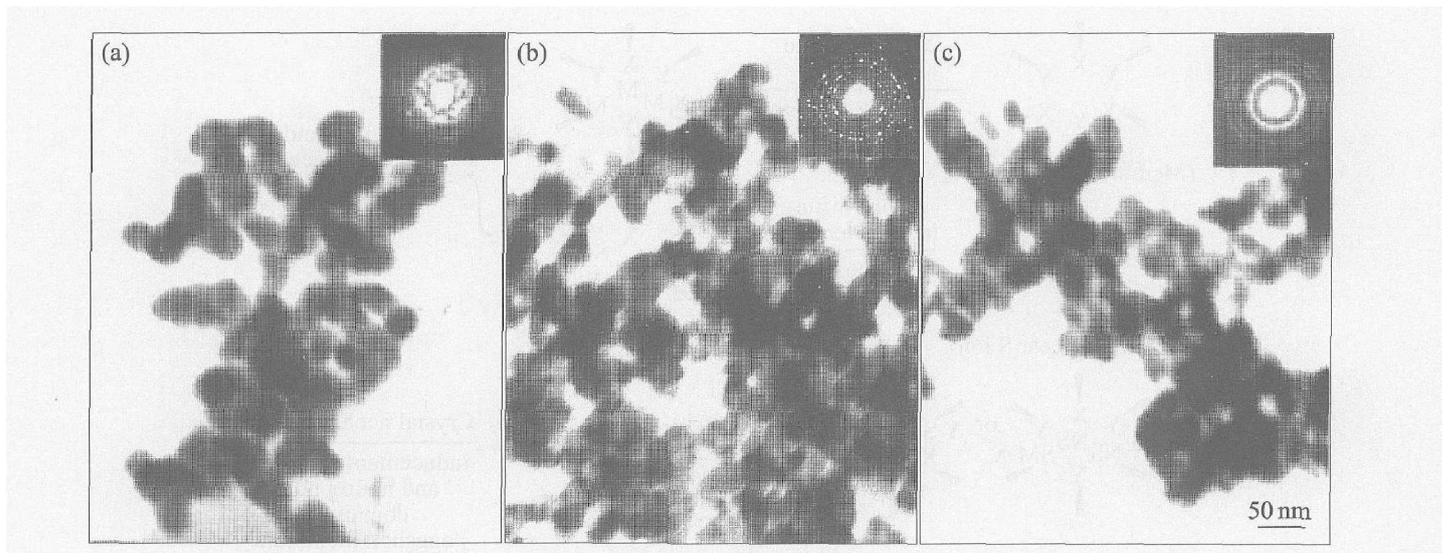


图 1 产物的 TEM 形貌及 ED 图

Fig 1 TEM images and ED patterns of products

(a) — Ag_2S (b) — CuS (c) — Au_2S_3

容易造成模板阻塞, 因此选择 1.0 mol/L 进行制备; 结合产物的结晶度、反应完成程度等因素, 确定合适的反应时间为 24 h, 将含有金属离子的反应溶液放置在蛋膜的内侧或外侧, 而将含有硫离子的反应溶液放在蛋膜的另一侧, 结果发现, 不论以哪种放置方式, 膜的两侧均有产物生成, 说明产物离开模板向蛋膜两侧脱离的机会是均等的。另外, 选择一种不含有有机活性基团的半透膜进行对比发现, 无活性基团半透膜制备的产物不仅粒径大, 而且团聚现象非常明显, 这说明蛋膜模板对于产物的控制合成具有非常重要的作用。

2.3 机理探讨

图 2 所示为蛋膜的表面形貌图和红外吸收光谱图。蛋膜是由直径约为 2 μm 的蛋白纤维纵横交错而成 1.5~10 μm 的孔道结构。孔道间相互重叠使

蛋膜具有半透过性结构, 对离子传输具有控制作用。蛋膜的主要成分为胶原蛋白(图 2(b))、糖蛋白和蛋白多糖等生物大分子, 表面上有许多游离的氨基酸基团, 因此其上有大量带正电的氨根 ($-\text{NH}_3^+$) 和带负电的羧酸根 ($-\text{COO}^-$)。靠近含铜族离子溶液的蛋膜一侧, 蛋膜表面的羧酸根 ($-\text{COO}^-$) 将结合金属离子, 并向孔道内部传输; 靠近硫离子溶液的蛋膜一侧, 膜面上的氨根 ($-\text{NH}_3^+$) 将结合硫离子, 也向孔道内部传输。金属离子和硫离子将在孔道内相遇并发生反应, 形成分子, 多个分子聚集形成晶核。晶核在孔道表面模板的诱导作用下生长, 同时又受到孔道和蛋膜上疏水基团的抑制作用, 使得晶体尺寸限制在纳米量级^[1, 2]。生成的纳米晶在分子热运动及蛋膜大分子等共同作用下脱离蛋膜表面, 从而获得产物。上述过程重复交替进行, 直到反应结束, 其机理示意图如图 3 所示。

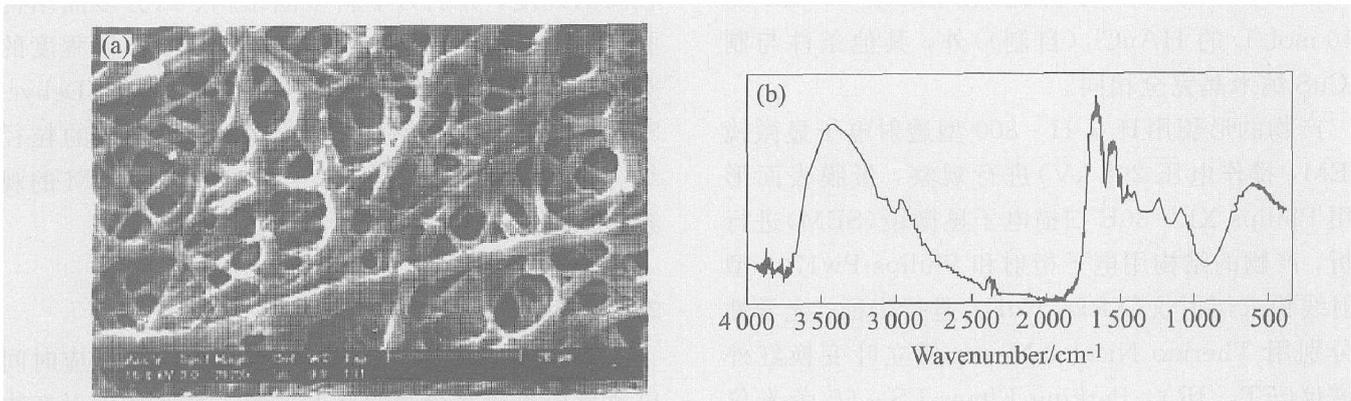


图 2 蛋膜表面形貌 (a) 和红外吸收光谱 (b)

Fig 2 SEM micrograph (a) and FT-IR spectrum (b) of eggshell membrane

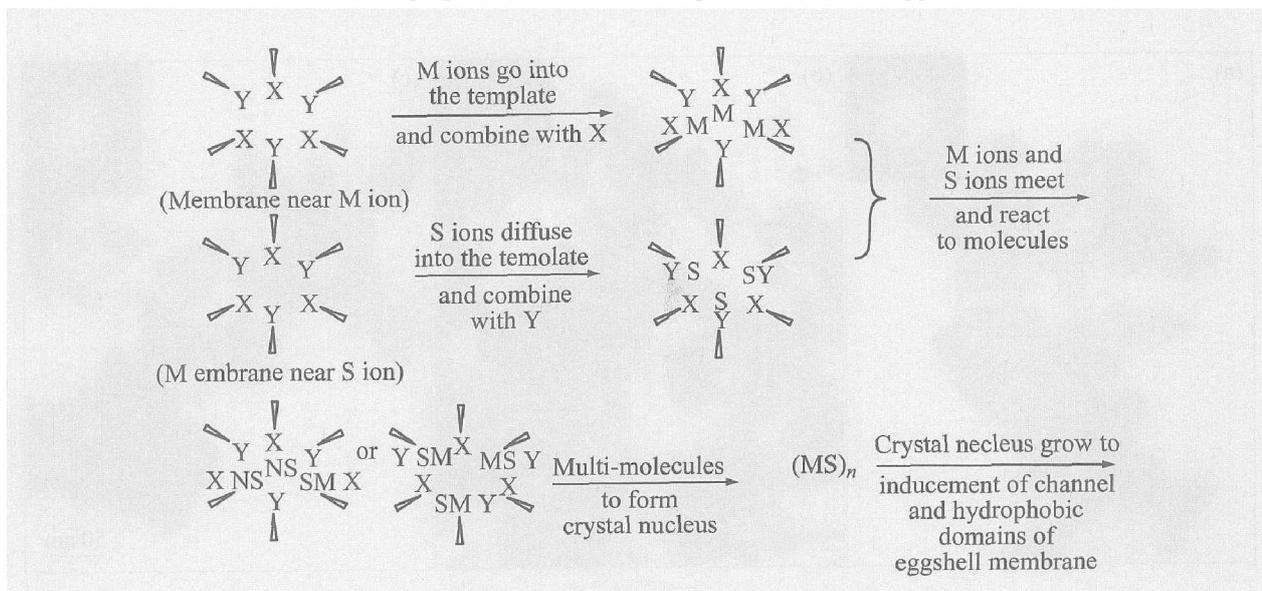


图 3 反应机理简图

Fig 3 Scheme of formation mechanism

(X: $-\text{COO}^-$; Y: $-\text{NH}_3^+$; M: Metal ions)

2.4 光学性能

2.4.1 主红外透过性能

由红外吸收光谱图分析可知(图 4), 3种纳米晶均具有主红外透过性能, 在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有出现吸收峰, 即在主红外区域内具有较好的光学透过性能。

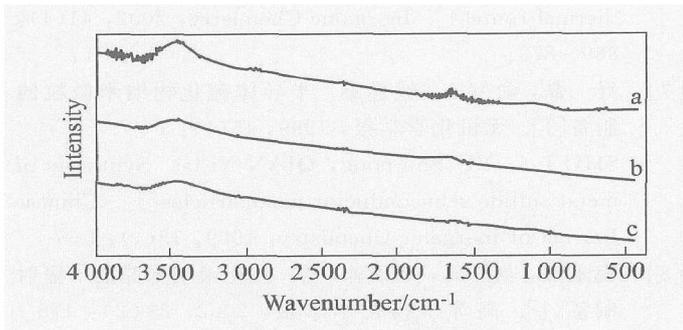


图 4 产物的红外吸收光谱

Fig 4 FT-IR spectrum s of products

(a) —Ag₂S (b) —CuS (c) —Au₂S₃

2.4.2 光致发光性能

3种产物都具有良好的半导体光致发光性能。图 5(a)所示为 Ag₂S 纳米晶的荧光光谱图, 当激发波长为 375 nm 时, 发射波长分别为 483 nm 蓝绿光、511 nm 绿光。图 5(b)所示为 CuS 纳米晶的荧光光谱图, 当激发波长为 390 nm 时, 发射波长分别为 486 nm 蓝绿光、527 nm 绿光。图 5(c)所示为 Au₂S₃ 纳米晶的荧光光谱图, 当激发波长为 330 nm 时, 发射波长为 406 nm 和 430 nm 的蓝紫光。

2.4.3 紫外—可见光谱吸收性能

从紫外—可见光谱图分析(图 6)可知, 产物的紫外—可见光吸收明显不同于相应的体材料和相关文献资料^[13]。Ag₂S、CuS、Au₂S₃ 体材料在紫外—可见光范围内无吸收峰出现, 而这 3 种产物分别在 268 nm、264 nm 和 272 nm 处出现体相材料所不具有的强吸收带, 且吸收峰较尖锐。经过计算, 这 3 种产物的新吸收带的能量分别约为 4.63、4.69、

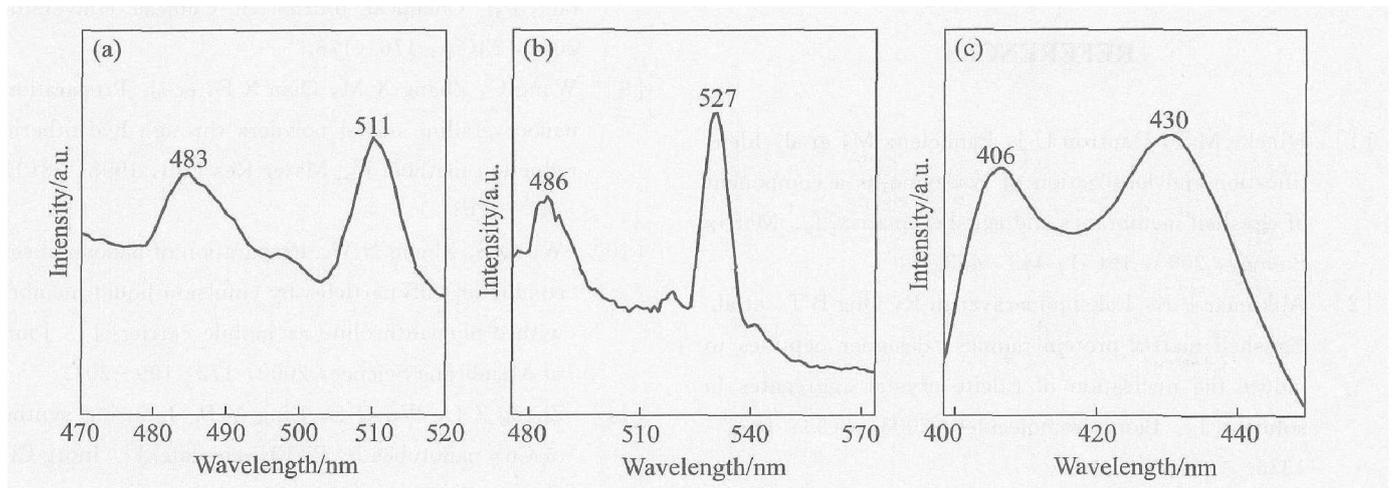


图 5 产物的荧光光谱

Fig 5 Fluorescent spectrum s of products

(a) —Ag₂S, $\lambda_{EX} = 375\text{ nm}$; (b) —CuS, $\lambda_{EX} = 390\text{ nm}$; (c) —Au₂S₃, $\lambda_{EX} = 330\text{ nm}$)

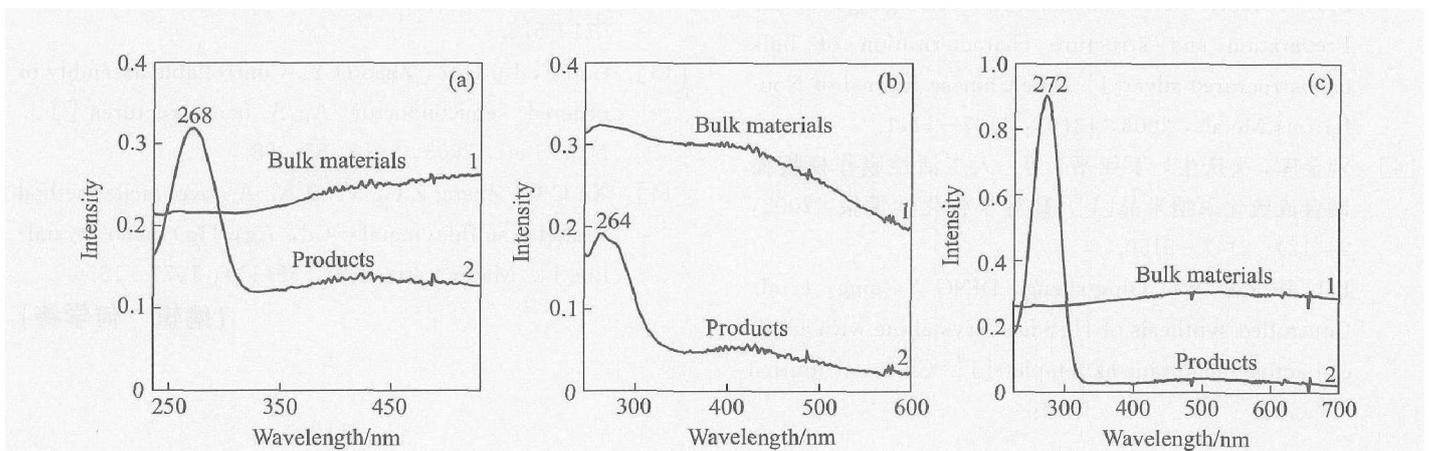


图 6 产物的紫外—可见光谱

Fig 6 UV-Vis spectrum s of products

(a) —Ag₂S nanocrystal (b) —CuS nanocrystal (c) —Au₂S₃ nanocrystal

4.55 eV。新吸收带的出现,可能是由于 Ag_2S 、 CuS 、 Au_2S_3 纳米晶界面存在大量的空位、夹杂等缺陷,形成了高浓度的色心,其真正的原因有待于进一步探讨。另外,紫外吸收峰的峰型从一定程度上能够反应产物的粒径分布,即吸收峰的峰型与粒径分布图形基本一致^[14],从图 6所示的 3种产物紫外一可见吸收光谱的吸收峰形状可以推测,产物的粒径较为均一,这与 TEM 观察的结果一致。

3 结论

1) 直接验证了蛋膜作模板仿生合成纳米材料的可行性,开发了蛋膜在材料领域的应用价值,为纳米材料的制备提供了一种新的方法。

2) 该方法不仅可以制备铜族硫化物,还可用于 II-VI 族, III-V 族等其他半导体纳米材料的合成。

REFERENCES

- [1] Hincke M T, Gautron U J, Panheleux M, et al. Identification and localization of lysozyme as a component of eggshell membranes and eggshell matrix [J]. *Matrix Biology*, 2000, 19(5): 443-453
- [2] Ajikumar P K, Lakshminarayanan R, Ong B T, et al. Eggshell matrix protein mimics designer peptides to induce the nucleation of calcite crystal aggregates in solution [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(5): 1321-1326
- [3] 周辉,高愈尊,金孝刚,等. 纳米银块体材料的制备及其结构表征 [J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1107-1111
ZHOU Hui, GAO Yu-zun, JIN Xiao-gang et al. Preparation and structure characterization of bulk nanostructured silver [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(5): 1107-1111
- [4] 刘金库,吴庆生,丁亚平,等. 人工活性膜作模板控制合成硫化汞纳米晶 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(12): 2147-2150
LIU Jin-ku, WU Qing-sheng, DING Ya-ping et al. Controlled synthesis of HgS nanocrystalline with artificial active membrane as template [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(12): 2147-2150
- [5] Li Y D, Wang Z Y, Ding Y. Room temperature synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine [J]. *Inorg Chem*, 1999, 38(21): 4737-4740
- [6] Deng Z X, Wang C, Sun X M, et al. Structure-directing coordination template effect of ethylenediamine in formations of ZnS and ZnSe nanocrystallites via solvothermal route [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(4): 869-873
- [7] 舒磊,俞书宏,钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备 [J]. *无机化学学报*, 1999, 15(1): 1-7
SHU Lei, YU Shu-hong, QIAN Yi-tai. Synthesis of metal sulfide semiconductor nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, 15(1): 1-7
- [8] 倪永红,葛学武,刘华蓉,等. 硫化银纳米晶的 γ 辐射制备 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(2): 176-178
NI Yong-hong, GE Xue-wu, LIU Hua-rong et al. γ -irradiation route to prepare silver sulfide nanocrystals [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, 23(2): 176-178
- [9] Wang C, Zhang X M, Qian X F, et al. Preparation of nanocrystalline nickel powders through hydrothermal-reduction method [J]. *Material Res Bull*, 1998, 33(12): 1747-1751
- [10] Wu Q S, Zheng N W. Preparation of nanosized semiconductor CdS particles by emulsion liquid membrane with α -phenanthroline as mobile carrier [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 172: 199-201
- [11] Zhang Z L, Wu Q S, Ding Y P. Inducing synthesis of CdS nanotubes by PTFE template [J]. *Inorg Chem Comm*, 2003, 6: 1393-1394
- [12] Wu Q S, Zheng N W, Ding Y P, et al. Micelle-template inducing synthesis of winding ZnS nanowires [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2002, 5: 671-673
- [13] Gao F, Lu Q Y, Zhao D Y. Controllable assembly of ordered semiconductor Ag_2S nanostructures [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(1): 85-88
- [14] Xu C Q, Zhang Z C, Ye Q A. A novel facile method to metal sulfide (metal = Cd, Ag, Hg) nano-crystallite [J]. *Material Lett*, 2004, 58(11): 1671-1676

(编辑 何学锋)