

Shape-Controlled Synthesis and Characterization of Nickel Selenides Octahedra

Kai Zeng¹ Piao Liu^{2*}

1. Hunan LEED Electronic Ink Co., Ltd., Zhuzhou, Hunan, 412007, China,

2. Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou, Hunan, 412000, China

Abstract

In this study, we used the thermal synthesis method of mixed solvent, selected nickel chloride and selenium powder as the main reactants, and reacted in hydrazine hydrate, ethylenediamine and water, and successfully prepared NiSe₂ regular octahedral micro and nano powder materials with different sizes. In order to understand and analyze the prepared products, X-ray powder diffraction (XRD), SEM (SEM), TEM (TEM), high resolution transmission electron microscope (HRTEM) and selective electron diffraction (SAED) were used. The results show that the size changes of NiSe₂ octahedron are regulated by the volume ratio of hydrazine to ethylenediamine and of hydrazine to water. This finding provides an important rationale for further regulating the size of NiSe₂ regular octahedra.

Keywords

nickel selenide; solvent thermal method; morphology control

正八面体二硒化镍尺寸控制合成与表征

曾凯¹ 刘飘^{2*}

1. 湖南利德电子浆料股份有限公司, 中国·湖南 株洲 412007

2. 湖南化工职业技术学院, 中国·湖南 株洲 412000

摘要

本研究运用了混合溶剂热合成方法, 选用氯化镍与硒粉作为主要反应物, 同时在水合肼、乙二胺以及水这三种溶剂中进行反应, 成功制备出了尺寸各异的NiSe₂正八面体微纳米粉体材料。为了对所制备的产物进行深入的了解和分析, 我们采用了X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)以及选区电子衍射(SAED)等多种表征技术。研究结果显示, NiSe₂正八面体的尺寸变化受到水合肼与乙二胺的体积比以及水合肼与水的体积比的调控。这一发现为我们进一步调控NiSe₂正八面体的尺寸提供了重要的理论依据。

关键词

硒化镍; 溶剂热法; 形貌控制

1 引言

在黄铁矿结构化合物中, 研究者和科研院所对二硒化镍 NiSe₂ 和其他 MX₂ (M=Fe、Co、Ni、Mn 等, X=S、Se 等) 开展了大量的研究工作^[1,2], 得出了 MX₂ 许多有趣的物化性能和潜在的应用。NiSe₂ 是无机化合物半导体材料中的重要成员, 具有优异的电学、磁学和光学特性^[3]。NiSe₂ 作为一种弱顺磁的导体材料, 磁化系数大约 1×10^{-6} emu/g, 并且磁化系数随温度升高变化很小^[4]。正是由于 NiSe₂ 这种特殊的电磁学性质, 科学工作者对 NiSe₂ 微纳米材料的合成开展了深入地研究^[5,6]。Chen 等人^[7] 采用溶剂热法用氯化镍和硒粉在水合肼和乙二胺混合溶剂中反应系统性地成功制备出

H-NiSe 系列不同形貌和结构如六角纳米片、六方纳米棱柱、六方纳米锥以及球形等。陈等人^[8] 采用溶剂热法在一缩二乙二醇成功合成纳米 NiSe₂ 晶体, 测试其电化学性能上的应用。杜卫明等^[9] 以油酸作为表面活性剂和以硒粉为硒源, 在无外加还原剂的条件下合成了六角星状二硒化镍晶体。赵等^[10] 采用溶剂热法制备出花椰菜形貌的 NiSe₂ 晶体, 测试其电催化性能上的应用。郭等^[11] 直接在碳纤维上合成纳米 NiSe₂ 晶体, 测试其电催化析氢性能。陈等人^[12] 制备球形、切边切角八面体以及正八面体三种形貌的 NiSe₂ 晶体, 得出晶面生长速率对晶体长大的影响。在前面各种研究报告中, 还没有系统性地控制合成出不同尺寸大小的 NiSe₂ 正八面体微纳米粉体材料。

论文以水合氯化镍和硒粉为反应物, 采用混合溶剂热法在水、乙二胺和水合肼三种不同的溶剂中成功制备出不同

【作者简介】曾凯 (1985-), 男, 中国湖南株洲人, 硕士, 工程师, 从事光伏太阳能电池导电浆料研究。

尺寸系列的正八面体状 NiSe_2 晶体粉末。利用 X 射线粉末衍射仪、扫描电镜、透射电子显微镜等手段对目标产物进行了分析,研究了水合肼和水体积比以及水合肼和乙二胺体积比对 NiSe_2 晶体形貌的影响,研究了不同反应时间下 NiSe_2 晶体的形成机制,并探讨了三种不同尺寸的正八面体状 NiSe_2 晶体的生长机理。

2 实验

2.1 实验原料及仪器

氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硒粉 (Se)、乙醇、80% 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 以下简称 NH_{80})、乙二胺 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 以下简称 En), 所有用到的化学试剂均为分析纯。样品的 X 射线粉末衍射分析是在 Rigaku D/max 2500V 射线衍射仪 (石墨单色滤波, Cu Ka 辐射, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 上进行; 样

品的形貌及结构是由 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 进行观察的; 透射电子显微镜照片 (TEM)、高分辨透射电子显微镜照片 (HRTEM) 以及选区电子衍射花样 (SAED) 是在 JEOL JEM-3010 高分辨通用型透射电子显微镜上获得的。

2.2 正八面体结构 NiSe_2 的制备

首先称取反应物 $0.9615\text{g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.004mol) 和 1.2624g Se 粉末 (0.016mol) 加入 80mL 不同体积比的 NH_{80}/En 或 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶剂中,再超声震荡下搅拌 15 分钟,最后将上述混合溶液转移到 100mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中。在适当温度下保温特定时间,待自然冷却至室温后,打开反应釜,经过去离子水和无水乙醇多次离心洗涤,在烤箱中烘干 4h, 得到最终产物^[1]。表 1 为 NiSe_2 粉体的反应条件及对应的尺寸和形貌。

表 1 NiSe_2 粉体的反应条件和尺寸

Sample	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Reaction/h	NH_{80}/En	$\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$	Shape (size)
YP1	140	20	—	3 : 1	Octahedra (100~200nm)
YP2	140	20	—	1 : 0	Octahedra (600~800nm)
YP3	140	20	1:3	—	Octahedra (5~8 μm)

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是 $0.1\text{M NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 0.016mmol Se 粉在不同体积比的混合溶剂 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_{80}/En 下,经过 140°C 溶剂热反应 20h 所得 NiSe_2 的 XRD 图谱。从衍射图谱中可以看出,所有的 NiSe_2 的衍射峰都可以标定为面心立方 NiSe_2 , 其晶体结构属于立方晶系的 NiSe_2 (JCPDS No. 881711, $a=5.962\text{\AA}$, $V=212.02$)。从图中可以得出,样品 YP1、YP2 和 YP3 的衍射峰呈现高衍射强度和窄半峰宽,说明此条件下制备的样品是结晶性非常好的纯物相 NiSe_2 。

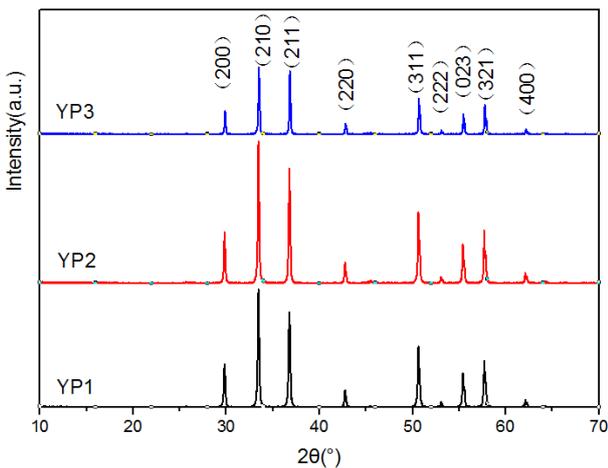


图 1 不同体积比 NH_{80}/En 和 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 所得到 NiSe_2 晶体 XRD 图谱

3.2 SEM 分析

图 2 是在不同体积比的混合溶剂 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_{80}/En 下,经过 140°C 溶剂热反应 20h 所得 NiSe_2 (YP1、YP2 和 YP3) 的扫描电镜照片。当混合溶剂 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 体积比为 3 : 1 时,所得到的 NiSe_2 晶体为大小均匀分散的正八面体 (图 2a), 尺寸较小,直径分布在 $100\sim 200\text{nm}$ 。当混合溶剂 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 体积比为 1 : 0 时,所得到的 NiSe_2 晶体依然是分散均匀的正八面体 (图 2b), 但是晶体长大,尺寸分布在 $600\sim 800\text{nm}$ 。当混合溶剂 NH_{80}/En 体积比为 1 : 3 的时 (图 2c), 所得到的 NiSe_2 晶体全部是分散均匀的正八面体,并且尺寸继续长大,直径分布在 $5\sim 8\mu\text{m}$ 大小。

3.3 NiSe_2 晶体的形成过程

NiSe_2 晶体的形成过程是一个涉及精密化学合成和晶体生长技术的复杂过程。这种二元化合物,由镍 (Ni) 和硒 (Se) 两种元素构成,其独特的晶体结构赋予它一系列优异的物理和化学性质,使得它在热电材料、储能设备和光电传感器等领域具有广泛的应用前景。在温度 140°C 下对 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 体积比为 3 : 1 时经不同反应时间下进行分析,当反应进行 1h 后,就可以看到 NiSe_2 衍射峰的出现。随着反应时间的延长,中间产物的 NiSe_2 衍射峰强度越高,表明产物的结晶性越来越好。不同反应时间下的中间产物的 SEM,当反应进行 1h 后,产物形貌均为无序不规则的纳米颗粒;当反应进行到 1.5h 后,产物形貌均为纳米线和细小正八面体;当反应进行 2h 后,产物正八面体 NiSe_2 逐渐增多,另外在 NiSe_2 正八面体表面上吸附有纳米线和纳米颗粒,说明正八面体 NiSe_2 的通过典型 Ostwald 的颗粒间融合熟化机制长大^[13]。

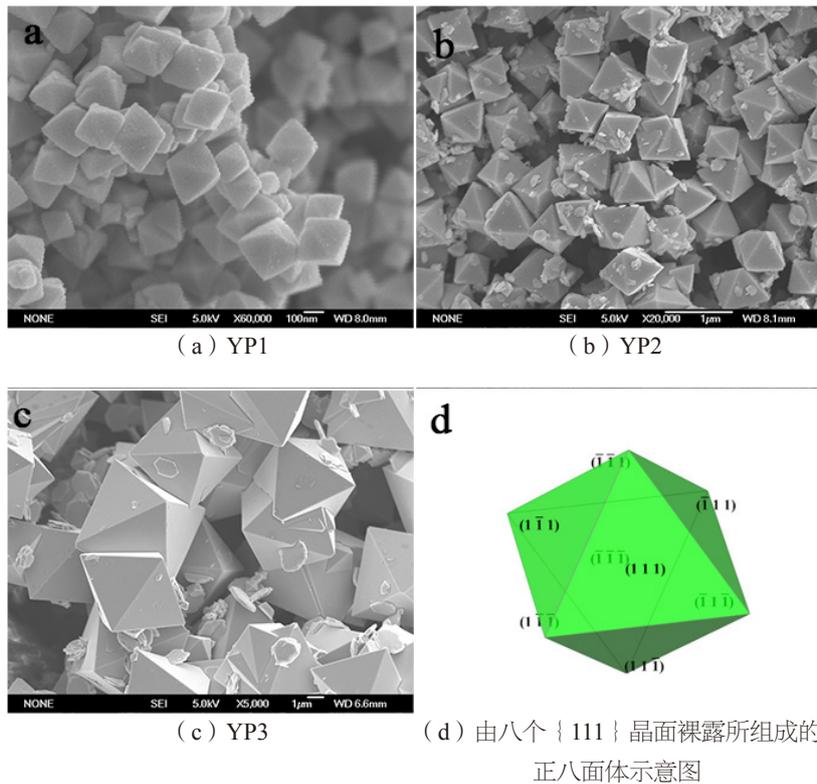


图 2 不同体积比 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_{80}/En 所得到的 NiSe_2 晶体 SEM 图

4 结论

选用三种混合溶剂系统地控制合成了三种不同尺寸大小的正八面体 NiSe_2 晶体, 详细的研究三种混合溶剂 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_{80}/En 以及反应时间对目标产物形貌和尺寸影响。结果表明: 混合溶剂 NH_{80}/En 体积比和 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 体积比对 NiSe_2 正八面体尺寸长大具有控制作用。在 $\text{NH}_{80}/\text{H}_2\text{O}$ 溶剂中, 反应初期都是开始形成 NiSe_2 纳米线, 后续转变长大形成 NiSe_2 正八面体。在 NH_{80}/En 混合溶剂中, 自由乙二胺溶剂分子优先吸附在 $\{111\}$ 晶面裸露的 Ni^{2+} 上, 降低晶面 $\{111\}$ 生长速率, 促进正八面体结构的形成。当反应条件的改变后, 诱导某种结构形态的反应物形成不同尺寸和形貌的晶体有待进一步的深入和研究。

参考文献

- [1] 周璇. 硒化镍基复合材料的制备及其储钠性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [2] 周俊. 二硒化镍纳米结构的晶相调控、异质元素掺杂及电解水性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- [3] 曾凯. 镍硫属化合物溶剂热法控制合成及生长机理研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2013.
- [4] 郭亚杰, 李帆, 郭栋, 等. $\text{Ni}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 纳米线阵列催化电极的制备与析氢性能[J]. 材料导报, 2020, 34(16): 16011-16015.
- [5] Chen X H, Fan R. Low-temperature hydrothermal synthesis of transition metal dichalcogenides[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(3): 802-805.
- [6] Yang J, Cheng G H, Zeng J H, et al. Shape control and characterization of transition metal diselenides MSe_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) prepared by a solvothermal-reduction process[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(3): 848-853.
- [7] Shu guang Chen, Kai Zeng, Yan de Song, et al. Systematical shape evolution of hexagonal NiSe crystals caused by mixed solvents and ammonium chloride[J]. Journal of Crystal Growth, 2012(358): 57-63.
- [8] 陈斌, 李尔沙, 冯鹏元, 等. NiSe_2 的合成制备及其电化学性能[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2017, 39(1): 119-127.
- [9] 杜卫民. 结构形貌多元化的纳米级硫属半导体液相合成、生长机理及性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [10] 赵东江, 马松艳. NiSe_2 化合物对氧化还原反应的电催化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(4): 846-850.
- [11] 郭亚杰, 叶锋, 郭栋, 等. 纳米混杂结构 NiSe_2 高效析氢电极制备及其电化学性能[J]. 材料导报, 2018, 32(23): 4084-4088.
- [12] 陈曙光, 李雄波, 蔡富轩, 等. 立方二硒化镍 NiSe_2 的形貌控制合成与生长机理[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2015, 12(2): 90-94.
- [13] Wei Bing Zhang, Shuguang Chen, Kai Zeng. Tuning the crystal shape of materials by chemical potential: a combined theoretical and experimental study for NiSe_2 [J]. RSC Adv., 2014(4): 13395-13404.