

室温下硒化镍纳米管的合成及其电化学性质*

杨俊松¹, 魏巍², 张胜义²

(1. 蚌埠医学院公共课程部化学教研室, 安徽 蚌埠 233000;
2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

摘要: 以三方相 t-Se 纳米管为模板, $N_2H_4 \cdot H_2O$ 为还原剂的碱性溶液中室温合成硒化镍纳米管。产物分别用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征手段进行表征。利用循环伏安法研究了硒化镍纳米管在不同介质中的电化学行为, 探讨了电解质对硒化镍纳米管电化学性质的影响。

关键词: 室温; 硒化镍; 电化学

中图分类号: O611.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2016) 05-0073-04

Synthesis and electrochemical property of NiSe₂ nanotubes at room temperature

YANG Junsong¹, WEI Wei², ZHANG Shengyi²

(1. Teaching and Research Office of Chemistry, Department of Public Course, Bengbu Medical College, Bengbu 233000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: The NiSe₂ nanotubes were synthesized at room temperature using t-Se nanotubes as a template and $N_2H_4 \cdot H_2O$ as a reductant in alkaline solution. The structure of the NiSe₂ nanotubes was characterized using scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The formation mechanism of NiSe₂ nanotubes was investigated. The electrochemical property of NiSe₂ nanotubes was researched by cyclic voltammetry method in different medium solution.

Key words: room temperature; NiSe₂; electrochemical

在材料科学领域, 纳米硒化物半导体材料由于具有特殊的光电性能及化学特性已越来越受到科学界的重视。NiSe₂ 是一种优良的电子导体和泡利顺磁性金属化合物, 具有弱顺磁性, 磁化率随温度升高增加的很慢, 其在电化学和催化等方面的广泛应用而越来越受到学术界的关注^[1-5]。近年来, 已有不同物相组成的硒化镍通过各种方法进行了合成, NiSe₂ 可通过高温下的固态反应, 液氨中的元素反

应和溶剂热方法合成, Ni₃Se₂ 可用分子前驱体法和溶剂热途径合成。无定形的 NiSe 可以从液氨中的元素反应获得, 然而, 所得产品与 NiSe₂ 共存。Ni_{0.85}Se 已通过 NiC₂O₄ · 2H₂O 和元素 Se 以乙二醇作溶剂在密闭的高压釜中 200 °C 下合成, 但是所得产物不是纳米晶。在硒化镍的高温合成或高温下的后处理会导致粒径增加或不均匀, 降低反应温度已成为研究的发展方向。模板法一直被广泛应用于一

* 收稿日期: 2016-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21275006); 安徽省教育厅资助项目 (KJ2015A167, gxyqZD2016157, 201510367009); 蚌埠医学院资助项目 (BYKY1413ZD, jyxm1508)

作者简介: 杨俊松 (1975 年生), 男; 研究方向: 复合材料合成研究; E-mail: cacfrw@163.com

维纳米材料的制备, 因需要相应的高活性模板, 目前仅局限于二元硒化物或碲化物的制备。

1 实验部分

二氧化硒 (SeO_2 , 光谱纯, 上海同济大学化学系); 十六烷基三甲基溴化铵 ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司); 氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 广西西陇化工厂); 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 上海振兴化工一厂); 氯化钾 (KCl, 分析纯, 上海振欣试剂厂); 硝酸钾 (KNO_3 , 分析纯, 上海科昌精细化学品公司); 硫酸 (H_2SO_4 , 优级纯, 上海振兴化工二厂); 氢氧化钠 (NaOH, 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂); 实验用水均为一次蒸馏水。

合成及表征实验所用的主要仪器: KS 500 型超声振荡仪, TGL-16B 高速台式离心机, HSSS-1 数字式超级恒温浴槽, DHG-9101-ISA 型电热恒温鼓风干燥箱, 磁力加热搅拌器 (85-2 型, 上海司乐仪器有限公司), 扫描电子显微镜 (SEM, 1530 VP Ger. LEO), X 射线衍射仪 (XRD, Japan

Rigaku D/max-RA X-ray diffractometer, 配置石墨单色的 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 热重分析 (TG, Pyris-1, 美国 PE 公司), X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCA 3 Mk II, VG Scientific, UK, 配置 $\text{Mg K}\alpha\ 1\ 253.6\ \text{eV}$ X 射线源)。

2 结果和讨论

图 1a 为作为模板参加反应的 Se 的扫描电镜图, 从图中我们可以看到 Se 具有光滑的管状结构, 形貌均匀。由 XRD (图 1b) 表明产物 Se 纳米管为纯的三方相 Se (JCPDS, 06-0362), 纯度和结晶度都很高。图 1c 为典型实验条件下所得产物 NiSe_2 的 SEM 图, 从扫描电镜中可以看出产物 NiSe_2 为管状结构, 几乎保持了 t-Se 模板的形貌, 其长度大约在 $3 \sim 8\ \mu\text{m}$ 之间。插入到图 1c 的放大图能够很好的表明产物 NiSe_2 具有管状结构, 管壁厚约为 $120\ \text{nm}$, 直径为 $320\ \text{nm}$ 。图 1d 给出了产物 NiSe_2 纳米管的 XRD 图, 图中所有衍射峰均可以指标化为立方相的 NiSe_2 (JCPDS, 41-1495), 图中标出了各主要衍射峰对应的晶面指数, 图上没有其它相的硒化镍或杂质的衍射峰出现, 表明所获得的产物很纯。

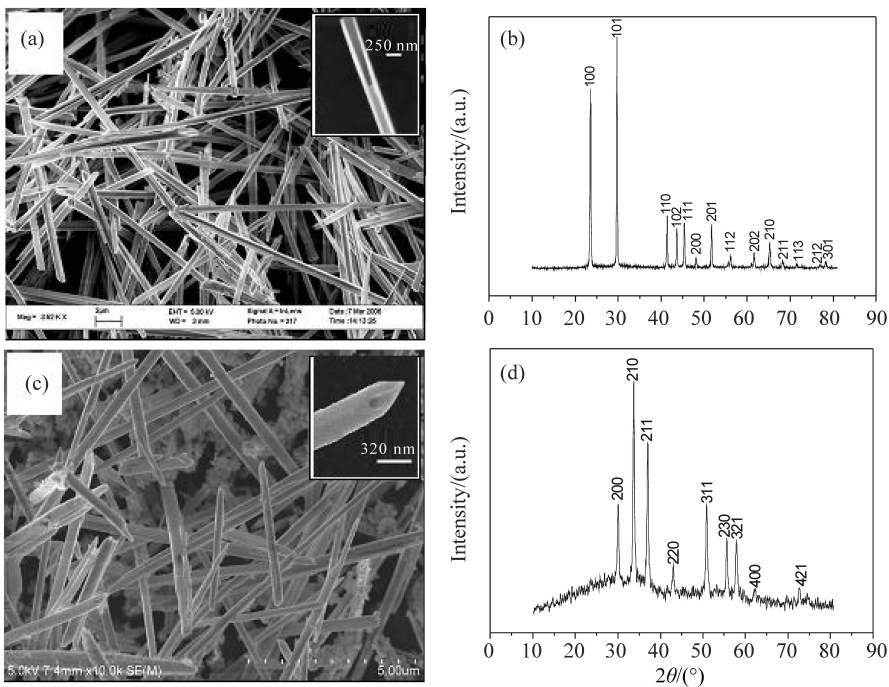


图 1 产物的 SEM 和 XRD 图: (a) 和 (b) 为 Se 的产物; (c) 和 (d) 为 NiSe_2 的产物

Fig. 1 SEM images and XRD patterns of the products: (a) and (b) Se, (c) and (b) NiSe_2 product

为了进一步证实产物 NiSe_2 中化学元素的组成,进行了 X 射线光电子能谱测试的分析,结果见图 2。图 2a 和 2b 是 NiSe_2 的 XPS 图,由能谱图可知 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 和 $\text{Se}3d$ 的结合能分别为 854.4、871.2 和 55.2 eV^[6],产物 NiSe_2 的镍的价态为 Ni(II)。 NiSe_2 是立方结构,空间群为 Pa3,可以被看作以硒原子对(Se_2)和镍原子组成的一种 NaCl 结构, Se_2 中两个原子之间为共价键,在 NiSe_2 化合物中,能谱图 $\text{Se}3d$ 的结合能与单个 $\text{Se}(-\text{II})$ 的 $\text{Se}3d$ 电子结合能 53 eV 有所不同,应该是 $\text{Se}_2(-\text{II})$ 所致。

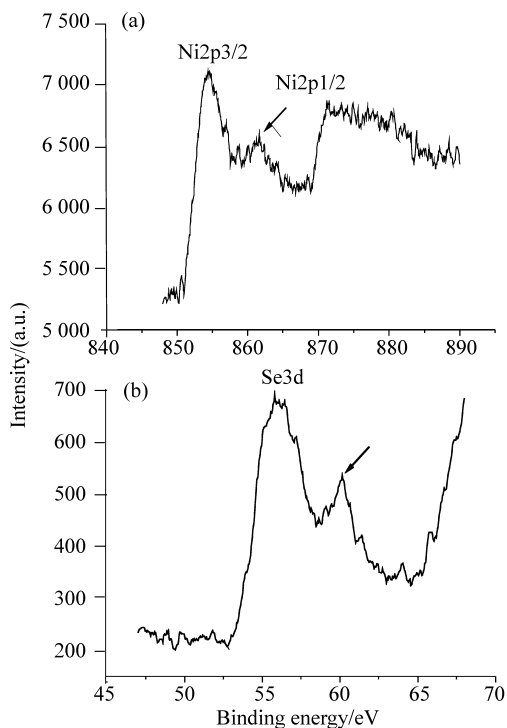


图 2 Ni-2p (a) 和 Se-3d (b) 产物的 XPS 图
Fig. 2 XPS patterns of the product:
(a) Ni-2p and (b) Se-3d

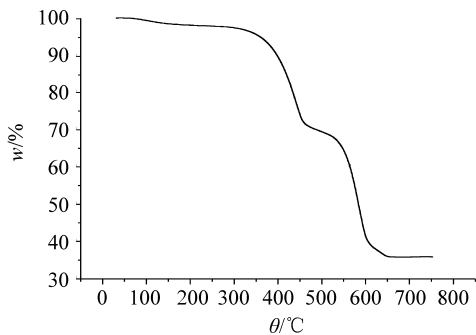


图 3 产物 NiSe_2 的热重分析 TG 曲线图
Fig. 3 TG curve of the NiSe_2 products

为了研究一维 NiSe_2 纳米管的稳定性,做了产物的热重分析,图 3 为 NiSe_2 的 TG 图,由质量变化曲线可以看出,温度超过 350 °C 时质量下降,至 460 °C 时第一次失重结束,这段质量失重的变化可能是由于产物中残余的少量 Se 引起的质量变化。在温度超过 530 °C 时,产物的质量迅速下降,至 610 °C 时质量失重基本结束,质量的下降是由于产物 NiSe_2 纳米管的分解引起。

图 4 是不同电解质溶液对 NiSe_2 纳米管电活性的影响。从循环伏安图上可以看出 NiSe_2 纳米管的电活性在碱性电解液中显著增强。在碱性(NaOH)溶液中的阳极峰较中性和酸性溶液中阳极峰有明显的负移,说明 NiSe_2 在碱性溶液中更易氧化。同时,当电位超过 1.1 V 时氧化电流急剧增强,这种强氧化电流很可能引起 Se^0 到 Se^{4+} 的氧化且伴随着 Se^{4+} 到 Se^{6+} 的氧化^[19]。碱性溶液在还原过程中又产生了阴极峰(0.37 V),这个阴极峰应是 NiSe_2 的 Ni^{2+} 的还原($\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$)。这种现象可更进一步解释 NiSe_2 纳米管在碱性溶液中比在中性和酸性溶液中更易发生氧化还原反应,电活性更高。

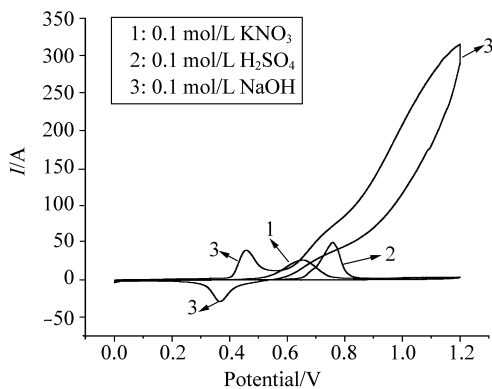


图 4 在不同电解质溶液下产物的循环伏安图
Fig. 4 Cyclic voltammograms obtained in the different electrolyte solutions

3 结论

在室温下得到了立方相的 NiSe_2 纳米管,其管壁厚约为 120 nm,直径为 320 nm,长度大约在 3~8 μm 之间。采用扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射、X 射线光电子能谱仪、热重分析等仪器对所得产物进行了表征。此外,对 NiSe_2 纳米管的电化学行为也进行了研究。通过实验,指认了 NiSe_2 纳米管在不同介质溶液中的阳极峰和阴极峰的变化。

参考文献:

- [1] ZHANG X, YANG Y X, GUO S Q, et al. Mesoporous Ni_{0.85}Se nanospheres grown in situ on graphene with high performance in dye-sensitized solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7:8457 – 8464.
- [2] GONG F, WANG H, XU X, et al. In situ growth of Co_{0.85}Se and Ni_{0.85}Se on conductive substrates as high-performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134:10953 – 10958.
- [3] GONG C, HUANG M L, ZHANG J F, et al. Facile synthesis of Ni_{0.85}Se on Ni foam for high-performance asymmetric capacitors [J]. RSC Adv, 2015, 5: 81474 – 81481.
- [4] LING L T, ZHU L, ZHANG Q, et al. Interface-spawned NiSe quantum dots: preparation, photoluminescence properties and applications[J]. J Mater Chem C, 2015, 3:473 – 478.
- [5] HAN Y J, KIM J, STUCKY G D, et al. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15[J]. Chem Mater, 2000, 12:2068 – 2069.
- [6] ZHANG S Y, LIU Y, MA X, et al. Rapid, large-scale synthesis and electrochemical behavior of faceted single-crystalline selenium nanotubes [J]. J Phys Chem B, 2006, 110:9041 – 9047.
- [7] WESER U, SOKOLOWSKI G, PILZ W. Reaction of selenite with biochemically active thiols: An X-ray photoelectron spectroscopic study [J]. J Elect Spectros, 1977, 10: 429 – 432.
-
- (上接第 72 页)
- [16] THOMPSON C B. Apoptosis in the pathogenesis and treatment of disease [J]. Science, 1995, 267 (5203): 1456.
- [17] HUANG L Q, XU C F, ZHOU S W, et al. Antitumor experiment research of berberine [J]. Chin Pharmacol Bull, 1997, 13:189.
- [18] PANG J Y, LONG Y H, CHEN W H, et al. Amplification of DNA-binding affinities of protoberberine alkaloids by appended polyamines [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2007, 17(4): 1018 – 1021.
- [19] SHI X, JIN Y, CHENG C, et al. Triptolide inhibits Bcr-Abl transcription and induces apoptosis in STI571-resistant chronic myelogenous leukemia cells harboring T315I mutation [J]. Clinical Cancer Research, 2009, 15 (5): 1686 – 1697.
- [20] JIN Y, LU Z, DING K, et al. Antineoplastic mechanisms of niclosamide in acute myelogenous leukemia stem cells: inactivation of the NF- κ B pathway and generation of reactive oxygen species [J]. Cancer Research, 2010, 70 (6): 2516 – 2527.
- [21] GREAVES M, GEORGE J. Patterns of gene expression and the cellular origins of human leukaemias [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Cancer, 1978, 516 (2): 193 – 230.
- [22] WANG Y, KRIVTSOV A V, SINHA A U, et al. The Wnt/ β -catenin pathway is required for the development of leukemia stem cells in AML [J]. Science, 2010, 327 (5973): 1650 – 1653.
- [23] FUJIKAWA M, NAKAO K, SHIMIZU R, et al. QSAR study on permeability of hydrophobic compounds with artificial membranes [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2007, 15 (11): 3756 – 3767.
- [24] OTTAVIANI G, MARTEL S, ESCARALA C, et al. The PAMPA technique as a HTS tool for partition coefficients determination in different solvent/water systems [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008, 35 (1): 68 – 75.