

金属镍基质上直立六边形 NiO 纳米片的制备与光催化性能

张建英 杨合情* 杨瑞丽 杨文玉 宋玉哲 焦华
李 丽 马军虎 王明珍

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062; 陕西省咸阳师范学院化学系, 咸阳 712000.

* 联系人, E-mail: hqyang@snnu.edu.cn)

摘要 通过金属镍片与草酸钠的碱性溶液于 140 °C 水热反应 24 h, 在金属镍片表面原位生长出大面积直立的六边形 Ni(OH)₂ 纳米片, 经 600 °C 退火 2 h 后得到六边形 NiO 纳米片. 采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对产物进行了表征. 结果表明, 六边形 Ni(OH)₂ 纳米片为六方相单晶结构, 厚度大约在 200~500 nm 范围, 对角线的长度大约在 1.6~3.6 μm 范围, 六边形 NiO 纳米片为立方相单晶结构. 研究了草酸钠在六边形 Ni(OH)₂ 纳米片形成过程中的作用以及六边形 NiO 纳米片的光催化特性, 提出了可能的生长机理, 发现六边形 NiO 纳米片对空气和双氧水氧化甲基橙具有一定的光催化作用.

关键词 Ni(OH)₂ NiO 六边形纳米片 水热法

NiO 是非常重要的 p 型半导体, 由于其独特的电学、磁学和催化特性广泛用作电池的电极, 催化剂, 电致变色薄膜, H₂, NO₂, NH₃ 等气体传感和磁性材料 [1~3], 这些材料的性能在很大程度上决定于 NiO 的尺寸和形貌, 同时这些纳米材料也是构筑纳米器件的基本模块. 所以各种新颖形貌纳米结构的制备具有非常重要的科学意义. 目前, 人们采用高温有机溶剂回流法、水热法、溶胶-凝胶法、多孔氧化铝模板与电化学法等制备出了由纳米颗粒组装的三维超晶格结构 [4]、NiO 的纳米颗粒 [5~7] 和有序微孔结构 [8]、纳米线 [9,10]、纳米管 [11]、纳米棒 [12]、纳米带 [13,14]、纳米环 [15,16]、纳米片 [1,17] 以及空心微球 [18~22] 等. 关于 NiO 纳米片的制备, Liang 等人 [1] 首次利用醋酸镍与氨水于 200 °C 水热反应, 得到厚度大约 200 nm 的 β-Ni(OH)₂ 纳米薄片, 然后于 400 °C 热处理得到 NiO 纳米片. 随后 Wang 等人 [17] 利用草酸镍和甲胺的水热反应制备了 Ni(OH)₂ 纳米片和多孔的 NiO 纳米片, 这种独特的纳米结构具有较大的表面积, 因而作为锂离子电池的阳极材料, 可以得到比纳米颗粒更优越的电化学性能. 这两种方法是通过镍盐与氨水或甲胺的水热反应先得到 Ni(OH)₂ 纳米薄片, 然后热处理得到 NiO 纳米片. 得到的产物为不规则形状纳米片的粉末状样品. 而有关规则六边形片状结构 Ni(OH)₂ 和 NiO

的制备至今未见报道.

目前人们已经研究了氧化镍纳米颗粒的磁学性质 [23,24], 多孔纳米片 [11,17] 和海胆结构 [25] 氧化镍的充放电特性, 而关于具有一定形貌氧化镍纳米结构的光催化特性至今未见报道. 本文通过金属 Ni 与草酸钠在碱性水溶液的水热反应, 在金属镍基质的表面原位生长出直立的形貌规则的六边形 Ni(OH)₂ 纳米片, 经 600 °C 退火处理得到了直立的六边形 NiO 纳米片, 研究了草酸钠在 Ni(OH)₂ 纳米片生长过程中的作用, 提出了可能的生长机理. 我们以甲基橙为光降解染料, 研究了所制备的六边形 NiO 纳米片的光催化特性.

1 实验

() NiO 纳米片的制备. 依次取 1 mL (0.75 mol/L) 的草酸溶液和 1.65 mL (1 mol/L) 的 NaOH 溶液于 50 mL 烧杯中, 加水 12.35 mL 搅拌 5 min 后, 将该混合液移入 25 mL 聚四氟乙烯的反应釜中; 金属镍片 (10 mm×10 mm×0.3 mm) 用砂纸抛光, 再用去离子水和乙醇超声分别洗涤 15 min, 晾干后将镍片放入上述反应釜中, 密封, 于 140 °C 保温 24 h, 然后自然冷却至室温, 在金属镍片的表面得到土绿色的薄膜, 然后将该样品以 1 °C/min 的升温速率加热到 600 °C 并保温 2 h 后, 得到黑色薄膜.

() 产物的表征. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对产物的形貌和结构进行了表征. X 射线衍射分析使用的是日本理学公司的 D/MAX- C 全自动 X 射线衍射仪, 测试条件为 Cu K α 辐射, 最大管电压 60 kV, 最大管流 80 mA, 扫描速度 8°/min. 扫描电子显微镜是荷兰 FEI 公司的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜. 透射电子显微镜使用的是日本电子株式会社的 JEM- 3010 高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 加速电压 200 kV. 吸收光谱采用的是北京普析通用仪器有限公司的 TU-1901 型紫外可见分光光度计.

2 结果与讨论

我们对 140 反应 24 h 所得的产物进行了 SEM 分析, 结果见图 1. 图 1(a)~(c)为不同放大倍数的 SEM 照片, 从图 1(a)可见, 在镍单质表面有大面积垂直向

上生长的直立的片状纳米结构, 这些纳米片棱角分明, 呈六边形, 其边长大约在 0.8~1.8 μm , 厚度大约在 200~500 nm 范围(图 1(b)), 其中有些纳米片相互交叉生长在一起. 图 1(c)为一完整正六边形纳米片的 SEM 的照片, 其表面光滑, 无明显的缺陷, 相邻边的夹角为 120°, 其对角线长大约为 3.6 μm . 除了这些较大尺寸的纳米片外, 我们还发现在镍基质的表面有一些尺寸较小的纳米片, 这些可能是一些正在生长的纳米片, 它们继续生长就会长成尺寸较大的完整的六边形纳米片. 为了确定金属镍表面上纳米片的微结构, 我们对该样品进行了 TEM 分析, 结果见图 1(d)~(f). 图 1(d)为单个纳米片的 TEM 照片, 从图 1 可以清楚地看出纳米片近似为六边形结构, 其边的长度略有差异, 在 800~900 nm 之间, 相邻边的夹角近似为 120°, 纳米片的表面比较粗糙. 图 1(e)为相应的电子衍射图, 图中的衍射斑点呈正六角形排布, 归属

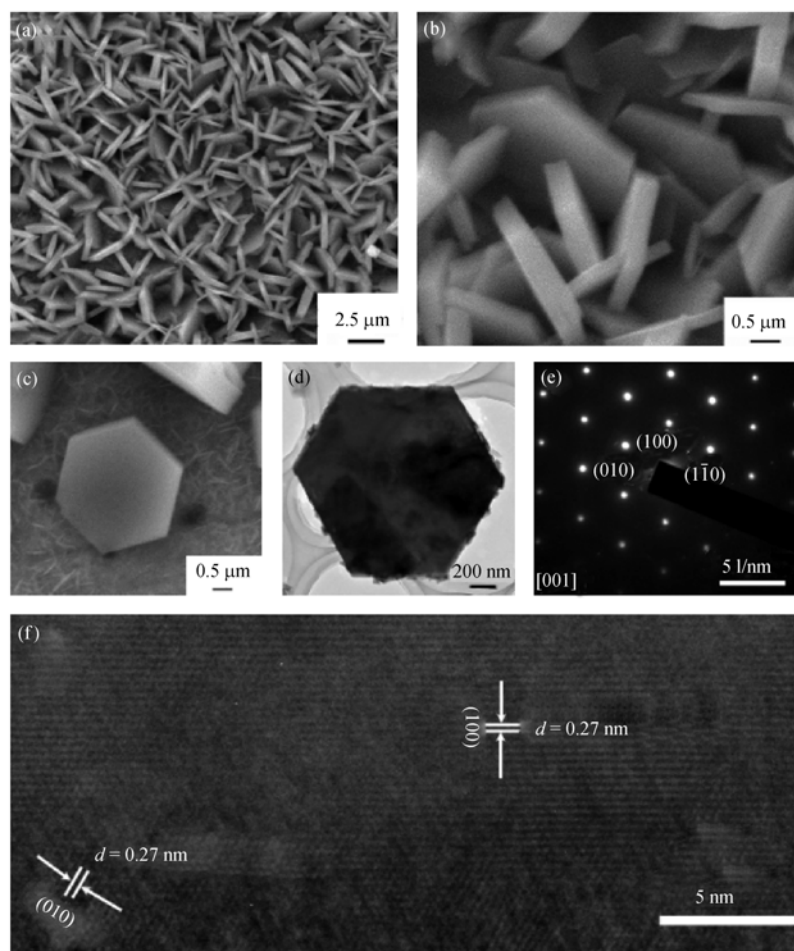


图 1 于 140 反应 24 h 所得产物的 SEM 和 TEM 照片
(a)~(c) 不同放大倍数的 SEM; (d) 单个纳米片的 TEM 照片; (e)、(f) 相应的选区电子衍射照片和高分辨透射电子显微镜照片

为六方相结构的[001]晶带轴的衍射,说明纳米片沿 $\langle 010 \rangle$ 方向生长,厚度方向为[001].图1(f)为其HRTEM照片,图中我们观察到的晶面间距约为0.27 nm,它们对应于六方相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (100)或(010)面的面间距.电子衍射和HRTEM说明金属镍表面生长的纳米片为六方相单晶结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

对上述金属镍表面生长的纳米片进行了XRD分析,结果见图2.图2中用“*”标注的所有峰的 2θ 分别为 19.3° , 33.1° , 38.5° , 59.1° , 62.7° 与六方相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (JCPDS No.14-0117, 晶胞参数 $a = 0.3123$ nm, $c = 0.4620$ nm)的(001)、(100)、(101)、(110)、(111)面的衍射峰位相对应.说明金属镍表面生长的纳米片为六方相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$.图中 2θ 值为 44.5° , 51.9° 的衍射峰与面心立方相镍(JCPDS No.04-0850)的(111)、(200)面的衍射峰位相对应,此外没有其他杂峰出现,表明通过该方法在金属镍的表面生长出了纯的六方相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片.

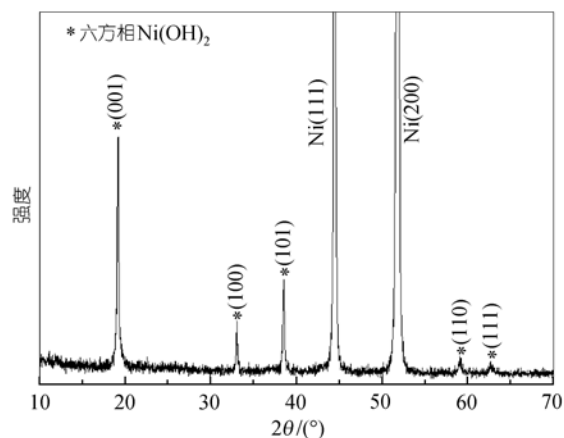


图2 于140 °C反应24 h所得产物的XRD图谱

我们将上述制备的样品在600 °C热处理2 h以得到相应结构的NiO,对热处理后的样品进行了SEM和TEM分析.结果见图3,图3(a)~(c)为不同放大倍数的SEM照片,从图3可以观察到退火后产物的形貌

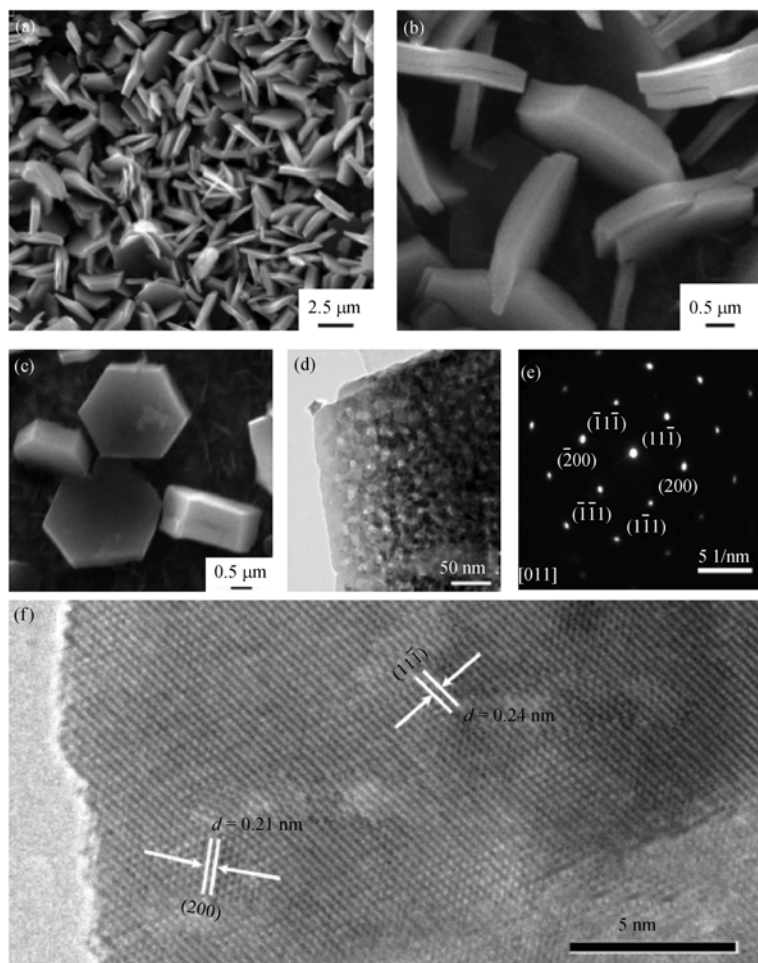


图3 于600 °C退火2 h后得到的纳米片的SEM照片(a)~(c), TEM照片(d), 选区电子衍射照片(e)和高分辨TEM(f)

仍为垂直向上生长的六边形片状结构(图3(a)和(b)). 纳米片的对角线长度大约在 $3.5\ \mu\text{m}$ 左右, 厚度在 $200\sim 500\ \text{nm}$ 范围, 它们大部分呈层状结构, 有的有明显的裂纹(图3(b)). 从图3(c)我们观察到完整的六边形的纳米片, 其形貌近似为正六边形, 边长约为 $0.8\sim 1.7\ \mu\text{m}$, 厚度约为 $500\sim 900\ \text{nm}$ 范围. 在尺寸较大的纳米片的底部镍基质上有尺寸较小的纳米片. 这些结果与图1(a)~(c)的SEM相对应. 热处理后唯一不同之处就是大部分纳米片明显成层状结构, 有的有明显的裂缝, 这可能是由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为层状结构的缘故. 我们知道六方结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为层状结构, 层间距离 $4.608\ \text{nm}$, 其晶体结构的模型见图4^[26]. 高温脱水时层间每两个OH脱去一个 H_2O 分子形成 NiO , 形成 NiO 后层间距离减小, 这样就会在原层状结构中产生间隙, 随着反应的进行, 纳米片中层间距离就会增加, 达到一定程度就会发生断裂, 形成裂缝, 从而得到层状结构 NiO . 图3(d)为 NiO 纳米片一个角的TEM照片, 从图可看到纳米片表面不光滑, 有很多直径约 $15\ \text{nm}$ 左右的凹坑, 这可能由于退火过程 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 脱水, 原结构中原子数量减少, 纳米片中产出空隙, 随着反应的进行, 空隙就增加, 从而形成凹坑. 图3(e)为 NiO 纳米片的电子衍射照片, 其衍射图归属为单晶结构立方相 NiO [011] 晶带轴的衍射图. 图3(f)为相应的HRTEM照片, 从图测量的晶面间距为 0.21 和 $0.24\ \text{nm}$, 它们分别与立方相 NiO 的(111)和(200)面的面间距一致. 电子衍射和HRTEM说明热处理后的纳米片为立方相单晶结构的 NiO .

对上述热处理的产物进行了XRD分析, 结果如图5所示. 图5中用“*”标注的衍射峰的 2θ 值分别为 37.2° , 43.3° , 62.8° 与立方相 NiO (JCPDS卡 No. 47-

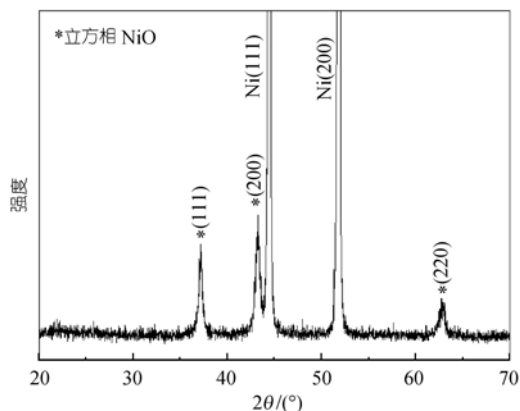
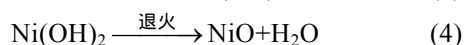
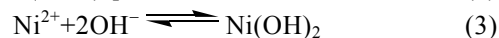
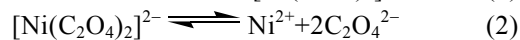
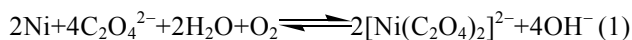


图5 NiO 纳米片的XRD图谱

1049)的(111)、(200)、(220)面的衍射峰位相对应, 并且没有观察到六方相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的峰, 表明产物已完全转化为立方相 NiO . 图中 2θ 值分别为 44.5° , 51.9° 的衍射峰为金属镍基质的(111)、(200)面的衍射峰.

以上研究表明, 镍片与草酸钠的碱性水溶液在 140°C 反应 $24\ \text{h}$ 后, 在镍基质表面生长出六边形单晶结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 经过 600°C 热处理得到相应结构的 NiO 纳米片. 为了说明草酸在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片形成过程中的作用, 我们不加草酸, 让镍片与 NaOH 水溶液于 140°C 水热反应 $24\ \text{h}$, 得到的产物进行了SEM和XRD分析, 结果见图6(a)和(b). 从图6(a)的SEM照片, 我们没有观察到六边形片状结构. 在图6(b)的XRD图谱中我们只发现了面心立方相单质镍的衍射峰, 没有观察到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的衍射峰, 表明单质镍与 NaOH 溶液在 140°C 不能生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 而在该体系加入草酸后, 则在单质镍片上形成了六边形的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片, 说明草酸在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的形成过程中起着非常重要的作用. 在 $\text{Ni}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{NaOH}$ 水热体系中可能的化学反应为: 镍片首先与反应釜中少量的氧气和草酸钠反应得到配离子, 配离子电离产生 Ni^{2+} , Ni^{2+} 与溶液中 OH^- 反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 高温脱水得到 NiO 纳米晶. 其反应方程式如下:



在上述反应过程中, 由于反应(3)的发生, 使平衡(1)(2)向右移动, 以维持反应(3)的继续进行, 最终在镍片表面生长出了六边形结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片. 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的生长过程中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 起了很重要的

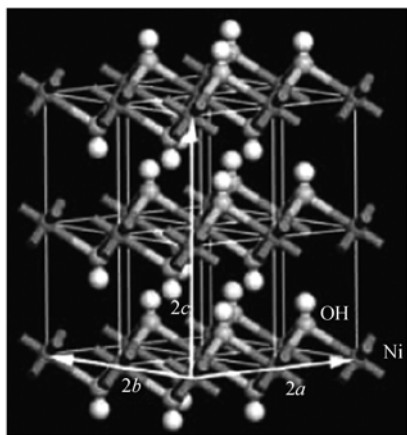


图4 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶体结构的棍球模型($2\times 2\times 2$ 单胞)

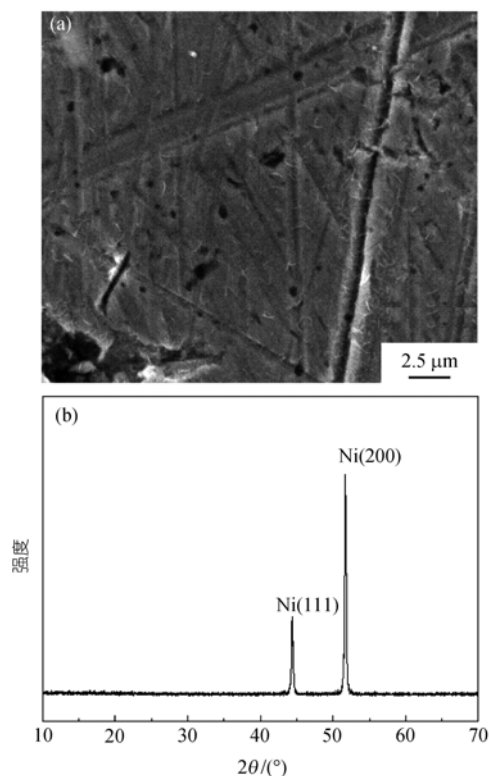


图 6 不加草酸镍片与 NaOH 溶液反应制备的样品的 SEM 图(a)和 XRD 图(b)

作用,它通过与Ni配位形成 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$,降低了Ni的电极电位,促进单质Ni的氧化,又通过反应(2)控制溶液中 Ni^{2+} 的浓度,以控制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片的生长.晶体的形状主要取决于晶核的形成与生长过程中不同方向上的生长速度.六方结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为层状结构(图 4).其中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分子在垂直于 z 轴的 xy 平面上,镍、氧原子呈层状分布,层内每个Ni与 6 个氧原子配位,其中 3 个氧原子在面的上方,另 3 个氧原子在面的下方.层间距离 4.608 nm,氢原子单独形成一层“氢层”,氢原子距最近层距离大约 1.1 nm,这样在一定的水热条件下,通常沿 xy 平面生长形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片,纳米片的厚度方向为 $[001]$ 方向(即 z 轴方向)^[24].在我们的水热体系中通过反应(1)和(2)控制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米晶的生长,使其沿 $\langle 010 \rangle (\pm [0\bar{1}0], \pm [100], \pm [1\bar{1}0])$ 的 6 个方向几乎等速生长得到正六边形的六方结构的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片,经 600 °C 热处理脱水得到立方相单晶结构NiO纳米片.

我们以甲基橙为光降解染料,研究了所制备的六边形 NiO 纳米片的光催化特性.将 0.0163 g 甲基橙用水溶解,溶解后转移到 1000 mL 容量瓶中,然后

用水稀释至刻度得到 5.0×10^{-5} mol/L 甲基橙溶液.取 3 份 15 mL 5.0×10^{-5} mol/L 甲基橙溶液,其中一份放入金属Ni片(0.329 g),另一份放入表面生长有六边形氧化镍纳米片的 Ni 金属片(0.346 g),3 份溶液在日光下照射 5 h 后测试其吸收光谱,结果见图 7.从图 7 可见,有镍片和表面生长有六边形 NiO 纳米片的镍单质的溶液吸收峰与甲基橙溶液相比略有降低,其中表面生长有六边形NiO纳米片镍单质的溶液的吸收峰降低较为明显.甲基橙吸收峰的降低是由于被空气氧化降解的缘故.说明金属 Ni 和六边形氧化镍纳米片对空气氧化降解甲基橙有一定的催化作用,其中六边形氧化镍纳米片的催化作用相对较大.此外,我们又研究了双氧水对甲基橙氧化降解的作用,同样我们取 3 份甲基橙溶液,分别加入 5 滴 30% H_2O_2 ,然后按上述方法进行实验,测得的吸收光谱见图 8.

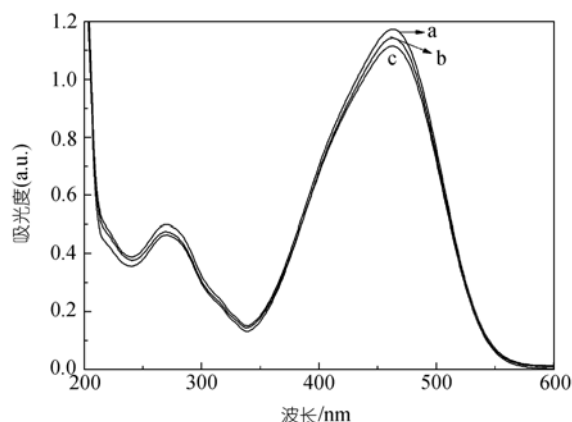


图 7 不同溶液光照 5 h 后的紫外可见吸收谱
(a) 甲基橙溶液; (b) 含有单质镍的甲基橙溶液; (c) 含有 NiO 纳米片的甲基橙溶液

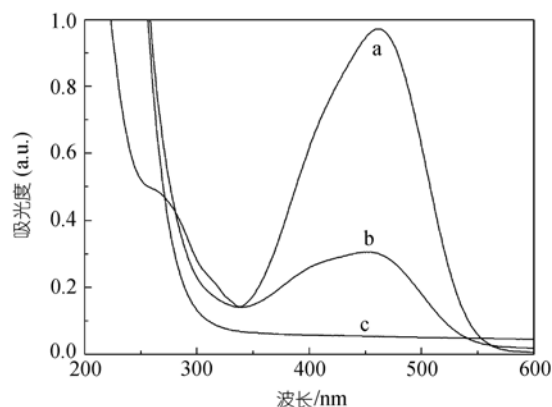


图 8 不同溶液光照 5 h 后的紫外可见吸收谱
(a) H_2O_2 -甲基橙溶液; (b) 含有单质镍的 H_2O_2 -甲基橙溶液; (c) 含有 NiO 纳米片的 H_2O_2 -甲基橙溶液

从图8我们发现,含有镍片的溶液中甲基橙的吸收峰明显降低,含有表面生长有六边形NiO纳米片的镍单质的溶液中甲基橙的吸收峰完全消失,甲基橙吸收峰的降低和消失是由于它被双氧水氧化而降解.这说明镍单质和表面生长有六边形氧化镍纳米片对双氧水氧化降解甲基橙具有一定的光催化作用,其中六边形氧化镍纳米片的光催化作用最大.

3 结论

通过镍片在草酸钠的碱性溶液中的水热反应大规模制备了六边形结构的Ni(OH)₂纳米片,经过热处理得到六边形NiO纳米片.该方法不同于已报道的镍盐与氨水或甲胺的水热反应,它通过金属单质与相应的配位剂的水热反应在金属单质表面原位生长出氢氧化物纳米结构,然后热处理得到相应纳米结构的NiO.在Ni(OH)₂纳米片的生长过程中C₂O₄²⁻起了很重要的作用,由于与镍的配位作用降低了镍的电极电位,促进了镍单质的氧化,同时又控制着Ni(OH)₂的成核和生长,以制备六边形的片状结构.该方法操作简便,反应条件温和,可用于大规模的工业生产.研究了所制备的六边形NiO纳米片的光催化特性.结果发现,在光照射下它对空气和双氧水氧化降解甲基橙具有一定的催化作用.此外,我们通过这种金属-配合剂水热法制备了ZnO纳米棒阵列,纳米锥阵列和Fe₃O₄纳米片等氧化物纳米结构.说明该方法是一种制备氧化物纳米结构的通用方法.相关研究正在进行中.

致谢 感谢陕西师范大学化学与材料科学学院的王林芳老师在SEM测试方面提供的帮助.

参 考 文 献

- 1 Liang Z H, Zhu Y J, Hu X L. β -nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide nanosheets. *J Phys Chem B*, 2004, 108(11): 3488—3491 [DOI]
- 2 Wu L L, Wu Y S, Wei H Y, et al. Synthesis and characteristics of NiO nanowire by a solution method. *Mater Lett*, 2004, 58(21): 2700—2703 [DOI]
- 3 丁维平, 杨晓萍, 王光明. 电沉积-烧结制备掺杂 C, Co 的纳米 NiO 电极及其电容性能. *科学通报*, 2004, 49(11): 1052—1055
- 4 Park J, Kang E, Son S U, et al. Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, characterization, self-assembled superlattices, and catalytic applications in the Suzuki coupling reaction. *Adv Mater*, 2005, 17(4): 429—434 [DOI]
- 5 Han D Y, Yang H Y, Shen C B, et al. Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion. *Powder Technol*, 2004, 147(1-3): 113—116 [DOI]
- 6 Dharmaraj N, Prabu P, Nagarajan S, et al. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor. *Mater Sci Eng B*, 2006, 128(1-3): 111—114 [DOI]
- 7 Li X L, Zhang X X, Li Z R, et al. Synthesis and characteristics of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel dimethylglyoximate rods. *Solid State Commun*, 2006, 137(11): 581—584 [DOI]
- 8 Wang Y G, Xia Y Y. Electrochemical capacitance characterization of NiO with ordered mesoporous structure synthesized by template SBA-15. *Electrochim Acta*, 2006, 51(16): 3223—3227 [DOI]
- 9 Lin Y, Xie T, Cheng B C, et al. Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties. *Chem Phys Lett*, 2003, 380(5-6): 521—525 [DOI]
- 10 Xu C K, Hong K Q, Liu S, et al. A novel wet chemical route to NiO nanowires. *J Cryst Growth*, 2003, 255(3-4): 308—312 [DOI]
- 11 Needham S A, Wang G X, Liu H K. Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 254—257 [DOI]
- 12 Wang W Z, Liu Y K, Xu C K, et al. Synthesis of NiO nanorods by a novel simple precursor thermal decomposition approach. *Chem Phys Lett*, 2002, 362(1-2): 119—122 [DOI]
- 13 Matsui K, Pradhan Bhabendra K, Kyotani T, et al. Formation of nickel oxide nanoribbons in the cavity of carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2001, 105(24): 5682—5688 [DOI]
- 14 Ni X M, Zhao Q B, Zhou F, et al. Synthesis and characterization of NiO strips from a single source. *J Cryst Growth*, 2006, 289(1): 299—302 [DOI]
- 15 Liu X H, Qiu G Z, Wang Z, et al. Rationally synthetic strategy: From nickel hydroxide nanosheets to nickel oxide nanorolls. *Nanotech*, 2005, 16: 1400—1405 [DOI]
- 16 Liang J H, Li Y D. Synthesis and characterization of Ni(OH)₂ single nanorods. *Chem Lett*, 2003, 32(12): 1126—1127 [DOI]
- 17 Wang X, Li L, Zhang Y G, et al. High-yield synthesis of NiO nanoplatelets and their excellent electrochemical performance. *Cryst Growth Des*, 2006, 6(9): 2163—2165 [DOI]
- 18 Sun X M, Liu J F, Li Y D. Use of carbonaceous polysaccharide microspheres as templates for fabricating metal oxide hollow spheres. *Chem Eur J*, 2006, 12(7): 2039—2047 [DOI]
- 19 Titirici M M, Antonietti M, Thomas A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chem Mater*, 2006, 18(16): 3808—3812 [DOI]
- 20 Wang D B, Song C X, Hu Z S, et al. Fabrication of hollow spheres and thin films of nickel hydroxide and nickel oxide with hierarchical structures. *J Phys Chem B*, 2005, 109(3): 1125—1129 [DOI]
- 21 Wang Y, Zhu Q S, Zhang H G. Fabrication of β -Ni(OH)₂ and NiO hollow spheres by a facile template-free process. *Chem Commun*, 2005, 5231—5233
- 22 Liu J, Du S F, Wei L Q, et al. Template-free synthesis of NiO hollow microspheres covered with nanoflakes. *Mater Lett*, 2006, 60(29-30): 3601—3604 [DOI]
- 23 Parada C, Moran E. Microwave-assisted synthesis and magnetic study of nanosized Ni/NiO materials. *Chem Mater*, 2006, 18(11): 2719—2725 [DOI]
- 24 Ichihyanagi Y, Wakabayashi N, Yamazaki J, et al. Magnetic properties of NiO nanoparticles. *Physica B*, 2003, 329-333: 862—863 [DOI]
- 25 Liu X M, Zhang X G, Fu S Y. Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors. *Mater Res Bull*, 2006, 41(3): 620—627 [DOI]
- 26 王文帝, 刘金华, 王立志, 等. Ni(OH)₂ 纳米晶的水热合成和结构表征. *过程工程学报*, 2006, 6(1): 128—131