

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1288 - 07

制备条件对纳米镍粉电化学性能的影响^①

李忠平^{1, 2}, 俞宏英^{1, 2}, 孙冬柏^{1, 2}, 王旭东^{1, 2}, 樊自拴^{1, 2}, 孟惠民^{1, 2}

(1. 北京科技大学 北京表面纳米技术工程研究中心, 北京 100083;

2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 在水、乙二醇和 1, 2-丙二醇 3 种溶液中, 以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主盐、水合肼为还原剂制备纳米镍粉, 然后将镍粉压制成片状电极。采用 X 射线衍射分析镍粉的成分, SEM 和 TEM 表征其微观形貌, XPS 研究片状镍电极表面的化学状态, 并在碱性溶液中进行循环伏安测试。结果表明: 纳米镍粉的制备条件对其电化学性能存在明显的影响, 在乙二醇溶液中制得的镍粉呈分散状态, 且颗粒尺寸分布均匀, 直径为 30~100 nm, 较在其它两种溶液中制备的镍粉电极具有更高的氧化还原电流密度, 即具有更高的电化学活性。

关键词: 纳米镍粉; 镍电极; 循环伏安; 可逆性; 乙二醇

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Effect of preparation condition on electrochemical property of nano-nickel powders

LI Zhong-ping^{1, 2}, YU Hong-ying^{1, 2}, SUN Dong-bai^{1, 2}, WANG Xu-dong^{1, 2},
FAN Zi-shuan^{1, 2}, MENG Hui-min^{1, 2}

(1. Beijing Engineering Research Center for Nano Surface Technology,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: By selecting $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and hydrazine hydrate as main component and reducing agent, respectively, the nickel powders were obtained from distilled water, ethylene glycol and propylene glycol solutions, respectively. Then, by pressing powders, nickel electrode was prepared. The composition and micromorphologies of the nickel powders were analyzed by X-ray diffraction, SEM and TEM. The different chemical states on the surface of nickel powder electrode were detected by XPS. By the cyclic voltammetry methods, the electrochemical properties of nickel electrode were investigated. The results show that the preparation conditions affect significantly the electrochemical properties of nickel powder electrode. When obtained in the ethylene glycol solutions, the nickel powders are effectively dispersed, and the distributions of powders size (30 - 100 nm) are uniform. Compared with other electrodes obtained in the distilled water or propylene glycol solutions, the nickel power electrode obtained in the ethylene glycol solutions has higher redox current density and electrochemical catalytic activity.

Key words: nano-nickel powder; nickel electrode; cyclic voltammetry; reversibility; ethylene glycol

由于纳米材料在很多方面呈现出优异的性能, 因而受到越来越多的关注^[1, 2]。如纳米粉体在化学

催化、传感技术、光学仪器和磁性存储技术^[3]等方面所具有的特殊性能, 使得它在国防、化工、轻工、

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374010)

收稿日期: 2006-01-10; 修订日期: 2006-05-08

通讯作者: 俞宏英, 副教授; 电话: 010-62332548; E-mail: ecm@mater.ustb.edu.cn

航天和冶金等领域将具有广泛应用。为满足对纳米粉体日益增长应用的需要, 人们对纳米粉体的制备方法进行了广泛的研究。目前, 纳米粉体的制备方法大致可以分为机械法、物理法和化学法^[4-7]。同时控制纳米粉体的大小、形貌和组成以满足在不同领域的应用要求, 特别是在先进材料技术方面的应用也成为研究热点^[8]。但对于纳米粉体的制备条件对其性能的影响, 尤其是对电化学性能影响的报道则很少见到。本文作者研究了在水溶液和有机溶液体系中用化学法制备纯镍粉, 采用 X 射线衍射、SEM、TEM 和 XPS 等测试方法对不同条件下制备的镍粉进行了分析, 并在碱性水溶液中测试了其电化学氧化还原行为, 了解纳米镍粉制备条件与其性能之间的关系, 为完善纳米镍粉的制备方法和获得性能优异的纳米镍粉提供了依据。

1 实验

1.1 镍粉的制备和表征

分别以水、乙二醇 (AR, 99.9%)、1, 2-丙二醇 (AR, $\geq 99.9\%$) 为溶剂制备镍粉。具体方法为: 用两个 100 mL 烧杯各取 50 mL 的水 (或乙二醇、1, 2-丙二醇), 分别加入适量的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 98.5%) 和 NaOH (CP, $\geq 95\%$), 在 60 °C 完全溶解后, 将两者混合搅拌 15 min, 得到前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 悬浮液。在适宜的温度下 (85~95 °C) 将 80% 的水合肼加入到前驱体氢氧化镍中, 并在此温度下进行还原反应 30 min。待反应完成后, 将镍粉从溶液中分离, 分别用蒸馏水、无水酒精、丙酮清洗数次, 然后干燥。

利用 X 射线衍射仪 (Simens D5000) 对制得的镍粉进行分析。采用扫描电镜 (Cambridge S-360) 和透视电镜 (JEOL JEM-100CX II) 观察镍粉的颗粒尺寸和形貌。用 XPS (PHI Quantera SXM) 测试镍电极表面的化学状态。工作条件: 采用单色器, 选用 Al 阳极靶, 功率为 4.0 kV, 电流为 20 mA, 分析室真空度 6.7×10^{-8} Pa。

1.2 镍电极的制备和电化学性能测试

将一定质量的镍粉放入模具中, 在 40 MPa 的静压力下制成面积为 1 cm^2 圆片电极, 各电极均在电解液中浸泡 1 h 后使用。电化学性能测试采用美国 EG&G 公司生产的 M273 恒电位仪, 实验方法为循环伏安法, 工作电极为镍粉电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液为

1 mol/L KOH 溶液, 实验温度为 25 °C。实验中所用试剂均为分析纯, 溶液用蒸馏水配制。

2 结果与讨论

2.1 镍粉成分分析

将镍含量均为 0.2 mol/L 的水溶液和有机溶液 (乙二醇或 1, 2-丙二醇) 在 $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}) = 4.5$, $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Ni}) = 18$ 的条件下反应制得粉末, 并对其 X 射线衍射分析, 得到的 X 射线衍射谱如图 1 所示。该图谱与金属镍的 X 射线衍射标准谱完全一致, 说明用上述方法制备得到的粉末为镍粉。

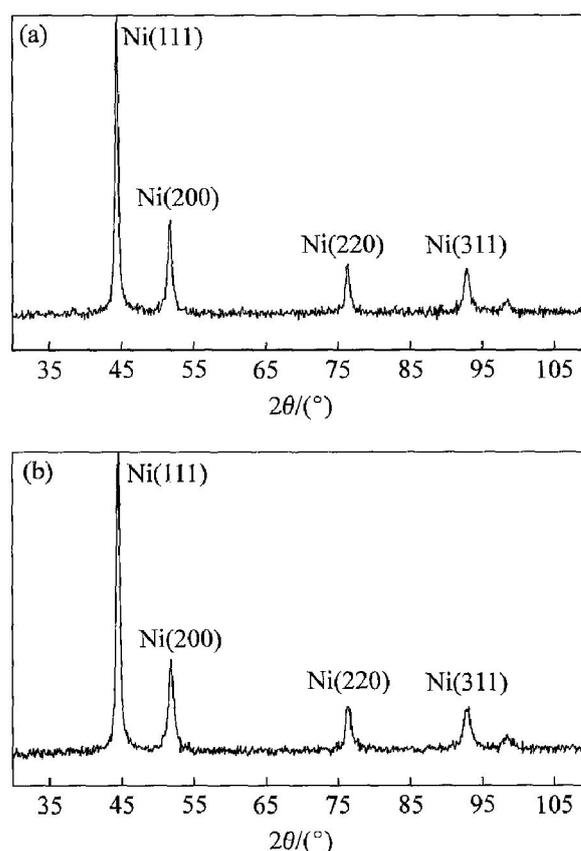


图 1 在水溶液和有机溶液中制得的镍粉的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of nickel powder obtained in aqueous solution (a) and organic solution (b)

2.2 镍粉的微观形貌

将硫酸镍和氢氧化钠分别溶解于乙二醇中, 混合得到氢氧化镍前驱体。图 2 所示为氢氧化镍前驱体的 SEM 像。由图 2 可见, 氢氧化镍前驱体的形貌呈不规则的块状, 粒径大小为 1.2~14 μm 。用水或 1, 2-丙二醇作为溶剂制备的氢氧化镍前驱体的形貌也与图 2 相似。在不同溶剂体系中获得氢氧化镍前驱体后, 加入水合肼进行还原反应制得镍粉, 并对所制得的镍粉进行 SEM 和 TEM 分析。

图 3 所示为水溶液中制得镍粉的 SEM 像。图 3

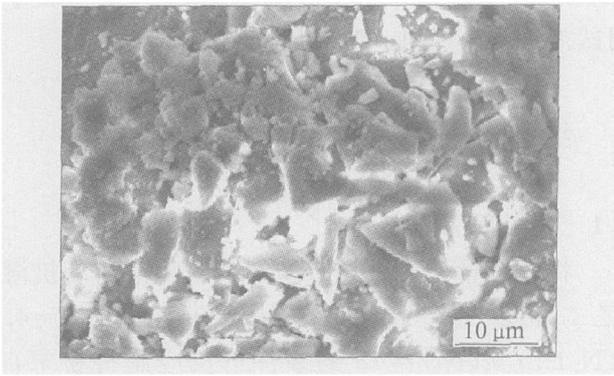


图2 在乙二醇中制得的氢氧化镍的SEM像

Fig. 2 SEM image of Ni(OH)₂ obtained in ethylene glycol solution

(a)所示为在水溶液体系中,镍含量为0.15 mol/L, $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}) = 3.28$, $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Ni}) = 6.30$ 时,制备得到的镍粉的SEM像。由图3(a)可见,水溶液体系中制备的镍粉形态是由小颗粒团聚形成较大的圆球形,球形镍颗粒的直径大小为0.79~1.5 μm。当水溶液体系的制备条件变为镍含量为0.30 mol/L, $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}) = 3.0$, $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Ni}) = 9.0$ 时,制备得到的镍粉的SEM形貌如图3(b)所示。由图3(b)可见,虽然水溶液中的成分分配比发生变化,制备得到的镍粉形貌仍然呈小颗粒团聚的均匀球形,但直径减小为360~727 nm。

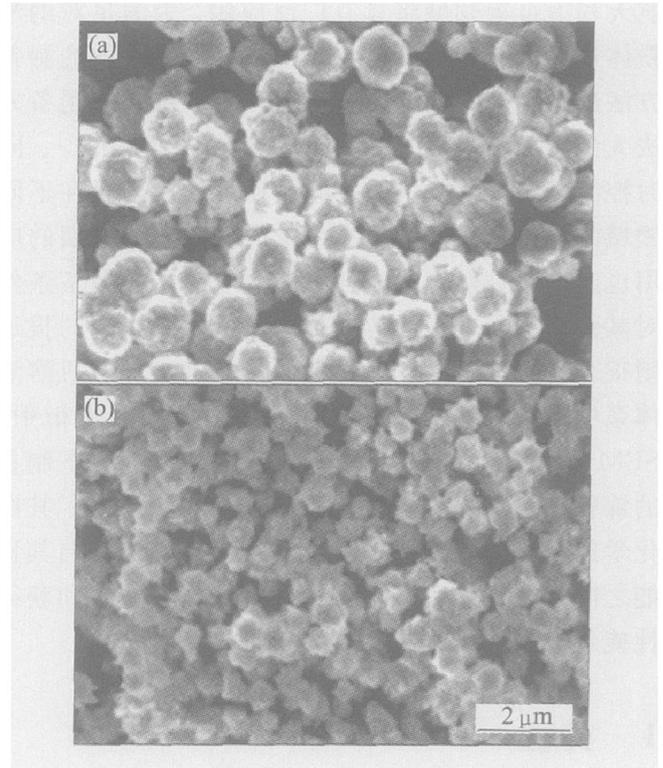


图3 水溶液中制得的镍粉的SEM像

Fig. 3 SEM images of nickel powders obtained in aqueous solution

图4所示为在有机溶液中制得的纳米镍粉的TEM像。其中图4(a)所示为镍含量为19 mmol/L, $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}) = 3.94$, $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Ni}) = 8.40$ 时制备得到的纳米镍粉的TEM像。由图4(a)可

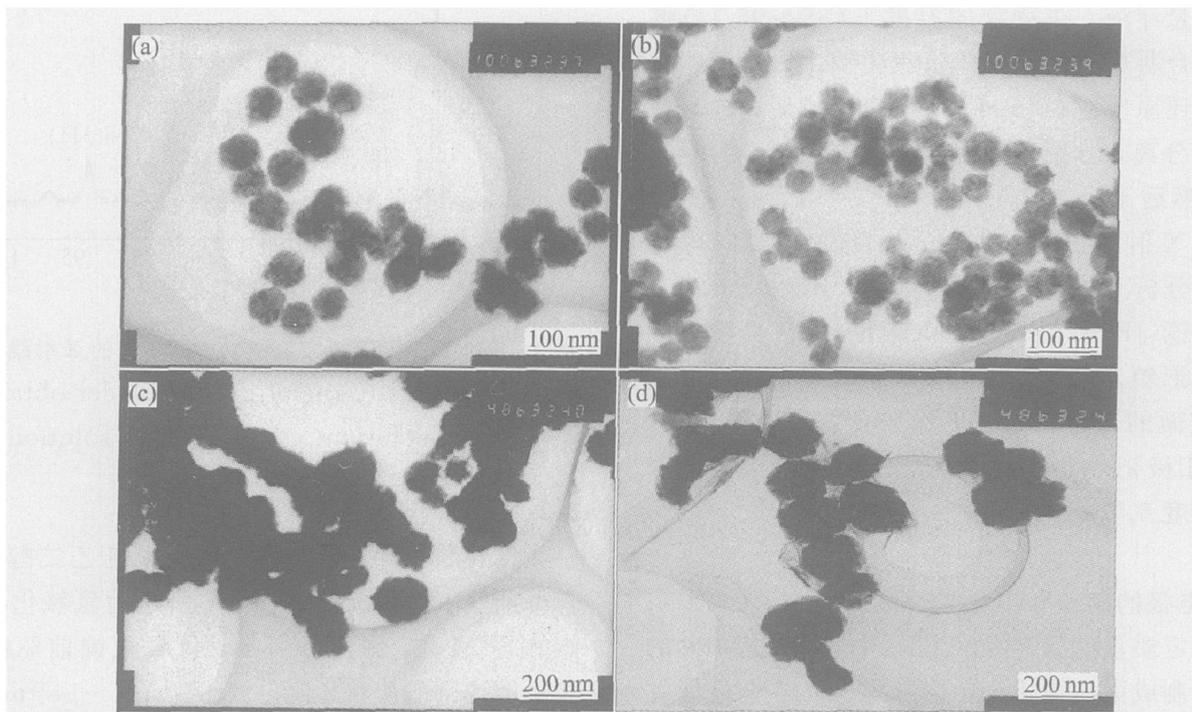


图4 有机溶液中制得的纳米镍粉的TEM像

Fig. 4 TEM images of nickel powders obtained in organic solution

(a) —In ethylene glycol containing 19 mmol/L Ni²⁺; (b) —In ethylene glycol containing 38 mmol/L Ni²⁺; (c) —In propylene glycol containing 76 mmol/L Ni²⁺; (d) —In propylene glycol containing 150 mmol/L Ni²⁺

见, 此时纳米镍颗粒呈分散均匀的球形, 直径为 50~ 100 nm, 仍能分辨出球形内部存在更小的颗粒。图 4 (b) 所示为镍含量为 38 mmol/L, $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}) = 3.94$, $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Ni}) = 8.40$ 时制备得到的纳米镍粉的 TEM 像。这时图中纳米镍颗粒的形状仍为包含小颗粒的球形, 但直径减小为 30~ 80 nm。由此可见, 在乙二醇溶液体系中, 随着镍含量的增加, 镍粉颗粒的形貌没有变化, 但颗粒直径减小。图 4(c) 与(d) 所示为在 1, 2-丙二醇溶液体系中制备得到的纳米镍粉的 TEM 像。其中图 4(c) 所示为镍含量为 76 mmol/L, $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}) = 3.28$, $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Ni}) = 6.30$ 时制备得到的纳米镍粉的 TEM 像, 镍粉颗粒直径为 60~ 160 nm。图 4(d) 所示为在各反应物含量与图 3(a) 相同的条件下制备得到的纳米镍粉的 TEM 像, 镍粉颗粒的直径为 94~ 250 nm。由图 4(c) 与(d) 可见, 在 1, 2-丙二醇溶液体系中制备的镍粉形貌呈球形, 但球形之间联结成链状, 镍粉颗粒直径大小介于水溶液体系中制备的镍粉和乙二醇体系中制备的镍粉之间。

比较图 2、3 和 4 可见, 镍粉颗粒和氢氧化镍前驱体颗粒在形貌和尺寸大小上没有相似及继承性。因此, 可以认为镍粉的形核、长大是在溶液中进行的, 而不是在氢氧化镍前驱体固体中进行。对比水溶液和有机溶液两种体系可知, 在有机溶液中制备的镍粉尺寸均比在水溶液中制得的镍粉尺寸小得多, 尤以在乙二醇溶液中制备得到的镍粉最好, 其大小分布均匀, 直径为 30~ 100 nm。这是由于镍颗粒是在乙二醇溶液中形核、长大而成, 而不是在氢氧化镍前驱体的固体中形核长大, 而在水、乙二醇和 1, 2-丙二醇 3 种溶液中, 分子极性排序为水分子 > 1, 2-丙二醇分子 > 乙二醇分子, 因此镍颗粒在乙二醇中形核长大时能保持较小的尺寸和分散的状态。由此可见, 极性相对较小的有机溶液在反应体系中起到了很好的分散作用, 能制备得到颗粒直径较小且呈分散状态的纳米镍粉。

2.3 KOH 溶液中镍电极的电化学氧化还原行为

图 5(a)、(b) 和(c) 所示为压制后镍电极的 SEM 像。图 5(a) 所示为与图 3(b) 相同的条件下制得的镍粉压制而成镍电极的 SEM 像, 颗粒大小和图 3(b) 中的一样。图 5(b) 和(c) 所示为在乙二醇溶液中, 镍含量为 228 mmol/L, $n(\text{NaOH})/n(\text{Ni}) = 3.94$, $n(\text{N}_2\text{H}_4)/n(\text{Ni}) = 8.40$ 时制得的纳米镍粉压制而成的镍电极的 SEM 像。由此可看出, 颗粒

大小为 40~ 100 nm。综上所述, 镍粉在 40 MPa 的静压力下压制成镍电极后, 均能保持原有的颗粒形貌和大小。图 5(d) 所示为图 5(c) 镍电极的 XPS 谱。XPS 测试结果表明: 镍电极表面的主要元素为 Ni 和 O (H 元素不能测出)。镍元素主峰的结合能为 855.497 eV, 由 XPS 手册可以确定镍的化合物为 + 3 价。

以循环伏安法通过模拟电极表面的浅充浅放过程考察电极的充放电性能、电极反应的难易程度、可逆性、析氧特性、充电效率以及电极表面的吸附和脱附等特征^[9, 10]。循环伏安法的关键在于选择适当的电位扫描速度, 由于在电位扫描过程中流过电极的电流包括电极双电层电容的放电电流 i_c 和电极反应的法拉第电流 i_f , 因此流过电极的电流 i 应为这两部分之和, 即

$$i = i_c + i_f = C_{dl} \cdot (d\Phi/dt) + \Phi \cdot (dC_{dl}/dt) + i_f$$

由此可见, i_c 随扫描速度的增加而增大, 即扫描速度愈快, i_c 相对愈大; 扫描速度愈慢, i_c 相对愈小。只有当扫描速度足够慢的时候, i_c 相对于 i_f 才能小到可以忽略, 此时测得的循环伏安曲线才能真正代表电极反应速度与电极电位间的关系^[10, 11]。通过反复实验, 选择扫描速度为 5 mV/s。通过循环伏安测试, 比较上述不同制备条件所制得的各种镍电极的氧化电位、还原电位、氧化电位与还原电位间的差值以及峰值电流等数据, 考察电极反应的可逆性、难易程度以及反应速度的大小。由此可以判定, 不同溶液条件下制备的镍粉在电化学活性方面的差异, 为合理的选择镍粉制备条件以获得具有最佳的电化学活性的镍粉提供依据。

关于碱性溶液中镍电极的阳极氧化过程已有许多工作报告^[12, 13]。但由于镍的氧化物、氢氧化物的种类多、晶型复杂, 使得镍电极在高电位范围内的氧化过程仍不清楚, 同时镍电极的活性物质 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是一种 P 型氧化物半导体, 靠电子和空穴导电。已知镍与碱液接触后表面即会生成一层 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 起始生成的 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ 会不可逆地转化为 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$, 后者不能被还原为镍。 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在高电位下会进一步分别被氧化为 γNiOOH 和 βNiOOH 相的高价态镍的氧化物^[13], 而且 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{NiOOH}$ 体系比 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{NiOOH}$ 体系具有更大的放电容量。

结合 XPS 分析可推知, 发生电化学反应时, B 电极表面组成的体系可能主要为 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{NiOOH}$ 体系, 而 C 电极表面可能以 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{NiOOH}$ 体系, 这也说明 B 电极比 C 电极具有更

大的放电容量。其中电极 A 为水溶液中制得镍粉压制而成；电极 B 为乙二醇中制备的镍纳米粉压制而成；电极 C 为 1, 2-丙二醇中制得镍纳米粉压制而成。图 6 所示为不同镍电极的循环伏安曲线。由图 6 中可以看到，A 电极只有一个氧化峰，没有还原峰，说明该电极表面初始生成的 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ 均转化

为 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。而图 6 中 B 和 C 电极不仅存在氧化峰，而且存在还原峰，同时 B 电极比 C 电极具有更高的氧化和还原峰电流值。

从图 6 中分别取各电极的氧化峰值电位、峰值电流和还原峰值电位、峰值电流，并求出氧化/还原峰电位之差 $\varphi_a - \varphi_c$ 列于表 1，可用来衡量电极反

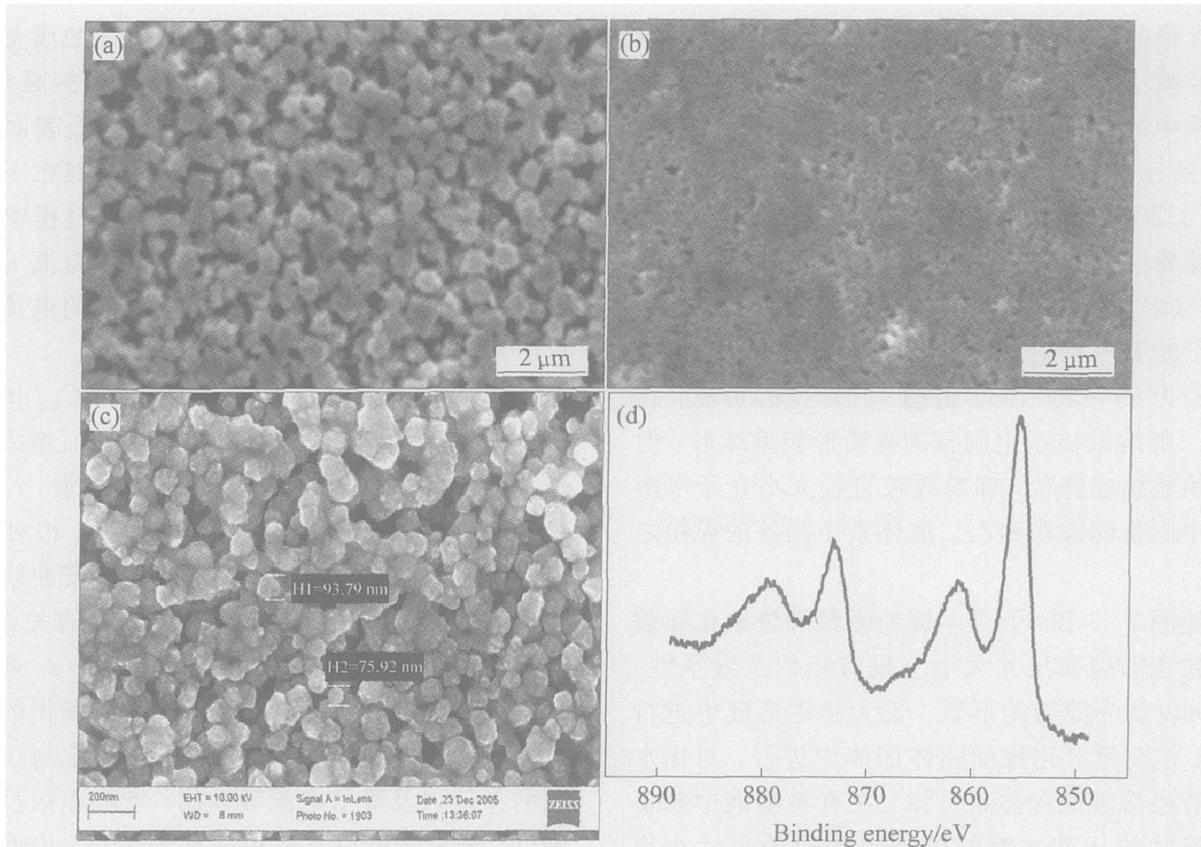


图 5 不同镍电极的 SEM 像和 XPS 谱

Fig. 5 SEM images (a), (b) and (c) and XPS pattern (d) of nickel powder electrodes obtained in different solutions

(a) —In aqueous solution; (b) —In ethylene glycol solution;
(c) —In ethylene glycol solution; (d) —In ethylene glycol solution

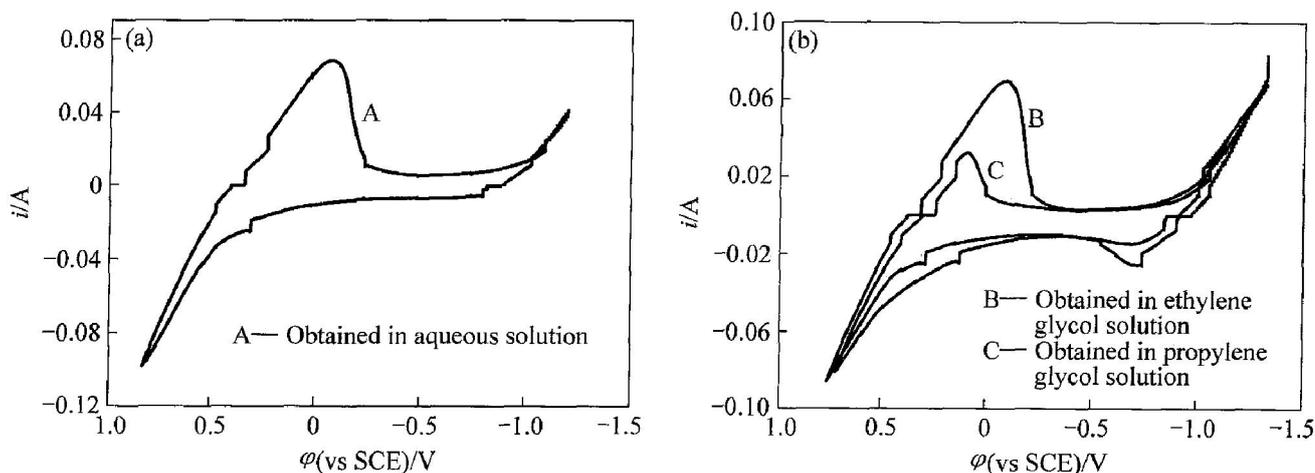


图 6 不同镍电极的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of various nickel electrodes

表 1 不同镍电极的特征电位和电流密度

Table 1 Characteristic voltages and current density of various nickel electrodes

Electrode	Peak potential of oxidation, φ_a /mV	Peak potential of reduction, φ_c /mV	$\varphi_a - \varphi_c$ /mV	Peak current density of oxidation/ (mA · cm ⁻²)	Peak current density of reduction/ (mA · cm ⁻²)
A	- 69.34			69.68	
B	- 83.14	- 737.8	654.66	70.33	25.23
C	95.35	- 722	817.35	32.65	14.32

应的可逆性, $\varphi_a - \varphi_c$ 其值越大, 电极反应的可逆性越差。

从表 1 可以看出, 有机溶液中制备的镍粉压成的镍电极 B、C, 其循环伏安曲线上有氧化峰和还原峰, 表明电极具有一定的可逆性; 而在水溶液中制得的镍粉压成的镍电极 A, 其循环伏安曲线上只有氧化峰, 没有还原峰, 表现为完全不可逆的性质。B、C 两电极相比, B 电极的可逆性好于 C 电极。另外, B 电极比 A、C 两电极具有更高的氧化、还原电流密度。3 种镍电极在循环伏安曲线测试上的差异是由于 3 种电极中镍粉的制备条件不同, 使得它们表现出的电化学性质有所不同。A 电极中的镍粉是在水溶液中制得的, 颗粒之间发生了团聚, 且粉体颗粒直径是微米数量级; C 电极中的镍粉是在 1, 2-丙二醇溶液中制备的, 颗粒尺寸较小, 为 90~ 250 nm 的准纳米粉; B 电极中的镍粉是在乙二醇溶液中制得的, 不但颗粒尺寸为纳米尺寸(30~ 100 nm), 且颗粒呈独立的分散状态。根据已有的研究报道可知, 纳米颗粒具有一些特殊性质, 如小尺寸效应、表面效应^[14~16]和量子尺寸效应^[17]等。正是由于这些效应的存在, 使得纳米镍粉的比表面积和表面结合能增大, 表面活性中心数增多。在电化学反应中, 纳米镍电极材料表面原子的参与对其电化学活性的大小起到了决定性的作用, 表现为 B、C 电极上出现了 A 电极所没有的还原电流峰, 电极由不可逆性转变为具有一定的可逆性; B 电极的氧化峰值电流大于 A、C 电极的, 表明 B 电极的电极反应速度大于 A、C 两电极的反应速度。由此可见, 在乙二醇溶液中制得的镍纳米粉电极比在水溶液和 1, 2-丙二醇中制得的纳米镍粉电极具有更高的电化学活性。

3 结论

1) 在水、乙二醇、1, 2-丙二醇 3 种溶液中, 以 NiSO₄ · 6H₂O 和 NaOH 作为原料, 水合肼为还原剂均能够制备得到纯镍粉。

2) 比较 3 种溶液体系中制备得到的镍粉性能可知, 在乙二醇溶液中制得的镍粉呈分散状态, 颗粒大小分布均匀, 直径为 30~ 100 nm; 在 1, 2-丙二醇溶液中制得的镍粉, 颗粒直径为 90~ 250 nm, 颗粒间相互联结呈链状; 在水溶液中制得的镍粉, 颗粒直径为 0.79~ 1.5 μm, 颗粒呈团聚状态。

3) 对 3 种不同溶液体系中制备得到的镍粉压成的镍电极进行循环伏安测试表明, 在乙二醇溶液中制备的纳米镍粉具有最高的电化学活性; 1, 2-丙二醇溶液中制得的镍粉次之; 水溶液中制得的镍粉的电化学活性相对较差。

REFERENCES

- [1] Shull R D. View point: nanocrystalline and nanophase materials[J]. Nanostructured Materials, 1993, 4(2): 213 - 216.
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 509 - 513.
ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nanomaterials and Nanostructure[M]. Beijing: Science Press, 2001. 509 - 513.
- [3] Lee G J, Shin S II, Kim Y C. Preparation of silver nanorods through the control of temperature and pH of reaction medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84(2-3): 197 - 204.
- [4] 田春霞. 纳米粉末制备方法综述[J]. 粉末冶金工业, 2001, 11(5): 19 - 24.
TIAN Chun-xia. A review of preparation of nanopowder[J]. Powder Metallurgy Industry, 2001, 11(5): 19 - 24.
- [5] 李芳宇, 刘维平. 纳米粉体制备方法及其应用前景[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(5): 29 - 32.
LI Fang-yu, LIU Wei-ping. Methods of preparation and prospect in application of nano powder[J]. China Powder Science and Technology, 2000, 6(5): 29 - 32.
- [6] 张代东, 王钦清. 金属纳米材料的发展动态研究[J]. 科技情报开发与经济, 2002, 12(5): 89 - 92.
ZHANG Dai-dong, WANG Qin-qing. Study on devel-

- oping tendency of metal nanometer materials[J]. *Sci/Tech Information Development & Economy*, 2002, 12(5): 89-92.
- [7] 杨应彬, 刘颖, 叶金文. 金属纳米粉末的制备方法[J]. *金属功能材料*, 2003, 10(5): 38-41.
YANG Yin-bin, LIU Ying, YE Jin-wen. A review of preparation for nanopowder of metal [J]. *Metallic Functional Materials*, 2003, 10(5): 38-41.
- [8] Yu K N, Kim D J, Chung H S, et al. Dispersed rod-like nickel powder synthesized by modified polyol process[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(24-25): 3992-3997.
- [9] ZHU Wei-hua, ZHANG Deng-jun, KE Jia-jun. Study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives[J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 56(1): 75-79.
- [10] 原鲜霞, 王荫东, 詹锋. 氢氧化镍电极导电剂的研究[J]. *功能材料*, 2001, 32(5): 496-498.
YUAN Xian-xia, WANG Yin-dong, ZHAN Feng. Study on conductive agent for nickel hydroxide electrode[J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, 32(5): 496-498.
- [11] 邓晓燕, 葛晓萍, 王荫东. 循环伏安法研究添加剂对镍电极的影响[J]. *青岛化工学院学报*, 2001, 22(4): 339-342.
DENG Xiao-yan, GE Xiao-ping, WANG Yin-dong. Effect of different additive on performance of nickel hydroxide electrode through CV[J]. *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology*, 2001, 22(4): 339-342.
- [12] 孔景临, 薛宽宏, 何春建. 镍纳米线电极的电化学氧化还原行为及其对乙醇的电化学氧化催化作用[J]. *应用化学*, 2001, 18(6): 462-465.
- KONG Jing-lin, XUE Kuai-hong, HE Chun-jian. Electrochemical redox behavior of Ni nanowire electrode and its application to catalysis of electrooxidation of ethanol[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2001, 18(6): 462-465.
- [13] WU Meiyin, WANG Jian-ming, ZHANG Jian-qing, et al. Structure and electrochemical performance of Mn-substituted nickel hydroxide[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2005, 21(5): 523-527.
- [14] 牛明勤, 吴介达. 超细镍粉的制备进展[J]. *精细化工*, 2003, 20(12): 715-717.
NIU Ming-qin, WU Jie-da. Research progress in preparation of ultrafine nickel powder [J]. *Fine Chemicals*, 2003, 20(12): 715-717.
- [15] 谢克难, 游贤贵. 超细镍粉的制备[J]. *四川有色金属*, 1998(2): 11-15.
XIE Ke-nan, YOU Xian-gui. Preparation of ultrafine nickel powder[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 1998(2): 11-15.
- [16] 高旭辉, 万永敏, 欧阳平凯. 纳米镍粉制备方法[J]. *化工纵横*, 2001(12): 4-5.
GAO Xu-hui, WAN Yong-min, OUYANG Ping-kai. Preparation method of nanometer nickel ultrafine[J]. *Comments & Reviews in C. I.*, 2001(12): 4-5.
- [17] 曹茂盛, 关长斌, 徐甲强. 纳米材料导论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001. 6-14.
CAO Mao-sheng, GUAN Chang-bin, XU Jia-qiang. *Nanomaterials Instruction*[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2001. 6-14.

(编辑 李艳红)