文章编号：1003－1251(2025)03－0073－08

具有包覆结构的 Ni-NiO 粉体制备及其形貌调控

陈永志[1a,2]，李佐红[1a]，罗 佳[3]，高 凯[1a]，张晓红[1]，余 勇[4]，王利华[1b]，周宏志[1a]

(1. 湖南理工学院 a. 机械工程学院，b. 能源与电气工程学院，湖南 岳阳 414000；2. 西安交通大学 机械工程学院，西安 710049；
3. 中机国际工程设计研究院有限责任公司，长沙 410000；4. 湖南英捷高科技有限责任公司，长沙 410000)

摘 要：采用水热法在 Ni 颗粒表面制备了 $Ni(OH)_2$ 包覆层，并在惰性气氛(Ar)下退火获得了具有包覆结构的 Ni-NiO 粉体复合材料。研究了尿素浓度、反应温度和反应时间对包覆结构粉体复合材料物相组成与微观形貌的影响。结果表明：随着尿素浓度的升高，Ni 颗粒表面形成的 $Ni(OH)_2$ 包覆层由初始的片状和颗粒状的混合结构逐渐转变为单一的片状结构，最终仅表现为颗粒状结构；随着反应温度上升，包覆层尺寸逐渐增大；延长反应时间不仅增加了包覆层尺寸，还显著增强了其厚度。在尿素浓度 0.3 mol/L、反应温度 150 ℃、反应时间 12 h 的条件下，Ni 颗粒表面可均匀地形成片状 $Ni(OH)_2$ 包覆层。此外，退火处理并未改变 Ni-NiO 粉体复合材料的微观形貌。本研究可为制备具有包覆结构的粉体复合材料提供理论与实践基础。

关 键 词：水热法；Ni-NiO；包覆结构；粉体复合材料

中图分类号：TB333 **文献标志码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1003－1251.2025.03.011

Preparation and Morphological Control of Ni-NiO Powder with Coating Structure

CHEN Yongzhi[1,2], LI Zuohong[1], LUO Jia[3], GAO Kai[1], ZHANG Xiaohong[1], YU Yong[4], WANG Lihua[1], ZHOU Hongzhi[1]

(1. Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China; 2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Changsha 410000, China;
4. Hunan Yingjie High-Tech Co., Ltd., Changsha 410000, China)

Abstract: A $Ni(OH)_2$ coating layer was prepared on the surface of Ni particles using the hydrothermal method, and Ni-NiO powder composites with a coated structure were obtained by annealing under an inert atmosphere(Ar). The effects of urea concentration, reaction temperature, and reaction time on the phase composition and microstructure of the coated powder composites were investigated. The results showed that as the urea concentration increased, the $Ni(OH)_2$ coating layer on the surface of the Ni particles gradually transformed from an initial mixed structure of flakes and granules into a pure flake structure, and eventually into a granular structure. With the increase in reaction temperature, the size of the coating layer increased progressively. Moreover, extending the reaction time not only enlarged the size of the coating layer but also significantly enhanced its thickness. Under the conditions of a urea concentration of 0.3 mol/L, a reaction temperature of 150 ℃, and a reaction time of 12 hours, a uniform flake-like $Ni(OH)_2$ coating layer was formed on the surface of Ni particles. Additionally, the annealing process did not alter the microstructure of the Ni-NiO powder composite. This study provides both theoretical and practical foundations for the prepa-

收稿日期：2024－09－12

基金项目：国家自然科学基金项目(52205054)；湖南省普通高等学校科技创新团队支持项目

作者简介：陈永志(1988—)，男，副教授，博士；王利华(1988—)，通信作者，女，副教授，博士。

ration of coated powder composites.

Key words: hydrothermal method; Ni-NiO; core-shell structure; powder composites

随着科技的迅猛发展,能够满足功能设计与性能定制需求的复合材料引起广大学者的关注。具有包覆结构的复合材料在催化[1]、传感[2]、生物医学[3]和能源存储[4]等领域展现出巨大的应用潜力和发展前景。Kocyigit 等[5]采用溶胶-凝胶法和化学还原法,制备了 Ag-HfO_2 纳米包覆结构,该结构利用了 Ag 的局部表面等离子体共振效应和 HfO_2 高介电常数的协同作用,提高了光生电子-空穴对的分离效率,显著增强了光催化性能。Asgari 等[6]通过超声辅助合成法制备了 SiO_2-ZnO 纳米包覆结构,SiO_2 核和 ZnO 壳的组合优化了电子传输路径,有效提高了传感器的灵敏度和反应速度。Oanh 等[7]采用热分解合成方法,制备了具有磁性和生物相容性的 $CoFe_2O_4$-Fe_3O_4 纳米包覆粒子,包覆结构能更有效地在外部交变磁场下产生热量,提高磁热疗效果。

具有包覆结构的粉体复合材料由于其具有多样化的外部形貌及较大的比表面积,在粉末冶金[8]、陶瓷增韧[9]、涂层[10]及能量存储和转换[11]等领域具有广泛的应用前景。Lin 等[12]通过化学镀法制备了 Mg-Zn 包覆粉体,Zn 壳层在烧结过程中形成的液相能够润湿并填充镁颗粒之间的空隙,增强颗粒间的连接,提高合金的强度和韧性。Shi 等[13]通过熔盐技术制备了 B_4C-TiB_2 包覆粉体,用于增韧 Al_2O_3 陶瓷,包覆结构在 Al_2O_3 中形成复杂的应力分布,使裂纹多方向扩展,耗散裂纹传播能量,显著提高了材料的断裂韧性。He 等[14]通过化学镀法制备了 Ag-Ni 包覆粉体,用于 NiCrAlY-Mo-Ag-Ni 涂层,包覆结构有效抑制了 Ag 在高温下的扩散,减少 Ag 的损耗,延长了材料使用寿命,同时 Ni 包覆层增强了 Ag 与 NiCrAlY 基体的结合强度,提高了涂层硬度。

Ni 作为一种存量丰富的金属增韧剂,因其具有与 3YSZ(3% 氧化钇稳定氧化锆)相似的弹性模量和晶体结构参数,可用于补强增韧 3YSZ。然而,Ni 与 3YSZ 的分离能仅为 930 mJ/m^2,界面结合力较弱,弱界面导致增韧效果不佳[15]。因此,提高两相界面的结合力成为开发高性能 Ni/3YSZ 复合陶瓷材料的关键。Delaforce 等[16]在研究 NiO/3YSZ 复合材料时发现,NiO 与 3YSZ 基体之间具有良好的界面结合性能,并且在高温条件下,Ni^{2+} 能够在 3YSZ 晶体中长距离扩散,使 NiO 与 3YSZ 形成冶金结合。因此,若能在 Ni 颗粒表面制备一层与 3YSZ 具有良好冶金结合的 NiO 层,不仅能显著改善粉体的分散性和稳定性,还能有效提升 Ni 颗粒的增韧效果。

目前大多数研究均采用 Ni 网、Ni 片和泡沫 Ni 等作为基底,制备具有包覆结构的 Ni-NiO 复合材料,而具有包覆结构的 Ni-NiO 粉体复合材料的研究较少。Liang 等[17]将泡沫 Ni 在300 ℃静态空气中煅烧得到具有泡沫状的 Ni-NiO 结构,该结构利用 Ni 的高导电性和 NiO 的高比表面积,提高了锂离子电池的循环稳定性和容量。许立峰[18]采用水热法在 Ni 网基底上合成了 $Ni(OH)_2$ 纳米片阵列,并在 350 ℃退火 2 h 的条件下,获得了多孔 Ni-NiO 包覆复合材料,通过增加 NiO 包覆层的厚度,不仅提高了材料的比电容,还增加了其结构稳定性。Liu 等[19]采用氢气还原法对 NiO 进行还原,制备了 Ni-NiO 包覆复合材料,通过优化还原条件,获得了高比电容、优异循环稳定性和良好倍率性能的复合材料。

本文采用水热法制备具有包覆结构的 Ni-NiO 粉体复合材料。利用非均相沉积原理在 Ni 颗粒表面制备形貌厚度可控的 $Ni(OH)_2$ 包覆层,通过在惰性气氛下退火处理,得到具有包覆结构的 Ni-NiO 粉体复合材料,并探究尿素浓度、反应温度及反应时间对 $Ni(OH)_2$ 包覆层结构的影响。研究结果可为制备具有包覆结构的粉体复合材料提供理论与实践基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

六水合硫酸镍($NiSO_4 \cdot 6H_2O$,98.5%),天津市福晨化学试剂有限公司;尿素($CO(NH_2)_2$,99%),国药集团化学试剂有限公司;氟化铵(NH_4F,96%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(C_2H_5OH),国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。羰基镍粉(Ni,中位粒径 D_{50} 为 10 μm),铜陵冠一材料科技有限公司。

1.2 反应原理

本研究采用水热法在 Ni 颗粒表面沉积厚度可控的 $Ni(OH)_2$ 包覆层,随后通过退火处理获得具有包覆结构的 Ni-NiO 粉体复合材料。沉积过

程中的主要反应方程式如下。

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = 2NH_3 + CO_2 \quad (1)$$

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$

$$Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2 \quad (3)$$

$$Ni(OH)_2 = NiO + H_2O \quad (4)$$

反应过程中,$CO(NH_2)_2$ 水解生成 NH_3 和 CO_2,NH_3 进一步水解生成 NH_4^+ 和 OH^-,OH^- 与 $NiSO_4$ 提供的 Ni^{2+} 共沉淀生成 $Ni(OH)_2$,并缓慢沉积在 Ni 颗粒表面,形成包覆层。

1.3　实验方法

称取 1.57 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 和 0.15 g NH_4F,加入到 20 mL 去离子水中;分别称取 0.12、0.36、0.6、1.2 g $CO(NH_2)_2$ 加入其中,配制不同尿素浓度的前驱体溶液;使用磁力搅拌器搅拌至晶体完全溶解,形成浅绿色透明的前驱体溶液;称取 5.2 g Ni 粉置于 50 mL 反应釜的聚四氟乙烯内衬中,并将前驱体溶液转移至聚四氟乙烯内衬中后,开始进行搅拌和超声处理,使前驱体溶液与 Ni 粉充分接触并防止 Ni 粉团聚;将内衬放入反应釜中密封,并置于电热恒温干燥箱中,设置不同的反应温度(120、150、180 ℃)和反应时间(6、12、18 h),反应结束后,随炉冷却至室温。为了纯化材料,使用去离子水和无水乙醇分别清洗五次,随后转移至恒温干燥箱(DHG101-1BS 型,绍兴博纬仪器设备有限公司)中,60 ℃干燥 12 h。将干燥后的粉末放入坩埚中,采用高温炉(GYS-1100C-S 型,合肥微元素实验室设备有限公司)对样品进行退火处理,在惰性气氛下 350 ℃保温 2 h,即可得到具有包覆结构的 Ni-NiO 粉体复合材料。Ni-NiO 粉体复合材料制备示意如图 1 所示。

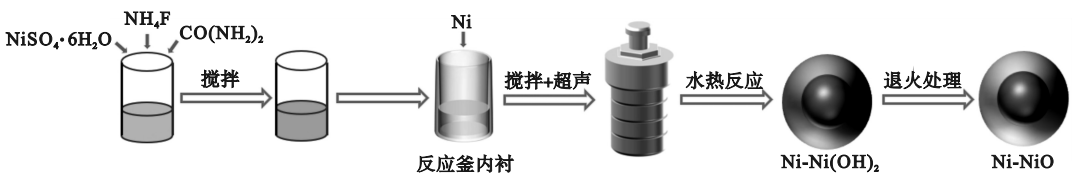


图 1　Ni-NiO 粉体复合材料制备示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the preparation of Ni-NiO powder composites

1.4　材料表征

采用 X 射线衍射仪(DX-2700A 型,丹东浩元仪器有限公司)对样品的物相组成进行定性分析。衍射仪参数为:Cu-Kα 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步进扫描方式进行扫描,步进角度 0.02°,扫描速率为 10(°)/min,扫描范围为 20° ~ 80°。采用扫描电子显微镜(JSM-IT100 型,日本电子)对包覆粉体复合材料的微观结构进行表征。

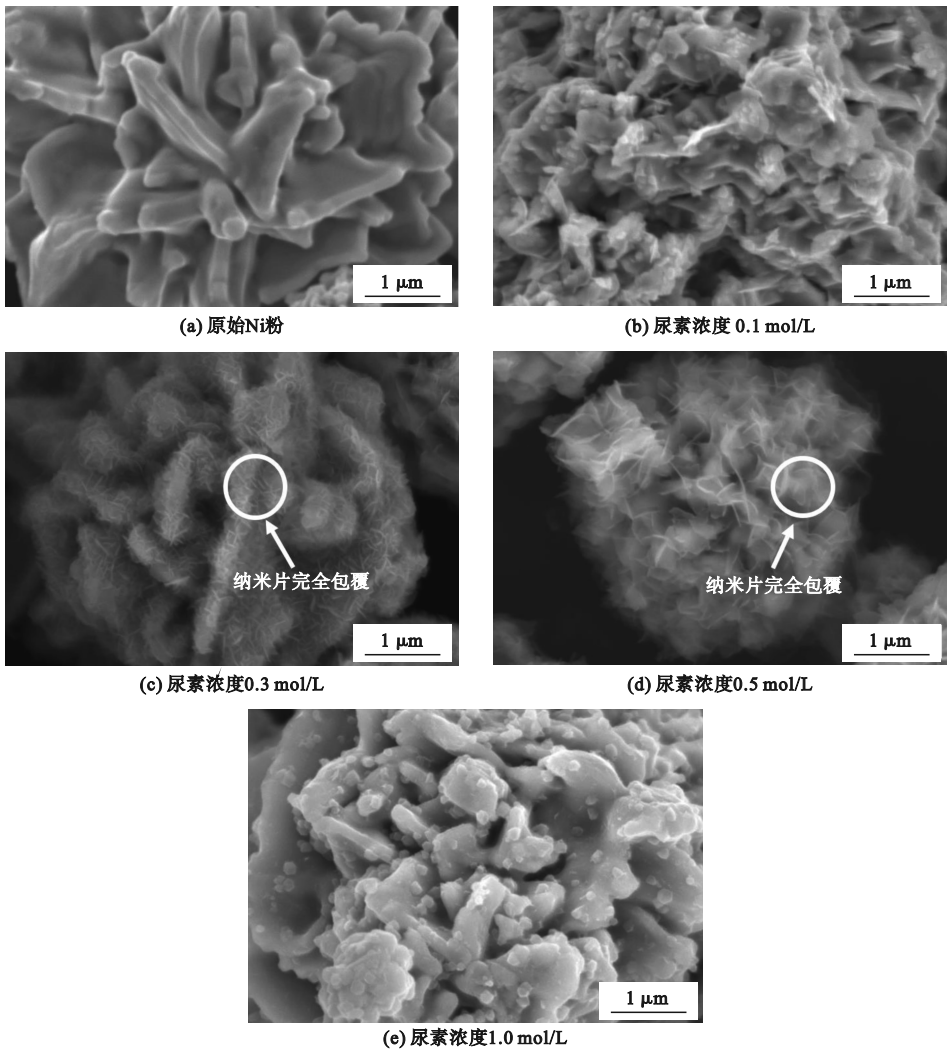
2　结果与讨论

2.1　尿素浓度的影响

在水热法制备 Ni 基粉体包覆复合材料的过程中,尿素作为沉淀剂,其浓度变化对 $Ni(OH)_2$ 包覆层相貌具有显著影响[20]。

图 2 为不同尿素浓度条件下(反应温度 150 ℃、反应时间 12 h)Ni-$Ni(OH)_2$ 粉体复合材料的扫描电镜(SEM)图。

由图 2(a)可见,Ni 粉呈多枝状,颗粒表面具有大量的分支突起,表面光滑。由图 2(b)可见,Ni 颗粒表面有明显的第二相形成,片状与颗粒状的第二相弥散分布于 Ni 颗粒表面,此时 Ni 颗粒表面较为粗糙,未被完全包覆。随着尿素浓度增加至 0.3 mol/L,如图 2(c)所示,颗粒状第二相消失,较小的纳米片密集分布在 Ni 颗粒表面并将其完全包覆。图 2(d)与图 2(c)相比可以看出,在 0.5 mol/L 尿素浓度下,片状第二相的厚度和尺寸均有所增加,较大的纳米片互相交织形成了网状结构,将 Ni 颗粒完全包覆。尿素浓度进一步增加至 1.0 mol/L 时,如图 2(e)所示,片状第二相已完全消失,Ni 颗粒表面仅存颗粒状的第二相。综上,随着尿素浓度的增加,Ni 颗粒表面形成的第二相形貌存在显著变化,由初始的片状和颗粒状的混合结构逐渐转变为单一的片状结构,最终仅表现为颗粒状结构。这主要是因为当尿素浓度较低时(如 0.1 mol/L),水解产生的 NH_3 有限,导致第二相的成核速率高于生长速率,从而形成了较多的纳米颗粒和少量纳米片。随着尿素浓度进一步增加(如 0.3 mol/L),水解产生的 NH_3 增加,第二相的晶核成核速率和生长速率相较于尿素浓度为 0.1 mol/L 时显著提高,生成了更多的纳米片。当尿素浓度进一步增加(如 0.5 mol/L)时,第二相的生长速率超过成核速率,导致纳米片长大。但值得注意的是,尽管形成了完整的包覆层,



(a) 原始Ni粉 (b) 尿素浓度 0.1 mol/L (c) 尿素浓度0.3 mol/L (d) 尿素浓度0.5 mol/L (e) 尿素浓度1.0 mol/L

图 2 不同尿素浓度下 Ni-Ni(OH)$_2$ 粉体复合材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Ni-Ni(OH)$_2$ powder composites at different urea concentrations

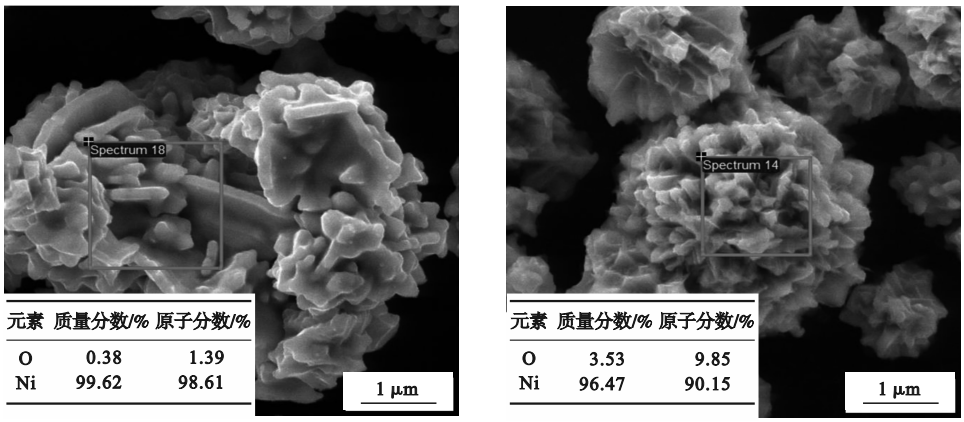
相互交织的纳米片相互堆叠使得包覆层均匀性有所下降。当尿素浓度达到1.0 mol/L时,纳米片状第二相消失。可能是由于高浓度尿素水解产生大量 NH_3,NH_3 溶于水形成高浓度的 $NH_3 \cdot H_2O$,$NH_3 \cdot H_2O$ 与 Ni^{2+} 形成稳定的六氨合镍复合物,降低了 Ni^{2+} 在溶液中的含量[21]。此时,第二相的成核速率远大于生长速率,导致仅形成颗粒状第二相,但这些纳米颗粒未能形成完整的包覆层。

图 3 为原始 Ni 粉和 0.3 mol/L 尿素浓度条件下水热处理后 Ni-Ni(OH)$_2$ 复合材料的 SEM 图及能谱分析结果。

由图 3 可知,经过水热处理,Ni 颗粒表面的氧元素含量显著增加,氧的原子分数由未经处理时的 1.39% 上升至 9.85%。这一变化清楚地表明,水热处理促使 Ni 颗粒表面形成了氧化物包覆层。

图 4 为不同尿素浓度下水热反应后粉体复合材料的 X 射线衍射(XRD)图。

由图 4 可见,在 44.5°、51.8° 和 76.4° 位置均出现了分别对应于 Ni(111)、(200) 和 (220) 晶面的衍射峰,与 Ni 标准图谱(PDF#87-0712)一一对应。此外,当尿素浓度增大到 0.5 mol/L 时,在 33.2°、38.6° 和 60.1° 位置处,出现了分别对应于 Ni(OH)$_2$(100)、(011) 和 (003) 晶面的衍射峰(箭头处为尿素浓度为 0.5 mol/L 时的局部放大图),与 Ni(OH)$_2$ 标准图谱(PDF#73-1520)一一对应。由此可以推断出 Ni 颗粒表面的第二相为 Ni(OH)$_2$。除属于 Ni 和 Ni(OH)$_2$ 的特征峰外,未观察到其它杂峰,说明制备 Ni-Ni(OH)$_2$ 粉体复合材料过程中没有引入其他杂质。此外,当尿素浓度分别为 0.1、0.3、1.0 mol/L 时,未检测到 Ni(OH)$_2$ 衍射峰,这可能是由于 Ni(OH)$_2$ 含量较低而无法被检测到。结合扫描电镜的表征结果可推断出,在尿素浓度为 0.1 mol/L 时,Ni 颗粒表面形成了 Ni(OH)$_2$ 包覆层。



(a) 原始Ni粉　　(b) 尿素浓度0.3 mol/L

图 3　不同尿素浓度下 Ni-Ni(OH)$_2$ 粉体复合材料的 SEM 图

Fig. 3　SEM images of Ni and O in Ni-Ni(OH)$_2$ powder composites under different urea concentrations

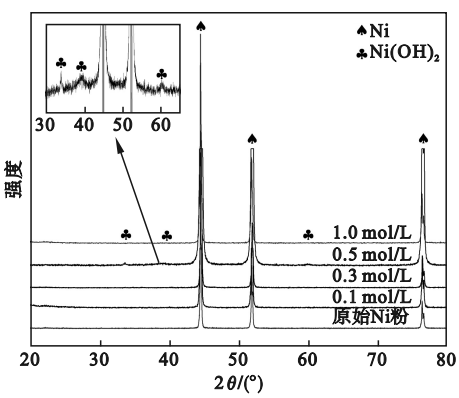


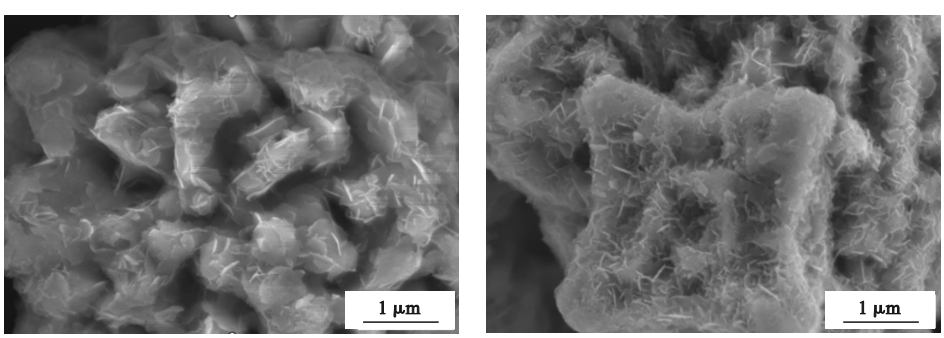
图 4　不同尿素浓度下水热反应后粉体复合材料的 XRD 图

Fig. 4　XRD patterns of powder composites after hydrothermalreaction at different urea concentrations

2.2　反应温度的影响

在水热法制备 Ni 基粉体包覆复合材料过程中,反应温度对材料的晶粒生长和包覆结构的均匀性起着至关重要的作用[22]。图 5 为不同反应温度条件下(尿素浓度 0.3 mol/L,反应时间12 h) Ni-Ni(OH)$_2$ 粉体复合材料的 SEM 图。

由图 5(a)可见,Ni 颗粒表面由尺寸较小的纳米片包覆,纳米片相互交织且整体结构较为疏松。由图 5(b)可见,纳米片的尺寸明显增大,结构紧密,尽管形成了包覆结构,但纳米片长大使得包覆不均匀。从图 5(a)、5(b)与图 2(c)可以看出,随着反应温度的升高,Ni 颗粒表面生成的纳米片状 Ni(OH)$_2$ 尺寸逐渐增大, 可能是由于尿素水解为吸热反应,温度升高会使溶液中的尿素分子获得更多的热能,提高 NH_3 的生成速率。同时,温度升高会使 $NH_3 \cdot H_2O$ 的解离程度增加,提高溶液中 OH^- 的浓度。此外,温度升高会加快溶液中 Ni^{2+} 与 OH^- 的运动速率,进而增大了纳米片的生长速率,导致生成的纳米片尺寸逐渐增大。然而,过大的纳米片交织,无法在 Ni 颗粒表面形成均匀的包覆层。



(a) 120 ℃　　(b) 180 ℃

图 5　不同反应温度下 Ni-Ni(OH)$_2$ 粉体复合材料的 SEM 图

Fig. 5　SEM images of Ni-Ni(OH)$_2$ powder composites at different reaction temperatures

图 6 为不同反应温度下水热反应后 Ni-Ni(OH)$_2$包覆结构的 XRD 图。

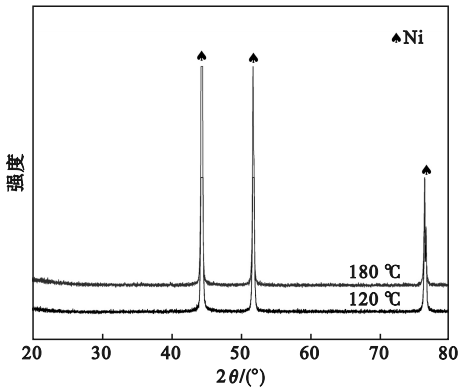


图 6 不同反应温度下水热反应后的粉体复合材料 XRD 图

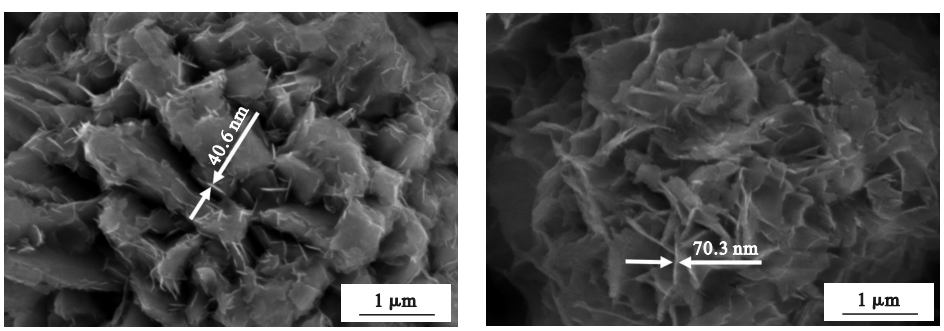
Fig. 6 XRD patterns of powder composites after hydrothermal reaction at different reaction temperatures

由图 6 可知,在 120 ℃与 180 ℃反应条件下,均未观察到明显的 $Ni(OH)_2$ 特征衍射峰。这可能是由于 $Ni(OH)_2$ 特征衍射峰较弱,其衍射信号被 Ni 的强衍射峰所掩盖,导致未能检测到 $Ni(OH)_2$ 衍射峰。结合图 4 结论可推断出,Ni 颗粒表面形成了纳米片状 $Ni(OH)_2$ 包覆层。

2.3 反应时间的影响

在水热法制备具有包覆结构的 Ni-$Ni(OH)_2$ 粉体复合材料的过程中,反应时间对纳米片的大小形貌起着关键作用[23]。图 7 为不同反应时间下(尿素浓度 0.3 mol/L,反应温度 150 ℃)粉体复合材料的 SEM 图。

由图 7(a)可见,Ni 颗粒的枝杈上分布着大量的尺寸较小的纳米片(40.6 nm),未能形成完整的包覆层。当反应时间延长至 18 h 时,如图 7(b)所示,纳米片的尺寸和厚度显著增加(70.3 nm),这些纳米片紧密堆积并相互交叠,形成了复杂的花瓣状结构。由图 7 可知,在尿素浓度和反应温度固定的情况下,随着反应时间的延长,$Ni(OH)_2$ 纳米片的尺寸和厚度逐渐增加。这主要是由于增加反应时间使得反应进行更加充分,溶液中更多的 Ni^{2+} 与 OH^- 反应生成 $Ni(OH)_2$。但过长的反应时间会导致部分区域的纳米片重叠,未能均匀覆盖 Ni 颗粒基底,导致包覆结构不均匀,包覆效果下降。



(a) 6 h (b) 18 h

图 7 不同反应时间下 Ni-$Ni(OH)_2$ 粉体复合材料的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of Ni-$Ni(OH)_2$ powder composites at different reaction times

图 8 为不同反应时间下水热反应后 Ni-$Ni(OH)_2$ 包覆结构的 XRD 图。从图中可以看出,当反应时间为 6 h 时,未观察到 $Ni(OH)_2$ 特征衍射峰。这可能是由于水热反应生成的片状 $Ni(OH)_2$ 含量相对较低,低于 XRD 检测下限。当反应时间延长至 18 h 时,在 33.2°、38.6°和 60.1°的位置,分别出现了对应于 $Ni(OH)_2$(100)、(011)和(003)晶面的明显衍射峰,这与 $Ni(OH)_2$ 的标准图谱(PDF#73-1520)相一致。

2.4 退火处理

图 9 为不同水热时间(尿素浓度为 0.3 mol/L、反应温度为 150 ℃)获得的 Ni-$Ni(OH)_2$ 粉体复合材料在 350 ℃条件下退火 2 h 后的 SEM 图与 XRD 图。

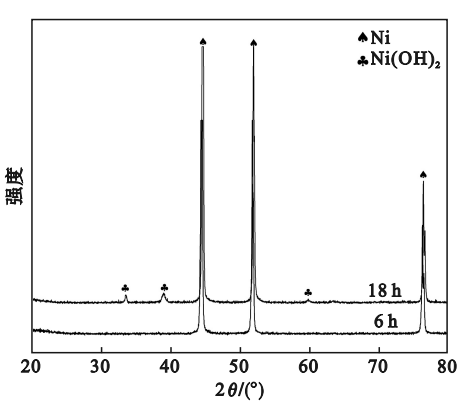
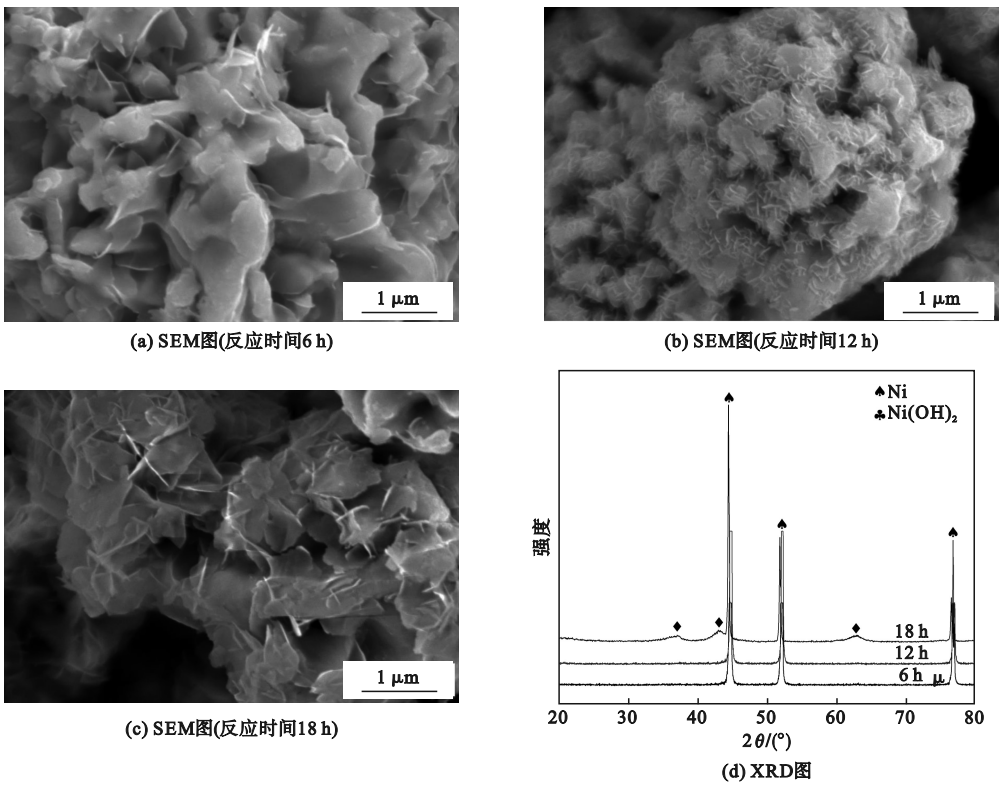


图 8 不同反应时间下水热反应后粉体复合材料的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of powder composites after hydrothermal reaction at different reaction times

将图 9 与退火前的图 7(a)、图 2(c)、图 7(b)对比可知,退火处理后纳米片结构形貌变化不大,Ni 颗粒表面仍被无序排列的纳米片包覆,表明退火处理并未显著改变纳米片的微观结构形貌。由图 9(d)可见,当水热反应时间为 6 h 和 12 h 时,未检测到 NiO 特征衍射峰,这与样品退火前未检测到 $Ni(OH)_2$ 的结果一致。当反应时间延长至 18 h 时,在 37.2°、43.3°和 62.9°的位置出现了与 NiO 标准图谱(PDF#89-7131)一致的明显特征峰,对应于 NiO 的(001)、(200)和(111)晶面,表明经过退火处理后,$Ni(OH)_2$ 已成功转化为 NiO,同时保留了 Ni 核的晶体结构。



(a) SEM图(反应时间6 h)　(b) SEM图(反应时间12 h)

(c) SEM图(反应时间18 h)　(d) XRD图

图 9　不同反应时间条件下退火后粉体复合材料的 SEM 图及 XRD 图

Fig. 9　SEM images and XRD patterns of powder compositos after annealing under different reaction time conditions

3　结论

本文采用水热法制备了具有包覆结构的粉末状 Ni-NiO 复合材料,并在惰性环境下通过退火处理,最终获得了 Ni-NiO 粉体复合材料。探究了尿素浓度、反应温度及反应时间对包覆结构形貌的影响,得到如下结论。

1)尿素浓度对 Ni 颗粒表面的 $Ni(OH)_2$ 包覆层形貌具有显著影响。随着尿素浓度的增大,由于第二相的形核与生长速率差异,导致包覆层由片状/颗粒状混合结构逐渐转变为单一的片状结构,最终在 Ni 颗粒表面仅展现出颗粒状的第二相结构。

2)随着水热温度的升高与反应时间的延长,$Ni(OH)_2$ 包覆层的片状第二相尺寸显著增大。但过大尺寸的片状第二相易于相互堆叠,使其与 Ni 颗粒表面的贴合性降低,不利于包覆层在其表面的均匀包覆。尿素浓度为 0.3 mol/L、反应温度为 150 ℃、反应时间为 12 h 的条件下,Ni 颗粒表面可形成较为均匀且致密的 $Ni(OH)_2$ 片状包覆层。

参考文献(References):

[1] CHEPKASOV I V, RADINA A D, KVASHNIN A G. Structure-driven tuning of catalytic properties of core-shell nanostructures[J]. Nanoscale, 2024, 16(12): 5870 – 5892.

[2] BHOGAL S, KAUR K, MALIK A K, et al. Core-shell structured molecularly imprinted materials for sensing applications [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2020, 133: 116043.

[3] TANG J, HUANG C Y, LIU Y Q, et al. Metal-organic framework nanoshell structures: preparation and biomedical applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 490: 215211.

[4] MAITI A, BISWAL R, DEBNATH S, et al. The energy storage application of core-/yolk shell structures in sodium batteries[J]. Energy Advances, 2024, 3(6): 1238 – 1264.

[5] KOCYIGIT A, ERDOGAN E, CANPOLAT N, et al. Improving photocatalytic efficiency: harnessing the importance of Ag@ HfO_2 core-shell nanostructures[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2024, 191: 112033.

[6] ASGARI M, SABOOR F H, AMOUZESH S P, et al. Facile ultrasonic-assisted synthesis of SiO_2/ZnO core/shell nanostructures: a selective ethanol sensor at low temperatures with enhanced recovery[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 368: 132187.

[7] OANH K T V, PHONG H T L, VAN D N, et al. Magnetic, biocompatible $CoFe_2O_4$/Fe_3O_4 core/shell nanoparticles: designing and improved hyperthermia properties[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2023, 25(10): 212.

[8] DUAN J F, LI L K, TONG Y G, et al. Core-shell structured h-BN@ Ni reinforced CoCrNi-based self-lubricating composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 448: 128939.

[9] HU Y Y, XIE Y H, XIN H M, et al. Nano/microstructures and mechanical properties of Al_2O_3-TiC ceramic composites reinforced with Al_2O_3@ RGO nanohybrids[J]. Ceramics International, 2022, 48(19): 27536 – 27549.

[10] LI Q K, ZHANG N, GAO Y J, et al. Effect of the core-shell structure powders on the microstructure and thermal conduction property of YSZ/Cu composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 424: 127658.

[11] XU H, YU Y T, WENG L, et al. Effect of structural design of core-shell particles and core-shell-shell particles on PVDF dielectric energy storage composite films[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 31: 3320 – 3331.

[12] LIN T, LI Q S, DONG J H, et al. A MgZn alloy with network structure prepared by powder metallurgy with core-shell powder[J]. Materials Letters, 2024, 372: 137048.

[13] SHI Y J, LI W X, ZHANG X R, et al. Construction and toughening mechanism of B_4C@ TiB_2 core-shell structural units inside the SiC ceramic[J]. Ceramics International, 2024, 50(17): 31665 – 31672.

[14] HE N R, FANG Z W, JIA J H, et al. Tribological properties of Ni-based composite coatings with addition of Ag@ Ni core-shell particles over multiple thermal cycles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(2): 618 – 628.

[15] PECHARROMÁN C, ESTEBAN-BETEGÓN F, BARTOLOMÉ J F, et al. Theoretical model of hardening in zirconianickel nanoparticle composites[J]. Nono Letters, 2004, 4(4): 747 – 751.

[16] DELAFORCE P M, YEOMANS J A, FILKIN N C, et al. Effect of NiO on the phase stability and microstructure of yttria stabilized zirconia[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(3): 918 – 924.

[17] LIANG J Y, WANG Y Z, WANG C C, et al. *In situ* formation of NiO on Ni foam prepared with a novel leaven dough method as an outstanding electrocatalyst for oxygen evolution reactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(25): 9797 – 9806.

[18] 许立峰. Ni/NiO 核 – 壳纳米结构的制备及其电化学性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2017.

[19] LIU M M, CHANG J, SUN J, et al. A facile preparation of NiO/Ni composites as high-performance pseudocapacitor materials[J]. RSC Advances, 2013, 3(21): 8003 – 8008.

[20] MALI D P, PATIL R T, PATIL A S, et al. Facile synthesis of NiO nanoflakes via hydrothermal route: effect of urea concentration[J]. Chemical Physics Letters, 2021, 770: 138431.

[21] HOA N D, TONG P V, HUNG C M, et al. Urea mediated synthesis of $Ni(OH)_2$ nanowires and their conversion into NiO nanostructure for hydrogen gas-sensing application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(19): 9446 – 9453.

[22] KIM G, NA C W, MYUNG Y. Facile one-pot synthesis of nickel nanoparticles by hydrothermal method[J]. Materials, 2022, 16(1): 76.

[23] ZHENG S Q, LIM S S, FOO C Y, et al. Solvothermal synthesis of nanostructured nickel-based metal-organic frameworks (Ni-MOFs) with enhanced electrochemical performance for symmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(29): 11894 – 11913.

(责任编辑: 徐淑姣)