

逢甲大學學生報告 ePaper

簡易合成NiO三維奈米結構應用於超級電容器

**Facile Route to an Efficient NiO Supercapacitor with
a Three-Dimensional Nanonetwork Morphology**

作者：林珈嬋

系級：材料三甲

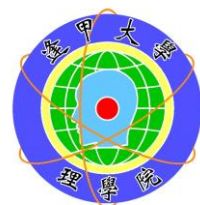
學號：D0491536

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：106 學年度 第二學期



中文摘要

鎳的氧化物/氫氧化物，如： NiO 、 Ni(OH)_2 、 NiCo_2O_4 ，由於低成本和對環境友好等優點在能量儲存應用中引起了極大關注，它的表面積與比電容值有直接的關係，通常表面積越大比電容越高，關於氫氧化鎳的許多研究中都以合成各種形態和改善比表面積為目的，其中，以三維多孔結構(如:花狀結構，絨毛狀，奈米管陣列)最受到關注，因為它們可以促進電解質和活性物質之間的電化學反應。

本研究主要是以水熱法(Hydrothermal)製備三種不同形貌的氧化鎳奈米結構，並比較其電化學特性，透過調整前驅液的 pH 值來改變氫氧化鎳形貌，且成功找到其中有序的規律，將水熱得到的氫氧化鎳煨燒即獲得氧化鎳奈米結構。經分析證實，在三種形態中，具有獨特三維網絡和最高孔隙體積的奈米花狀氧化鎳為優異的電極，擁有最大的比電容值，且顯示出較好的超級電容性能，原因是氧化鎳的孔洞，提供電解質接觸和運輸的優勢，而花狀氧化鎳結構中的三維奈米通道，提供更長的電子通路，研究表明，形成三維奈米網絡是提高超級電容器電化學性能的直接手段。

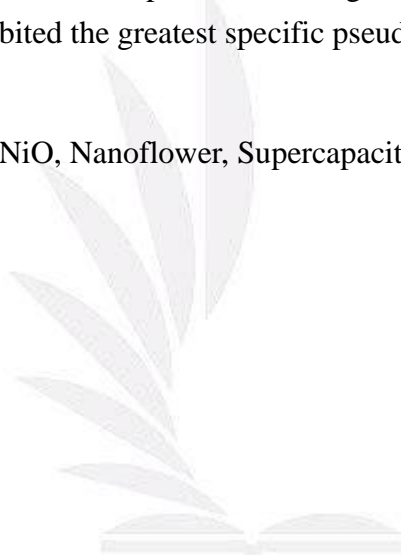
關鍵字：水熱法、氧化鎳、奈米花狀、超級電容器

Abstract

Nickel oxide/hydroxide such as NiO, Ni(OH)₂, NiCo₂O₄, have attracted great attention in energy storage applications due to their advantages of low cost and environmental friendliness. In general, the larger the specific surface area, the higher the specific capacitance value. Therefore, it is effective to synthesize various nanostructure to improve the specific surface area.

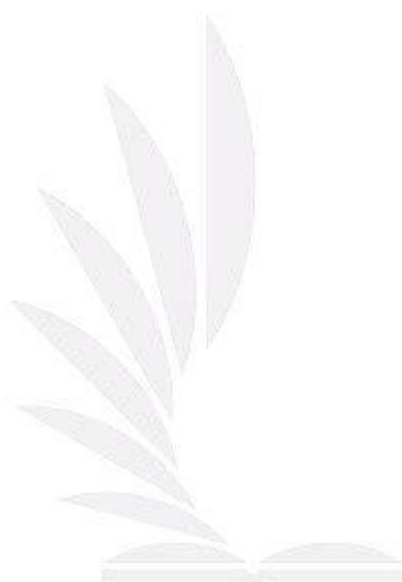
In this article, we prepared three nickel oxide nanostructures with different morphology like flower-, slice-, and particle shapes by hydrothermal method and compared their electrochemical properties. The morphology of as-prepared Ni(OH)₂ by controlling the pH of the solution. The nanoflower shaped NiO, having the greatest pore volume but the lowest surface area, exhibited the greatest specific pseudocapacitance.

Keyword : Hydrothermal, NiO, Nanoflower, Supercapacitor



目次

前言	1
實驗	2
結果與討論	4
結論	11
問題與討論	11
心得	11
參考文獻	1



前言

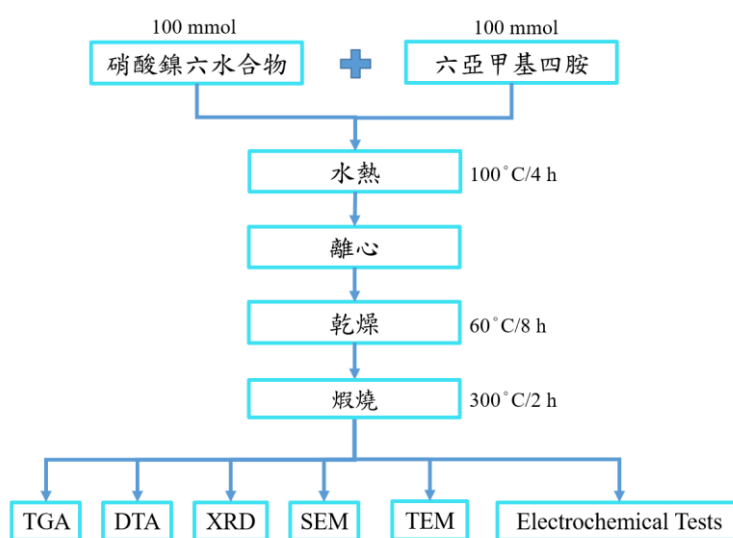
近年來電子設備快速發展，對高能量密度與高功率密度的需求日漸提高，因此儲能元件的開發受到了很大的關注，而超級電容器即為其中受到廣泛研究的一項儲能系統。電化學電容器也被稱為超級電容器，依儲能機制區分，可分為電雙層電容器和擬電容器兩大類，材料的氧化還原反應是擬電容器儲存能量來源，因此電極材料大多應用過渡金屬元素，因為半填滿或空的 d 軌域，可以使它形成多種氧化物。氧化鈦因為氧化還原可逆性高、優異的電化學性質等優點被廣泛的研究，但其價格昂貴，使它僅被用來研究，而無法大量生產實際應用。

鎳的氧化物擁有高理論比電容值、高功率密度、低材料成本、資源豐富和熱穩定性佳等優點，被視為是很有前途的電極材料。通常，金屬氧化物的比電容值會隨著其表面積的增加而顯著增加，因為表面積越大就會有更多的地方進行氧化還原反應，氧化鎳的合成方式及形態都對其電化學性能影響巨大，因為形態與比表面積密切相關。從這個觀點來看，已經有許多改善氧化鎳比表面積的例子，有的添加界面活性劑，有的透過溶膠凝膠法製備，還有陽極氧化等方法來合成具有高比表面積的各種多孔奈米結構。

然而，關於獨特形態依賴性超級電容性質與比表面積特性的系統研究很少，因此在本文中，我們以一種可以簡單控制的方式，製備各種形態的多孔氧化鎳奈米結構，如：花狀、片狀和顆粒形狀，並加以探討各個型態的電化學電容特性。證明了電化學性質取決於奈米結構的連接性和每個樣品的有效活性位點，而不是表面區域本身，且進一步證實具有最低表面積重量比的花狀氧化鎳奈米結構，成為了具有最大比電容值的優異電極。

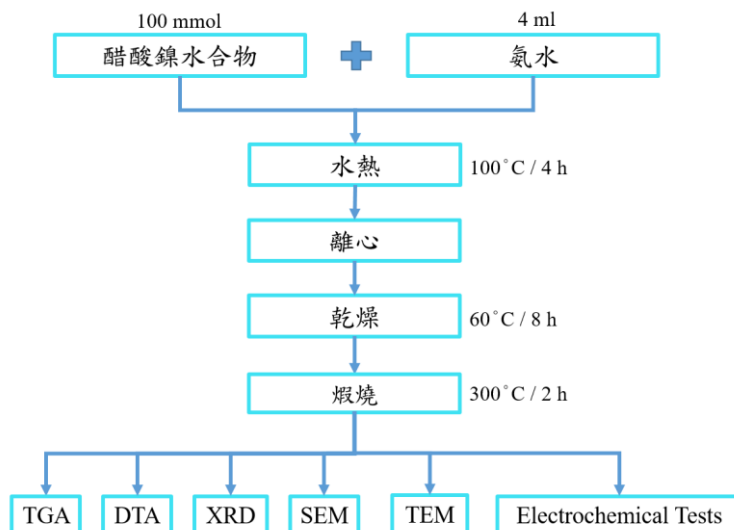
實驗

本實驗透過水熱法製備出三種不同形貌的氧化鎳奈米結構。首先為奈米花狀結構，100 mmol 的硝酸鎳六水合物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加上 100 mmol 的六亞甲基四胺(HMTA)作為前驅液，放入鐵氟龍罐裡以 100°C進行水熱 4 小時，接著等冷卻到室溫後取出，將裡面的溶液進行離心後放置在 60°C的環境裡乾燥 8 小時，乾燥後的粉體以 300°C進行煅燒 2 小時，最後我們得到奈米花狀的氧化鎳粉體，再進行以下測試，如圖一所示：



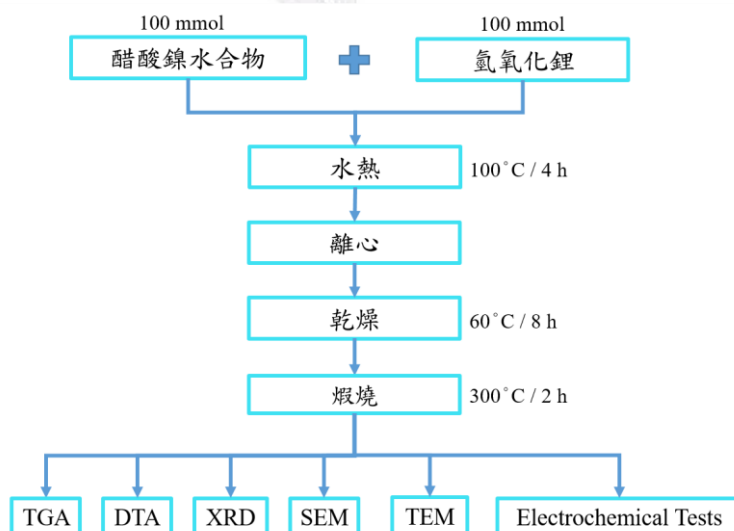
圖一、奈米花狀氧化鎳實驗流程圖

第二種是奈米片狀的氧化鎳結構，100 mmol 的醋酸鎳水合物($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 加上 4 ml 的氨水(NH_4OH)作為前驅液，放入鐵氟龍罐裡以 100°C進行水熱 4 小時，接著等冷卻到室溫後取出，將裡面的溶液進行離心後放置在 60°C的環境裡乾燥 8 小時，乾燥後的粉體以 300°C進行煅燒 2 小時，最後我們得到奈米片狀的氧化鎳粉體，再進行以下測試，如圖二所示：



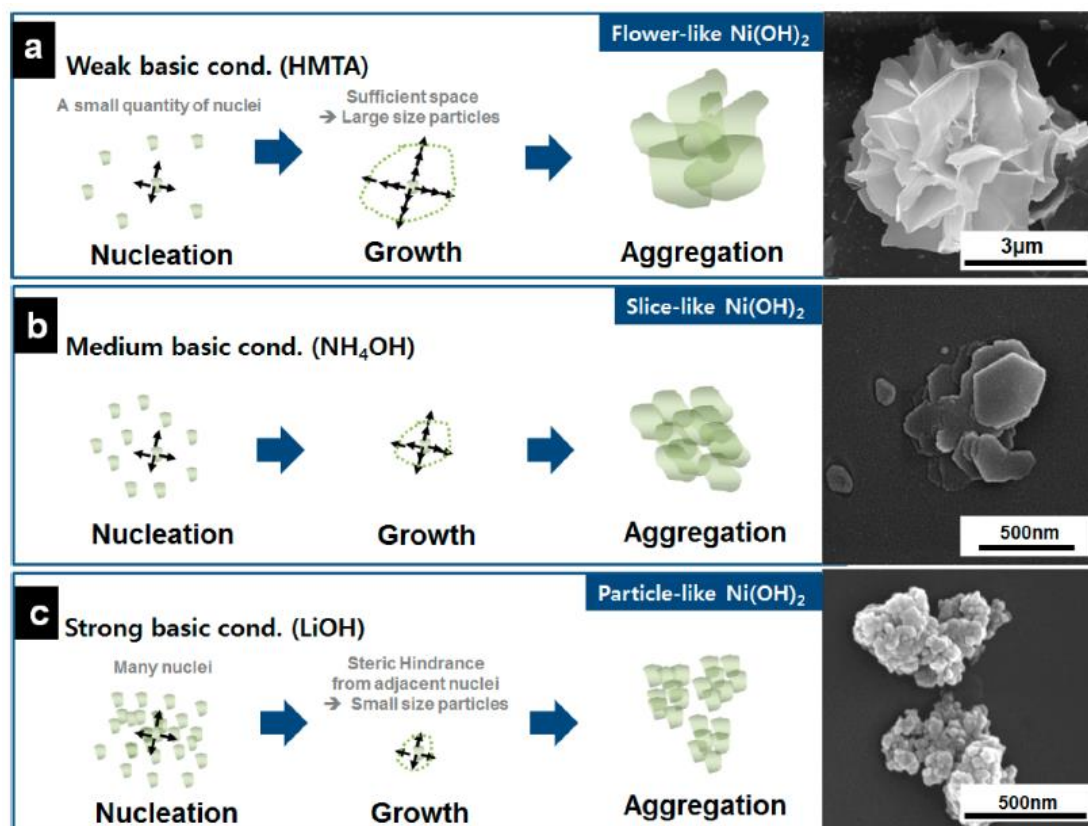
圖二、奈米片狀氧化鎳實驗流程圖

第三種是奈米顆粒狀的氧化鎳結構，100 mmol 的醋酸鎳水合物 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 加上 100 mmol 的氫氧化鋰 (LiOH) 作為前驅液，放入鐵氟龍罐裡以 100°C 進行水熱 4 小時，接著等冷卻到室溫後取出，將裡面的溶液進行離心後放置在 60°C 的環境裡乾燥 8 小時，乾燥後的粉體以 300°C 進行煅燒 2 小時，最後我們得到奈米顆粒狀的氧化鎳粉體，再進行以下測試，如圖三所示：



圖三、奈米顆粒狀氧化鎳實驗流程圖

結果與討論

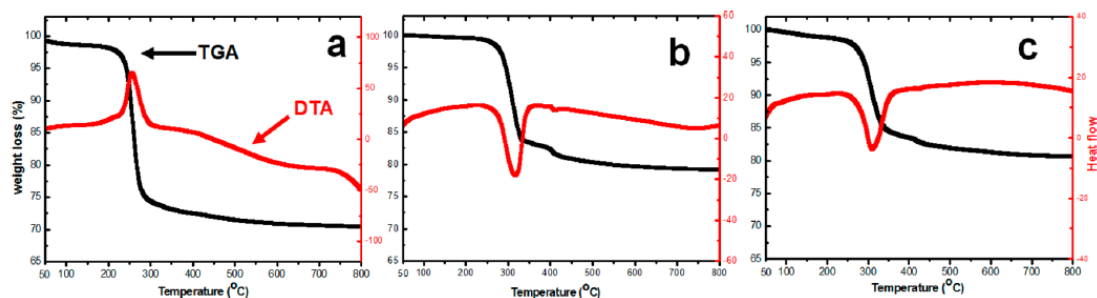


方案一、不同的 pH 條件下(a)花狀(b)片狀(c)顆粒狀之 Ni(OH)₂ 形成過程示意圖，相應 SEM 圖像位於右側。

由 SEM 圖顯示，三種不同形狀（奈米花，奈米片和奈米顆粒）的氫氧化鎳奈米結構可以通過簡單的變鹼和鎳的前驅物來合成。在弱鹼 HMTA 溶液中形成直徑約 3-5 µm 的花狀氫氧化鎳奈米結構，而在 NH₄OH 溶液中合成直徑範圍為 300-530 nm 的奈米片狀氫氧化鎳，通過使用 LiOH 將酸度改變為強鹼，得到約 50 nm 的氫氧化鎳奈米顆粒。

氫氧化鎳的形成過程是由鎳離子與分解的 OH⁻產生的核開始，隨後它會聚集、自組裝成具有特定晶體取向與形態的奈米結構，它的驅動力是為了讓表面能最小化，氫氧化鎳奈米結構的不同形態可歸因於鹼的解離速率，它決定了解離的 OH⁻與鎳前趨物之間的反應。

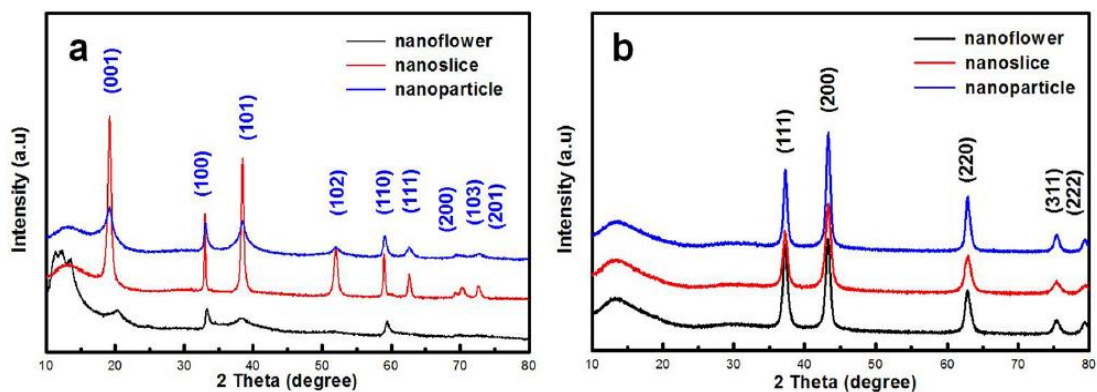
較弱的鹼 HMTA 生成 OH⁻的速度非常緩慢且形成的核也相對少量，因此核有足夠的時間和空間來增加大小。添加 NH₄OH 形成的奈米片是最常見的六方晶堆疊。而強鹼 LiOH 大量又快速的解離 OH⁻，溶液中相鄰的核互相阻礙，使它不能進一步生長成更大的顆粒，導致最後得到相對小尺寸的奈米顆粒。



圖一、(a)奈米花(b)奈米片(c)奈米顆粒 Ni(OH)₂加熱之熱重分析圖 (Thermogravimetric analysis, TGA)和熱差分析圖(Differential Thermal Analysis, DTA)。

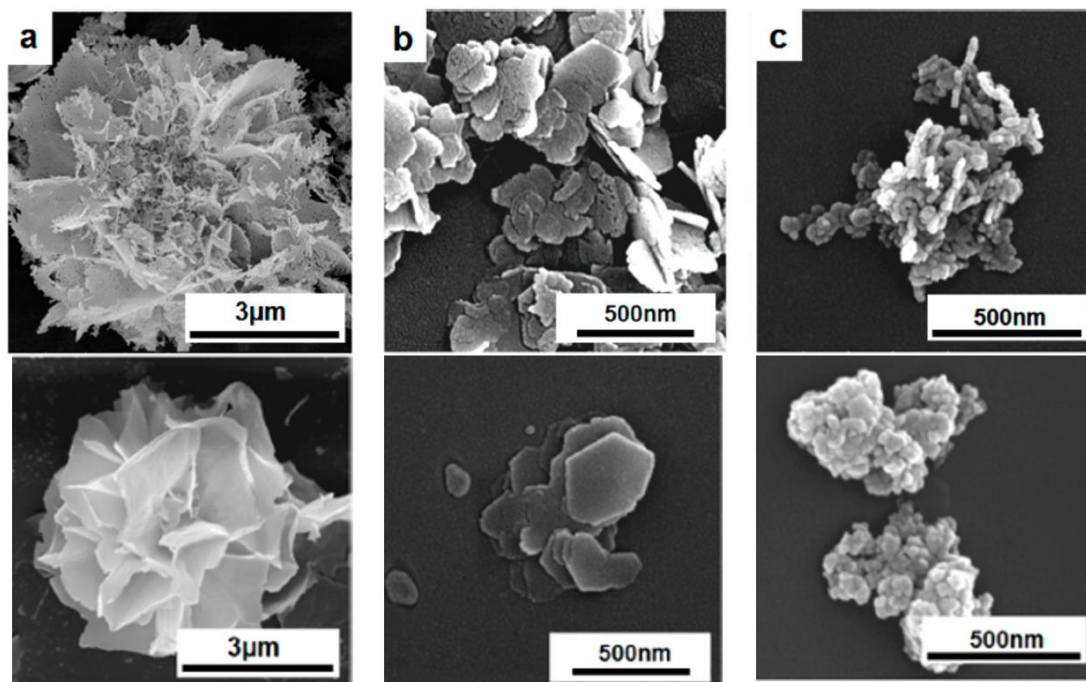
氫氧化鎳是具有高電容的多孔氧化鎳的前驅物，氫氧化鎳在 300°C煨燒 2 小時的過程中，伴隨著奈米晶體的轉化與分解，最後得到氧化鎳。為了研究煨燒期間的反應，本實驗在 100 至 800°C 的溫度範圍內，以 10°C/min 的加熱速率在空氣條件下檢驗了 TGA 和 DTA。重量減輕是由於水分子蒸發，這使孔隙產生。

DTA 圖中峰的位置與發生結構變化的 TGA 曲線的一階導數的溫度相匹配，且能看到奈米花氫氧化鎳到氧化鎳的轉變過程中是放熱，而奈米片和奈米顆粒形狀的則為吸熱，這可能是由於不同相氫氧化鎳轉變的反應不同。途中還能看到重量穩定後，奈米花的重量損失比其他兩個還要多 10%，這可以歸因於花狀結構中嵌入的水較多。



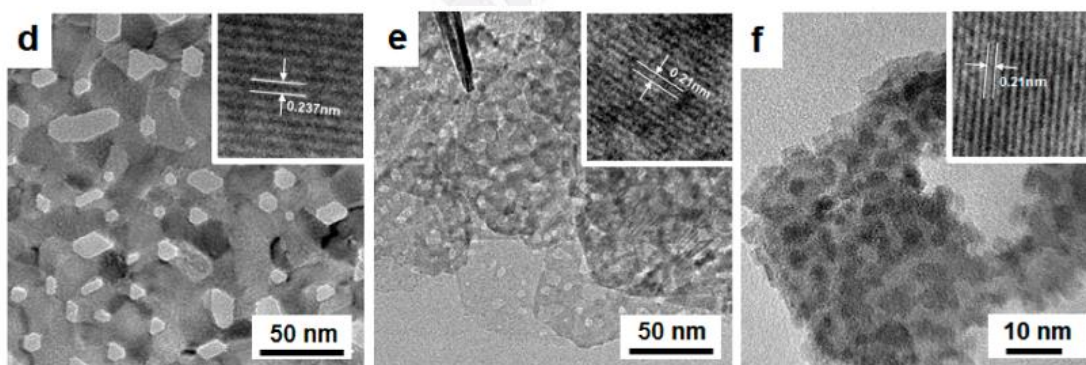
圖二、(a)未煨燒 Ni(OH)₂之 X 光繞射 (X-ray Diffraction, XRD)圖(b)煨燒後 NiO 之 XRD 圖。

由 a 圖可以看到，花狀的氫氧化鎳之 peak 與其它兩者不同，因為它是 α -Ni(OH)₂，而其他兩個則為 β -Ni(OH)₂，XRD 中峰的相對較低的強度，意味著 α 相的氫氧化鎳有較低的結晶度或較小的單晶尺寸。氫氧化鎳經煨燒過後的 peak 一致，證明三種奈米結構都轉變為氧化鎳。



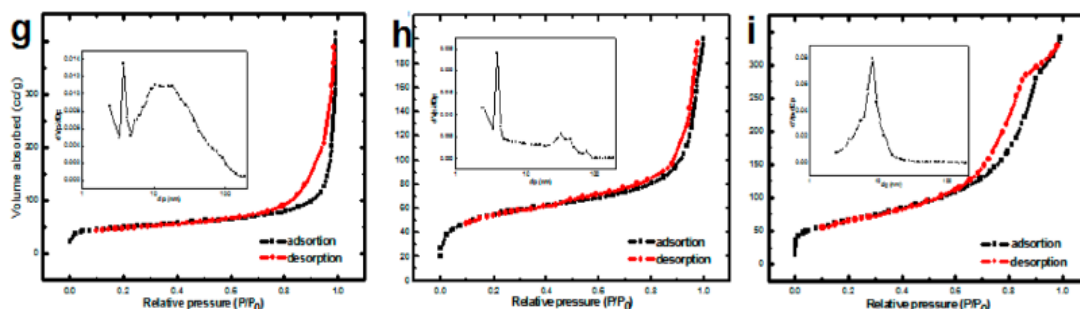
圖三、(a)奈米花(b)奈米片(c)奈米顆粒煅燒前後之掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)圖。

通過圖三的 SEM 圖像可以明確看到奈米形狀的外部形貌和大小在煅燒前後差異不大，唯一不同的是看到許多因氫氧化鎳的熱分解產生的孔隙。



圖四、(a)奈米花(b)奈米片(c)奈米顆粒 NiO 之穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)圖。

通過 HR-TEM 檢測證實了氧化鎳奈米結構的孔徑平均直徑分別為 16, 6 和 8 nm，且放大晶格條紋證實間距為約 0.21 和 0.24 nm，都有對應道立方晶體氧化鎳的(200)和(111)晶面。



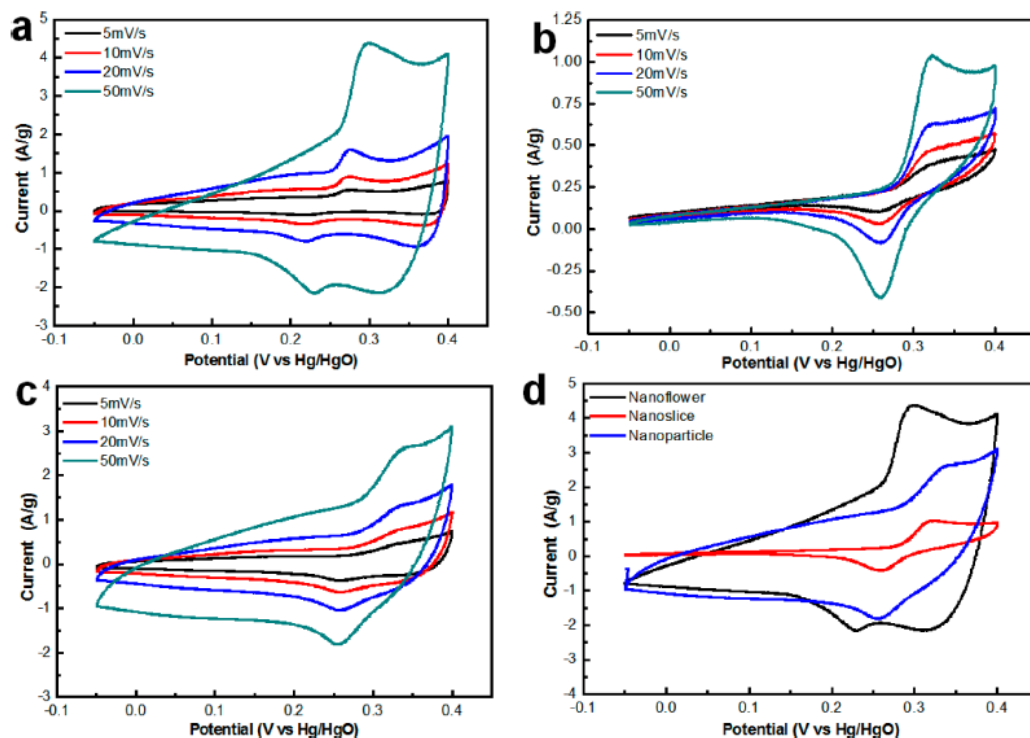
圖五、(a)奈米花(b)奈米片(c)奈米顆粒 NiO 之等溫氮氣吸脫附曲線圖。

奈米花、奈米片和奈米顆粒形狀氧化鎳的等溫氮氣吸脫附曲線是 IV 型，且在相對低壓下顯示出較窄的磁滯環，表明它們的介孔結構相當開放。NiO 的孔徑分佈根據結構而變化，奈米片和奈米顆粒主要分別具有 3.8 和 8 nm 尺寸的中孔，而奈米花狀 NiO 呈現雙峰型孔徑分佈，最大值峰集中在 3.8 和 15 nm。

表一、三種 NiO 奈米結構表面積，孔徑和總孔體積比較。

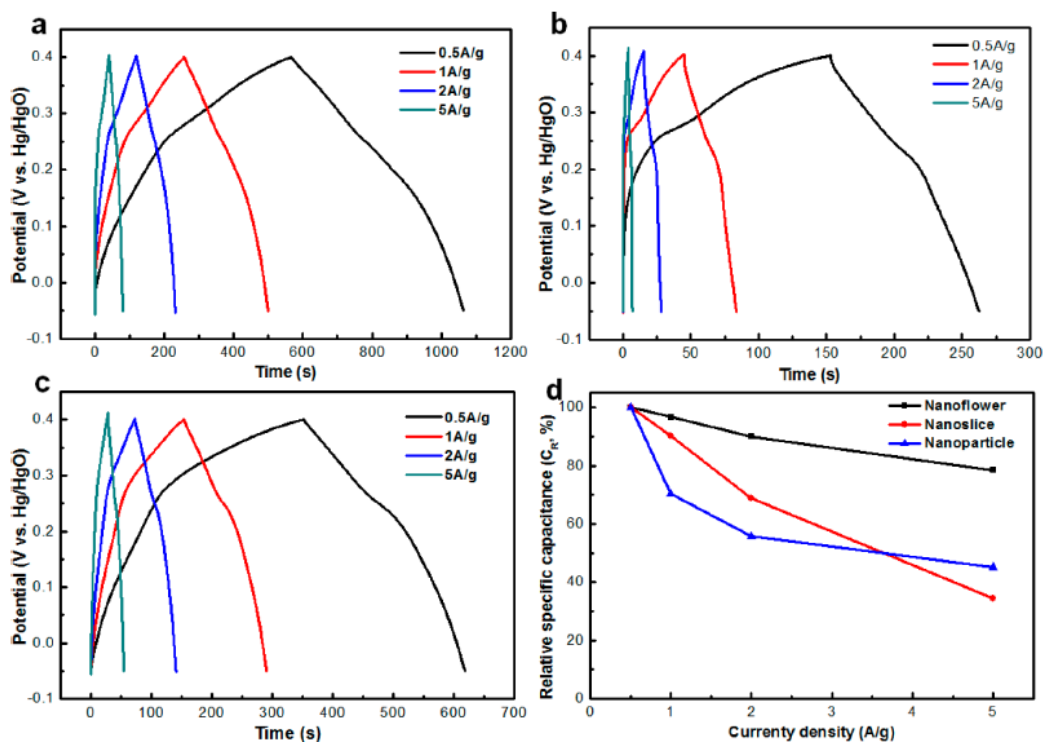
	Nanoflower	Nanoslice	Nanoparticle
Surface area (m ² / g)	159	193	233 WIN
Pore size (nm)	16.7 WIN	6.3	8.8
Total pore volume (cm ³ / g)	0.66 WIN	0.30	0.51

表 1 整理出，三種結構氧化鎳的比表面積分別為 159，193 和 233 m²/g，平均孔徑分別為 16.7，6.3 和 8.8 nm，這與 TEM 圖相符合。



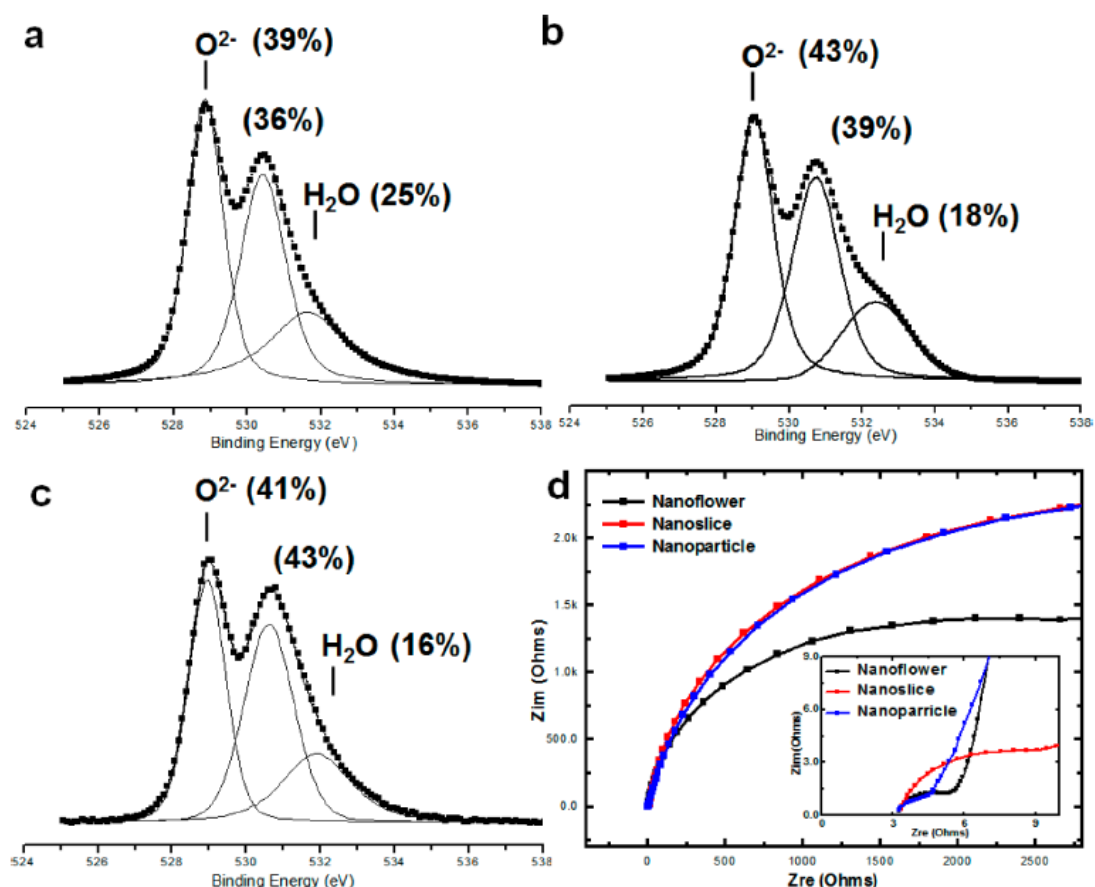
圖六、(a)花狀(b)片狀(c)顆粒狀 NiO 測得之循環伏安(Cyclic voltammogram, CV)圖；(d)比較各種形貌 NiO 在掃描速率 50 mV/s 時之 CV 圖。

圖 4 為循環伏安圖，以不同的掃描速率對氧化鎳奈米結構進行循環伏安圖測試。由 CV 曲線觀察到擬電容器在氧化還原過程中產生的氧化和還原峰。隨著掃描速率的增加，CV 曲線的面積增加，這意味著比電容值隨之變大，最後看到三種奈米結構的 CV 圖疊圖就能得知花狀結構的比電容值最大。



圖七、(a)花狀(b)片狀(c)顆粒狀 NiO 在不同電流密度下測得之充放電曲線圖；
(d)各型態在不同電流密度下測得之對應比電容值。

圖七為不同形貌氧化鎳的充放電曲線圖，從圖中看出奈米花狀結構的放電時間比奈米片和奈米顆粒的時間還要長，表明奈米花結構有最好的電荷儲存性能。氧化鎳奈米花分別於電流密度別為 0.5，1，2 和 5 A/g 時得到 480，381，333 和 252 F/g 的高比電容值。



圖八、(a)花狀(b)片狀(c)顆粒狀 NiO 的 O 在 1s 軌域的 XPS 光譜圖(X-ray photoelectron spectroscopy)；(d)三種不同氧化鎳結構的奈奎斯特圖，插圖為高頻區 EIS 圖(electrochemical impedance spectroscopy)的特寫圖。

由 XPS 圖得知奈米花狀氧化鎳比奈米片和奈米顆粒樣品含更多的水，電化學阻抗譜分析的結果進一步證實了奈米花結構的電荷轉移和更快的離子遷移行為。奈奎斯特圖中所示，與奈米片和奈米顆粒相比，奈米花狀氧化鎳於高頻區域表現出略大的半圓，而在中頻區域則表現出更低的斜率。氧化物和電解質間界面處的電荷轉移電阻，對應高頻區域處的半圓直徑，說明奈米花具有更大的電阻，這歸因於大尺寸的花形顆粒之間的長距離。

結論

透過調節水熱前驅液的 pH 值，合成三種不同形貌的氫氧化鎳奈米結構，再經過煅燒得氧化鎳奈米結構。電化學測試結果顯示，具有最大孔體積但最低比表面積的奈米花狀氧化鎳得到最高比電容值，這歸因於三維網絡結構的優異性能，許多孔洞也容易與電解質接觸反應。

問題與討論

一、 甚麼是 TGA?

TGA 是熱重分析，將材料置於可控制的環境中，紀錄改變溫度和時間時產生的重量變化，此分析被用來評估揮發性含量、熱穩定性等等。

二、 花狀效果為甚麼好那麼多?

花狀是三維結構，且高孔體積能幫助它跟電解液反應，而片狀結構因為平行重疊排列，導致其孔洞被其他片狀覆蓋。

心得

看完本篇論文，了解氧化鎳的優點以及形貌對比電容值的影響，由於有這次的報告機會，讓我對分析的圖與儀器都更清楚知道其原理及目的，甚至會上網找動畫影片，用簡化的動畫也能讓我用較短的時間記住它的運作。

看完這篇論文也有幾個自己的看法:

1. XRD 圖只有標明其中一個的晶面，而不是全部晶面。
2. 超級電容器中，循環壽命也是重要的一個指標，但本篇論文只將它放在補充資料，且未多加描述、討論這項分析。
3. 實驗示意圖的花狀、片狀、顆粒狀的比例不符合事實，示意圖應該是簡化且讓人一目瞭然，若不符事實的比例可能會誤導他人。

參考文獻

1. P. Tan, T. Xiao, "Facile preparation of 3D porous Ni(OH)₂/ACeNi as high performance binder free electrode for supercapacitors." *Journal of Alloys and Compounds* 656 (2016) 714e719.
2. H. Liang, L. Liu, "Hydrothermal synthesis of ultralong single-crystalline α -Ni(OH)₂ nanobelts and corresponding porous NiO nanobelts." *Cryst. Res. Technol.* 45, No. 6 (2010) .
3. Q. Xiao, X. Wang, "Facile synthesis of Ni(OH)₂ nanowires on nickel foam via one step lowtemperature hydrothermal route for non-enzymatic glucose sensor." *Materials Letters*,198 (2017) 19–22.

