



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

酸性氧化還原輔助沉澱法

製備鎳鐵氧化物

Preparation of Nickel-Iron Oxide

by Acidic Redox-Assisted Precipitation

研究生：許婉筠

Wan-Yun Hsu

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 111 年 8 月

August 2022



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

酸性氧化還原輔助沉澱法

製備鎳鐵氧化物

Preparation of Nickel-Iron Oxide

by Acidic Redox-Assisted Precipitation

研究生：許婉筠

Wan-Yun Hsu

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 111 年 8 月

August 2022

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生許婉筠（學號：M092020016）所提論文

酸性氧化還原輔助沉澱法製備鎳鐵氧化物
Preparation of Nickel -Iron Oxide by Acidic Redox -Assisted Precipitation

於中華民國 111 年 7 月 7 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

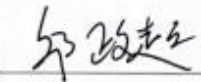
召集人 吉凱明



委員 陳軍互



委員 邱政超

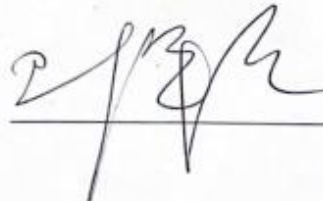


委員

委員

委員

指導教授(陳軍互)



(簽名)

致謝

來高雄當遊子兩年，前一年彷彿度日如年，隔年在提升效率以及碩論的追殺之下，24 小時都覺得不夠用，還好中山靠海，壓力大的時候還可以看看大海。首先要感謝爸爸媽媽讓我不愁吃穿來南部求學，媽媽也給予我精神上很大的支柱，每當我壓力來襲妹妹也會聽我抱怨，理性幫我分析情緒的問題。接著謝謝指導教授陳軍互老師，在兩年期間把我推往更高的地方，不只教導化學知識，更多的是如何解決問題的能力，以及邏輯清晰度，回頭看自己的確成長了好多！還有感謝口試委員吉凱明教授及邱政超教授，給我許多碩論上的建議與指導，才能讓我順利完成碩論。

在 5008 Lab 相遇的大家，都是很酷的緣分，一開始謝謝葉家豪學長帶我做高鐵酸鉀，在快燃燒時及時救助我，佩紋學姊及巧絃學姊也對我很照顧。感謝上一屆的文泰學長、柏任學長，教導我合成催化劑以及接手裝置，有問題時都會樂意跟我討論解決，教我許多水分解的知識，雖然講話真的很大聲，也常常在我頭上唱歌，但也為實驗室帶來不少歡樂。因為這屆只有我一個女生佳君學姊對我也很照顧，在學姊的精美 PPT 製作也學到很多技巧，以及報告台風講話清晰度，佳君一直是我的學習前輩。渙程學長是很好相處的人，謝謝他常幫我去公司測 TGA，在畢業後還買了好吃的伴手禮關心喘不過氣的我們。昀佩學姊在我第一年不太適應的時候，會陪伴我聽我說話，也常常跟我分享她的喜悅，以及邀請大食怪們去她家蹭飯，好吃！謝謝 Joey 學長在我們發 paper 的時候，都能即時查到文獻資料，最後順利發出 paper。

接著是同一屆的崑任學長，還好有他跟我一起奮鬥，不然可能真的走不下去，湯湯很多想法也很聰明，像實驗室的班長一樣，很喜歡幫大家想辦法解決，也喜歡揪大家吃飯花錢，總是噴爆很香的香水，有說不完的話，算是給實驗室帶來超多歡樂吧！湯湯這一路跟我一起做影片、錄音、參加超多比賽，做不完的海報，後期經歷碩論壓榨，不斷被退稿的壓力，到緊張的口試，雖然只有兩個人承擔這

些大小事，但也比較能互相扶持，謝謝湯湯冒著四萬元的風險幫我測無數次的四點探針，讓我順利取得 data，也是一起走到最後一的夥伴，耶。靖璿學長雖然前期就追求自己的路，但都還是會保持聯絡，提供給我們快樂飲料，釋放壓力。接著是 Yanita! 終於有同屆的女生朋友可以互相照顧，雅妮他像媽媽一樣總是會顧慮大家，在每組之間忙來忙去，還抽時間幫我改英文、做 mass 實驗，有一陣子也為了鋁的實驗都忙到半夜，碩論的地方也幫我改了兩小時 Endnote，也幫我找到很多很讚的文獻，跟我一起討論了好幾晚的機制，只能逛逛街花錢消除壓力，接下來麻煩她交接我的樣品了。

下一屆的學弟妹，謝謝汪昱承接我的 device 計畫，前期也會一起在理院對抗 device，做好難蒐集的排水及氣法實驗，後期新聞一則一則來，開始對更多廠商，同時還要做自己的題目，帶領團隊真的不容易。接著感謝逸晴，是最一開始跟我一起雙手鎖 device，經歷噴泉事件、無數次被鹼液浸泡事件，還因為理院訊號不好，在冬天的半夜站在走廊外面，跟老師討論了一個多小時，很感謝很勇的逸晴。峻承也是在 device 組提供了很多想法，以及準確做出判斷，在 NFO paper 也幫忙拉曼及磁性分析。睿洋雖然是不同組，但是會照顧到大家的朋友，謝謝他出遊都會幫大家拍照記錄，出遊會壓底等大家，壓力大時就聽 marz23 嘶吼一下吧! 而君豪則是謝謝他幫我測 TGA，雖然還打翻一次，最後還是有順利拿到數據，還幫我們跟文森家打好關係可以藉一些東東。

新進來的學弟妹，珮瑾跟璟翔一開始承接我的高鐵酸鉀合成，後來也跟著催化劑開發及印表機忙起來，還有兩年加油! 映婷和彥廷雙廷組合，也是即將要開啟石墨稀路，還有兩年加油! 接著是專題生們，最初進來實驗室遇到瑋庭郁慈，她們都很熱心，一開始我還跟大家不熟，她們會主動帶我吃飯，一起去運動、聊天，載我去吃小陽台，有她們陪伴很安心，也恭喜她們順利去了心中的理想學校。孟瑜是超超超可愛的學妹，脾氣是可愛等級，也是鋁小隊的隊員，那一陣子三人忙到半夜，還是卡關無法用這個題目幫你推甄，但其實妳都很有想法，都會不斷嘗試解決問題，祝妳順利用超強 binder 推甄上，一定會到妳心中想去的地方的!

承翰也是 CMOH 組，在 bindr 研究很久，為了海報也通霄很多天，祝福你順利考到想要的學校。孟澤、宜諺、宗翰、冠廷，石墨稀小組的，應該是大學生的關係，在你們身上看到的是更多的活力，動手組小船水道、壓水熱杯氟化或是買矽膠測試，都是酷酷的實驗，分貝也是不輸音響，跟湯湯一搭一唱給實驗室帶來太多歡樂！

以及謝謝陳靖鋒都會在第一時間接我的電話，陪我度過無數個憂鬱的時期，偶爾假日來高雄找我時，還要陪我來實驗室，偶爾也一起去景點放鬆，讓高雄的回憶沒那麼糟。也要謝謝鹽埕的膠王老闆！在我扛著 device 跑了無數趟，想解決漏水及水管問題，都會講著我聽不懂的台語，並且快速的幫我解決，讓 device 不再漏水（膠王的貓貓很可愛）。

最後謝謝碩士班遇到的教授、貴人、同學、朋友們，將會是人生最後一個學生階段，還能真心成為朋友的關係，兩年忙得很累很累很想哭很充實，畢業證書真的不好拿，謝謝自己撐過來。

婉筠 許

2022 年 8 月 於中山大學 化學系

摘要

常見製作多元金屬催化劑的方法有鹼性沉澱法及氧化還原法，但在鹼性沉澱法中由於過渡金屬陽離子之間的溶解度積常數 (K_{sp}) 差異，造成金屬沉澱速率不同，導致結構不均勻。而先前實驗室開發的酸性氧化還原輔助沉澱法 (Acidic Redox-Assisted Precipitation, ARP) 藉由金屬之間的氧化還原反應，能合成出均勻結構的金屬氧化物，但遇到惰性 (難以氧化還原) 的金屬可能難以進行，因此將"惰性"鎳金屬經由 ARP 方法摻入合成均勻的多元金屬氧化物為此篇目的。

本篇研究使用 ARP 方法，並以高鐵酸鉀作為氧化劑，選用"惰性"的鎳二價作為還原劑，經由鎳鐵金屬之間的氧化還原，成功合成出一種含有均勻混合的鎳鐵氧化物。利用 X 光繞射分析儀 (XRD) 鑑定材料為尖晶石。並透過調控兩種變因：鎳/鐵比例及生長時間，使用紅外線光譜 (FTIR-ATR)、拉曼光譜儀 (Raman) 及感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP) 分析鎳鐵氧化物經由水熱法的結構演變。發現無論是改變前驅物添加的鎳/鐵比例，或是隨生長時間 6 小時至 12 小時，產物中的鎳/鐵比例都維持 1:2。也藉由量測 6 小時及 12 小時的鎳鐵氧化物磁化率，推出三價鎳存在的可能性，以及三價鎳經由水熱反應時間增長，會佔據 T_d -site。相較其他文獻上之 $NiFe_2O_4$ 中，鎳二價都佔據 O_h -site 非常不一樣。此研究成功開拓出 ARP 新的可能性，合成出均勻的鎳鐵氧化物粉末，希望此結果可以在多元金屬氧化物相關研究上有所貢獻。

關鍵字：沉澱法、高鐵酸鉀、金屬氧化物、鐵磁性、析氧反應

Abstract

The acidic Redox-Assisted Precipitation (ARP) method reported in our previous studies can synthesize metal oxides with uniform structure through the redox reaction between metals. However, it may be difficult to apply the ARP method to "inert" metals, such as Ni^{2+} , to produce homogeneous multi-component metal oxides.

In this study, ARP method was used with potassium ferrate as the oxidant and "inert" divalent nickel as the reducing agent. Through the redox reaction between nickel and iron, a homogeneously mixed nickel-iron oxide was successfully synthesized. The material was identified as a spinel phase via X-ray diffraction. By varying two variables: the nickel/iron ratio and growth time, the structure evolution from a hematite mixture to spinel was observed by XRD. The nickel/iron ratio in the solid products remained around 1:2 regardless of the nickel/iron ratio of the precursor, or the growth time, for which a range has been considered from 6 h to 12 h. By measuring the magnetic susceptibility of the nickel-iron oxide samples prepared, by varying growth times between 6 and 12 hours, the presence of trivalent nickel was proven. It could further be shown that the amount of trivalent nickel increases with the hydrothermal reaction time as it starts to occupy the iron trivalent T_d -site. Compared to other reports on NiFe_2O_4 in literature, the divalent nickel usually occupies O_h -site, which is very different from the results of this study. It has further been found that the magnetic strength can be regulated by controlling the hydrothermal time. This study successfully opened up new possibilities to use ARP to synthesize uniform nickel-iron oxide powders. It is hoped that this result can contribute to the research on multi-component metal oxides.

Keywords: *Precipitation, potassium ferrate, (multi-element) metal oxides, ferromagnetic, oxygen evolution reaction*

目錄

論文審定書.....	i
致謝.....	ii
摘要.....	v
Abstract.....	vi
目錄.....	viii
圖目錄.....	xii
表目錄.....	xv
第一章、緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究背景.....	2
1.2.1 單元金屬氧化物及多元金屬氧化物.....	2
1.2.2 尖晶石結構.....	2
1.2.3 常見多元金屬氧化物合成方法.....	3
1.2.4 酸性氧化還原法特點.....	6
1.2.5 高鐵酸鉀及高錳酸鉀氧化能力比較.....	11
1.2.6 合成三價鎳文獻.....	13
1.2.7 鎳鐵氧化物文獻.....	14
1.2.8 析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER)	17
1.2.9 磁化曲線.....	18
1.3.0 能斯特方程式 (Nernst equation)	20
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法.....	21
2.1 實驗藥品.....	21
2.2 製備高鐵酸鉀.....	22

2.3 實驗合成.....	23
2.3.1 鎳鐵氧化物粉末合成.....	23
2.3.2 純鎳、純鐵氧化物粉末合成.....	25
2.4 鎳鐵氧化物粉末電極製備.....	25
2.5 樣品鑑定方法.....	26
2.5.1 D2 PHASER X 光繞射儀 (D2 PHASER X-ray Powder Diffractometer)	26
2.5.2 高解析感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer)	26
2.5.3 全反射傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR-ATR)	26
2.5.4 掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope).....	26
2.5.5 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer)	27
2.5.6 電化學測量.....	27
2.5.7 超導量子干涉儀 (Superconducting QUantum Interference Device, SQUID).....	27
2.5.8 多功能高解析掃描式電子顯微鏡.....	27
2.5.9 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA).....	27
2.6.0 X 射線吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)	28
第三章、研究結果.....	29
3.1 高鐵酸鉀粉末鑑定.....	29
3.2 對照組樣品之 XRD 鑑定	30
3.3 氧化劑氧化能力比較.....	31
3.3.1 不同鐵前驅物比較.....	31
3.3.2 不同強氧化劑比較.....	33
3.4 酸性氧化還原輔助法區隔鹼性沉澱法.....	35
3.5 $^{12}\text{hr}\text{NFO}_{3/1}$ 之 EDS 鑑定	36

3.6 導電度測量.....	37
3.7 鎳鐵不同比例.....	38
3.7.1 鎳鐵不同比例之 XRD 鑑定	38
3.7.2 鎳鐵不同比例之 ICP 鑑定	40
3.7.3 鎳鐵不同比例之 IR、拉曼鑑定.....	42
3.7.4 鎳鐵不同比例熱穩定性.....	44
3.8 不同反應時間.....	46
3.8.1 不同反應時間之 XRD 鑑定	46
3.8.2 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之外觀鑑定.....	49
3.8.3 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之氧化態鑑定	50
3.8.3.1.....	53
3.8.4 不同反應時間之 ICP 鑑定	59
3.8.5 水熱法 140°C 不同反應時間之 IR、拉曼鑑定.....	61
3.8.6 鍛燒 700°C 不同反應時間之 IR、拉曼鑑定.....	63
3.9 鎳鐵氧化物粉末應用.....	65
3.9.1 電化學活性.....	65
3.9.2 催化劑 life time 測試	66
3.9.3 磁性特性.....	67
第四章、討論.....	73
4.1 探討鎳鐵比例生長機制.....	73
4.2 能斯特方程式 (Nernst equation)	74
4.2.1 鎳鐵氧化物體系	74
4.2.2 鎳錳氧化物體系	74
4.3 探討時間對生長結構變化.....	76
4.3.1 機制探討.....	76
4.3.2 鎳三價機制探討.....	79

4.3.3 文獻探討.....	80
第五章、結論.....	82
第六章、參考文獻.....	83

圖目錄

圖 1-1. 尖晶石結構	2
圖 1-2. 共沉澱法和氧化還原沉澱法生成 CuMn_xO_y	4
圖 1-3. 純混合固體和摻雜不同量 K_2O 後，在 (a)750°C 及 (b) 1000°C 下煅燒的 XRD 圖	5
圖 1-4. CMOH 奈米材料生長時間的過程：(a) 0.5 小時 (b) 1 小時 (c) 2 小時 (d) 4 小時和 (e) 8 小時。所有圖像均以相同的放大倍數拍攝。	7
圖 1-5. 不同反應溫度下 CMOH 的形態演變：(a) 60°C (b)80°C (c)120°C (d)150°C 和 (e) (f) 200°C SEM.....	7
圖 1-6. (a) 將 FTO 基板浸入醋酸鈷和高錳酸鉀進行反應 (b) 反應時間 15 分鐘 (c) FTO 基板完成沉積.....	8
圖 1-7. (a) 在平面金基板和 (b) FTO 上生長的連續和不連續 CMOH 薄膜。不連續薄膜與連續薄膜具有相同的面積，但不連續薄膜的性能更好 (c) 連續膜和 (d) 不連續膜的邊緣均被非活性紅色塗層的指甲油鈍化。1.8 V 後的電流飽和曲線是由於鈍化邊緣，來限制氧氣釋放的質量傳輸 (e)對於連續和不連續的薄膜，薄膜邊緣都是氧氣析出的優先位置。Scale bar 皆為 1 公分。	9
圖 1-8. 藉由 ARP 合成之鈷鐵氧化物.....	10
圖 1-9. Li^+ 取代 NiO 結構中的 Ni^{2+} ，周圍 Ni^{2+} 形成 Ni^{3+}	13
圖 1-10. 鎳-鐵氫氧化物析氧電催化劑.....	14
圖 1-11. NiFe_2O_4 奈米顆粒用為 LIB 負極之反應機制	16
圖 1-12. 磁化曲線	18
圖 2-1. 製備高鐵酸鉀裝置圖	22
圖 2-2. 高鐵酸鉀合成步驟	23
圖 2-3. 鎳鐵氧化物合成步驟	23

圖 3-1. 高鐵酸鉀的 XRD 鑑定.....	29
圖 3-2. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-700$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-700$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 水熱法 140°C 反應 12 小時後，鍛燒 700°C 之 XRD.....	30
圖 3-3. 不同鐵前驅物 (高鐵酸鉀、氯化鐵及硝酸鐵) 和硝酸鎳反應之 XRD...	32
圖 3-4. 高錳酸鉀和硝酸鎳反應所得鎳錳氧化物之 XRD.....	34
圖 3-5. 調整合成環境之 pH 值，所得產物之 XRD，確認遵循 ARP.....	35
圖 3-6. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 鍛燒 700°C 粉末之 EDS mapping.....	36
圖 3-7. (a) $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}$ 水熱法 140°C 反應 12 小時後之 XRD (b) 再鍛燒 700°C 之 XRD.....	39
圖 3-8. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}$ 水熱法 140°C 反應 12 小時，再鍛燒 700°C 之 (a)IR (b) Raman。.....	43
圖 3-9. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C 12 小時之 TGA.....	45
圖 3-10. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ (a) 水熱法 140°C 之 XRD (b) 再鍛燒 700°C 之 XRD.....	47
圖 3-11. $\text{NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C 反應後鍛燒 700°C (a) 1 小時 (b) 12 小時之 SEM.....	49
圖 3-12. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 反應 140°C 之 (a) Fe 2p XPS (b) Ni 2p XPS。DS (Doublet Separation) 表示為 2p 雙峰之差。.....	51
圖 3-13. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 鍛燒 700°C 之 (a) Fe 2p XPS (b) Ni 2p XPS。DS (Doublet Separation) 表示為 2p 雙峰之差。.....	52
圖 3-14. NFO Ni K-edge 及對照組樣品的 (a) XANES 光譜 (b) EXAFS 光譜..	54
圖 3-15. NFO Fe K-edge 及對照組樣品的 (a) XANES 光譜 (b) EXAFS 光譜..	57
圖 3-16. Ni/Fe-Time 圖。鎳/鐵 ICP 比例，趨勢顯示鎳/鐵比率隨時間增長而逐漸增加.....	60
圖 3-17. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C	

之 (a) IR (b) Raman 。	62
圖 3-18. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C，再鍛燒 700°C 之 (a) IR (b) Raman 。	64
圖 3-19. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140°C 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700°C 電化學表現.....	65
圖 3-20. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140°C 經由 CV 測試前後之電化學表現.....	66
圖 3-21. 利用磁鐵觀測水熱法 140°C $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 磁性特性.....	69
圖 3-22. 水熱法 140°C $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之磁 滯曲線.....	69
圖 3-23. 水熱法 140°C (a) $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之磁滯曲線 (b) 磁滯曲線中 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之 M_r 殘磁和 H_c 矯頑力	70
圖 3-24. 利用磁鐵觀測鍛燒 700°C $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 磁性特性.....	72
圖 3-25. 鍛燒 700°C 後 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之 磁滯曲線.....	72
圖 4-1. (a) inverse NiFe_2O_4 (b) Ni^{3+} 佔據 O_h -site (c) Ni^{3+} 佔據 T_d -site 之 d 軌域 的電子數目。紫色表示 T_d -site，綠色表示 O_h -site.....	78
圖 4-2. (a) 在 2 K 下量測的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 的磁化率 (b) 佔據 e_g 軌域的電子數 目 (c) 三價鎳在 O_h -site 的自旋態.....	81

表目錄

表 2-1. 不同比例鎳鐵氧化物	24
表 3-1. 不同鐵前驅物和硝酸鎳反應之 ICP	32
表 3-2. 比較使用高錳酸鉀及高鐵酸鉀和硝酸鎳反應之 ICP	34
表 3-3. NFO 和對照組樣品的導電度	37
表 3-4. $^{12}\text{hrNFO}_{6/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/3}$ 水熱法 140°C 反應 12 小時之 ICP	41
表 3-5. $^{1}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{3}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{6}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{9}\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ ，水熱法 140°C 之 grain size	48
表 3-6. $^{1}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{3}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{6}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{9}\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ ，鍛燒 700°C 後之 grain size	48
表 3-7. NFO Ni 於 0.5 E K-edge	55
表 3-8. NFO Ni EXAFS 之訊號峰	55
表 3-9. NFO Fe EXAFS 之訊號峰	58
表 3-10. 在不同時間水熱法 140°C 下之 ICP	60

第一章、緒論

1.1 研究動機

文獻及教科書中，常見製備多元過渡金屬氧化物的方法是經由鹼性沉澱法。¹ 通常是將鹼添加到含有目標金屬陽離子的水溶液中，產生金屬氫氧化物沉澱，接著在後續步驟中煅燒金屬以獲得氧化物。鹼性沉澱法過程中不涉及金屬離子價態的變化。但鹼性沉澱的一個缺點是製備的材料可能會出現微觀不均勻的金屬分佈，這是由於不同過渡金屬陽離子的溶解度積常數 (K_{sp}) 不一樣的結果，這會導致不同的沉澱速率。²

因此，為了避免鹼性沉澱導致沉澱速率不同，造成微觀不均勻的缺點，利用金屬與金屬之間直接的相互作用，取代金屬與氫氧化物離子反應，能解決合成多元金屬不均勻的問題。先前實驗室的研究已經開發出一種酸性氧化還原輔助沉澱方法 (Acidic Redox-Assisted Precipitation, ARP)，在酸性水溶液條件下引入多種元素進行多元金屬氧化物沉澱，使用強氧化劑高錳酸鉀或高鐵酸鉀加入還原劑醋酸鈷，經由簡單的氧化還原方式即可合成出均勻分佈的混合金屬鈷錳氫氧化物 (Cobalt manganese hydroxide, CMOH)³ 鈷鐵氧化物 (Cobalt iron oxide, CFO)，⁴ 因為具有均勻的金屬結構，已被證明可以調節磁性，且具有金屬空位的形成，使電催化活性增強。

酸性氧化還原輔助沉澱方法，因為需要涉及金屬與金屬之間的氧化還原，因此若想摻入"惰性"的鎳金屬就相對困難。所以在本篇研究我一樣利用酸性氧化還原輔助沉澱方法，沿用先前實驗室研究中的強氧化劑高鐵酸鉀，嘗試摻入穩定的元素二價鎳，因鎳為鐵磁材料且也能增強析氧反應的催化活性，希望能得到均勻混合的鎳-氧-鐵交替的多元金屬氧化物，並且藉由調控鎳/鐵比例及反應時間兩個變因，結合磁性特性，探討被氧化鎳三價金屬穩定存在的可能性，及鎳鐵氧化物的結構變化。

1.2 研究背景

1.2.1 單元金屬氧化物及多元金屬氧化物

在單金屬氧化物中，因結構及組成穩定，所以導電性質較差也不利於催化活性。因現代研究以多元金屬氧化物材料為主，其中先使用一個元素作為結構主體再摻雜其他金屬，藉以製造出不同構型及價態的金屬-氧-金屬交替結構的多元金屬氧化物材料，由於不同金屬之間的不等價電子吸引，使電子結構有極化的現象，通常會引起陽離子增強催化反應性、導電性和磁性。除此之外，這一特性對於光輔助化學、發光技術和 semiconductor sensors 具有重要價值。⁵⁻⁸

1.2.2 尖晶石結構

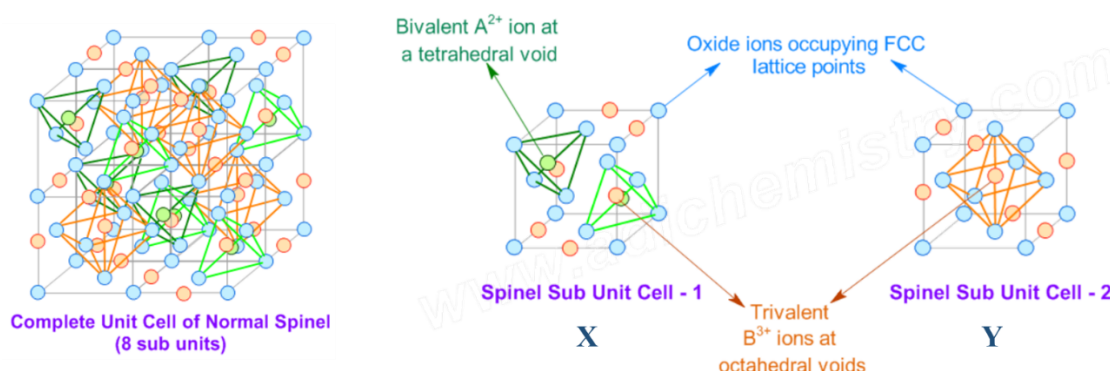


圖 1-1. 尖晶石結構

(<http://www.adichemistry.com/inorganic/cochem/spinels/spinel-structures.html>)

多元金屬氧化物會形成許多結構，其中尖晶石結構如圖 1-1 屬於立方晶系，從 Adichemistry 網頁可以獲得尖晶石詳細的介紹。一個尖晶石可以劃分成 8 個 sub unit cell，分別由 4 個 X 和 4 個 Y 小單位拼在一起。將兩個 sub unit cell 分開計算原子數量，首先要先填入氧原子作為骨架，X cell 的氧原子在 FCC 數量為 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，A²⁺ 原子數量為 2，B³⁺ 原子數量為 $6 \times \frac{1}{4} = \frac{6}{4}$ 。Y cell 的氧原子在 FCC 數量都為 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，B³⁺ 原子數量為 $1 + 6 \times \frac{1}{4}$ 。因此將數量乘上 4 個 cell 後，可以計算出氧原子數量為 32，A²⁺ 為 8，B³⁺ 為 16 個。可以得出通

式為 AB_2O_4 。在正常尖晶石結構中， A^{2+} 為二價陽離子會位在 T_d -site， B^{3+} 為三價陽離子則佔據 O_h -site 位置。若二價陽離子 A^{2+} 和一半的三價陽離子 B^{3+} 在 T_d -site，另一半三價陽離子 B^{3+} 為 O_h -site，則稱為反尖晶石結構。鎳鐵氧化物常被歸類為反尖晶石結構。文獻指出 $NiFe_2O_4$ 為 inverse spinel，⁹ 結構為 $Fe^{3+}(Ni^{2+}Fe^{3+})O_4$ ，鎳佔據 O_h -site，一半的鐵佔據 O_h -site，另一半的鐵佔據 T_d -site，

1.2.3 常見多元金屬氧化物合成方法

在製備金屬氧化物的研究中，常見的方法有以下幾種：

(1) 鹼性沉澱法 (Alkaline precipitation)^{10, 11, 1, 12}

文獻中製備多元過渡金屬氧化物的方法主要是以鹼性沉澱法，也是教科書中眾所皆知的方法。通常是在含有目標金屬離子的水溶液中，加入鹼產生金屬氫氧化物沉澱，接著再鍛燒獲得金屬氧化物。而鹼性沉澱法中不涉及金屬的價態改變。但¹³ 鹼性沉澱的缺點為，製備出的材料可能在微觀上會出現不均勻的金屬分佈，這是因為過渡金屬陽離子的溶解度積常數 K_{sp} 不同的結果，會導致離子之間有不同的沉澱速率。

(2) 氧化還原法¹³

在氧化還原反應因涉及金屬間電子轉移數目的限制，因此具有化學計量的特點，這個優勢可以更精準調控金屬元素的組成比例，通過加入不同價態及比例的金屬離子，控制形成不同結構、特定價數及比例的多元金屬氧化物，進而獲得光輔助化學和半導體元件等應用材料。在文獻中也有例子以高錳酸鉀作為氧化劑和低價態的金屬陽離子進行水相氧化還原反應，且成功地生成了多元金屬氧化物。¹³

Ru Yang 團隊同時採用共沉澱法和氧化還原沉澱法生成 $CuMn_xO_y$ 進行比較，² 並將製備的 MnO_x 和 CuO 二元氧化物，用於去除燃煤煙氣中有毒的零價汞，如圖 1-2。共沉澱法中，由於 $Cu(OH)_2$ 和 $Mn(OH)_2$ 的溶解度積常數 K_{sp} 分別為 2.2×10^{-20} 和 1.9×10^{-13} ，兩者有顯著的差異， Cu^{2+} 離子比 Mn^{2+} 離子更容易沉澱，因此在 Cu 核周圍會形成具有 Mn 的外殼，也說明 MnO_x 和 CuO 之間沒有金屬

鍵結的相互作用。若使用氧化還原沉澱反應的新合成路線，利用高錳酸鉀具有氧化還原能力，與 CuO 產生具有均勻混合的二元氧化物，提高了催化劑表面吸附 Hg^0 的能力，與傳統的共沉澱方法合成的催化劑相比，這可以實現更優異的催化活性。

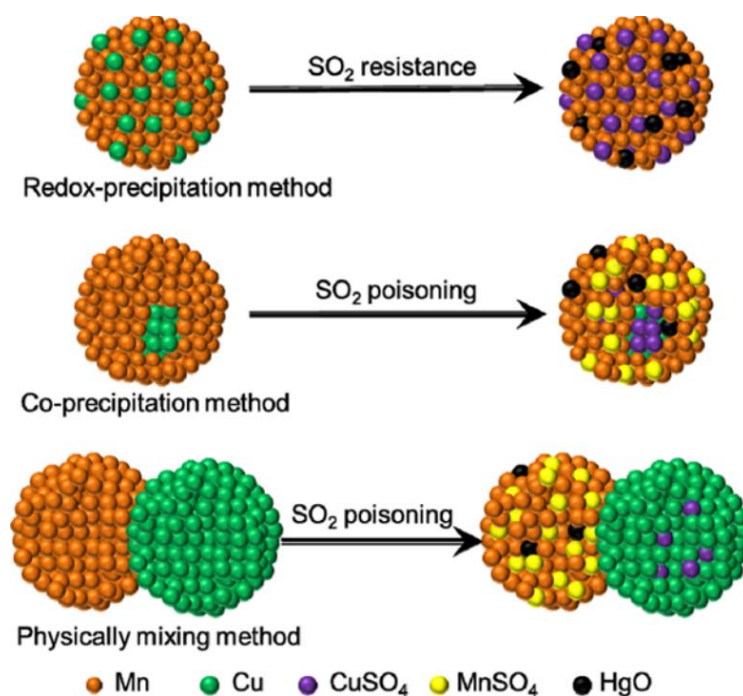


圖 1-2. 共沉澱法和氧化還原沉澱法生成 CuMnxOy^2

Dengsong Zhang 團隊工作中，合成出選擇性的將大氣中的氮氧化物反應，還原成氮及水分，適用於選擇性催化還原法 (Selective catalytic reduction, SCR)。³ SCR 是利用還原劑方法。作者使用高錳酸鉀和硝酸鈷之間的氧化還原反應，合成中孔 3D 奈米球狀 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 固溶體，因其具有高比表面積、強吸附能力、豐富的路易士酸位點、眾多的氧空位和金屬-金屬相互作用，因此有良好 SCR 的性能。

另外在 Tarasankar Pal 團隊則是藉由此法開發出 H_2O_2 的感測器材料。¹⁴ 他們以高錳酸鉀和零價鈹當作前驅物，通過氧化還原途徑合成 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 奈米花結構，因為具有高表面積的 BMNFs 提供了更多的電催化活性位點，從而提高了分析性能。先前本實驗室開發的研究中，ARP 是將具有氧化力的氧化劑 (例如:高錳酸鉀及高鐵酸鉀) 及低價態金屬陽離子之間進行氧化還原反應，也成功地在酸性液相條

件中，生成了多元金屬氧化物，如 1.2.4 節所示。

(3) 固相高溫鍛燒法

另一種合成多元金屬氧化物的方法為固體高溫鍛燒法，藉由熱分解後過渡金之間的相互作用，混合的固體化合物可能會形成新的化合物。大多數的二價金屬氧化物會與 Fe_2O_3 相互作用產生 MFe_2O_4 鐵氧體，通常受到前驅物比例或是添加額外的氧化物改變結構。^{15, 16}W.M.Shaheen 研究將 K_2O 摻雜後對固相的影響。¹⁷ 其中一個步驟為將 NiO 及 Fe_2O_3 兩種固相氧化物，經由高溫鍛燒法獲得鎳鐵氧化物，但可以由圖 1-3 的 XRD 圖譜看出鍛燒至 (a) 750°C 都還沒有 NiFe_2O_4 生成，而 (b) 當鍛燒 1000°C 時，除了生成 NiFe_2O_4 ，仍然存在不純相的 NiO 及 Fe_2O_3 。因此固相高溫鍛燒法天生的限制，就是無法在較低的溫度生成純 NiFe_2O_4 ，即使經過高溫長時間鍛燒，仍然有不純物的缺點。

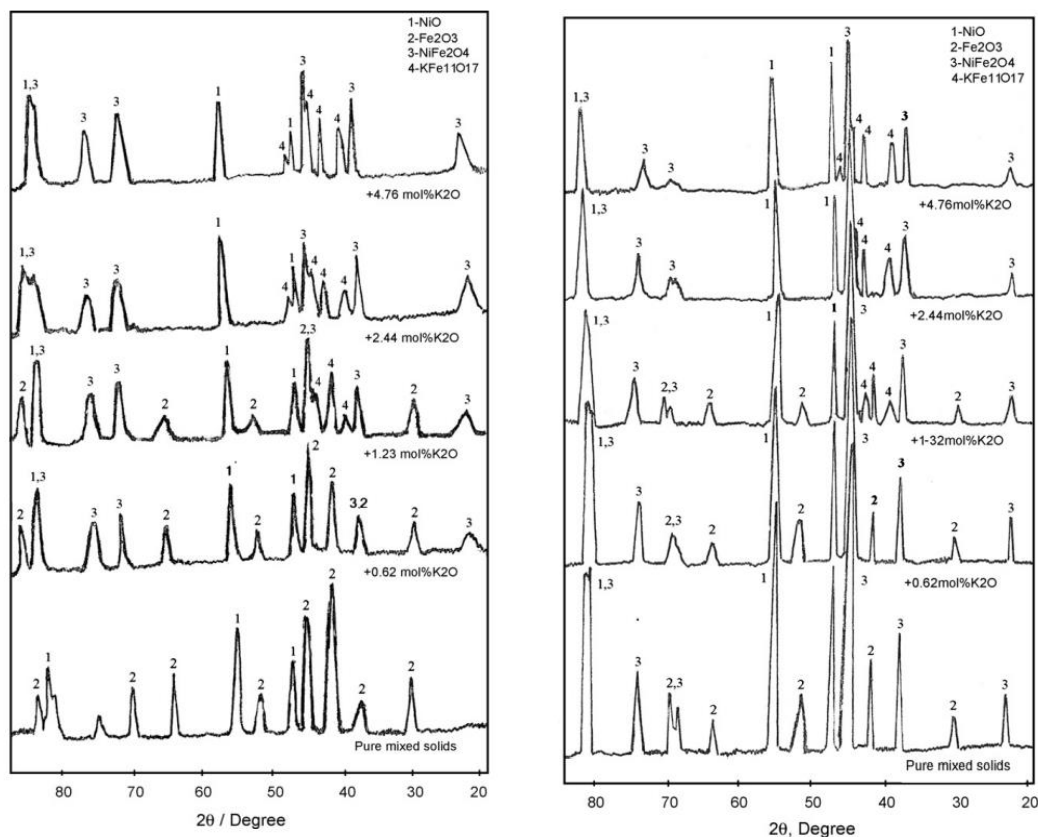


圖 1-3. 純混合固體和摻雜不同量 K_2O 後，在 (a) 750°C 及 (b) 1000°C 下鍛燒的 XRD 圖¹⁷

1.2.4 酸性氧化還原法特點

酸性氧化還原可以分為酸性氧化還原輔助沉澱方法 (Acidic Redox-Assisted Precipitation, ARP) 及酸性氧化還原輔助沉積方法 (Acidic Redox-Assisted Deposition, ARD)。此方法利用金屬及金屬之間的碰撞後進行電子轉移，可以排除鹼性沉澱中金屬和氫氧化物離子反應生成不均勻的沉澱。在氧化還原過程中添加不同的價態及金屬元素組成，反應後傾向於產生具有混合價態和結構空位的多元金屬氧化物，將可以使用在廣泛的催化應用，^{18,19,4,7} 也代表了 ARD/ARP 為鹼性沉澱法的新興替代方法。

2014 年實驗室藍文婕學姊的論文，首先報導了利用氧化還原進行特定結構替代的概念。在高錳酸鉀加入醋酸鈷合成出雙元金屬 CMO (Cobalt manganese oxide, CMO)。為了確認 CMO 為均勻混合材料，也與純 Co_3O_4 進行導電度的量測，發現雙元 CMO 的導電度比 Co_3O_4 高三個數量級，證實 ARP 可以合成均勻混合的雙元金屬，也能利用金屬不同價態提升導電率。

接著會對時間及溫度的演變探討。時間生長過程中，如下圖 1-4，當時間反應從 0.5 小時，迅速生成直徑為 100-150 nm 的球形，但沒有觀察到花狀奈米或 Y 形結構。反應 1 小時後獲得平均粒徑約為 300 nm 的多孔奈米結構。隨著反應進行到 2 小時，觀察到 Y 形花狀奈米結構的直徑增大。反應時間延長至 4 和 8 小時後，花狀結構發育完成，三級結構繼續生長。

在不同溫度探討，如圖 1-5，在 60°C 下觀察到 Y 形結構的形成。在較高的反應溫度 80-150°C 範圍內，有助於奈米片體積的增長，每個 Y 形結構之間的內部間距擴大。在 200°C 具有兩種不同的形態，觀察到奈米線和球型分布不均勻的不純相材料，顯示出由於雜質形成會導致 CMOH 合成上限制。^{7,20}

Co^{2+} 和 Mn^{7+} 的氧化還原反應會由特定的電子數轉移，樣品中 Co/Mn 比非常接近 3，XPS 結果也證實了 CMOH 中存在 Co^{3+} 和 Mn^{4+} ，此研究為 ARP 推導出第一個氧化還原關係反應式為：

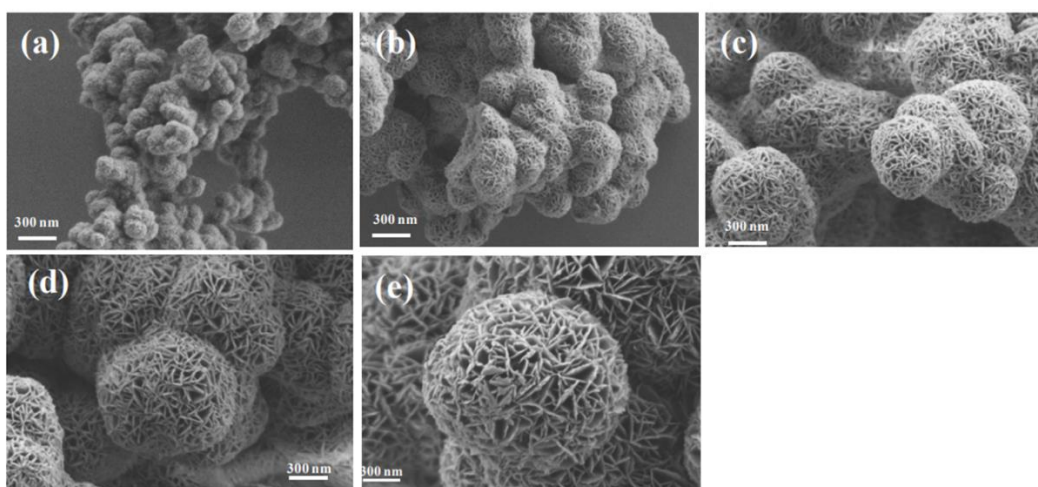
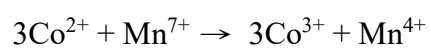


圖 1-4. CMOH 奈米材料生長時間的過程：(a) 0.5 小時 (b) 1 小時 (c) 2 小時 (d) 4 小時和 (e) 8 小時。所有圖像均以相同的放大倍數拍攝。

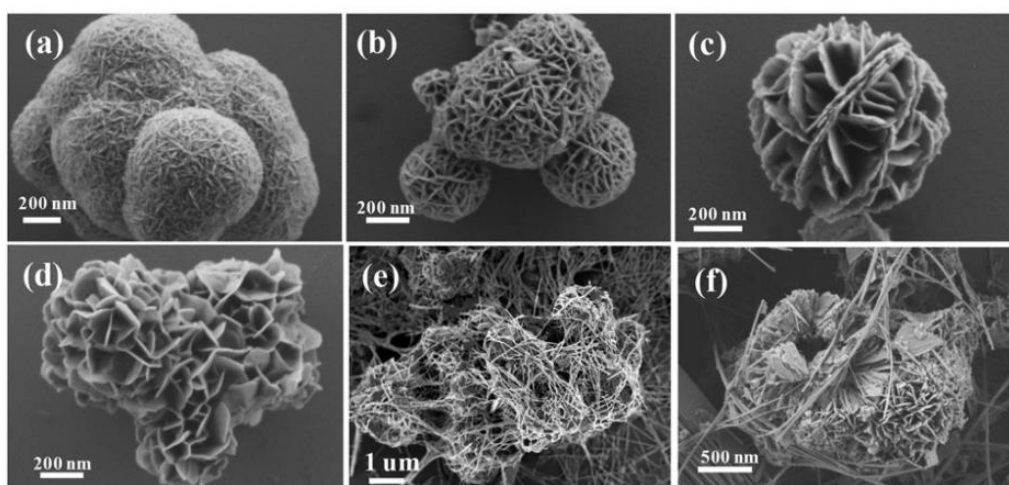
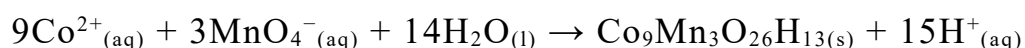


圖 1-5. 不同反應溫度下 CMOH 的形態演變：(a) 60°C (b) 80°C (c) 120°C (d) 150°C 和 (e) (f) 200°C 之 SEM^{7, 20}

實驗室張仁懷學長在 2018 年，也以高錳酸鉀作為強氧化劑加入還原劑醋酸鈷，利用 ARD 方法，獲得超薄無定形鈷錳金屬氫氧化物塗層 CMOH。^{18,21} 改變沉積的時間及添加不同鈷/錳比例，如表 1-1。在添加不同比例的鈷錳，鈷含量會跟添加量呈正比。另外發現生長時間從 1 分鐘到 60 分鐘，鈷/錳比例都維持在 3，是因為醋酸鈷陰離子會有自我飽和的現象。加上薄膜組成為 Co^{III} 及 Mn^{IV} ，且是氫氧化物結構，推導出 CMOH 薄膜反應式：



實驗也驗證錳為薄膜沉積的關鍵，會將鈷原子帶入薄膜中。如圖 1-6，ARD 具有簡單且適用於大量製程的優點。

表 1-1. 不同沉積時間和不同前驅體鈷錳比的 CMOH 薄膜的元素組成

	Deposition time				
	1 min	5 min	15 min	30 min	60 min
Co/Mn ratios of CMOH	3.03	2.87	2.92	2.86	2.91
	Co(II)-to-Mn(VII) precursor ratios				
	3:1	5:1	7:1	9:1	
Co/Mn ratios of CMOH	2.92	2.95	4.46	5.72	

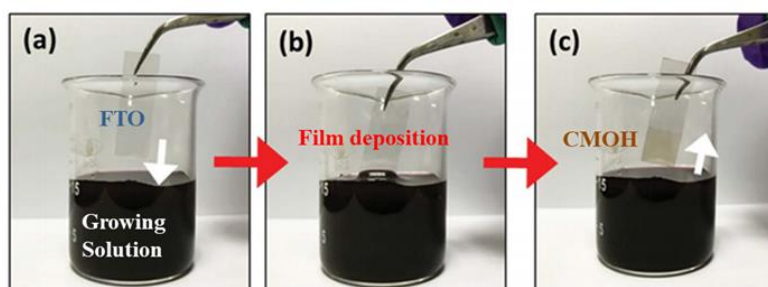


圖 1-6. (a) 將 FTO 基板浸入醋酸鈷和高錳酸鉀進行反應 (b) 反應時間 15 分鐘 (c) FTO 基板完成沉積¹⁸

在 2019 年施銘奇學長研究，也曾經利用 ARD 方法，製作出不連續 CMOH 薄膜，藉由增加反應位點提升 OER 催化活性，如圖 1-7。並且也嘗試將鎳摻入高錳酸鉀的體系中，製作鎳錳氫氧化物薄膜催化劑。²² 他使用了四種不同陰離子的鎳化合物，分別是硝酸鎳、醋酸鎳、硫酸鎳及氯化鎳。實驗發現只有硝酸鎳及硫酸鎳有機會和錳反應沉積在基板上，在 XPS 鑑定顯示到鎳錳薄膜的組成為鎳二價及鎳四價，並且只有前驅物為硝酸鎳的鎳錳氫氧化物的催化活性比 FTO 基板效果來得好。另外也利用電化學儀器觀察在 1.41 V 出現 $\text{Ni}^{2+/3+}$ 的氧化峰訊號。²³ 在此篇研究將鎳氧化物及鈷錳氧化物結合，但無法將活性展現出來，因此利用高錳酸鉀的體系沒有成功展現鎳的催化活性。

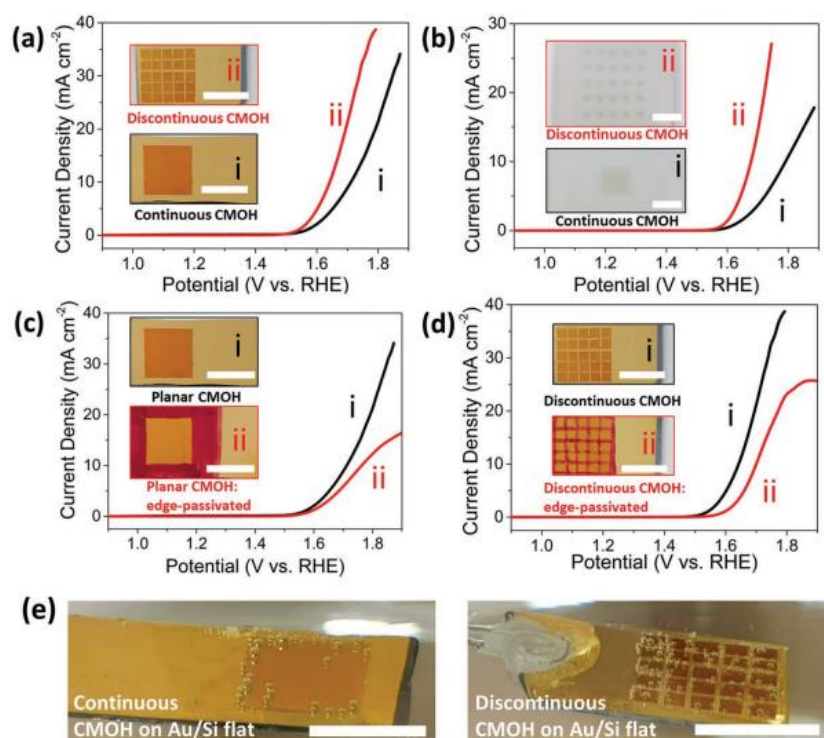


圖 1-7. (a) 在平面金基板和 (b) FTO 上生長的連續和不連續 CMOH 薄膜。不連續薄膜與連續薄膜具有相同的面積，但不連續薄膜的性能更好 (c) 連續膜和 (d) 不連續膜的邊緣均被非活性紅色塗層的指甲油鈍化。1.8 V 後的電流飽和曲線是由於鈍化邊緣，來限制氧氣釋放的質量傳輸 (e) 對於連續和不連續的薄膜，薄膜邊緣都是氧氣析出的優先位置。Scale bar 皆為 1 公分。¹⁹

另外在 2021 年實驗室葉家豪學長的研究中，如圖 1-8，嘗試將強氧化劑高錳酸鉀替換為更強氧化力的高鐵酸鉀，並和二價鈷金屬進行 ARP，得到均勻混合的鈷-氧-鐵多元金屬氧化物。⁴ 鈷鐵氧化物一樣進行導電測試，和純 Fe_2O_3 及物理混合樣品比較，高出 1-4 個數量級，確認為均勻混合的雙元金屬氧化物。

接著利用調控鈷/鐵比例及反應時間，藉由不同鈷/鐵比例，得知鈷會優先佔據 O_h -site，當鈷/鐵比例到達 3/1，才會填入 T_d -site，且鈷鐵進行氧化還原生成機制應該為型成 inner-sphere 錯合物。隨生長時間至 12 小時，鈷/鐵的比例會從 1.04 上升至 1.67，最終形成 2/1 的鈷鐵比例，表示鈷隨著時間增長會被替換至鈷鐵氧化中。此研究證實高鐵酸鉀能取代高錳酸鉀適用於 ARP，作為一種具有開發性的強氧化劑。

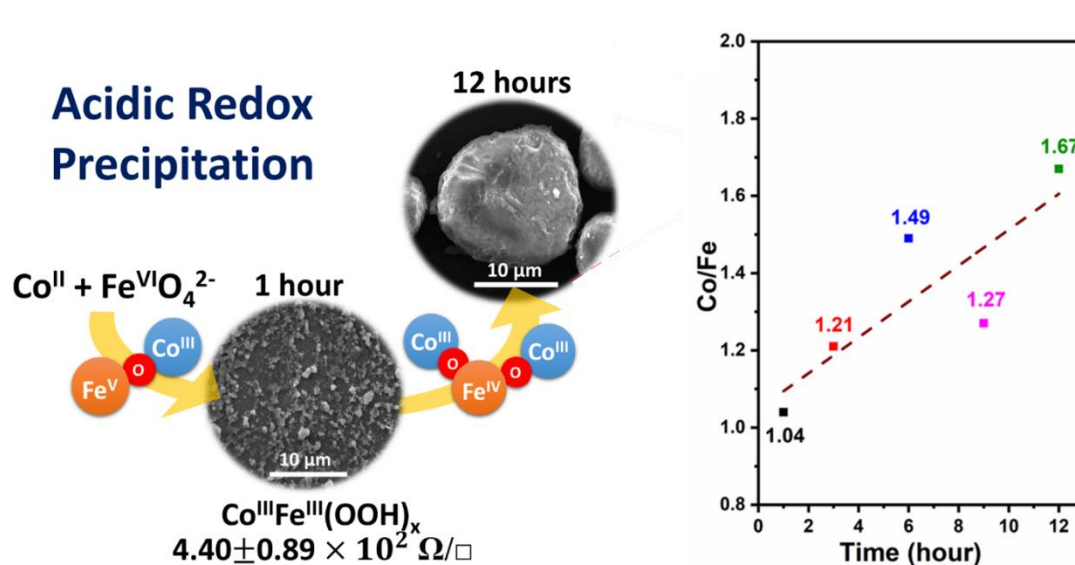


圖 1-8. 藉由 ARP 合成之鈷鐵氧化物⁴

1.2.5 高鐵酸鉀及高錳酸鉀氧化能力比較

1.2.5.1 高錳酸鉀

以往文獻中常使用高錳酸鉀作為進行 ARP 輔助沉澱方法的強氧化劑。相比其他氧化劑 (例如:鉻酸鉀或重鉻酸鉀)，高錳酸鉀除了具有良好的水穩定性，還可以避免在水中的自分解反應，以及高錳酸鉀帶有七價的錳，因為具有較高的還原電位 (1.679 V)，因此氧化能力相對較強。

1.2.5.2 高鐵酸鉀

高鐵酸鉀是以綠色水處理材料而聞名的強氧化劑之一，高鐵酸鉀的標準還原電位在酸性條件下 $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}=2.20\text{ V}$ ，鹼性條件下則為 $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3=0.72\text{ V}$ 。因具有強的氧化能力，廣泛用於水處理。例如在淨化飲用水中，還能有吸附、滅菌、消毒、除臭等特點；用於游泳池水也能達到殺菌消毒的功用，並去除人體帶進的髒汙及懸浮物體，讓泳池水可以再循環使用；而在工業中，高鐵酸鉀因有好的絮凝作用，對於廢水中的鉛、鎘、硫等重金屬具有良好的去除作用，且處理後生成的副產物氧化鐵對環境沒有汙染。因此我選用高鐵酸鉀作為本研究的新氧化劑，同時也符合綠色能源意識。²⁴⁻²⁶

氧化電位在 ARP 有重要的影響性，較弱的氧化劑不能與"惰性"電子構型的金屬陽離子進行氧化還原反應。因此，我嘗試使用具有比高錳酸鉀更高氧化電位的強氧化劑高鐵酸鉀，和二價鎳進行 ARP 進行探討。

1.2.5.3 標準還原電位

高鐵酸鉀的標準還原電位: $\text{FeO}_4^{2-}+8\text{H}^++3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}+4\text{H}_2\text{O}$ $E^0=2.20\text{ V}$

高錳酸鉀的標準還原電位: $\text{MnO}_4^-+8\text{H}^++5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$ $E^0=1.679$

氧化還原反應可以透過標準還原電位，預先知道氧化還原能力，並進而推測反應為自發反應或是非自發反應。標準還原電位 (E^0) 越大表示越容易還原，也就是具有更強的氧化能力，例如上述比較高鐵酸鉀及高錳酸鉀的還原電位，高鐵酸鉀的還原電位為 2.2 V，高鐵酸鉀比高錳酸鉀具有更高的氧化力。而當氧化劑的還原電

位和還原劑的還原電位相減為正值，反應為自發反應，相反的若為負值，則反應為非自發反應。

1.2.6 合成三價鎳文獻

本篇研究探討將二價鎳以 ARP 方法摻入，因此找了三價鎳固態氧化物的文獻，進行比較。文獻中，常用的合成三價鎳的方法為，將二價鎳加入氧化劑次氯酸鈉 (NaClO)，二價鎳被氧化成三價，但在文獻交叉比對後，卻都沒有一致的數據能驗證有三價鎳的存在，例如 XRD 並沒有得到純 Ni_2O_3 的相，其中還摻雜二價的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，或是沒有提供 XPS 相關數據。^{27, 28}

另外一個方法則是在 NiO 結構，摻入低價態的金屬元素，為了環境中的電荷平衡而使鎳變成三價。如圖 1-9，在 Xiang Wang 團隊的研究中，則是在 NiO 結構中摻入低價態 Li^+ ，利用實驗結合理論計算，發現摻入的 Li^+ 會取代 Ni^{2+} 的位置，而不是重新填入結構中的位置，形成 Solid solution structure。由於 Li^+ 取代了原本為 Ni^{2+} 的位置，因此為了保持環境電荷平衡，周圍的 Ni^{2+} 必須被動轉變為 Ni^{3+} 。²⁹ 因此得知此篇文獻需要利用添加低價態金屬，才能獲得 Ni^{3+} 。

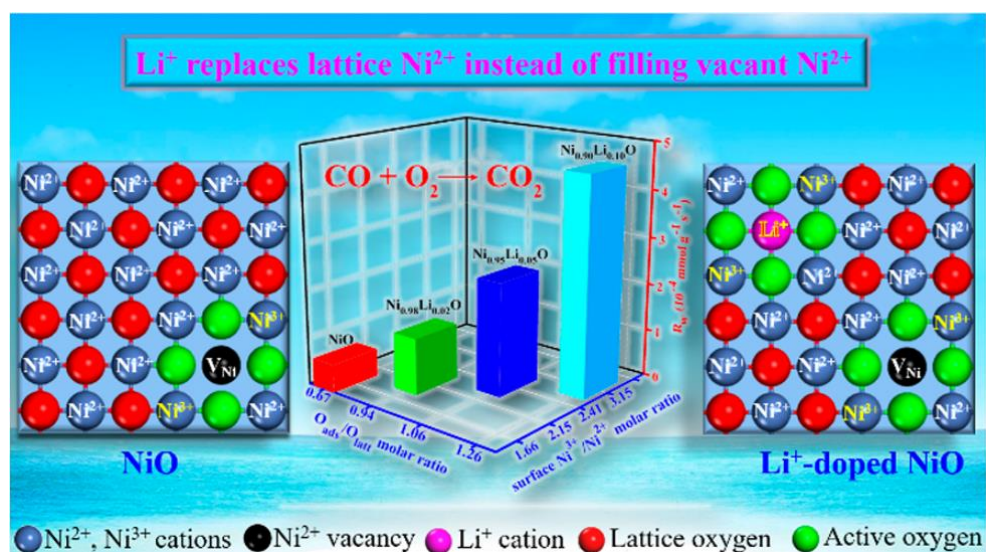


圖 1-9. Li^+ 取代 NiO 結構中的 Ni^{2+} ，周圍 Ni^{2+} 形成 Ni^{3+} ²⁹

1.2.7 鎳鐵氧化物文獻

1.2.7.1 析氧反應

在許多文獻中，提出鎳並非為提供催化活性的元素，而是需要摻入鐵與鎳互相影響，才能提高整體的催化活性。Corrigan 做了氧化鎳摻鐵對析氧反應的研究，通過恆電流法和開路衰減法，研究在 KOH 電解液中鐵共沉澱到薄膜氧化鎳電極中的影響。說明結果鐵雜質若從電解質中引入或共沉澱到薄膜氧化鎳電極中，具有提升析氧反應的影響，通過將 10-50% 的鐵共沉澱至氧化鎳薄膜產生的鐵和鎳的複合氧化物，塔佛斜率從 70 mV/decade 下降到 25 mV/decade，因此推測鐵摻入氧化鎳為增加催化活性之原因，顯示出可以作為鹼性電解的新型陽極電催化劑。³⁰

Boettcher 的團隊也做了相關實驗，如圖 1-10。第一部分研究了 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$ 薄膜中電導率和結構與 OER 活性之間的關係。結果顯示摻入鐵後，雖然增加了電導率，但仍無法解釋催化活性上升的原因。作者認為是因為摻雜的鐵誘導了部分電荷轉移，影響了鎳氧化物的電子結構，從而活化了催化劑薄膜中的鎳。第二部分則是研究對 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$ 薄膜催化劑的穩定性及結構的關係，結果顯示出結晶度隨著反應時間增長而增加，且只有暴露於鐵雜質的薄膜，能讓 Ni_2/NiOOH 活性提升，能增加析氧反應的活性。他們也反駁了長期以來認為 β - NiOOH 在析氧反應上比 γ - NiOOH 更活躍的觀點。這些結果進一步強調和解釋，鐵雜質對非均相電催化劑性能影響的重要性。³¹

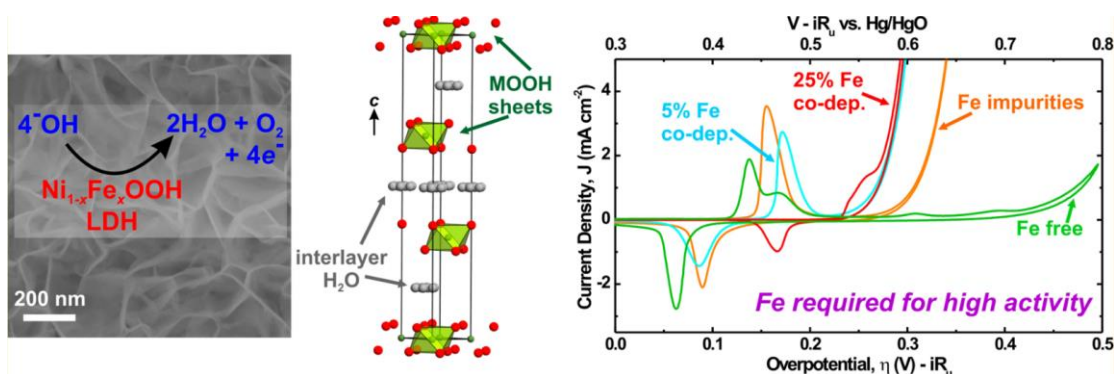


圖 1-10. 鎳-鐵氫氧化物析氧電催化劑³¹

Alexis T. Bell 團隊透過電沉積方法合成鎳-鐵薄膜並在鹼性電解質進行析氧反應，發現鐵的摻入改變鎳的氧化還原和拉曼振動變化，並且表明是由鎳鐵薄膜中的鎳進行析氧反應。並且鐵的存在改變了鎳的局部環境和平均氧化態，同時增加鎳陽離子在析氧反應的活性。上述兩篇研究表明在鎳鐵氧化物中，摻雜鐵會影響鎳的電子結構及氧化態，因此活化了鎳的反應性。³²

而經由上述鎳鐵氧化物研究中，就有許多鎳鐵基材被作為貴重金屬替代品，例如鎳鐵合金、^{33, 34} 鎳鐵氫氧化物³⁵ 及層狀鎳鐵氫氧化物^{36, 37} 都顯示出較高的催化活性，並應用在大量製程及水分解系統中。Xiaoxin Zou 團隊開發一種節能且具有成本效益、可大量製作的腐蝕反應方法。將低成本的鐵材與二價陽離子並於水溶液中的氧進行腐蝕反應，此方法的關鍵是在腐蝕性環境中引入適合的二價陽離子，使鐵材上生成層狀雙氫氧化物的奈米片陣列薄膜。優異的催化性能是因為其有利的結構特徵，例如奈米片陣列結構以及層狀雙氫氧化物薄膜，兩者和鐵基底之間的強耦合界面，利於作為高析氧反應的電極，且在 1 安培的電流密度下表現出超過 6000 小時的催化穩定性。¹¹

Ji Eun Park 及 SungBin Park 團隊共同開發鎳-鐵複合材料，他們以電沉積的方法將 NiFeOOH 沉積在不銹鋼紙上，組成具有三維結構的電極，並應用於陰離子交換膜水分解系統的陽極催化劑，大幅提高催化性能和耐用性。³⁸

1.2.7.2 鋰離子電池負極材料

Lithium-Ion Batteries (LIBs) 被認為是電動汽車的未來儲存能源，現今需求為重量較輕、功率和能量密度高的電池。³⁹ 而過渡金屬氧化物可以利用金屬的氧化態，來提供高電容量。過渡金屬氧化物的可逆容量比石墨材料的比容量高出近 3 倍，且成本低廉，然而由於低電導率和循環過程中的大體積膨脹等缺點，使容量速率急遽下降。⁴⁰ 許多文獻以引入碳材料來製造複合材料，這可以減緩過渡金屬氧化物在循環過程中的體積膨脹缺點並增加電子導電性。^{41,42}

由於先前尚未對 NiFe_2O_4 作為電池材料進行研究，所以在 Hun-Gi Jung 研究團隊，使用 sol-gel 方法合成 NiFe_2O_4 奈米顆粒作為 LIB 的負極。⁴³ 在 0.1 A g^{-1} 的電流密度下顯示出最高的放電和充電容量分別為 1500 和 1190 mAh g^{-1} 。利用 XRD 實驗驗證，與 Li 進行電化學反應後 NiFe_2O_4 奈米顆粒還元成金屬，如下圖 1-11，形成金屬 Fe 和 Ni 及 Li_2O 。在充電過程中，鋰釋放電子後並沒有恢復到 NiFe_2O_4 奈米顆粒，只存在 Fe_2O_3 和 NiO 。此篇文獻說明 NiFe_2O_4 可以應用在 LIB 負極材料中，提供了 NiFe_2O_4 用為 LIB 負極的反應機制。

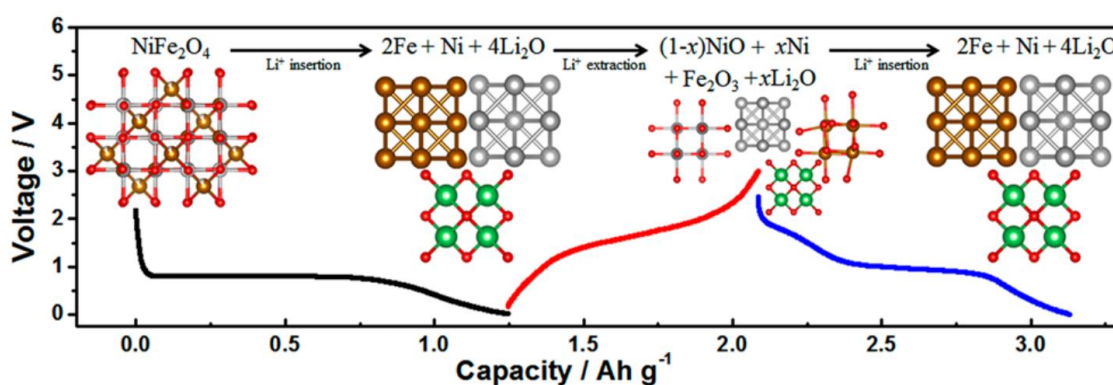


圖 1-11. NiFe_2O_4 奈米顆粒用為 LIB 負極之反應機制⁴³

1.2.8 析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER)

電解水分解同時進行兩個半反應，為析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 及析氫反應 (Hydrogen Evolution Reaction, HER)。在反應中都需要經由電子轉移產氫氣及氧氣，其中在陽極的析氧反應涉及到四個電子的轉移，比起陰極的析氫反應的兩個電子轉移，需要更大的能量才能使水分解反應進行，造成反應動力學較緩慢。⁴⁴ 因此需要開發高活性的析氧反應電催化劑，加速總反應進行，才能達到較高的能源轉換效率。

鹼性條件下析氫反應、析氧反應及總反應之反應式：



1.2.9 磁化曲線

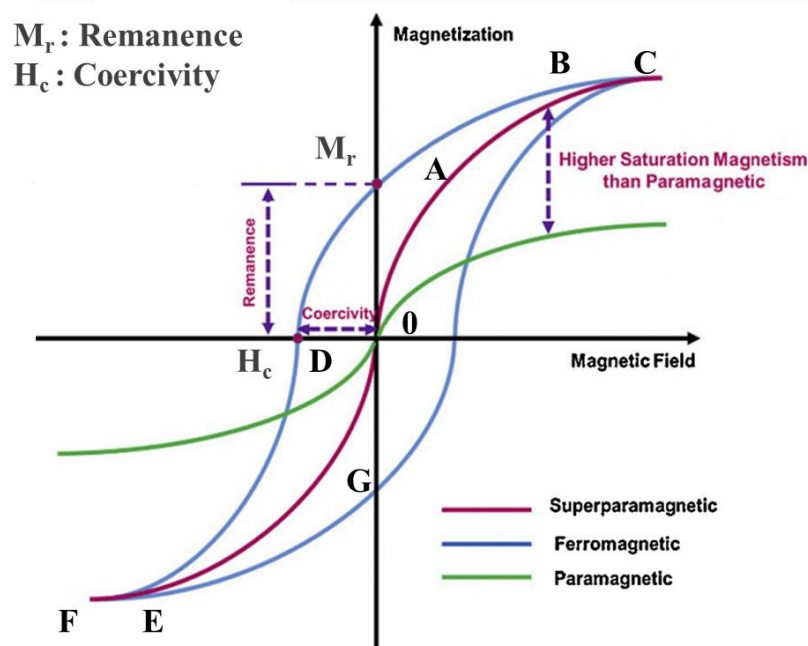


圖 1-12. 磁化曲線⁴⁵

圖 1-12 中，有三種情況的磁性物質，分別為順磁性 (paramagnetism)、鐵磁性 (ferromagnetism) 及超順磁性 (superparamagnetic)。首先介紹 paramagnetism，來自分子的原子中含有未成對電子，使淨磁矩不為零，但由於原子之間的磁矩方向不一，因此會相互抵銷，整體 paramagnetism 物質不帶磁性。而磁矩會受外加磁場旋轉，順著磁場產生同方向的淨磁矩，通常為弱磁性。第二個為 ferromagnetism，常見的 ferromagnetism 物質有鐵、鈷及鎳化合物。Ferromagnetism 和 paramagnetism 一樣，原子都有未成對電子，但不同的是鄰近的原子間的磁矩會交互作用，縱使沒有外加磁場，ferromagnetism 仍擁有自旋電子的磁矩，自身產生磁性。最後在 superparamagnetic，為 ferromagnetism 呈現奈米大小，奈米粒子會隨意改變方向，沒有外加磁場不會表現出磁性。一旦施加外加磁場，會有 paramagnetism 表現的磁化曲線，但磁化率比一般 paramagnetism 大很多。⁴⁶⁻⁴⁸ 而不同材料的磁化曲線會有不同面積大小，表示為一個磁性材料被磁化一個週期所需要做的功，而這些功會轉化成熱能被損耗。

在本篇研究為 ferromagnetism 材料，因此在磁化曲線中的 ferromagnetism (藍線)，橫座標 H 為磁場強度，縱座標 M 為磁場感應度，表示鐵磁物質擁有的磁場。一開始加大磁場，會從原點 O 沿著 A 路徑到達 B 點，當增加磁場強度 H ，磁感應度不再增加時，表示到達磁飽和，此時 BC 端會呈現水平不再上升。 OAB 即為起始的磁化曲線。當減小磁場 H ，磁化線會從 B 點往回但不沿著原路線，表示磁化強度 M 的變化滯留於 H 的變化，此現象就稱為磁滯。磁場 H 減小到零時， M 不會回到零，為殘餘的磁化強度，稱為殘磁 (Remanence)，標示為 M_r 。若要使磁化強度 M 歸零，需要施加一個反向的磁場，一直到 $-H_c$ 時， M 回到零， H_c 則稱為矯頑力 (Coercivity)。反向磁場持續增加會到達飽和 E 點，當反向磁場減小到零變為正向磁場時，曲線會沿著 EG 路徑回到 B ，因此當磁場強度從 H_c 變到 $-H_c$ ，再從 $-H_c$ 變 H_c ，磁化狀態會呈現封閉的迴線，就稱為磁滯曲線。

在磁力學中常見的兩個物理量，分別為 Remanence 及 Coercivity。

- (1) Remanence (M_r) 為磁化到達飽和後，將磁場撤除，仍能保存一定的磁化強度， M_r 大小在不同的應用中會有不同的需求。在工程應用中，例如變壓器及馬達，不希望有太多的 M_r ，若 M_r 太大，當線圈不導通時仍會有磁性，且殘磁一旦產生不會自動消失，長時間運行下將影響電力系統的穩定性。另一方面在磁紀錄材料應用中，被記錄的訊息藉由 M_r 保存下來的，因此從記錄材料的觀點，會希望 M_r 越大越好，能提高訊息輸出的強度。
- (2) Coercivity (H_c) 代表磁性材料抵抗退磁的能力，當鐵磁材料中的 H_c 較大時，介於 $10^3 - 10^5$ Oe 稱為硬磁性，⁴⁹ 用來作為馬達或是磁性儲存媒體，反之當較小 H_c 介於 $10^1 - 10^2$ Oe 稱為軟磁性，需求為當電流切斷時盡快消除磁性，可以用於變壓器及電焊氣的鐵芯。

1.3.0 能斯特方程式 (Nernst equation)

ARP 涉及了氧化還原，我利用能斯特方程式計算反應進行的難易度，計算高鐵酸鉀及高錳酸鉀氧化能力。能斯特方程式是一種相對於標準電動勢而言，非標準狀態下的反應電位。能斯特方程式在標準條件下藉由吉布斯自由能推導出來

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

n : 反應中轉移的電子數 (反應平衡後), F : 法拉第常數 (96,500 C/mol),

E : 電位差。

當反應為標準條件時，方程式為

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2)$$

因此當 E^0 為正值時，總反應為自發反應，相反的當 E^0 為負值時，總反應為非自發反應。標準條件及非標準條件相關公式為:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (3)$$

R : 氣體常數 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),

T : 溫度 (凱氏溫度),

Q : 反應商數。

將反應式 (1) ΔG 和 (2) ΔG^0 代入 (3)，可以得到 $-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$ 簡化為

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln Q$$

能斯特方程式中 K 為平衡常數，定義為除了固體及液體的產物除上反應物。隨著反應進行，反應物濃度會逐漸下降，產物濃度會逐漸上升，直到反應達到平衡。當反應物濃度被消耗時，電池電位也會不斷降低，當電池電位達到 0，表示氧化還原到達平衡，此時 $Q=K$ 。

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) Potassium permanganate (過錳酸鉀), KMnO_4 , J.T. Baker, CAS: 7722-64-7
- (2) Nickel nitrate (硝酸鎳), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS: 13478-00-7
- (3) Iron chloride hexahydrate (氯化鐵六水合物), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros, CAS: 10025-77-1
- (4) Iron nitrate nonahydrate (硝酸鐵九水合物), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, J.T. Baker, CAS: 7782-61-8
- (5) n-Hexane (正己烷), C_6H_{14} , ECHO, CAS: 110-54-3
- (6) Hydrochloric acid (鹽酸), HCl , Honeywell, CAS: 7647-01-0
- (7) Acetone (丙酮), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Duksan Pure Chemicals, CAS: 67-64-1
- (8) Methanol (甲醇), CH_3OH , Macron, CAS: 67-56-1
- (9) Nitric acid (硝酸), HNO_3 , Honeywell, CAS: 7697-37-2
- (10) Sulfuric acid (硫酸), H_2SO_4 , Aencore, CAS: 7664-93-9
- (11) Potassium hydroxide (氫氧化鉀), KOH , Showa, CAS: 1310-58-3
- (12) Ammonia (氨水), NH_4OH , SHOWA, CAS: 1336-21-6
- (13) Acetic acid (乙酸), CH_3COOH , ECHO, CAS: 64-19-7
- (14) Dodecyl hydrogen sulfate sodium salt (十二烷基硫酸鈉), $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, Acros, CAS: 151-21-3

2.2 製備高鐵酸鉀

由於目前市面上無法購買到高純度高鐵酸鉀，且高鐵酸鈉在空氣環境容易吸水，相較更不穩定，且文獻合成也只有 41.3%，所以不選擇合成高鐵酸鈉。⁵⁰ 我根據文獻合成手法，⁵¹⁻⁵³ 依循下列化學方程式 (S1-S3)，製備出高鐵酸鉀 (裝置圖如圖 2-1)。

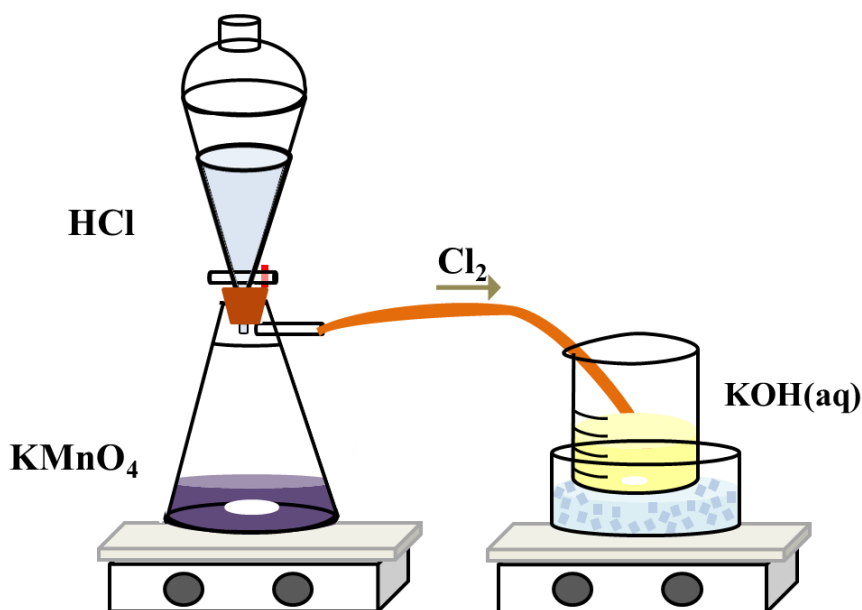
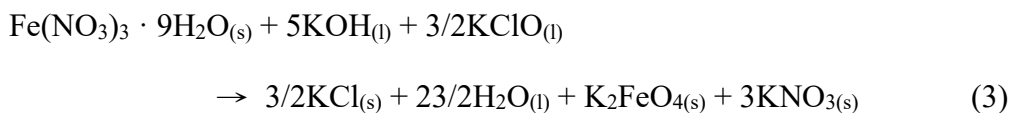
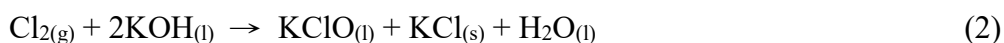
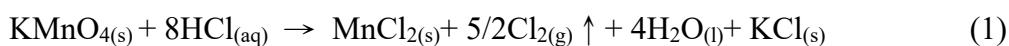


圖 2-1. 製備高鐵酸鉀裝置圖



根據方程式 1-2 先製備次氯酸鉀，首先將 165 毫升的鹽酸慢慢滴入 26.7 克的過錳酸鉀，同時會生成氯氣 (此時應注意產生有毒氯氣，需要全程在抽風櫃裡操作，並確保抽風櫃正常運作!)，氯氣經由橡膠管導入冰浴的氫氧化鉀水溶液 (氫氧化鉀 60 克/水 100 毫升)，形成黃色次氯酸鉀溶液。攪拌兩小時後，再加入 90 克氫氧化鉀，用玻璃纖維過濾器過濾後，得到澄清的黃色次氯酸鉀溶液。

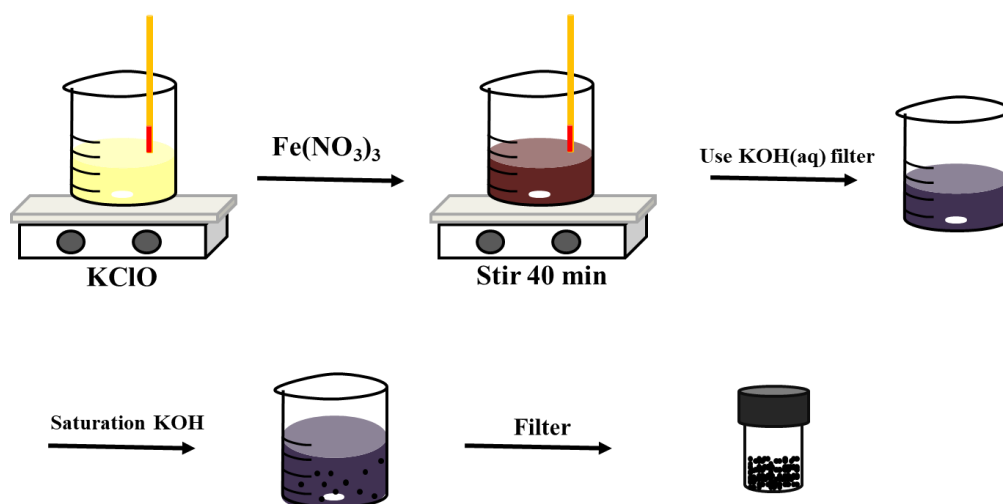


圖 2-2. 高鐵酸鉀合成步驟

接著按照方程式 3，冰浴下，將 37.5 克硝酸鐵緩慢在一小時內加入澄清次氯酸鉀溶液，產生深紫色沉澱，再經攪拌 40 分鐘後，加入 30 克氫氧化鉀混合。靜至 20 分鐘後，利用 150 毫升的 1 M 氫氧化鉀，搭配使用 Glass Fiber Filters 將高鐵酸鉀進行過濾。然後將溶液加入冰過的 300 毫升的飽和氫氧化鉀溶液，靜至 20 分鐘，並等待高鐵酸鉀結晶析出，溶液中的晶體通過 Glass Fiber Filters 過濾。所得晶體用 100 毫升正己烷和 100 毫升甲醇少量多次洗滌，以除去過量的水並防止氧化，產物為深紫色晶體，再置於真空乾燥器中保存。

2.3 實驗合成

2.3.1 鎳鐵氧化物粉末合成

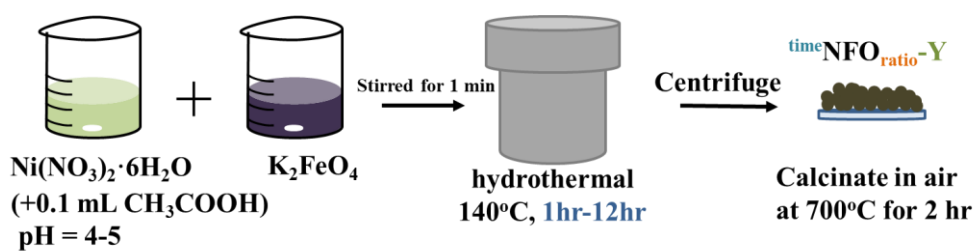
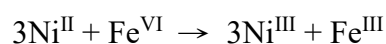


圖 2-3. 鎳鐵氧化物合成步驟

配置 10 毫升高鐵酸鉀水溶液，再調配另一杯 5 毫升硝酸鎳水溶液並添加 0.1 毫升乙酸。硝酸鎳及高鐵酸鉀莫爾數（克數）加入比例如表 2-1 所示，兩杯前驅溶液分別攪拌五分鐘及兩分鐘，確認前驅物完全溶解後，將硝酸鎳水溶液混和高鐵酸鉀水溶液，再倒入水熱高壓釜中，置於 140°C 的烘箱中，反應時間對應的名稱為 ^YNFO ，Y 表示反應時間分別為 1 小時、3 小時、6 小時、9 小時及 12 小時。反應結束再離心三次，並用水洗滌至溶液為澄清，將粉末放置烘箱烘乾，即可以獲得鎳鐵氧化物粉末。不同的前驅物鎳/鐵比例將標示在鎳鐵氧化物 (NFO) 的右下角，分別命為 $\text{NFO}_{6/1}$ 、 $\text{NFO}_{3/1}$ 、 $\text{NFO}_{1/1}$ 和 $\text{NFO}_{1/3}$ 。反應溫度水熱法 140°C 及鍛燒 700°C 的溫度，以 Z 標示在 NFO-Z 。

在 ARD 合成過程中，根據先前 CMOH 研究中的電荷平衡，推測該氧化還原反應推測如下：



說明在理想的氧化還原中化學計量鎳:鐵為 3:1，因此在本研究中 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 被當作本研究的起始比例樣品。

表 2-1. 不同比例鎳鐵氧化物

Ni (mmol)	Ni(NO ₃) ₃ (mg)	Fe (mmol)	K ₂ FeO ₄ (mg)
6	0.872	1	0.099
3	0.436	1	0.099
1	0.145	1	0.099
1	0.145	3	0.297

2.3.2 純鎳、純鐵氧化物粉末合成

純鎳 (不含高鐵酸鉀)、純鐵 (不含硝酸鎳) 氧化物粉末, 合成方法和上述鎳鐵氧化物粉末相同。各別將 0.872 克硝酸鎳及 0.198 克的高鐵酸鉀都加入 15 毫升的水中。高鐵酸鉀水溶液依照 NFO 合成手法加入 0.5 毫升乙酸, 而在硝酸鎳由於酸性條件下得不到粉末, 因 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 5.48 \times 10^{-16}$, 經過計算得知在 pH 值 8.71 時, 才會得到鹼性沉澱產物, 因此需額外添加 0.5 毫升氨水, 才能藉由鹼性沉澱產生粉末。兩杯前驅溶液分別攪拌五分鐘及兩分鐘, 確認前驅物完全溶解後, 分別再倒入水熱高壓釜中, 置於 140°C 的烘箱中 12 小時。反應結束再離心三次, 並用水洗滌至溶液為澄清, 將粉末放置烘箱烘乾, 即可以獲得純鎳、純鐵氧化物粉末, 分別命為 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ 和 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ 。反應溫度水熱法 140°C 及鍛燒 700°C 的溫度, 以 Z 標示在 NFO-Z。

2.4 鎳鐵氧化物粉末電極製備

(1) 電極清洗步驟:

將拋光粉和水混合, 至搖晃看不出明顯沉澱後, 先將混合液倒置拋光絨布中心, 並且晃動讓混合液均勻分布在絨布上, 再將電極表面利用絨布以 8 字型畫約 40 次, 接著以超純水清洗, 用試鏡紙擦拭後, 查看表面有無平整, 若有不平整表示有催化劑或 nafion 殘留, 再以上述步驟清洗平整, 即完成電極清洗。

(2) 鎳鐵氧化物粉末電極製備:

取 1 毫克的鎳鐵氧化物, 分散於 1 毫升的溶液 (IPA:DI water = 1:3), 置入細胞破碎機震盪 15 分鐘後, 使用微量滴管吸取 5 微升分散之樣品, 滴在玻璃碳旋轉電極上, 再照射鹵素燈五分鐘, 使溶劑揮發, 此步驟重複四次, 共滴加 20 微升的樣品。最後於催化劑上滴加 5 微升 5% 的 nafion, 並進行照光 2 分鐘使溶劑揮發, 一樣重複步驟四次, 即完成電極製備。

2.5 樣品鑑定方法

2.5.1 D2 PHASER X 光繞射儀 (D2 PHASER X-ray Powder Diffractometer)

使用銅靶作為 X-ray 光源，若粉末樣品少量，則選擇 Si 樣品載台， 2θ 掃描範圍為 5 度至 80 度，掃描間距為 0.05 度。

2.5.2 高解析感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)

質譜廠牌為 THERMO，儀型號為 ELEMENT XR，於國立成功大學貴重儀器中心量測。樣品製備:水熱法 140°C 反應 12 小時後，先取樣品放置樣品瓶，再加入的酸液 (硝酸:鹽酸=1:3)，濃度為 1 毫克/ 1 毫升，並添加少量雙氧水，放入超聲波震盪 5 分鐘，使粉末完全溶解。

2.5.3 全反射傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR-ATR)

儀器廠牌為 Perkin Elmer，儀型號為 Spectrum Two，樣品須適用可以反射紅外線光束，發射之光源經過干涉儀後，變成干涉光，干涉光會照射樣品進到偵測器，實際的吸收光譜則是經由傅立葉轉換而得。ATR 好處是樣品不須前處理，直接將粉末樣品覆蓋上檢測晶體，經由多次反射，即可被偵測器接收。

2.5.4 掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)

儀器廠牌為 FEI，儀型號為 Inspection F50，成像原理為利用 5-10 kV 的電子束掃描樣品表面，利用電子束激發原子將發射二次電子，被偵測器接收。樣品製備:將鎳鐵氧化物粉末分散在酒精溶液中，經由細胞破碎機震盪 15 分鐘後，滴在乾淨的金基板上，並置入烘箱將溶劑揮發，進入腔體前可以先用氮氣槍吹拂表面，避免粉體被抽進腔體內。

2.5.5 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer)

儀器型號為 WITec (Alpha300R)，設定雷射光波長為 532nm，鏡頭倍率為 20 倍，每個樣品 2 秒累積一張，累積 10 張即可得拉曼光譜。樣品製備:將粉末分散在 IPA 中，濃度為 1 毫克/ 1 毫升，並利用超聲波震盪 10 分鐘，再滴落塗佈在金基板上。

2.5.6 電化學測量

儀器型號為 CH Instruments 614D，使用旋轉圓盤電極裝置，品牌為美製 Pine reasearch instrumentation 搭配 (Rotating disk electrode, RDE)，進行三電極系統測量鎳鐵氧化物粉末之析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction) 活性，工作電極為上述鎳鐵氧化物粉末電極製備，參考電極為汞/氧化汞 (Hg/HgO) 電極，輔助電極為白金絲，電解液為 1 M 氫氧化鉀水溶液，掃描電位 0 V ~ 1.2 V。

2.5.7 超導量子干涉儀 (Superconducting QUantum Interference Device, SQUID)

儀器型號為 MPMS-XL7，量測項目為磁滯曲線 M-H，量測條件為溫度 300 K，M-H curve: 0-2000 Oe (200 Oe/dot)、3000-10000 Oe (1000 Oe/dot)、12500-70000 Oe (2500 Oe/dot)。粉末樣品裝 10-30 毫克放入樣品瓶送至成大貴儀中心量測。

2.5.8 多功能高解析掃描式電子顯微鏡

儀器型號為 Zeiss Supra 55，量測項目為能量分散能譜儀 (EDS)：Oxford Aztech silicon drift detector。樣品製備:將粉末分散在 IPA 中，濃度為 1 毫克/1 毫升，先經由細胞破碎機震盪 15 分鐘，以滴管滴落塗佈在金基板上後，置入烘箱使溶劑揮發，為了避免粉體被抽進腔體內，因此進入腔體前需先用氮氣槍吹拂表面。

2.5.9 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA)

儀器廠牌為 Perkin Elmer 型號為 TGA 4000，量測條件為在氮氣下，溫度範圍

設定為 30 度至 900 度，加熱速率為每分鐘升溫 10 度。樣品製備:每個粉末樣品秤重 10 毫克送至委測。

2.6.0 X 射線吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)

儀器型號為國家同步輻射中心，17C1 光束線。樣品製備:提供超過 10 毫克粉末樣品，進行量測前將裝好樣品的樣品瓶倒蓋 10 次至膠帶上。

第三章、研究結果

3.1 高鐵酸鉀粉末鑑定

透過 X 光繞射儀進行樣品純度鑑定。圖 3-1 中 XRD 結果得知合成出之高鐵酸鉀，可以對應到為資料庫高鐵酸鉀 JCPDS (25-0652) 的訊號，證明成功合成出高純度高鐵酸鉀。⁵¹⁻⁵³

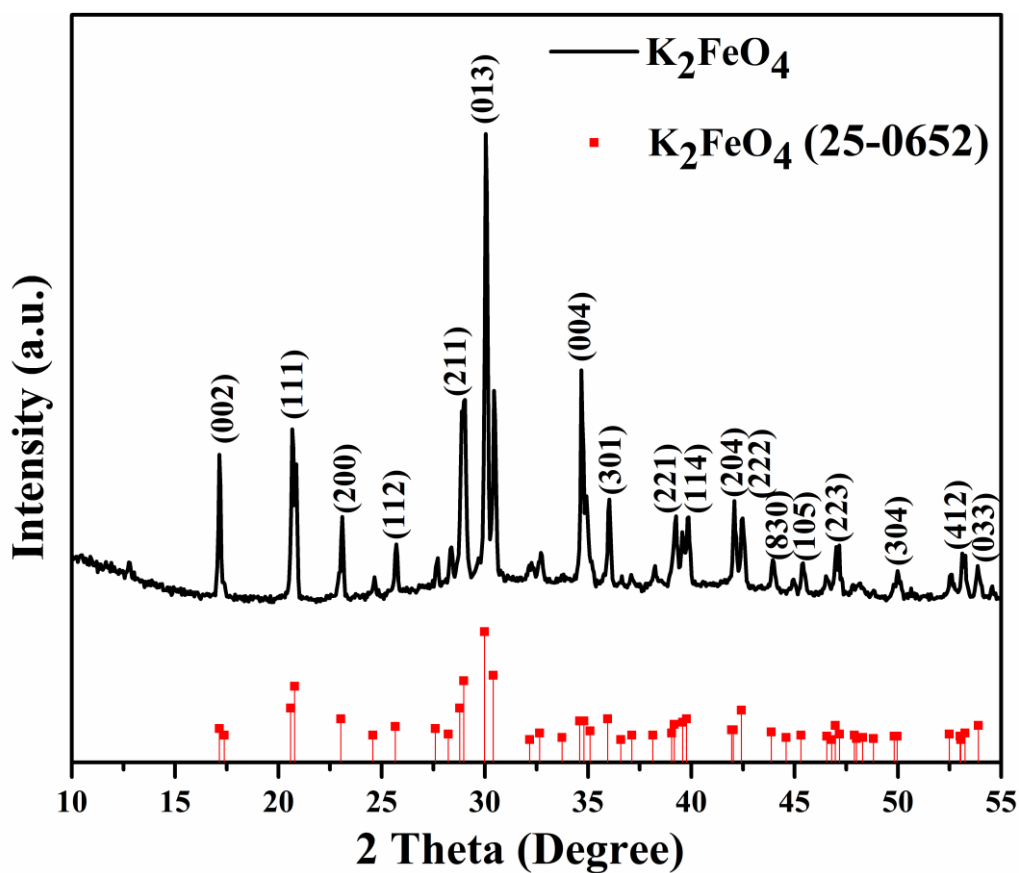


圖 3-1. 高鐵酸鉀的 XRD 鑑定

3.2 對照組樣品之 XRD 鑑定

依照相同手法，分別只添加高鐵酸鉀（圖中命名為 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ ）以及硝酸鎳（圖中命名為 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ ），於水熱法反應 140°C 反應 12 小時，後續在空氣環境下鍛燒 700°C ，可得兩個對照樣品，並和 NFO 進行樣品 XRD 鑑定比較。

如下圖 3-2， $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-700$ 得到赤鐵礦 Fe_2O_3 的晶相，⁵⁴ 而 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-700$ 可於 XRD 得到立方晶系 NiO 的晶。⁵⁵ $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 樣品呈現 spinel NiFe_2O_4 相，⁵⁶ 也可以驗證鎳鐵經過反應後合成出新結構。

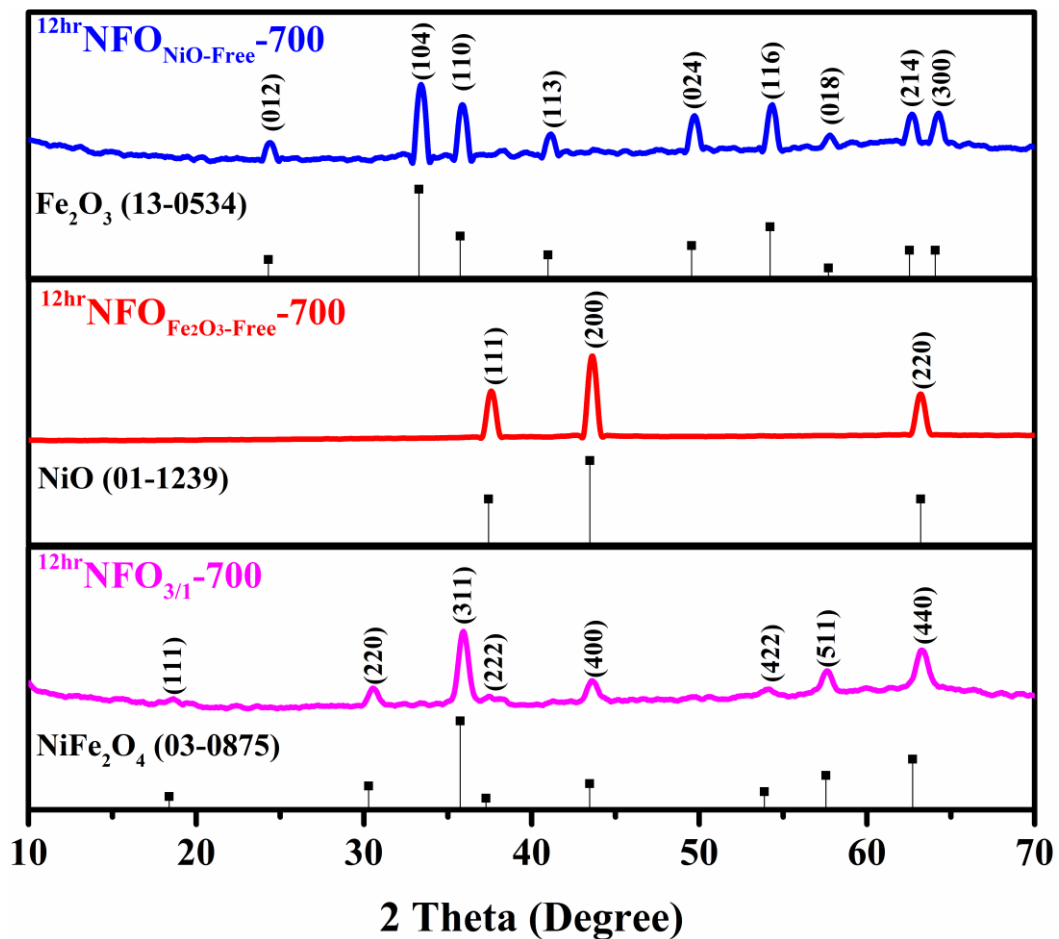


圖 3-2. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-700$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-700$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 水熱法 140°C 反應 12 小時後，鍛燒 700°C 之 XRD

3.3 氧化劑氧化能力比較

3.3.1 不同鐵前驅物比較

為了探討高鐵酸鉀獨特性及氧化還原的初步證明，將不同價態的鐵前驅物高鐵酸鉀、氯化鐵及硝酸鐵，和硝酸鎳在 ARP 反應，並利用 X 光繞射儀鑑定。如圖 3-3 結果顯示，使用六價鐵高鐵酸鉀會得到摻雜鎳之 spinel NiFe_2O_4 相，而若使用沒有氧化力的三價鐵，如硝酸鐵及氯化鐵，則都得到赤鐵礦 Fe_2O_3 的晶相。

接著使用 ICP 鑑定，表 3-1 左邊為原始添加莫爾比例，右邊反應完莫爾比例顯示，使用六價鐵合成之樣品中鎳摻雜量為 51.9%，而使用三價鐵（氯化鐵及硝酸鐵），鎳實際參與量只有 5.4% 及 1.0%。在此說明高鐵酸鉀因高價態，為六價鐵具強氧化力，因而會和二價鎳進行酸性氧化還原作用，使鎳被氧化進而摻入。也初步證實以 ARP 方法，需要有氧化能力之鐵前驅物才能有效摻入鎳，合成二元鎳鐵氧化物 ($^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$)，完全反應後鎳/鐵組成比例為 31.6 / 68.4。

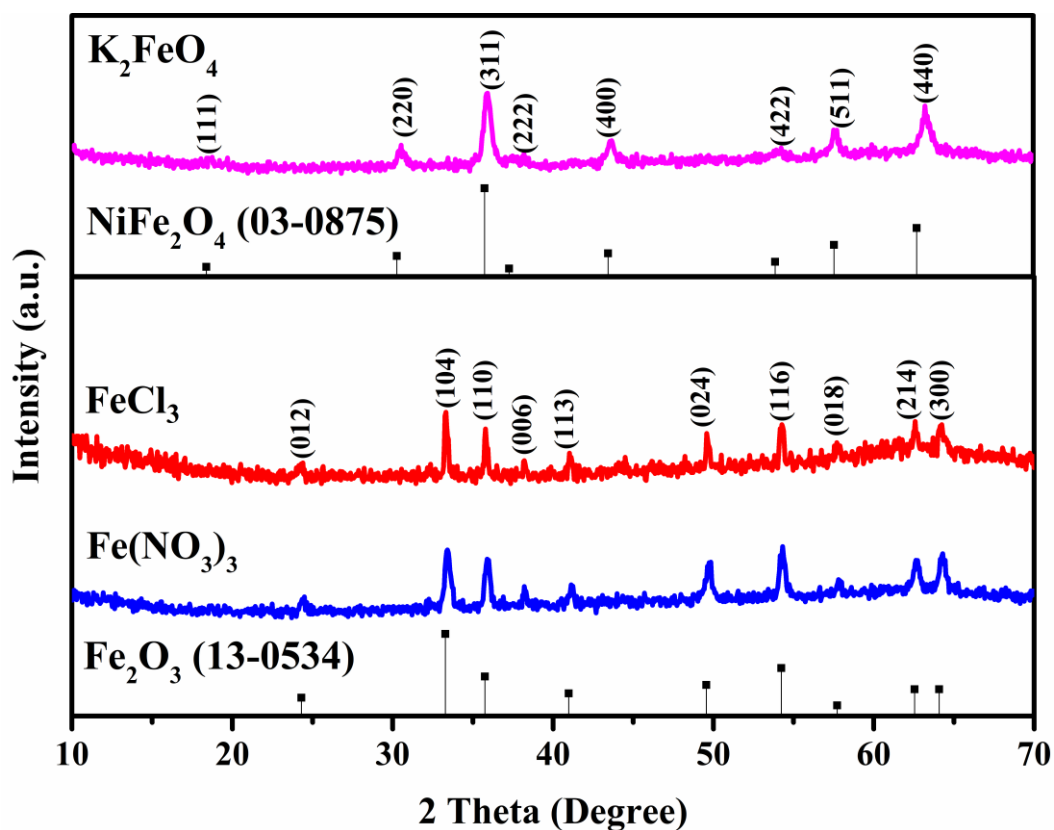


圖 3-3. 不同鐵前驅物（高鐵酸鉀、氯化鐵及硝酸鐵）和硝酸鎳反應之 XRD

表 3-1. 不同鐵前驅物和硝酸鎳反應之 ICP

			不同鐵前驅物		
	Ni (%)	Fe (%)		Ni (%)	Fe (%)
反應前添加比例	75.0	25.0	K ₂ FeO ₄	31.6	68.4
			FeCl ₃	5.1	94.9
			Fe(NO ₃) ₃	1.0	99.0

3.3.2 不同強氧化劑比較

上一小節已經確認需要具有氧化能力的高鐵酸鉀，才能和鎳進行 ARP 反應。因此為了驗證在不同氧化劑中高鐵酸鉀之獨特性，此實驗將前驅物選用具有氧化力之高錳酸鉀進行比較。下圖 3-4 為高錳酸鉀與硝酸鎳水熱法 140°C 反應 12 小時，利用 XRD 鑑定。由於在相同條件下之得到為非晶相，因此再鍛燒 700°C，可以觀察到除了 NiMnO_3 晶相，還摻雜氧化錳的混合相，推測為高錳酸鉀和二價鎳不易進行氧化還原反應，反而高錳酸鉀會先自身還原成錳氧化物。

使用 ICP 鑑定，使用高鐵酸鉀及高錳酸鉀進行 ARP 合成之多元金屬產物，如表 3-2 所示。上方為高鐵酸鉀及高錳酸鉀體系反應前添莫爾比例，下方為反應完莫爾比例。高鐵酸鉀摻入的鎳含量為 31.6%，高錳酸鉀摻入的鎳含量為 24.5%，結果顯示使用高鐵酸鉀合成出的鎳鐵氧化物的鎳含量高出約 7%。並加上 XRD 數據鑑定雙重證實，高鐵酸鉀相較於高錳酸鉀具有更強氧化力。

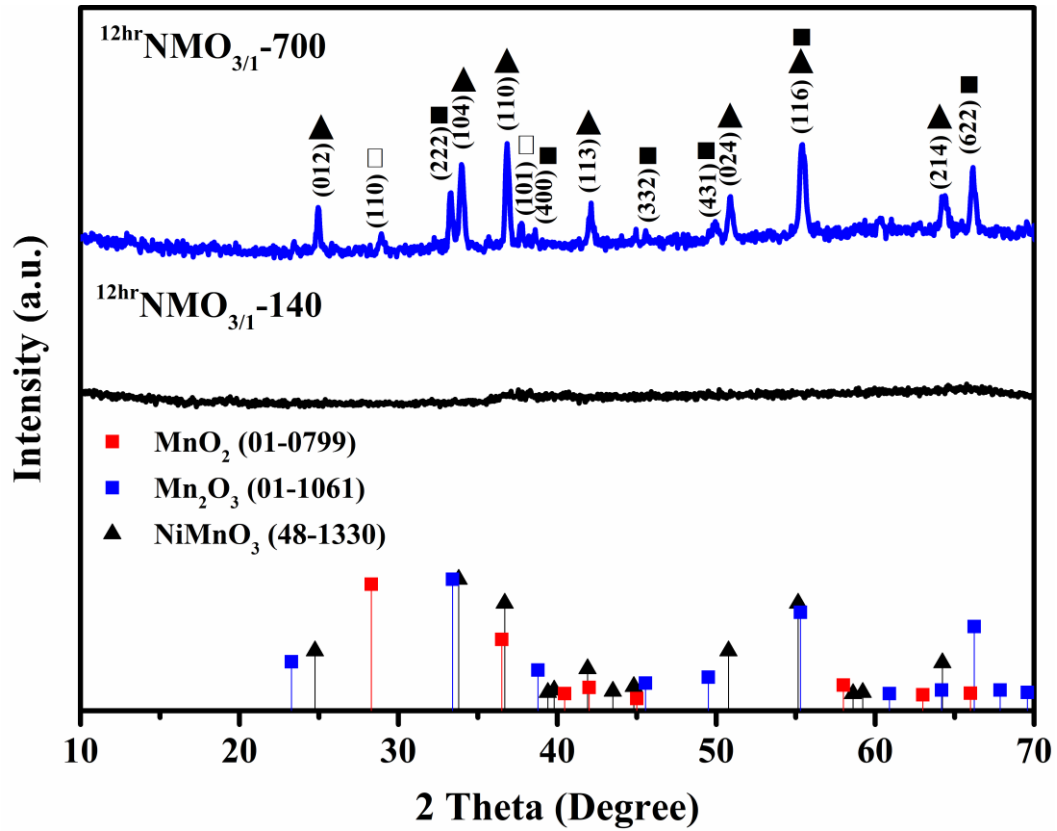


圖 3-4. 高錳酸鉀和硝酸鎳反應所得鎳錳氧化物之 XRD

表 3-2. 比較使用高錳酸鉀及高鐵酸鉀和硝酸鎳反應之 ICP

反應前添加比例	Ni (%)	Fe (%)	Mn (%)
K ₂ FeO ₄ 體系	75.0	25.0	
KMnO ₄ 體系	-	25.0	75.0
不同強氧化劑	Ni (%)	Fe (%)	Mn (%)
K ₂ FeO ₄	31.6	68.4	-
KMnO ₄	-	24.5	75.5

3.4 酸性氧化還原輔助法區隔鹼性沉澱法

為了驗證鎳鐵氧化物粉末不是經由鹼性沉澱法，而是符合 ARP。因此調整反應中 pH 值測試，並且在 2.3.2 章節計算得知，當 pH 值到達 8.71 時，才會得到鹼性沉澱產物。因此酸性條件下若使用 $^{12}\text{hr}\text{NFO}_{3/1}$ 且不添加醋酸時 pH 值為 6.73，而當加入 0.1 毫升醋酸 pH 值則降為 5.18，經由 XRD 鑑定。

如圖 3-5 顯示，實驗 pH 值調控在 4.59-6.73 之間，兩者都得到相同 NiFe_2O_4 的相，因此證實二元鎳鐵氧化物 ($^{12}\text{hr}\text{NFO}_{3/1}$) 遵循酸性條件。

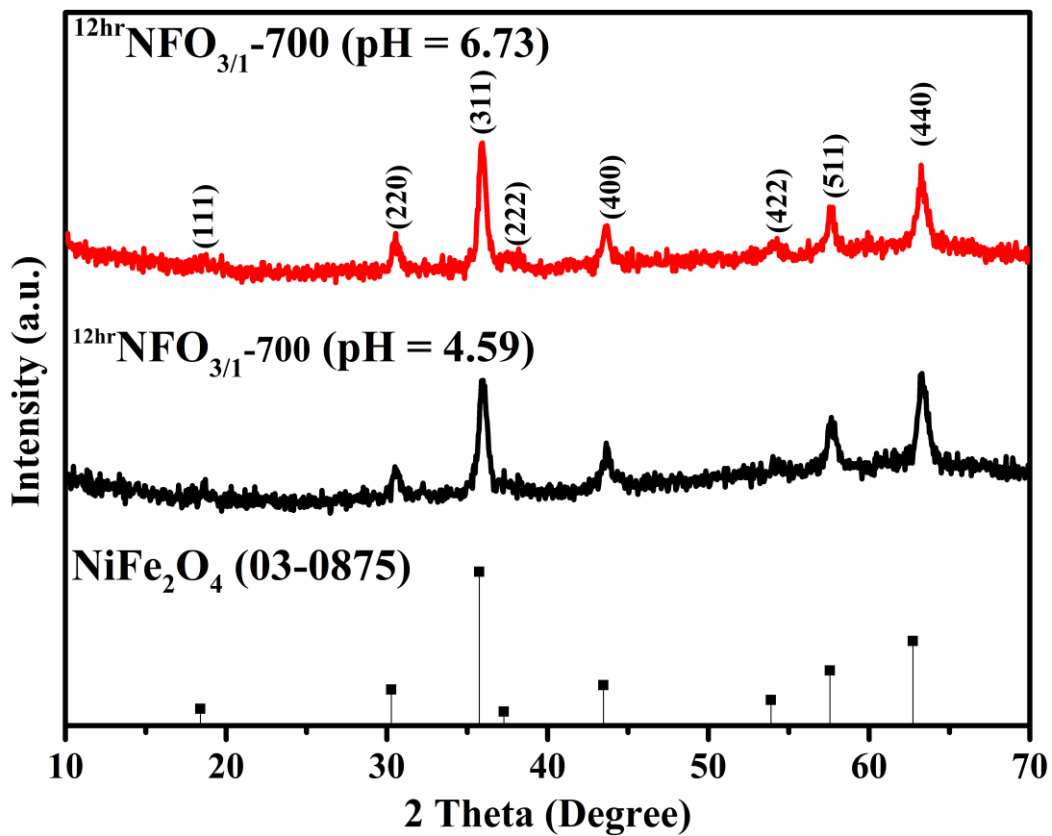


圖 3-5. 調整合成環境之 pH 值，所得產物之 XRD，確認遵循 ARP

3.5 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之 EDS 鑑定

為了確認鎳及鐵是否在材料中均勻分布，將 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 粉末進行元素線掃描與面分佈鑑定。圖 3-6 可以觀察到在圖中的放大倍率下，鐵及鎳都均勻的分佈在材料當中，因此證實利用 ARP 能合成出鎳鐵均勻分布的 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 。

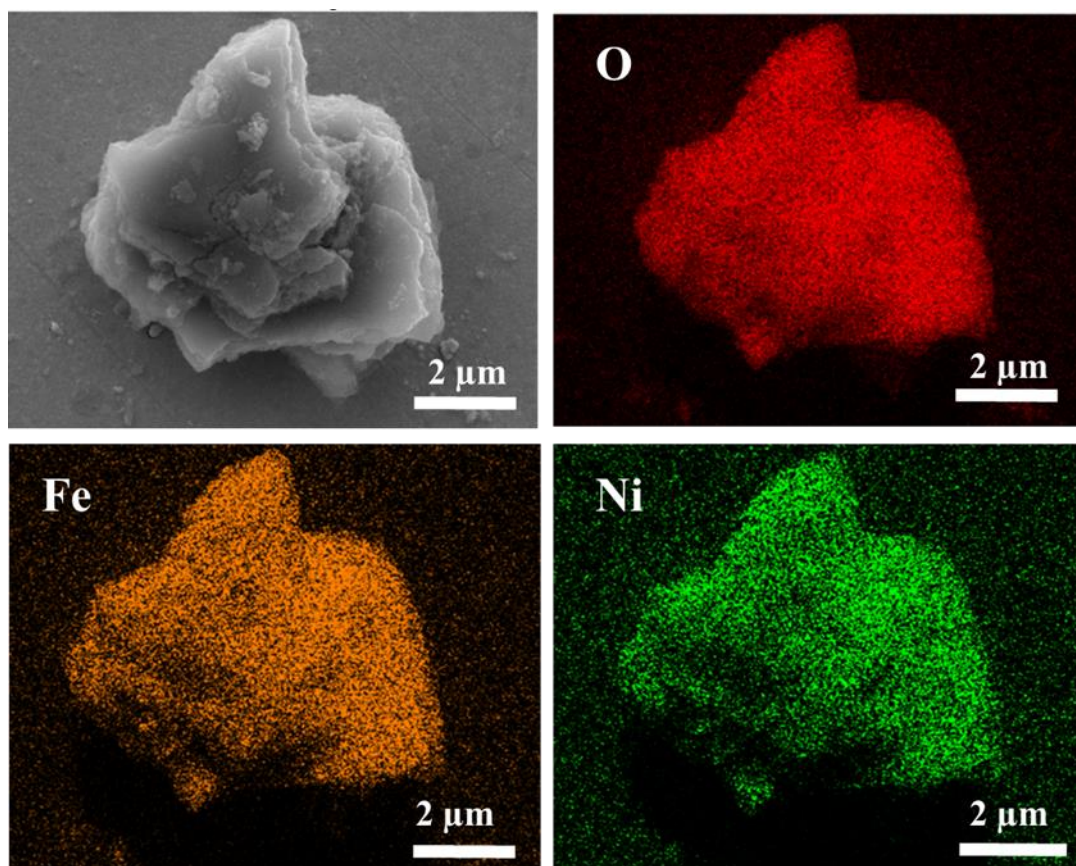


圖 3-6. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 鍛燒 700°C 粉末之 EDS mapping

3.6 導電度測量

為了證實 NFO 經由 ARP 形成均勻混合的鎳-氧-鐵結構，測量了 $^{12}\text{hNFO}_{3/1-700}$ 的導電度，並且和對照組樣品 $^{12}\text{hNFO}_{\text{Ni-free-700}}$ 及 $^{12}\text{hNFO}_{\text{Fe-free-700}}$ 比較。從表 3-3 可以看出 $^{12}\text{hNFO}_{3/1-700}$ 的導電度比對照組樣品 $^{12}\text{hNFO}_{\text{Ni-free-700}}$ 及 $^{12}\text{hNFO}_{\text{Fe-free-700}}$ 低了 2 個數量級。接著比較水熱 140°C 及鍛燒 700°C 後的差異，由於 $^{12}\text{hNFO}_{\text{Ni-free-140}}$ 及 $^{12}\text{hNFO}_{\text{Fe-free-140}}$ 為氫氧化物，因此導電度相較鍛燒 700°C 的氧化物差。而 $^{12}\text{hNFO}_{3/1-140}$ 和 $^{12}\text{hNFO}_{3/1-700}$ 有相似的導電度，藉由 XRD 圖譜，得知 $^{12}\text{hNFO}_{3/1-140}$ 合成出來就是鎳鐵氧化物，所以在鍛燒過程只是脫去少數氫氧基團，因此具有和 $^{12}\text{hNFO}_{3/1-700}$ 相似的導電度。

比對文獻使用濺鍍的的 NFO 薄膜電阻為 10^9 ，⁵⁷ $^{12}\text{hNFO}_{3/1-700}$ 電阻比文獻小了 5 個數量級。由於不同價態金屬的交替骨架有利於傳遞電子，使導電度增加，證實 ARP 方法做的 NFO，具有均勻混合的金屬-氧-金屬交替骨架的結構。

表 3-3. NFO 和對照組樣品的導電度

sample	sheet resistance ($\Omega/\square$)
iron oxide ($^{12}\text{hNFO}_{\text{Ni-free-700}}$)	$2.43 \pm 0.23 \times 10^6$
nickel oxide ($^{12}\text{hNFO}_{\text{Fe-free-700}}$)	$9.95 \pm 0.52 \times 10^6$
$^{12}\text{hNFO}_{3/1-700}$	$1.34 \pm 0.50 \times 10^4$
$^{12}\text{hNFO}_{\text{Ni-free-140}}$	$> 1.5 \times 10^9$
$^{12}\text{hNFO}_{\text{Fe-free-140}}$	$1.32 \pm 0.10 \times 10^8$
$^{12}\text{hNFO}_{3/1-140}$	$1.52 \pm 0.19 \times 10^4$
NiFe_2O_4 films ⁵⁷	3.00×10^9

3.7 鎳鐵不同比例

3.7.1 鎳鐵不同比例之 XRD 鑑定

為了探討鎳鐵氧化物的比例組成，在此製備出不同鎳/鐵比例的鎳鐵氧化物粉末，將不同比例的鎳鐵氧化物水熱法在 140°C 反應 12 小時後，並利用 XRD 鑑定。

圖 3-7 (a) 得到同為 spinel NiFe_2O_4 的相，但可以發現在鎳比例摻雜越多時，使結晶性越差。由於峰值較弱，因此再將粉末在空氣環境 700°C 段燒 2 小時，可以清楚分析。圖 3-7 (b) 在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}$ -700、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}$ -700 都可以得到 NiFe_2O_4 的相，而在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}$ -700，因為鐵的比例增多，在 $2\theta=33.6^\circ$ 有明顯 Fe_2O_3 的相， $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}$ -700 得到 NiFe_2O_4 及 Fe_2O_3 兩個混合相，推測為鎳/鐵比例在 1/3 時，加入鐵含量過多，因此會產生 Fe_2O_3 。

雖然 XRD 無法鑑定非晶相，但經由鍛燒 700°C 後，非晶相會轉為晶相，證實 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}$ -700、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}$ -700 得到的是純 NiFe_2O_4 的相，因此實驗也表示 ARP 能獲得純單一晶相的特點。添加鎳/鐵比例範圍從 1/1 至 1/6，都產生 NiFe_2O_4 單一晶相，因為 ARP 反應為酸性條件，鎳不會產生鹼性沉澱氧化鎳的混合相，因此能排除鹼性沉澱會有混合相的缺點。⁵⁸

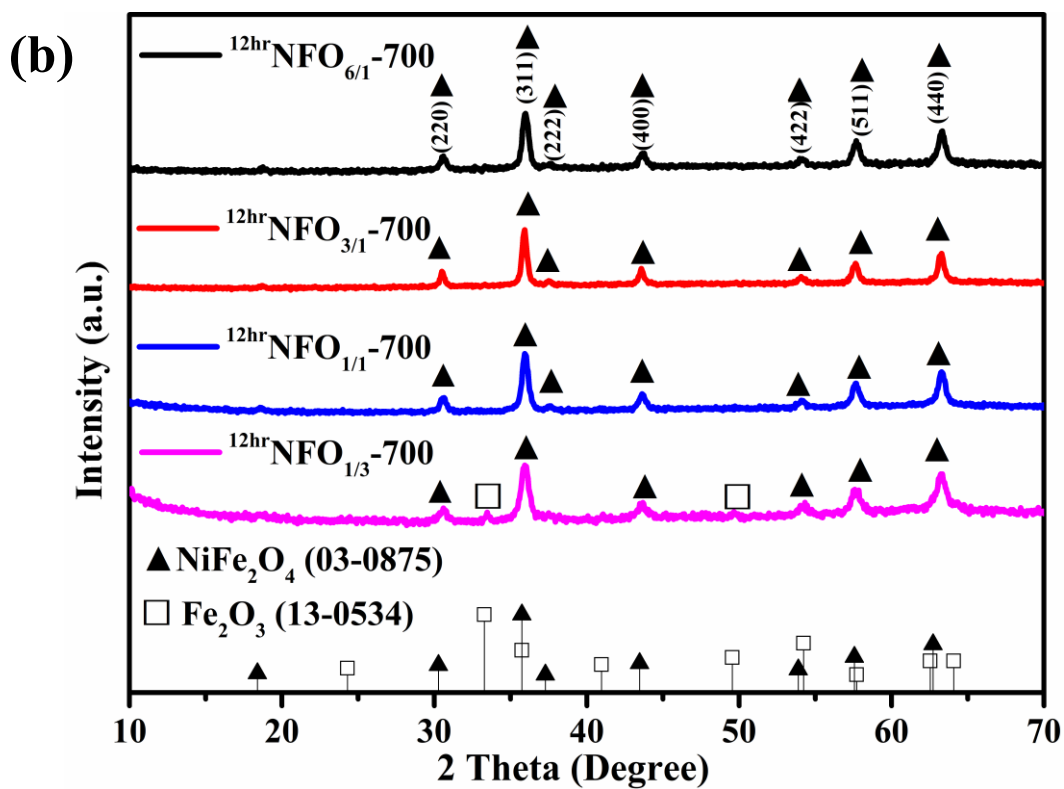
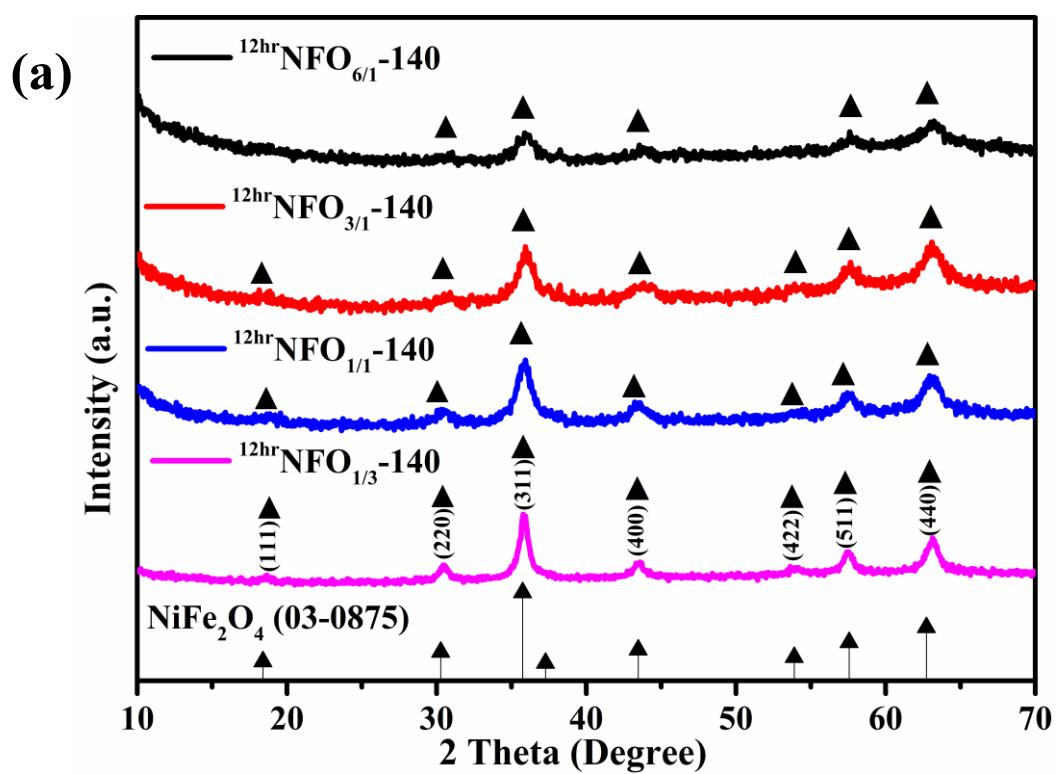


圖 3-7. (a) $^{12}\text{hrNFO}_{6/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/3}$ 水熱法 140°C 反應 12 小時後之 XRD (b)

再鍛燒 700°C 之 XRD

3.7.2 鎳鐵不同比例之 ICP 鑑定

將不同比例的鎳鐵氧化物粉末使用 ICP 鑑定，如表 3-4 所示。上方為原始添加之鎳鐵含量比，下方為反應後數據。鎳/鐵比例約維持在 1/2，推測因鎳為二價，會被 Spinel NiFe_2O_4 鎳/鐵化學計量比所限制，所以含量不會跟著添加量改變。

也發現 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}$ 鎳含量沒有跟添加量成正比，反而從 0.42 下降至 0.37，由於加入鎳為硝酸鎳，當硝酸鎳添加越多 pH 越酸，因此推測鎳含量為 pH 相關，鐵在酸性下更容易自身還原，而不易跟鎳反應。

$^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}$ 中鎳/鐵含量提升至 1/2.99。與 XRD 結果相符合，推測在酸性條件下添加較多高鐵酸鉀，在這個環境中鐵除了與鎳進行氧化還原，過多的鐵更容易自身還原，因此在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}$ 鐵含量有增多的現象。

表 3-4. $^{12}\text{hrNFO}_{6/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/3}$ 水熱法 140°C 反應 12 小時之 ICP

反應前添加比例	Ni (%)	Fe (%)		
$^{12}\text{hrNFO}_{6/1}$	85.7	14.3		
$^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$	75.0	25.0		
$^{12}\text{hrNFO}_{1/1}$	50.0	50.0		
$^{12}\text{hrNFO}_{1/3}$	25.0	75.0		

不同反應比例	Ni (%)	Fe (%)	Ni/Fe	pH
$^{12}\text{hrNFO}_{6/1}$	0.37	1	1/2.72	4.11
$^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$	0.40	1	1/2.52	4.59
$^{12}\text{hrNFO}_{1/1}$	0.42	1	1/2.39	4.54
$^{12}\text{hrNFO}_{1/3}$	0.33	1	1/2.99	5.03

3.7.3 鎳鐵不同比例之 IR、拉曼鑑定

接著將 $^{12}\text{hrNFO}_{6/1-700}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1-700}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/1-700}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/3-700}$ 進行 IR 及拉曼鑑定，觀察改變鎳鐵比例是否會影響結構中的變化。

在 IR，如圖 3-8 (a)， $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Fe-free-700}}$ 顯示波數峰值在 464 cm^{-1} ($\nu_1\text{-Ni}$) 和 520 cm^{-1} ($\nu_2\text{-Ni}$)，表示為 NiO 相中的 Ni-O 鍵振動。^{59, 60} $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Ni-free-700}}$ 顯示波數峰值在 430 cm^{-1} ($\nu_1\text{-Fe}$) 和 517 cm^{-1} ($\nu_2\text{-Fe}$) 表示為 Fe_2O_3 相的 Fe-O 鍵振動。^{61, 62} 因為 $^{12}\text{hrNFO}_{6/1-700}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1-700}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/1-700}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/3-700}$ 從 XRD 鑑定為尖晶石 (spinel) 結構， $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Fe-free-700}}$ 為立方體 (cubic) 結構， $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Ni-free-700}}$ 是赤鐵礦 (hematite) 結構，因此 IR 呈現不同的振動峰。

NFO 訊號經由文獻比對，在 spinel 中 459 cm^{-1} 為 $\text{O}_h\text{-site}$ 的金屬-氧振動， 544 cm^{-1} 為 $\text{T}_d\text{-site}$ 的金屬-氧振動。⁶³⁻⁶⁶ 不同比例的樣品中可以觀察到在波數 459 cm^{-1} 及 544 cm^{-1} 都沒有明顯位移現象，文獻中看到的位移，都是因為不同比例樣品摻雜的鎳莫爾比例差約 3 倍，⁶¹ 推測符合 3.6.2 節 ICP 鎳/鐵比例沒有很大的變化， $^{12}\text{hrNFO}_{6/1-700}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1-700}$ 及 $^{12}\text{hrNFO}_{1/1-700}$ 鎳莫爾比例只有差 1 倍，因此無法觀察結構中的變化。

圖 3-8 (b) 拉曼鑑定中， $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Fe-Free-700}}$ 峰值表示為 Ni-O 鍵之振動。²⁹ $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Ni-Free-700}}$ 顯示峰值為 Fe_2O_3 結構的 Fe-O 鍵之振動。⁶⁷ 不同比例的鎳鐵氧化物都呈現 spinel 的訊號，文獻顯示 NiFe_2O_4 尖晶石結構屬於立方晶系中 $Fd3m$ 的空間群。^{9, 65} 拉曼光譜顯示五個活性帶，為 $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ 。 A_{1g} 對應於氧在 $\text{T}_d\text{-site}$ 金屬-氧鍵對稱拉伸； E_g 和 $T_{2g}(3)$ 模式分別為金屬-氧鍵的對稱和不對稱擺動； $T_{2g}(2)$ 模式對應於 $\text{O}_h\text{-site}$ 金屬-氧鍵的不對稱伸縮； $T_{2g}(1)$ 模式分配給整個 $\text{T}_d\text{-site}$ 的平移運動。^{68, 69, 66}

拉曼數據中不同比例的鎳鐵氧化物沒有觀測到位移的現象，同時發現 IR 光譜及 ICP 數據也幾乎沒有改變，因此無法觀測不同比例 NiFe_2O_4 間的結構沒有大的變動。

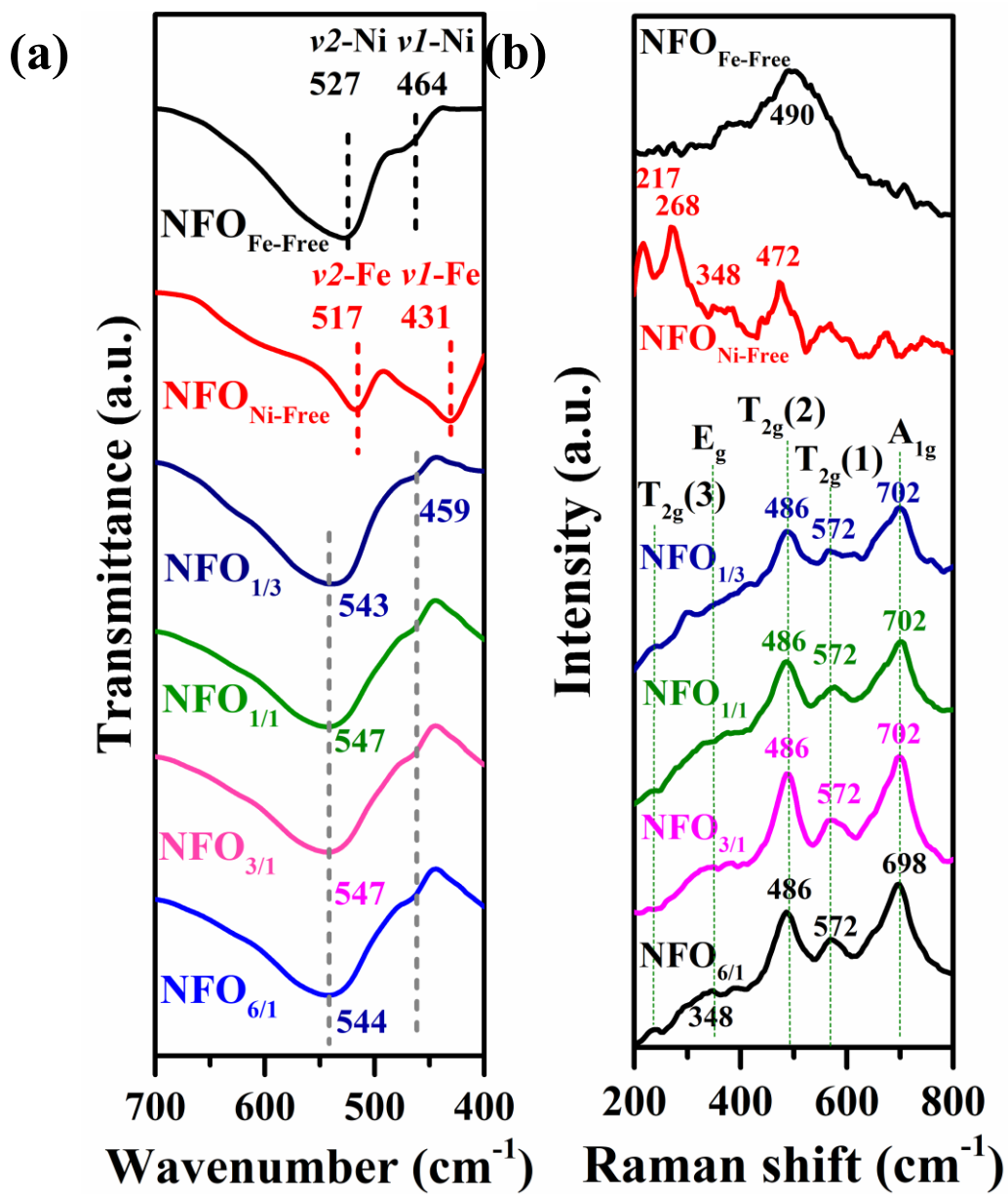


圖 3-8. $^{12}\text{hrNFO}_{6/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/1}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{1/3}$ 水熱法 140°C 反應 12 小時，再鍛燒 700°C

之 (a)IR (b) Raman。

3.7.4 鎳鐵不同比例熱穩定性

為了測試材料的熱穩定性，將不同比例鎳鐵氧化物粉末經由熱重分析鑑定，如圖 3-9 所示 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-140$ 在 270°C 出現 7% 的質量損失之前出現的質量損失，表示在物質表面的氣態物質和水物理脫附，以及羥基發生化學鍵斷裂。而 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-140$ 在 270°C 左右，經歷約 20% 質量損失，是由於 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 降解為 NiO 和水的過程。⁷⁰ 不同比例鎳鐵氧化物經歷了三階段的重量損失，第一階段到 230°C 前為表面水的脫附作用，第二階段從 230°C - 420°C 為有機物無機物的解離，⁷¹ 第三階段從 420°C - 900°C 輕微的重量損失則為鎳鐵氫氧化物結晶成鎳鐵氧化物的過程。^{72, 71}

數據中 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}-140$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}-140$ 都介於 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-140$ 與 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-140$ 之間。其中 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}-140$ 有最大的重量損失。 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}-140$ 沒有達到應有的比例 1/2，推測產生了晶格缺陷，ICP 結果顯示鎳含量相對於鐵含量較少，證實 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}-140$ 形成較多金屬原子缺陷。因 SEM 及 BET 不易觀測表面缺陷，所以用此方法觀測。 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}-140$ 有相同的重量損失行為，因為該兩者差異不大，在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}-140$ 具有較小的重量損失，有較好的熱穩定性，根據 XRD 得知除了 NiFe_2O_4 還含有 Fe_2O_3 不純相，且 TGA 中 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-140$ 的熱穩定性也比 spinel 好，因此 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}-140$ 有最好的熱穩定性。

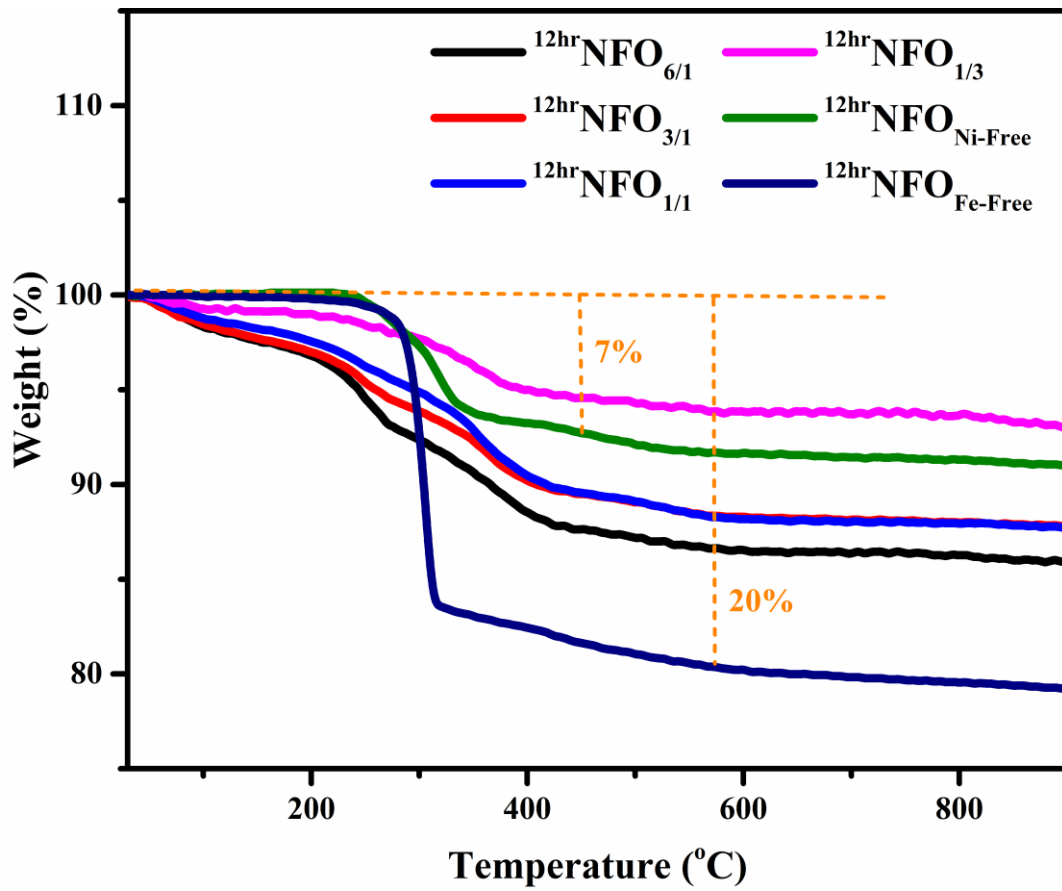


圖 3-9. $1\text{hr NFO}_{3/1}$ 、 $3\text{hr NFO}_{3/1}$ 、 $6\text{hr NFO}_{3/1}$ 、 $9\text{hr NFO}_{3/1}$ 及 $12\text{hr NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C 12 小時之 TGA

3.8 不同反應時間

3.8.1 不同反應時間之 XRD 鑑定

為了觀察鎳鐵氧化物生長時的結構變化，將不同反應時間的鎳鐵氧化物粉末利用 XRD。圖 3-10 (a) 這些樣品比例都為標準 $\text{NFO}_{3/1}$ ，水熱法反應 140°C ， $1^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 、 $3^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 、 $6^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 、 $9^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 、 $12^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ ，得到同為 spinel NiFe_2O_4 的相，且在 $6^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 小時才有較明顯的 NiFe_2O_4 晶相。接著由 Scherrer 方程式計算，⁷³ 如表 3-5，由於 $1^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 、 $3^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 晶相接近 amorphous，因此計算 $6^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 至 $12^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 的 grain size 約為 6-12 nm。

接著再將粉末在空氣環境下 700°C 鍛燒 2 小時，如圖 3-10 (b) 可以更明顯的看出在生長前期 $1^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 、 $3^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 有摻雜 NiFe_2O_4 及 Fe_2O_3 的混合相，在 $6^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 、 $9^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 、 $12^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 的樣品就為純 NiFe_2O_4 的相，因已經鍛燒 700°C ，即使有不純的氧化鐵及氧化鎳都應該會有晶相生成，不會有 amorphous 存在，因此能確認經由 ARP 是可以合成出純相的鎳鐵氧化物。並且也經由 Scherrer 方程式計算，如表 3-6， $1^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 至 $12^{\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-700$ 的 grain size 約為 26-35 nm。鍛燒 700°C 後，晶相變好是因為結晶度及粒徑增加，也符合計算的 grain size 會生長約 3 倍。

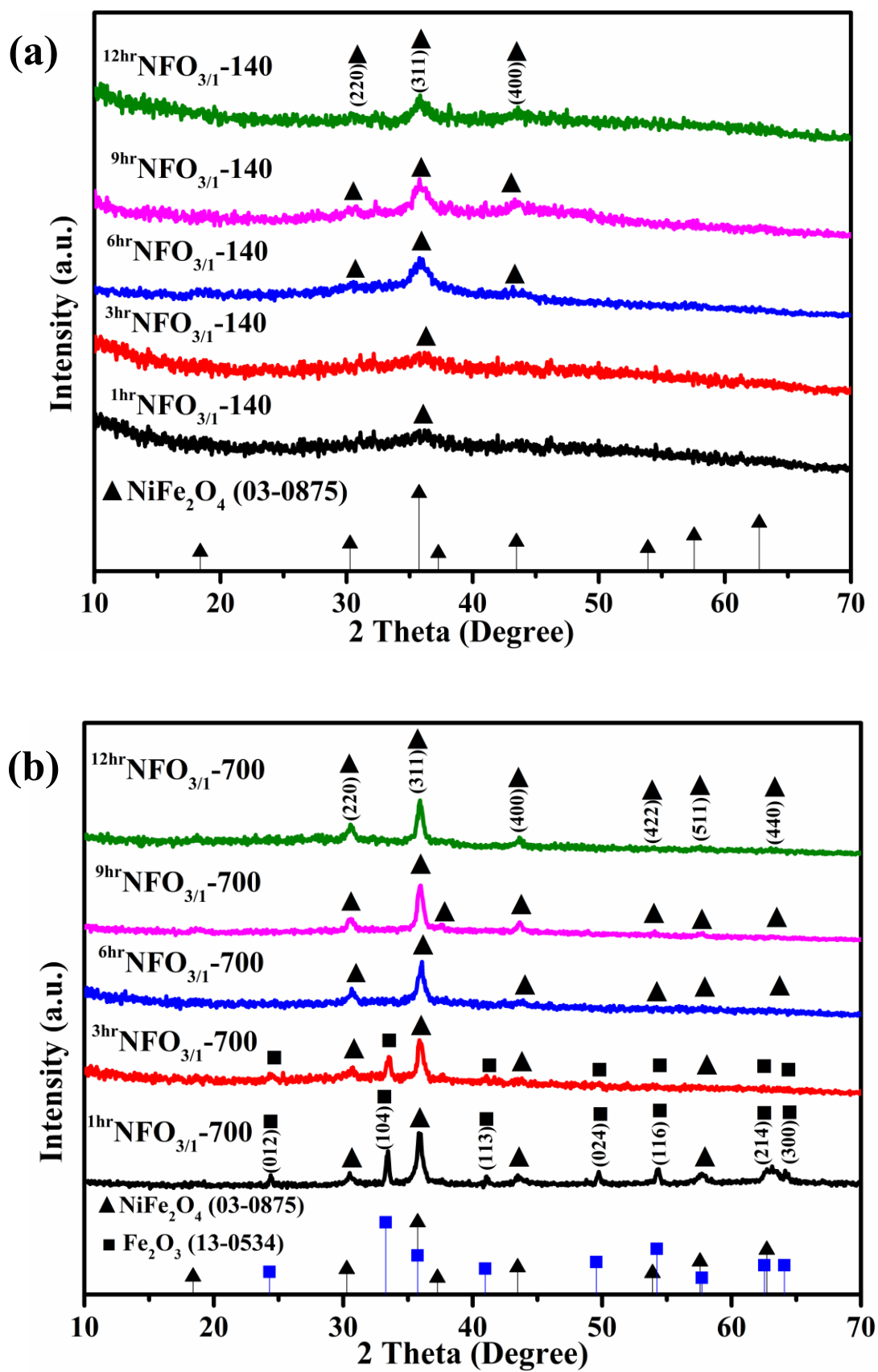


圖 3-10. $1\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $3\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $6\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $9\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $12\text{hrNFO}_{3/1}$ (a) 水熱法 140°C 之 XRD (b) 再鍛燒 700°C 之 XRD

表 3-5. $1\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $3\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $6\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $9\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $12\text{hrNFO}_{3/1}$ ，水熱法 140°C 之 grain size

不同反應時間	hkl	FWHM	Grain size(nm)
$6\text{hrNFO}_{3/1}\text{-140}$	311	1.46	5.67
$9\text{hrNFO}_{3/1}\text{-140}$	311	0.99	8.30
$12\text{hrNFO}_{3/1}\text{-140}$	311	0.69	11.97

表 3-6. $1\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $3\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $6\text{hrNFO}_{3/1}$ 、 $9\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $12\text{hrNFO}_{3/1}$ ，鍛燒 700°C 後之 grain size

不同反應時間	hkl	FWHM	Grain size(nm)
$1\text{hrNFO}_{3/1}\text{-700}$	311	0.23	35.72
$3\text{hrNFO}_{3/1}\text{-700}$	311	0.24	35.02
$6\text{hrNFO}_{3/1}\text{-700}$	311	0.32	26.11
$9\text{hrNFO}_{3/1}\text{-700}$	311	0.29	28.40
$12\text{hrNFO}_{3/1}\text{-700}$	311	0.27	31.02

3.8.2 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之外觀鑑定

為了鑑定鎳鐵氧化物生長時外觀變化，水熱反應後再經由鍛燒 700°C 之 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 粉末，並經由 SEM 鑑定生成外觀樣貌。

圖 3-11 (a)，在 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 樣貌觀察為片狀結構，(b) 當 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 經過 12 小時的水熱後，樣貌觀察變為塊狀，並顯示出鎳鐵氧化物大小約為 2-4 微米，表示在水熱法合成過程中，隨反應時間增長，粉末外觀從片狀變為塊狀。

實驗室先前鈷鐵氧化物的文獻，在水熱 1 小時為連續的塊狀，水熱 12 小時外觀則會轉變為細小的奈米顆粒。而在此研究中水熱 12 小時則仍有 4 微米大小的塊狀顆粒，因此推測在進行析氧反應，可能會受到顆粒較大造成催化反應性不佳。⁴

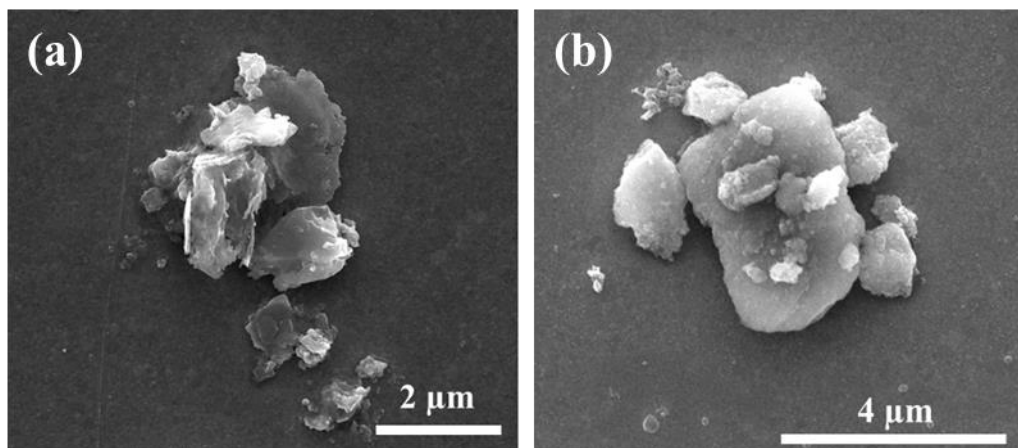


圖 3-11. $\text{NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C 反應後鍛燒 700°C (a) 1 小時 (b) 12 小時之 SEM

3.8.3 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之氧化態鑑定

為了觀察鎳鐵氧化物酸性氧化還原反應初期 (1 小時) 以及後期 (12 小時)，鎳的價態是否有改變，將水熱法 140°C 和鍛燒 700°C 之 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 進行 XPS 鑑定。

圖 3-12 (a) 為水熱法 140°C 之 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140，在 Fe 2p 區域的 XPS 光譜。束縛能在 710 eV 及 723 eV 處為 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}，雙峰差值 (DS) 為 13 eV，對應於 Fe³⁺ 的訊號。圖 3-12 (b) 為 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140 在 Ni 2p 區域的 XPS 光譜，束縛能在 854 eV 及 873 eV 為 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}，雙峰差值 (DS) 為 18 eV，並且在 860 eV 出現的衛星訊號，都顯示出 Ni²⁺ 的訊號，另外在 855 eV 有一個肩峰，則表示有 Ni³⁺ 的訊號出現，⁷⁴⁻⁷⁶ 表示反應從 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140 至 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140 都有三價鎳的存在。這篇研究因反應物高鐵酸鉀具有強氧化劑的特性，與 1.2.6 章節的文獻相比，不需要額外添加的強氧化劑如次氯酸鈉 (NaClO)，以及不需要低價態的金屬存在，就可以產生三價鎳並且穩定存在。

圖 3-13 (a) 為鍛燒 700°C 之 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700，在 Fe 2p 區域的 XPS 光譜。束縛能在 710 eV 及 723 eV 處為 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}，雙峰差值 (DS) 為 13 eV，對應於 Fe³⁺ 的訊號。圖 3-13 (b) 為 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 在 Ni 2p 區域的 XPS 光譜，束縛能在 854 eV 及 871 eV 為 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}，雙峰差值 (DS) 為 17 eV，顯示出 Ni²⁺ 的訊號。

XPS 驗證經由 140°C 水熱反應， $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -140 中鐵為三價，而鎳為二價及三價混合價態。在鍛燒 700°C 後， $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 的 Fe 2p 區域光譜沒有變化。特別的是在 Ni 2p， $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 在 855 eV 沒有觀察到肩峰訊號，表示 Ni³⁺ 鍛燒後會轉變為 Ni²⁺。

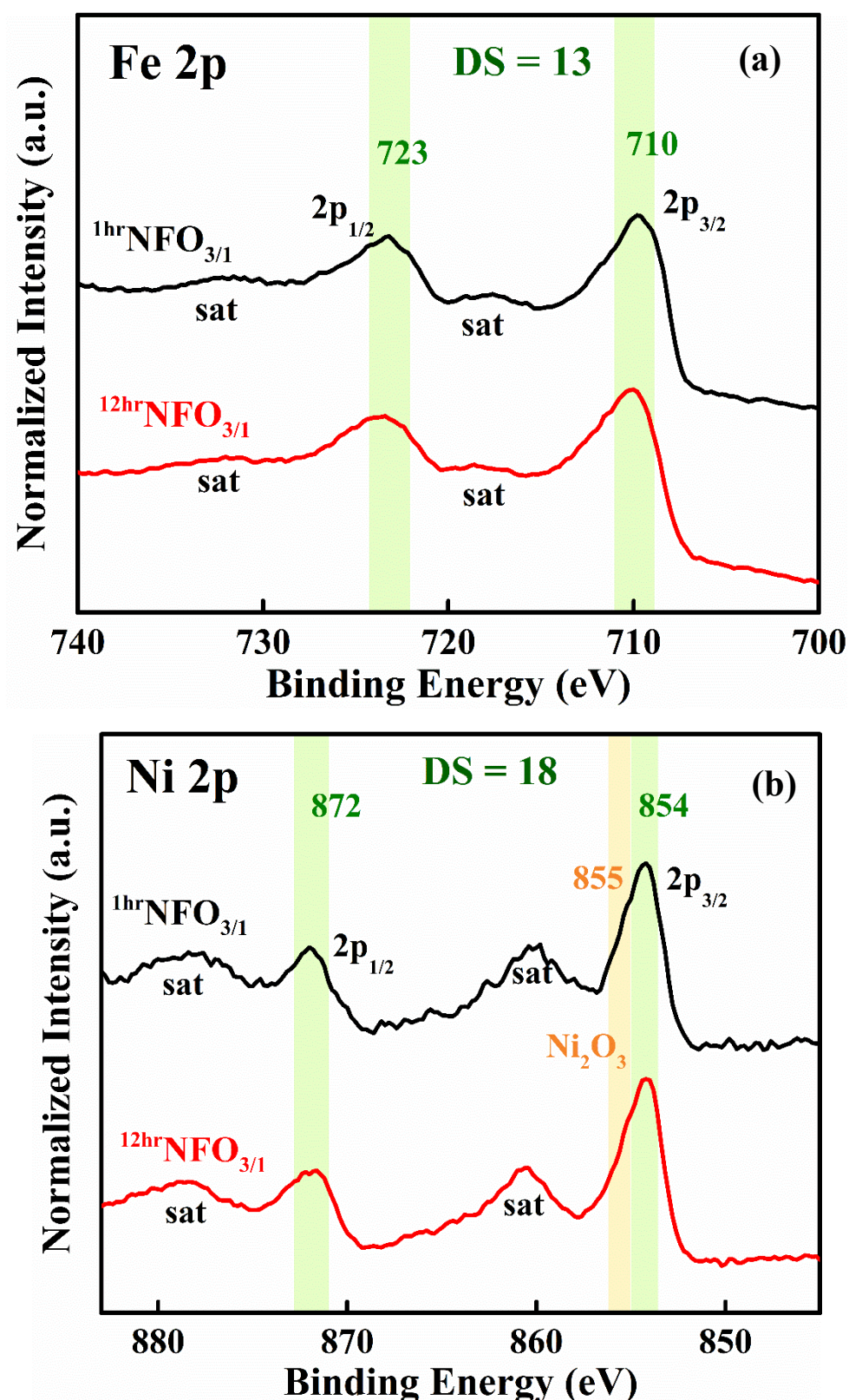


圖 3-12. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 反應 140°C 之 (a) Fe 2p XPS (b) Ni 2p XPS。DS (Doublet Separation) 表示為 2p 雙峰之差。

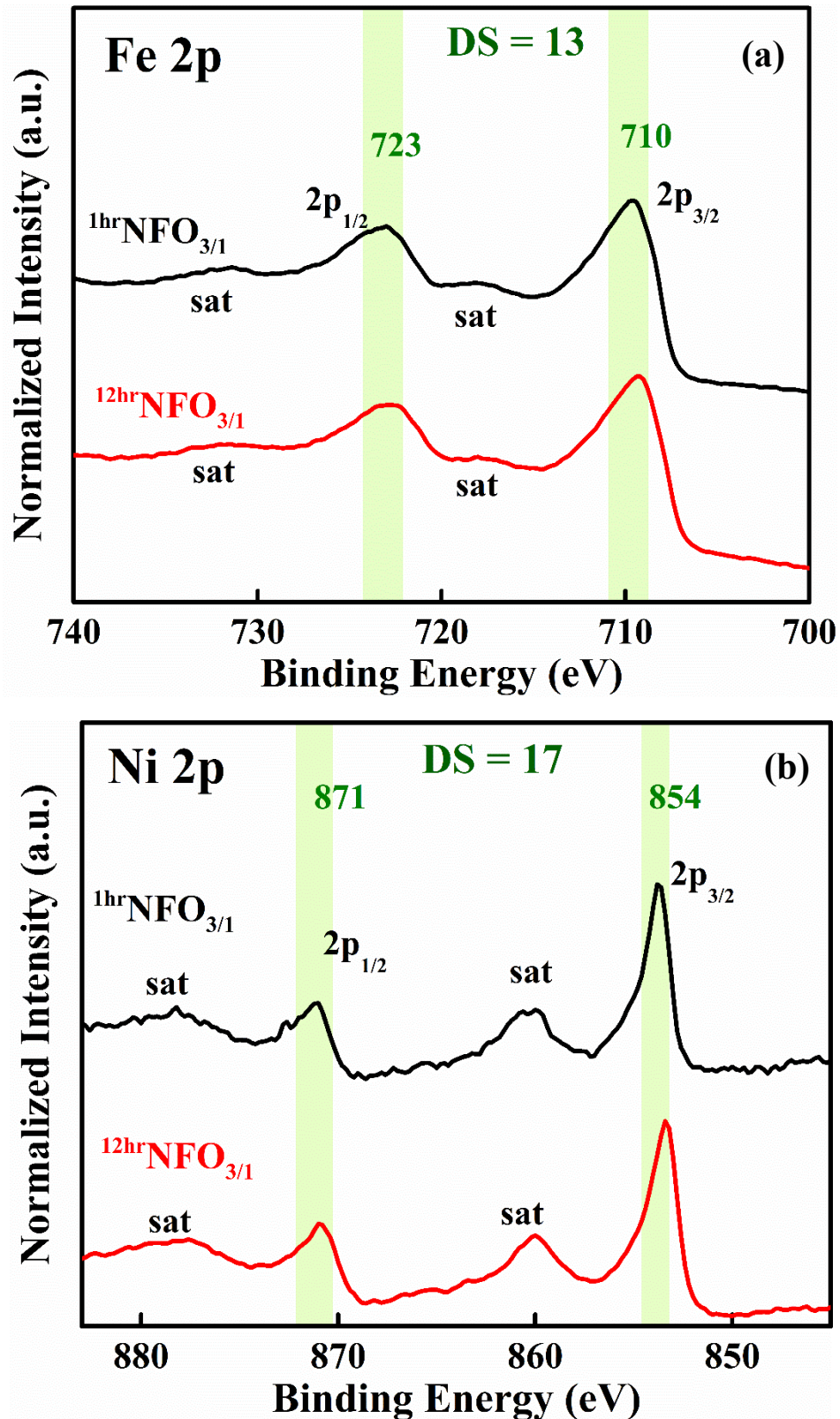


圖 3-13. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 鍛燒 700°C 之 (a) Fe 2p XPS (b) Ni 2p XPS。DS (Doublet

Separation) 表示為 2p 雙峰之差。

3.8.3.1 不同反應時間之 XAS 鑑定

經由 XPS 實驗可知， $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 至 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 都有三價鎳以及三價鐵的存在。但由於二三價的鎳訊號只相差 1 eV，^{75, 74} 因此我也用 X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) 量測不同時間 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 至 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 的樣品，觀察鎳更確切的價態。

圖 3-14 (a) 為鎳的 XANES 光譜，我們樣品的光譜在 0.6 E 以上和 NiO 幾乎重疊。根據文獻只要訊號介於 NiO 和 Ni_2O_3 ，^{77, 78} 表示樣品為二三混價。所以我的樣品是以二價鎳為主。根據另一篇文獻，⁷⁹ 純二價鎳 (NiO 和 NiFe_2O_4)，在 0 E-0.4 E 之間訊號是彼此完全重疊。反而我的樣品 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 至 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 和 NiO 在此區間是沒有重疊的，而是介於對照組 NiO 及 LiNiO_2 之間，因此推測這些樣品不是純二價鎳。綜合上述我們的樣品是以二價鎳為主體，摻雜少量的三價。也和 XPS 的數據吻合。而下表 3-7，6 小時至 12 小時的 K-edge 越大靠近三價鎳訊號，表示三價鎳開始增加。

接著在 EXAFS 光譜，如圖 3-14 (b)，在 1.6 Å 和 2.5 Å 出現兩個較強的訊號，根據文獻為空間中 $\text{Ni}_{\text{OH}}\text{-O}$ 和 Ni-Ni 的距離。^{43, 80} 特別在 1.6 Å 靠近 LiNiO_2 約 0.8-1.1 Å 有肩峰出現，表示有三價鎳存在。表 3-8 觀察樣品的訊號位置，1 至 12 小時 1st shell 距離沒有變化。2nd shell 訊號逐漸往 LiNiO_2 偏移，也說明三價鎳逐漸增多。1.6 Å 看不到位移是因為 $\text{Ni}_{\text{OH}}\text{-O}$ 的距離較短，2.5 Å 是兩倍長的距離，所以才可以看到位移。⁸¹

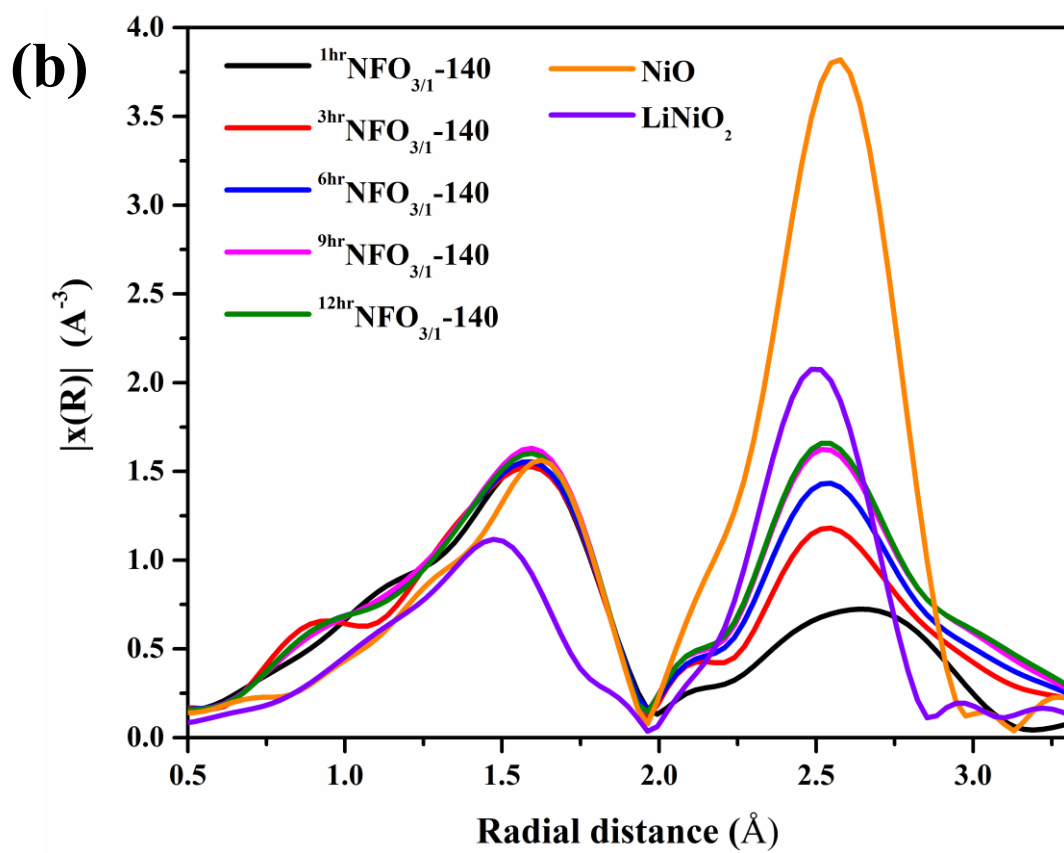
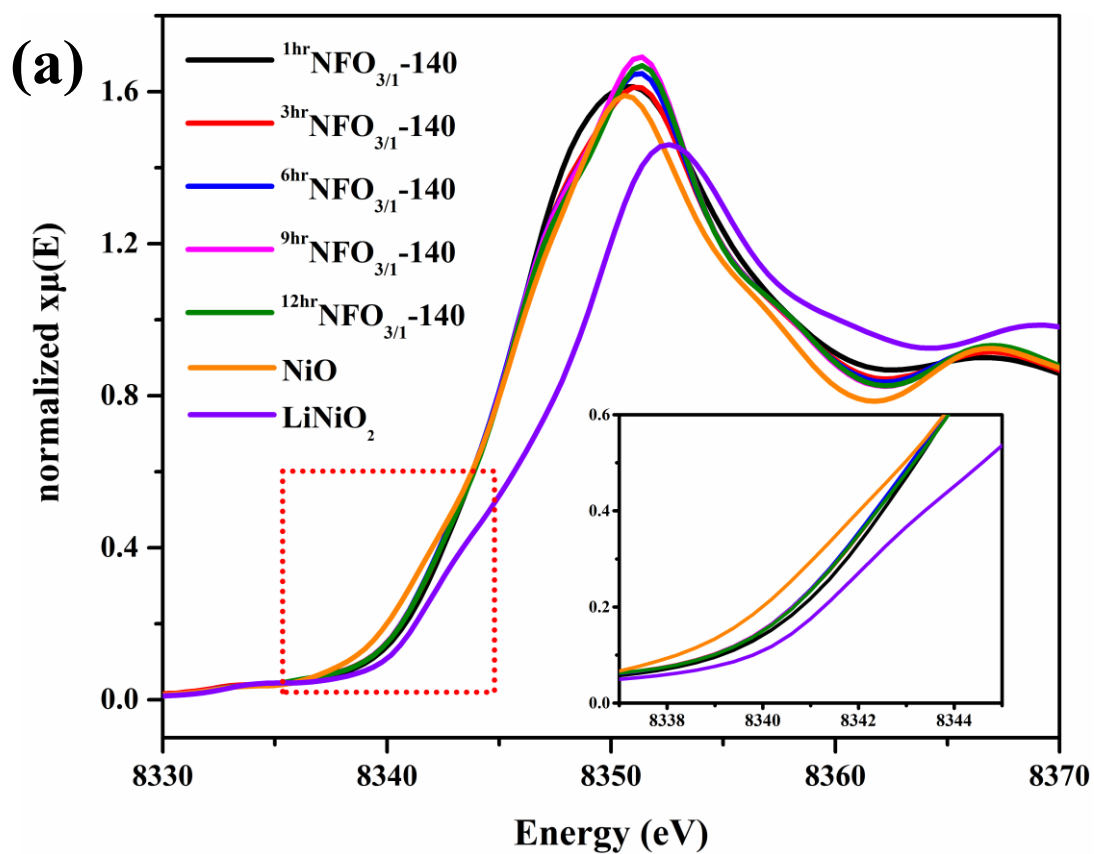


圖 3-14. NFO Ni K-edge 及對照組樣品的 (a) XANES 光譜 (b) EXAFS 光譜

表 3-7. NFO Ni 於 0.5 E K-edge

sample+standard	K-edge (eV)
⁶ hrNFO _{3/1} -140	8343.09
⁹ hrNFO _{3/1} -140	8343.16
¹² hrNFO _{3/1} -140	8343.16
NiO (Ni ²⁺)	8341.56
LiNiO ₂ (Ni ³⁺)	8344.58

表 3-8. NFO Ni EXAFS 之訊號峰

sample+standard	Ni-O (1st shell)	Ni-Ni (2nd shell)
¹ hrNFO _{3/1} -140	1.59 Å	2.64 Å
³ hrNFO _{3/1} -140	1.59 Å	2.55 Å
⁶ hrNFO _{3/1} -140	1.59 Å	2.55 Å
⁹ hrNFO _{3/1} -140	1.59 Å	2.51 Å
¹² hrNFO _{3/1} -140	1.59 Å	2.51 Å
NiO (Ni ²⁺)	1.63 Å	2.58 Å
LiNiO ₂ (Ni ³⁺)	1.47 Å	2.49 Å

圖 3-15 (a) 為鐵的 XANES，0.5 E 以上的區間發生和上述鎳一樣的情況，樣品和 Fe_2O_3 重疊，只能觀察到都是三價鐵，因此也以紅色區間內的訊號進行探討。在 0-0.5 E 發現樣品跟 Fe_2O_3 大多重疊，少數的偏移可能歸因於少量的二價鐵存在。

接著在 EXAFS 光譜，如圖 3-15 (b)，在 $1.5 \text{ \AA}$ 和 $2.6 \text{ \AA}$ 出現兩個較強的訊號，根據文獻為空間中 $\text{Fe}_{\text{Oh}}\text{-O}$ 和 Fe-M_{Oh} 的距離。⁴³ $3.0 \text{ \AA}$ 為空間中 Fe-M_{Td} 的距離。⁸² 在 $2.6 \text{ \AA}$ 的訊號 1 小時至 3 小時都只有單峰，6 小時至 12 小時逐漸變為雙峰，並且越靠近 Fe_3O_4 ，表示樣品逐漸形成 spinel 結構。

經由 XAS 數據統整得知，的確有三價鎳在樣品中，但由於三價鎳含量較少，因此無法觀測到三價鎳佔據在 Td 的訊號。

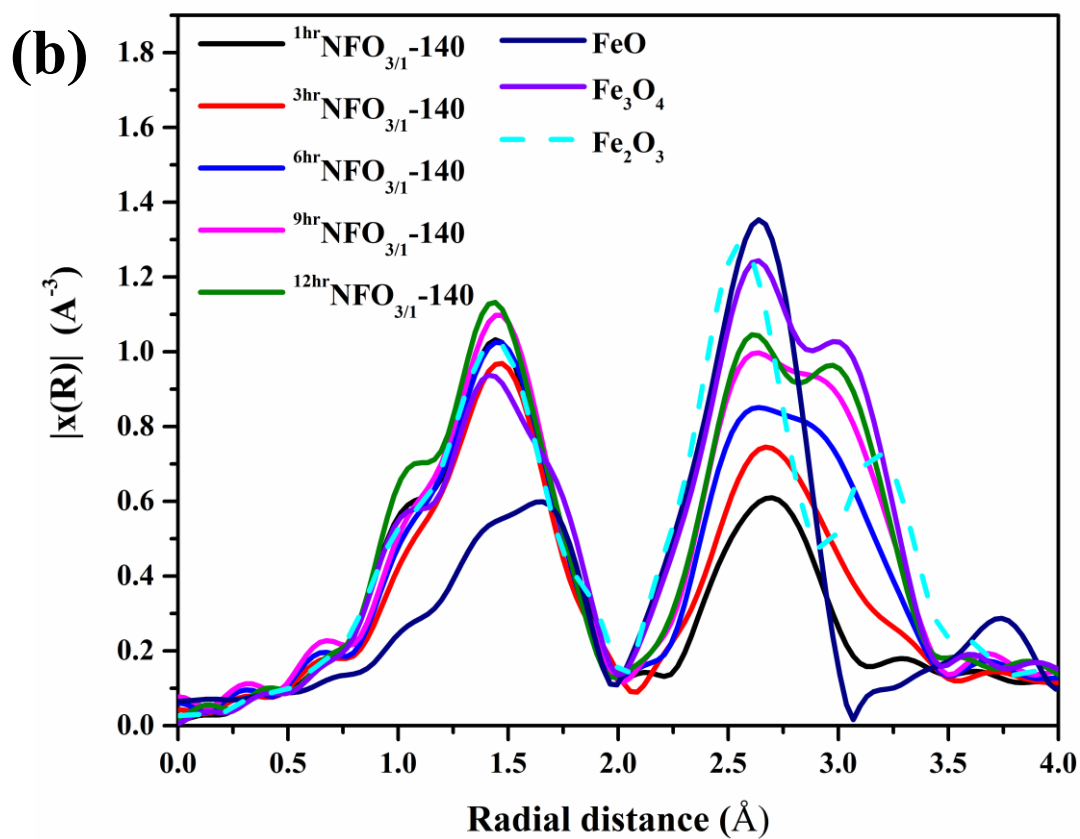
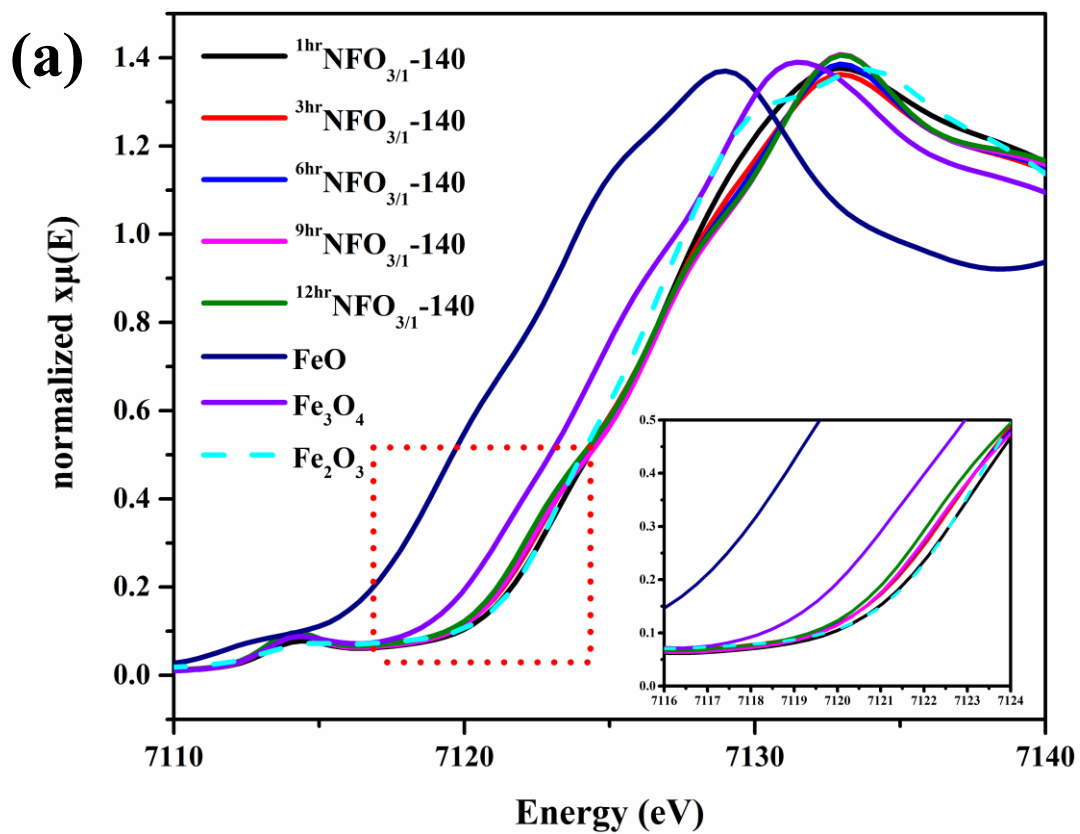


圖 3-15. NFO Fe K-edge 及對照組樣品的 (a) XANES 光譜 (b) EXAFS 光譜

表 3-9. NFO Fe EXAFS 之訊號峰

sample+standard	Fe-O	Fe-M _{Oh}	Fe-M _{Td}
	(1st shell)	(2nd shell)	(3rd shell)
¹ hrNFO _{3/1} -140	1.44 Å	2.70 Å	--
³ hrNFO _{3/1} -140	1.44 Å	2.70 Å	--
⁶ hrNFO _{3/1} -140	1.44 Å	2.64 Å	2.88 Å
⁹ hrNFO _{3/1} -140	1.44 Å	2.64 Å	2.91 Å
¹² hrNFO _{3/1} -140	1.44 Å	2.61 Å	2.98 Å
FeO	1.66 Å	2.64 Å	--
Fe ₃ O ₄	1.41 Å	2.64 Å	2.98 Å
Fe ₂ O ₃	1.44 Å	2.55 Å	3.19 Å

3.8.4 不同反應時間之 ICP 鑑定

表 3-10 將不同反應時間的鎳鐵氧化物粉末使用 ICP 鑑定，隨時間從 1 小時反應至 3 小時，鎳/鐵的比例維持 0.24，產率也有上升，推測前 3 小時為鎳鐵同時生長。反應 6 小時後，鎳含量及產率沒有明顯提升，表示生長過中，鎳鐵總量不會隨時間一起增長。而在 3 至 6 小時生長時期，產率沒有增加，表示此反應期間為鎳含量上升。

把鎳/鐵比例和時間作圖後，如圖 3-16，可以觀察到 1 至 3 小時以及 6 至 12 小時的鎳/鐵比例分為兩個階段，鎳鐵氧化物的生長沒有連續性，表示到達 6 小時之後，如同 3.7.2 調控比例之 ICP 數據，鎳/鐵比例會受到 NiFe_2O_4 限制，因此鎳含量不會再上升。

表 3-10. 在不同時間水熱法 140°C 下之 ICP

不同反應時間	Ni (%)	Fe (%)	產率(mg)
1 hr	0.24	1	48
3 hr	0.24	1	54
6 hr	0.42	1	54
9 hr	0.45	1	58
12 hr	0.46	1	57

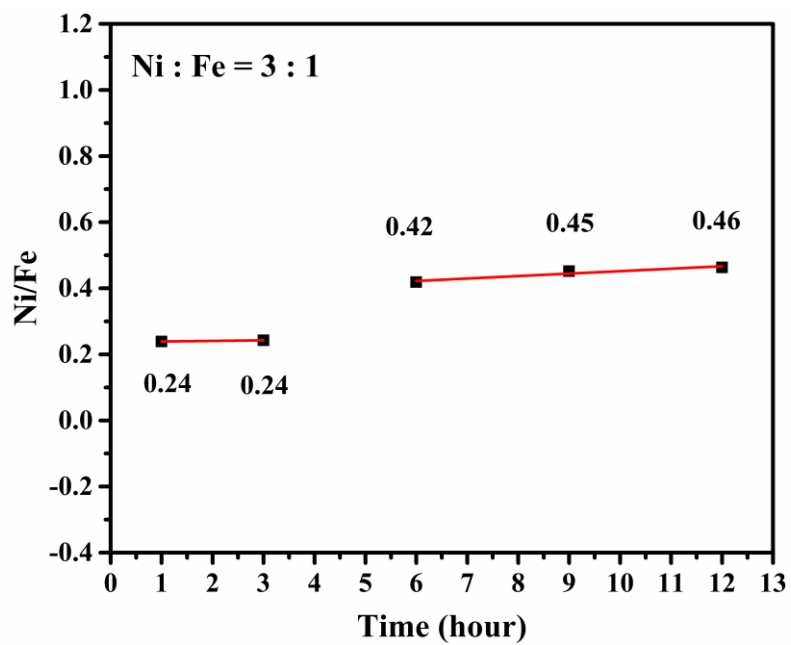


圖 3-16. Ni/Fe-Time 圖。鎳/鐵 ICP 比例，趨勢顯示鎳/鐵比率隨時間增長而逐漸增加

3.8.5 水熱法 140°C 不同反應時間之 IR、拉曼鑑定

接著將 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 進行 IR 及拉曼鑑定，觀察結構隨生長時間的變化。

圖 3-17(a) 在 IR 中， $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free-140}}$ 顯示峰值在 434 cm^{-1} ($\nu_1\text{-Ni}$) 和 506 cm^{-1} ($\nu_2\text{-Ni}$)，表示為 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hexagonal 結構中的 Ni-OH 鍵之振動。⁸³ $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free-140}}$ 顯示峰值在 438 cm^{-1} ($\nu_1\text{-Fe}$) 和 523 cm^{-1} ($\nu_2\text{-Fe}$)，表示為 $\text{FeO}(\text{OH})$ orthorhombic 結構的 Fe-O 鍵之振動。⁸⁴ NFO 峰值不在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-free-140}}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free-140}}$ 之間，是因為 NFO 為 spinel 晶相與對照樣品不同。在 NFO 中顯示 1 小時到 12 小時的訊號峰有位移的現象。根據 ICP 數據，推測位移原因為鎳含量的改變，隨著鎳含量增加會產生位移， $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 沒有位移，因為鎳含量沒有差別。

圖 3-17(b) 拉曼鑑定中， $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free-140}}$ 峰值在 312 cm^{-1} 至 416 cm^{-1} ，表示為 Ni-OH 及 Ni-O 鍵之振動。⁸⁵ $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free-140}}$ 顯示峰值為 $\text{FeO}(\text{OH})$ 結構的 Fe-OH 鍵之振動。⁶⁷ 不同時間的鎳鐵氧化物也出現 NiFe_2O_4 的訊號，而在 NiFe_2O_4 尖晶石結構屬於立方晶系中 $Fd3m$ 的空間群，^{65, 9} 拉曼光譜會顯示五個活性帶，為 $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ 。 A_{1g} 對應於氧在 $T_d\text{-site}$ 金屬-氧鍵對稱拉伸； E_g 和 $T_{2g}(3)$ 模式分別為金屬-氧鍵的對稱和不對稱擺動； $T_{2g}(2)$ 模式對應於 $O_h\text{-site}$ 金屬-氧鍵的不對稱伸縮； $T_{2g}(1)$ 模式分配給整個 $T_d\text{-site}$ 的平移運動。^{86, 69, 66} E_g 及 $T_{2g}(3)$ 因訊號較弱無法判別。數據中只有 $T_{2g}(2)$ 的 1 小時 474 cm^{-1} 到 3 小時的 483 cm^{-1} 的位移，但在 3.7.4 節可以看出 1-3 小時，鎳含量及產率同時上升，因此無法推出是否有金屬位置的變化。而在 6 小時後就沒有位移的現象，只能表示都為同個尖晶石晶相。

經由 3.8.1 節可以看出 XRD 沒有很好的晶相，所以在 IR 及拉曼無法確定峰值所對應結構中的位置。

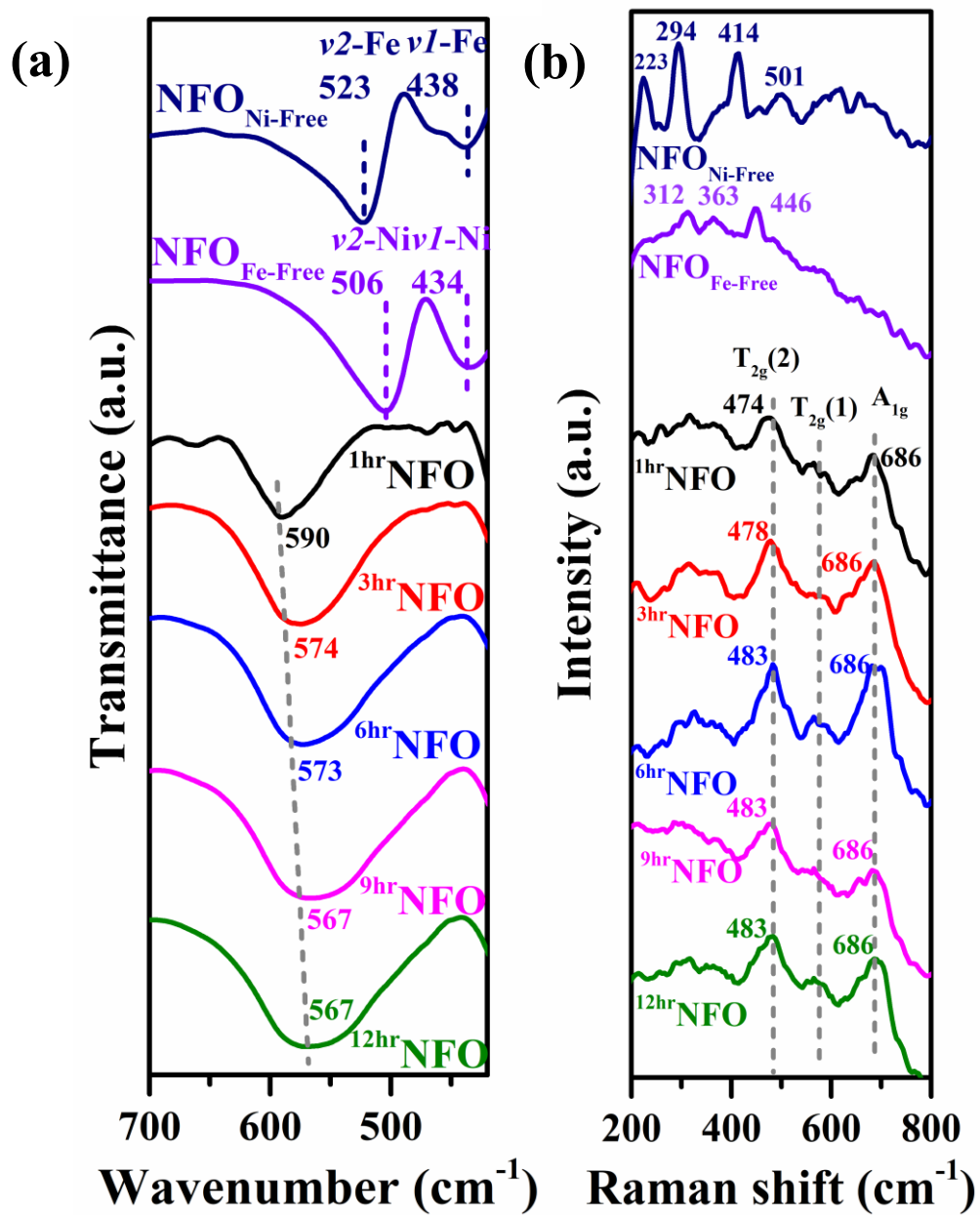


圖 3-17. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C 之 (a) IR (b)

Raman。

3.8.6 鍛燒 700°C 不同反應時間之 IR、拉曼鑑定

接著將 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 進行 IR 及拉曼鑑定，觀察鍛燒後結構的變化。

圖 3-18 (a) 在 IR 中， $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-free-700}}$ 顯示峰值在 464 cm^{-1} ($\nu_1\text{-Ni}$) 和 527 cm^{-1} ($\nu_2\text{-Ni}$)，表示為立方體 (cubic) 結構 NiO 相中的 Ni-O 鍵之振動。^{60, 59} $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-free-700}}$ 顯示峰值在 433 cm^{-1} ($\nu_1\text{-Fe}$) 和 517 cm^{-1} ($\nu_2\text{-Fe}$)，表示為赤鐵礦 (hematite) 結構 Fe_2O_3 相的 Fe-O 鍵之振動。^{61, 62} 可以發現 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 及 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 為一個晶相， $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 為另一個晶相，在此符合 3.8.1 節 XRD 的相變化， $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 為赤鐵礦及 spinel 的混合相， $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 為 spinel 相，因此和呈現不同範圍的振動波長。

圖 3-18 (b) 拉曼鑑定中， $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free-700}}$ 峰值表示為 Ni-O 鍵之振動。²⁹ $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free-700}}$ 顯示峰值為 Fe_2O_3 結構的 Fe-O 鍵之振動。⁶⁷ NFO 樣品中 E_g 及 $T_{2g}(3)$ 因訊號較弱無法判別。也發現和上述 IR 一樣的現象，在 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 及 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 都為同一個晶相，但在 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 後，會轉為尖晶石結構，符合 3.8.1 節 XRD 的相變化。

上述不管是水熱法後或是鍛燒後 IR 及拉曼數據，綜合 3.8.1. 節的 XRD 加上 3.8.4 節的 ICP 都顯示出兩個階段的晶相，推測在此篇的 IR 及拉曼無法觀察金屬的位置變化，而是只和時間變化有關。前期 $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 及 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 接近 NiO 的結構，反應後期 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-700}$ 都為 spinel 結構。

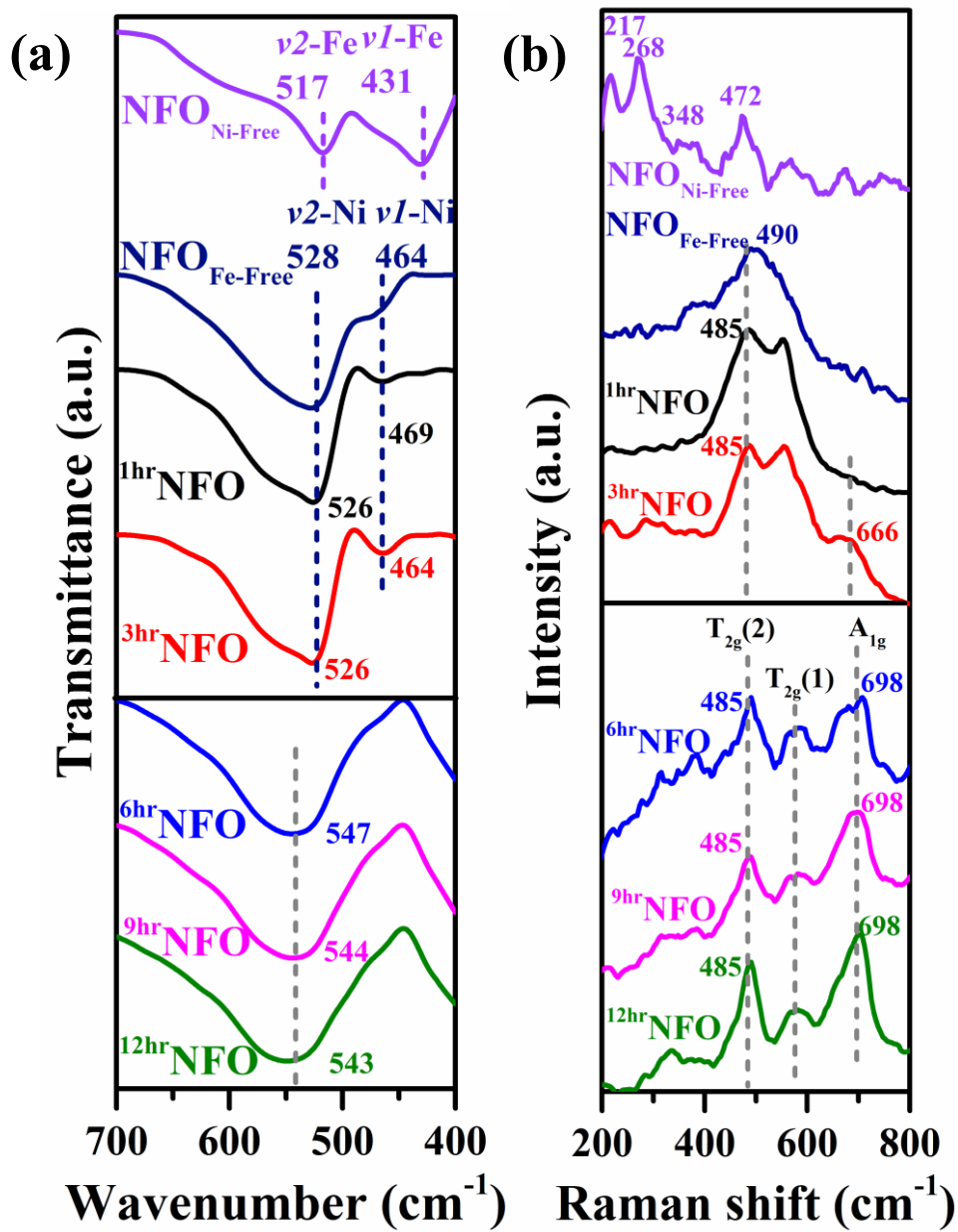


圖 3-18. $^{1\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{3\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{9\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 水熱法 140°C，再鍛燒 700°C 之

(a) IR (b) Raman。

3.9 鎳鐵氧化物粉末應用

3.9.1 電化學活性

文獻中的鎳鐵氧化物常作為析氧反應催化劑，因此我將 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140^\circ\text{C}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}700^\circ\text{C}$ 進行 LSV 量測。如圖 3-19，只在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140^\circ\text{C}$ 活性有比空白電極 GCE 好，而在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}700^\circ\text{C}$ 卻比 GCE 差。 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140^\circ\text{C}$ 催化活性優於 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}700^\circ\text{C}$ 的原因根據文獻推測為，在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140^\circ\text{C}$ 的 XPS 觀測到有鎳三價的存在，表示得到預先活化的鎳，因此在較低電壓即可以反應。⁸⁷ 而在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}700^\circ\text{C}$ 活性與 blank GCE 一樣，與實驗室銘奇學長碩論記載，鎳錳氧化物薄膜催化有相同情況。²²

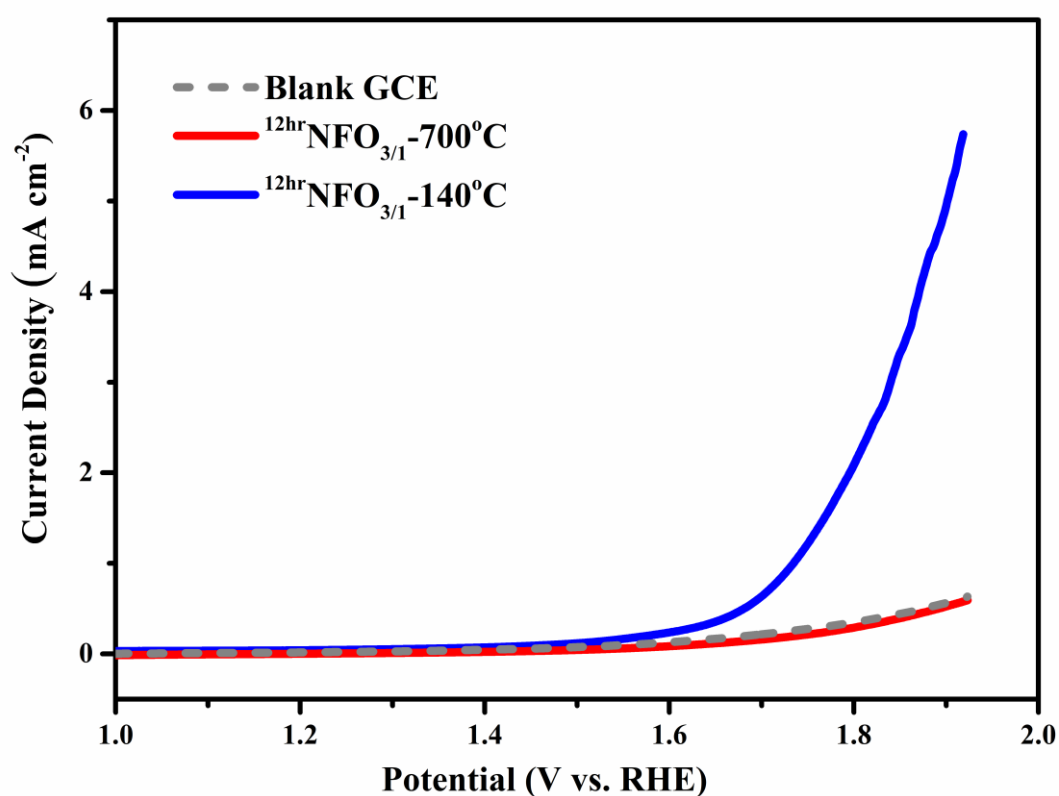


圖 3-19. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140^\circ\text{C}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}700^\circ\text{C}$ 電化學表現

3.9.2 催化劑 life time 測試

為了測試催化劑的 life time，我將催化劑先經由 CV reduction 前後都測量一次 LSV，觀察催化活性有無變化。如圖 3-20，測試結果發現 CV reduction 前的 LSV 在 10 mA/cm^2 為 1.83 V ，CV reduction 後為 1.88 V ，還原後差了 0.05 V 。推測經由 CV reduction 後三價鎳會還原為二價鎳，造成催化活性下降，但由於 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140^\circ\text{C}$ 三價鎳含量少，因此僅能觀察到 0.05 V 的催化活性差異。實驗結果再次證明 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140$ 有三價鎳存在。

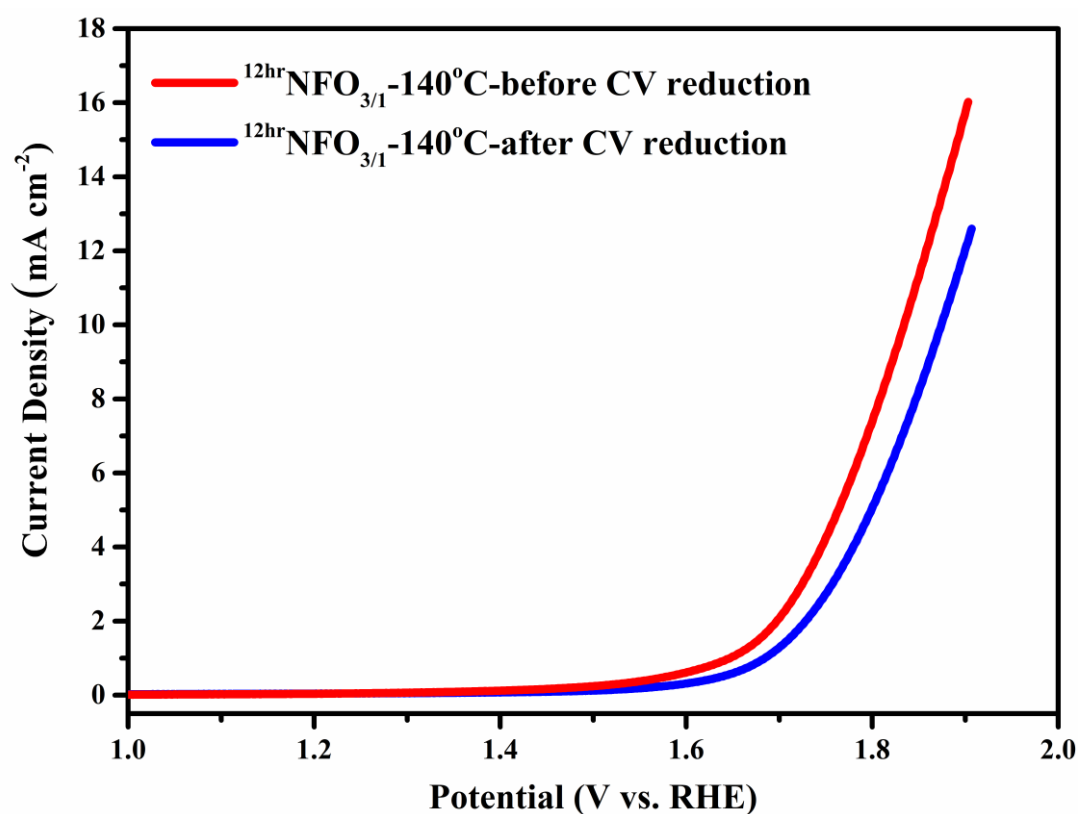


圖 3-20. $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-}140^\circ\text{C}$ 經由 CV 測試前後之電化學表現

3.9.3 磁性特性

3.9.3.1 水熱法 140°C 磁性特性

鎳及鐵都是有名的磁性元素，我們將不同時間的鎳鐵氧化物粉末及對照樣品先初步經由磁鐵測試。如圖 3-21 在室溫下鎳鐵氧化物樣品與磁鐵表現出是否會被磁力吸引。可以從照片發現對照樣品 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-140$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-140$ 都沒有磁性表現。

肉眼無法判斷微觀的磁性變化，因此利用超導量子干涉儀量測 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-140$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-140$ 、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ ，X 軸為磁場強度，量測範圍至到 70000 Oe，Y 軸為磁化強度。在圖 3-22 首先比較 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}-140$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}-140$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 樣品，經由合成出的鎳鐵氧化物 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 的磁化率為 36.16 emu/g，大約是對照樣品的 12 倍，這表示通過 ARP，進行均勻金屬結構取代的多元氧化物是調整材料磁性的潛在關鍵。

接著研究了通過不同時間水熱法的鎳鐵氧化物粉末，圖 3-23 (a) 顯示 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 和 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 樣品產生的磁化強度。 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 數據顯示樣品在 18000 Oe 磁化強度快速的增加，並至 70000 Oe 後梯度曲線明顯變小，磁化強度為 36.16 emu/g，但即使在 70000 Oe 時，磁化強度也沒有達到完全飽和。另外在 70000 Oe 時， $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 達到 14.15 emu/g。兩個樣品的磁滯曲線明顯可見，這些磁性特徵都表明通過 ARP 的鎳鐵氧化物具有順磁性行為。⁸⁸

如圖 3-23 (a)，可以得知隨時間推進磁化強度增強，使磁化率增加有兩個可能的原因，(1) 粉末的粒徑大小及 (2) 未成對電子數量。首先在粒徑大小，經由第 3.8.1 節的 Scherrer 計算，在 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}-140$ 的 grain size 為 5.67 nm 和 11.97 nm，在粒徑差 6 nm 的情況下，先排除粉末粒徑大小的可能性，將探討未成對電子的影響性。當鐵和鎳處於 spinel 的 $\text{O}_h\text{-site}$ 及 $\text{T}_d\text{-site}$ ，因環境不同有不同未成對電子，影響鎳鐵氧化物的整體磁性行為，將會在第四章進行討論。

接著藉由磁滯曲線可以獲得兩個物理量分別為殘磁及矯頑力，圖 3-23 (b)

$^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-140}$ 的殘磁為 0.17 emu/g 矯頑力為 14 Oe，和 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}\text{-140}$ 殘磁為 0.44 emu/g 矯頑力為 15 Oe，根據文獻得知，經由 ARP 合成的鎳鐵氧化物是屬於軟鐵磁材料。⁴⁹

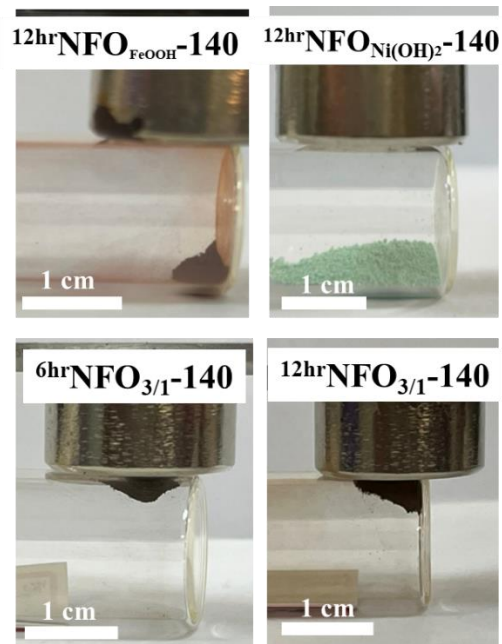


圖 3-21. 利用磁鐵觀測水熱法 140°C $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6}\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 磁性特性

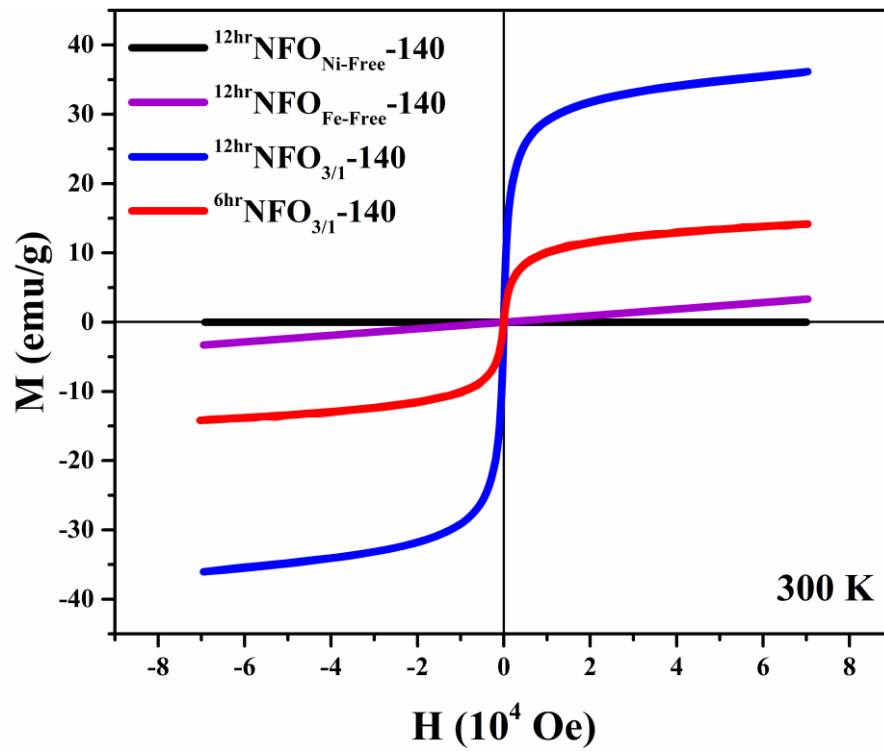


圖 3-22. 水熱法 140°C $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6}\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 之磁滯曲線

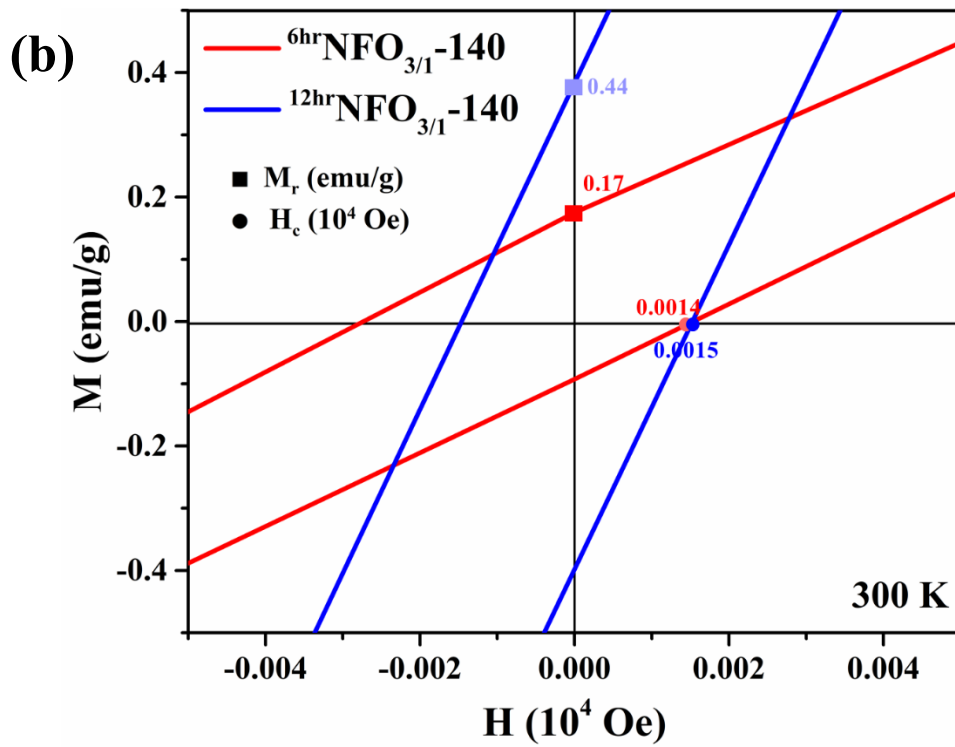
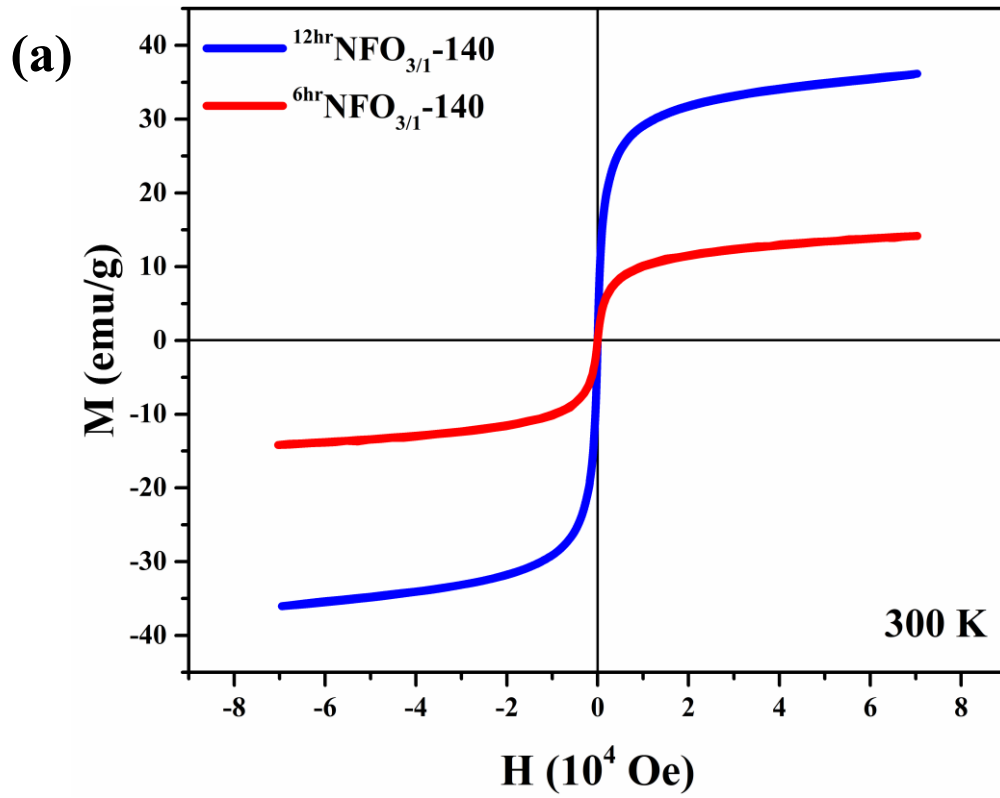


圖 3-23. 水熱法 140°C (a) $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之磁滯曲線 (b) 磁滯曲線中 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 之 M_r 殘磁和 H_c 矯頑力

3.9.3.2 鍛燒 700°C 磁性特性

將不同時間的鎳鐵氧化物粉末及對照樣品先初步經由磁鐵測試。如圖 3-24 在室溫下鎳鐵氧化物樣品與磁鐵表現出是否會被磁力吸引，而對照樣品 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ -700 和磁鐵則沒有磁性表現。

接著利用超導量子干涉儀微觀量測鍛燒 700°C 後的 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ -700、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ -700、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 樣品，X 軸為磁場強度，量測範圍至到 70000 Oe，Y 軸為磁化強度。在圖 3-25 比較 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Ni-Free}}$ -700、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{\text{Fe-Free}}$ -700、 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 樣品， $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 的磁化率為 48.09 emu/g， $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 的磁化率為 47.35 emu/g，大約是對照樣品的 28 倍。

和 3.8.1 節 Scherrer 計算探討，在 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 的 grain size 為 10.38 nm 及 11.86 nm，加上磁化率數據沒有差異，表示在 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 與 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 粒徑相差 1.5 nm 之下，不會影響磁化率的大小。接著，探討未成對電子的影響性。可以發現當鍛燒 700°C 後， $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 磁化率相比水熱法後沒有大的差異，因此推測鍛燒後結構中三價鎳回到穩定態鎳二價，儘管在結構中鎳在 $\text{O}_h\text{-site}$ 及 $\text{T}_d\text{-site}$ 轉移，仍然不會有磁性的改變。

另外在鍛燒 700°C 粒徑相差 5 nm 之下，磁化率沒有差異，可以做為水熱法 140°C 的對照組，證實水熱法 140°C 的 grain size 只相差 6 nm，不是影響磁化率的主因，而是經由三價鎳於 spinel 中，佔據 $\text{O}_h\text{-site}$ 或 $\text{T}_d\text{-site}$ ，提供的未成對電子數目改變，進而影響鎳鐵氧化物樣品的整體磁性行為。

鍛燒 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 的最大磁化率為 47.35 emu/g，和水熱 140°C 最大磁化率 36.16 emu/g 比較。在鍛燒後 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 樣品磁化率都會比水熱法後高，根據文獻表示，具有奈米尺寸的 NiFe_2O_4 尖晶石結構，會依據粒徑大小，在 ferromagnetism 中表現出非常不同的磁行為。⁶⁵ 因此也符合在 3.8.1 節 XRD 的 Scherrer 計算，鍛燒後 grain size 增加約 3 倍，因此 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 及 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ -700 磁化率都比水熱法後來得高。

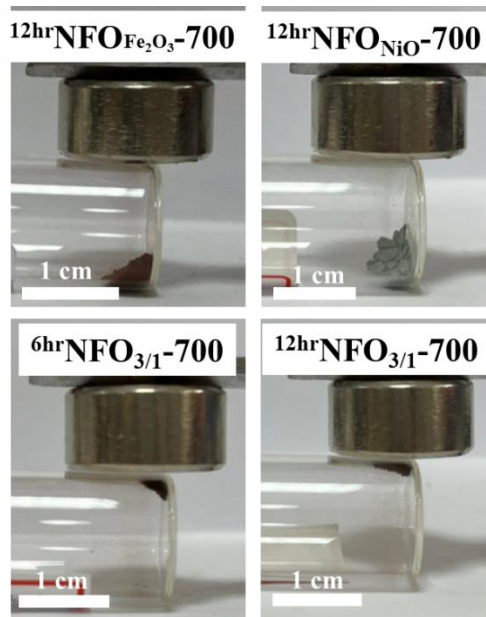


圖 3-24. 利用磁鐵觀測鍛燒 700°C $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6}\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 磁性特性

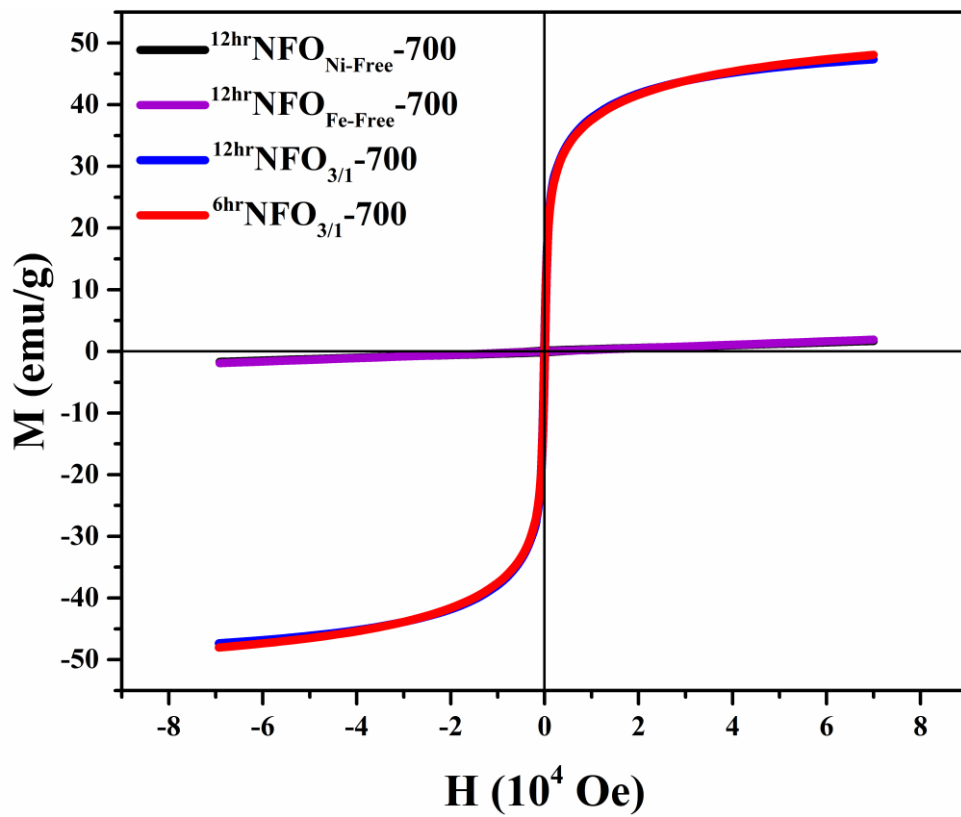


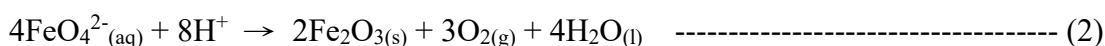
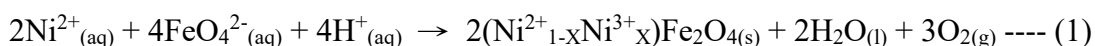
圖 3-25. 鍛燒 700°C 後 $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Ni-Free}}$ 、 $^{12}\text{hrNFO}_{\text{Fe-Free}}$ 、 $^{6}\text{hrNFO}_{3/1}$ 及 $^{12}\text{hrNFO}_{3/1}$ 之磁滯曲線

第四章、討論

4.1 探討鎳鐵比例生長機制

本研究在 3.7.2 章節中，發現 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}$ 進行 ARP 時，組成分不會因添加不同鎳鐵試劑量而變動。

藉由第 3.7.1 章節 XRD 顯示合成之鎳鐵氧化物為 spinel 的晶相，第 3.8.3 章節 XPS 的數據，鍛燒至 700°C，部分三價鎳回到二價穩定態，我推測出反應式如下式 (1) 鎳/鐵反應當量應為 1/2，所以在 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{6/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1}$ 、 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/1}$ 中鐵為限量試劑，鎳則是過量試劑。又在先前實驗室研究得知會有副反應的發生，⁴如下反應式 (2)，這個副反應來自高鐵酸鉀通過釋放氧氣，自身降解成 Fe_2O_3 。符合本研究中，當鎳/鐵比例下降來到 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{1/3}$ 時，第 3.7.1 章在 XRD 觀察到有 Fe_2O_3 的產生，並在 3.7.2 章節 ICP 中鐵/鎳比值上升至 2.99，說明當鐵比例增多時，高鐵酸鉀的自身降解速率會與鎳鐵氧化物的還原產生競爭反應。



上述實驗證實 ARP 不同於鹼性沉澱法，具有可以合成出單一晶相的優點。文獻中常用的鹼性沉澱法，在添加不同鎳/鐵含量時，會受限於含量的限制，⁵⁸例如在鎳含量或是鐵含量太多時，會形成氧化鎳及氧化鐵的不純相。在本研究 3.7.1 節可以觀察到 XRD 圖譜，只要將加入的鎳/鐵的比例控制在 1/1 到 1/6 之間，加上 ARP 反應為酸性條件，鎳不會因為 K_{sp} 而沉澱，因此不需要經過純化，就可以得到出純的 NiFe_2O_4 晶相，排除鹼性沉澱法¹及固相高溫鍛燒法¹⁷容易有不純相的問題，為合成單一晶相氧化物開發一種便利的合成方法。

4.2 能斯特方程式 (Nernst equation)

先前實驗室進行 ARP 常用高錳酸鉀作為氧化劑，加上高錳酸鉀比高鐵酸鉀容易取得，但高鐵酸鉀氧化能力大於高錳酸鉀，我嘗試利用能斯特方程式計算高鐵酸鉀及高錳酸鉀兩個體系進行 ARP 的難易度，比較電動勢。在公式 $E = E^0 - (RT/nF)\ln Q$ 中經由商數 Q 進行校正，因此需要求出兩種體系個別的商數 Q 。首先我推出合理的反應式，並將反應條件帶入，算出商數 Q ，反應溫度設定為標準還原電位之室溫 25°C 。

4.2.1 鎳鐵氧化物體系

鐵的標準還原電位 $\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 2.20 \text{ V}$

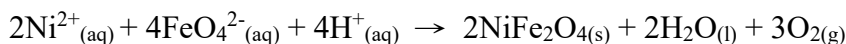
鎳的標準還原電位 $\text{NiO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 1.32 \text{ V}$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 1.5 \text{ mmol}/15 \text{ mL} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{FeO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ mmol}/15 \text{ mL} = 0.033 \text{ M}$$

$[\text{O}_2]$ 在初始濃度為零，為了不讓 Q 值為零，因此帶入極小值 $= 10^{-6} \text{ M}$

推出總反應式為



$$Q = [\text{O}_2]^3 / [\text{Ni}^{2+}]^2 [\text{FeO}_4^{2-}]^4 [\text{H}^+]^4 = (10^{-6})^3 / [(0.1)^2 (0.033)^4 (4.0738^{-5})^4]$$

$$Q = 30615703.3$$

$$E = (2.20 - 1.32) - (8.314 \times 413 / 12 / 96500) \ln(30615703.3)$$

$$E = 0.84 \text{ V}$$

4.2.2 鎳錳氧化物體系

錳的標準還原電位 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 1.679 \text{ V}$

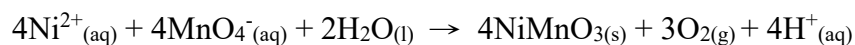
鎳的標準還原電位 $\text{NiO}(\text{OH}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ $E^0 = 1.32 \text{ V}$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 1.5 \text{ mmol}/15 \text{ mL} = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = 0.5 \text{ mmol}/15 \text{ mL} = 0.033 \text{ M}$$

$[\text{O}_2]$ 在初始濃度為零，為了不讓 Q 值為零，因此帶入極小值 $= 10^{-6} \text{ M}$

推出總反應式為



$$Q = [\text{O}_2]^3 [\text{H}^+]^4 / [\text{Ni}^{2+}]^4 [\text{MnO}_4^-]^{12}$$

$$Q = (10^{-6})^3 (0.001479108)^4 / (0.1)^2 (0.033)^4 = 4.03594 \cdot 10^{-20}$$

$$E = (1.507 - 1.27) - (8.314 \cdot 413 / 16 / 96500) \ln (4 \cdot 10^{-20})$$

$$E = 0.39 \text{ V}$$

從兩個校正後的電動勢可以明顯看出，鎳鐵氧化物比鎳錳氧化物的電動勢高出兩倍，表示鎳鐵氧化物在室溫下會更自發反應，因此想要獲得較高產率或是想讓反應較易進行，高鐵酸鉀可以在未來代替高錳酸鉀，作為氧化劑的另一個新選擇。並且未來進行 ARP 也可以先運用能斯特方程式初步推算反應的自發性。

在實驗室學長銘奇的研究中，也曾利用高錳酸鉀加入鎳，製作鎳錳氫氧化物薄膜，得到鎳/錳莫爾比例為 1.08/1.18，但由於條件為開放式系統且為油浴 80°C，因此目前無法比較。

4.3 探討時間對生長結構變化

在不同時間 3.8.1 及 3.8.3 章節得知，XRD 數據得到水熱法 140°C 後得到晶相較不佳的鎳鐵氧化物，XPS 則顯示為二三混合價鎳及三價鐵。接著經由鍛燒 700°C 後，XRD 得到晶相較佳的鎳鐵氧化物相，XPS 則顯示三價鎳會回到二價。因此得知剛做完 140°C 水熱法後，產物在 Metastable State，介於穩定和不穩定之間的一種化學狀態。而鍛燒 700°C 後，產物會被推到 Steady State 穩定的狀態。

探討結構的演變，需要不同時間下的磁性變化量，由於只在 3.9.3.1 觀察到磁性變化，因此下面會以水熱法 140°C 後 Metastable State 的生長結構進行討論。

4.3.1 機制探討

討論水熱法 140°C 後，會優先選取鎳形成 NiFe_2O_4 。當產率沒有變動且鎳/鐵比例不變，磁化率會從 $^{6\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 的 14.15 emu/g 增加至 $^{12\text{hr}}\text{NFO}_{3/1-140}$ 的 36.16 emu/g，磁性提升 2.5 倍，表示生長過程鎳及鐵元素的總量在結構中沒有增加，可能是 Ni^{3+} 會在 spinel 結構中進行位置替換轉移，並且在轉移的過程中會使未成對電子增多，從而貢獻磁矩導致磁化率上升。

我推測三價鎳有影響磁性的可能性。6~12 小時鎳含量沒有明顯上升，表示結構中的三價鎳及二價鎳總量不變。在 spinel 結構中氧化數相等的元素可以被互相替代，所以三價鎳有機會取代三價鐵的 $\text{O}_h\text{-site}$ 或 $\text{T}_d\text{-site}$ 情況，因此分為此兩種情況進行未成對數目計算，計算過程中 Ni/Fe 比例需符合 ICP 的 1/2，及 $\text{T}_d\text{-site}/\text{O}_h\text{-site}$ 比例必須維持 spinel 相的 1/2，並將三價鎳假設有 X%。Inverse NiFe_2O_4 未成對數目為： $\text{Ni}^{2+}(2*1) + \text{Fe}^{3+}(5*1+5*1) = 12$ 。

首先如圖 4-1 (b)，第一種情況三價鎳佔據 $\text{O}_h\text{-site}$ ，在文獻中，若是氧配位的氧化物，在 $\text{O}_h\text{-site}$ 通常都傾向 low spin，會提供 1 個未成對電子，⁸⁹ 因此總未成對電子數目： $\text{Fe}^{3+}(5*1-X+5*1+X) + \text{Ni}^{2+}(2*1-X) + \text{Ni}^{3+}(1*X) = 12-X$ 。圖 4-1 (c)，第二種情況三價鎳佔據 $\text{T}_d\text{-site}$ 未成對電子數目： $\text{Fe}^{3+}(5*1+X+5*1-X) + \text{Ni}^{2+}(2*1-X)$

$+ \text{Ni}^{3+}(3 \cdot X) = 12 + X$ 。推算顯示在 Ni^{3+} 佔據 T_d -site 會增加未成對電子數目，使磁性增加，符合磁化率上升的現象。除了證實三價鎳穩定存在於 Metastable State，也推測在反應 6 小時至 12 小時過程中，會吸收環境中的三價鎳替換到 T_d -site 當中。

綜合上述數據，推測鎳鐵氧化物在 ARP 水熱 140°C 的環境中含有一定量的 Ni^{3+} 離子，但這些 Ni^{3+} 離子並沒有全數直接進到固態產物中，經由反應時間增長，會將 Ni^{2+} 替換成 Ni^{3+} ，且 Ni^{3+} 會換到等價的 $\text{Fe}^{3+} \text{T}_\text{d}$ -site。目前還在研究 Ni^{3+} 替換到 $\text{Fe}^{3+} \text{T}_\text{d}$ -site 的機制。

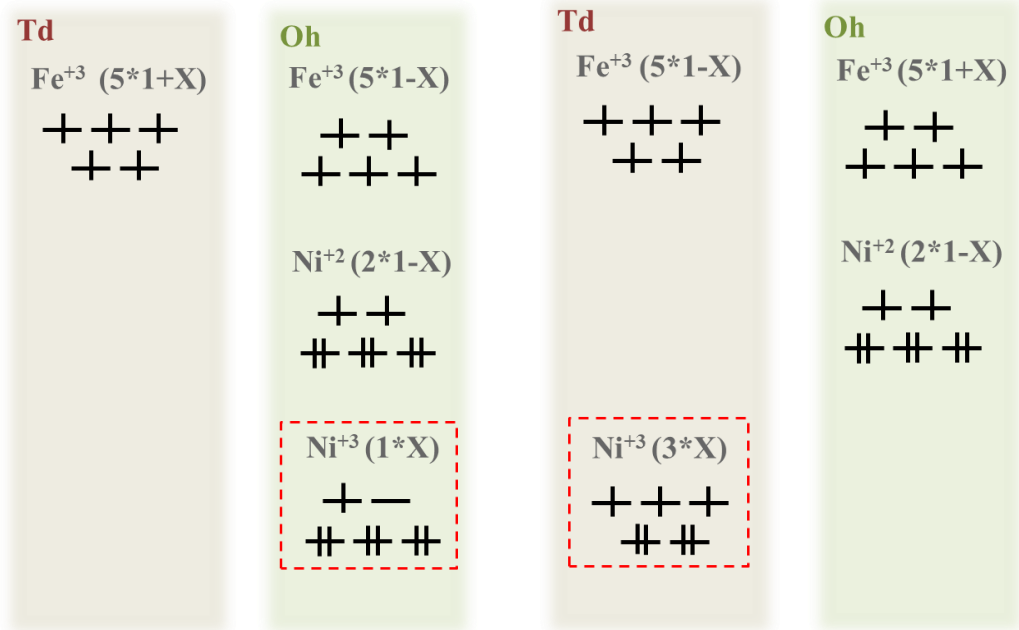
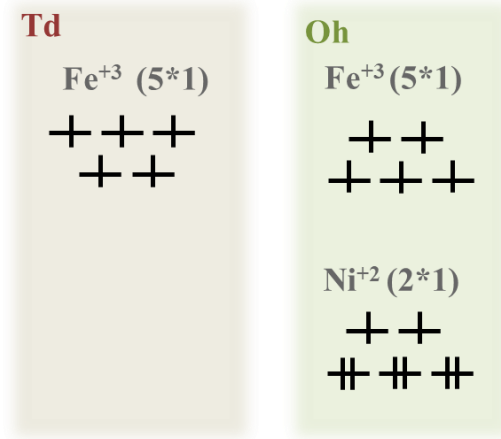


圖 4-1. (a) inverse NiFe_2O_4 (b) Ni^{3+} 佔據 O_h -site (c) Ni^{3+} 佔據 T_d -site 之 d 軌域的電子數目。⁹⁰ 紫

色表示 T_d -site，綠色表示 O_h -site

4.3.2 鎳三價機制探討

我們推測出 Ni^{3+} 摻入的可能機制。從 3.3.1 章節改變鐵的前驅物，當使用沒有氧化力的鐵前驅物，鎳不會在氧化物產物中析出，相反的具有氧化力之高鐵酸鉀會有鎳的摻雜，證實 Fe^{6+} 與 Ni^{2+} 間氧化還原反應，對生成鎳鐵氧化物是重要的。

該氧化還原反應如下：
$$1\text{Fe}^{6+} + 3\text{Ni}^{2+} \rightarrow 1\text{Fe}^{3+} + 3\text{Ni}^{3+} \text{-----}(1)$$

由 XRD 得知反應前三小時有 Fe_2O_3 的不純物，表示生長前期有競爭反應存在。

競爭反應：
$$4\text{FeO}_4^{2-}(\text{aq}) + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \text{-----}(2)$$

XPS 結果顯示大部分仍為二價鎳，是因為溶液中產生的 Ni^{3+} 不穩定容易還原成 Ni^{2+} ，反應式推測為：

$$\text{Ni}^{3+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ \text{-----}(3)$$

但是從 XANES 結果，仍然觀察到產物中有 Ni^{3+} ，並且隨生長時間增加 Ni^{3+} 的比例上升。符合在式 (2)，水熱反應中，前期產生的氧氣會留在容器中產生逆反應產 Ni^{3+} ，而 Ni^{3+} 含量也會隨水熱反應時間增長而增加。

因此當反應較長時間內 XRD 和 ICP 及產量沒有改變，但觀察到 Ni^{3+} 含量增加，結合 6 至 12 小時的磁化率上升的變化，可推測在 metastable 中 Ni^{3+} 的摻入是改變磁性能的關鍵。

4.3.3 文獻探討

根據文獻 Xiaopeng Han 團隊研究也是含有三價鎳的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 氧化物但使磁化率變小，⁸⁹ 不一樣的論點是，在我的機制中卻是三價鎳越多磁性越好。

依據文獻研究如圖 4-2 (a) (b)，當添加越多鎳，磁化率會下降且 e_g 軌域的未成對電子會減少，因此利用圖 4-2 (c) 顯示三價鎳在 low-spin 會有三個未成對電子，high-spin 只有一個未成對電子，作者認為磁化率變小是受到三價鎳在 O_h -site 為 low-spin 的影響。對比我的研究中磁化率反而是上升的，更能推論我的三價鎳不是在 O_h -site，而是在 T_d site 的特點。

相比先前研究，都是摻入其他金屬，^{91,92} 或是鍛燒不同溫度才能調控磁化率。Umapada Pal 研究團隊，將鎳鐵氧化物鍛燒 600°C ，最大磁化率只有 30.21 emu/g 。⁶⁹ Liping Li 研究團隊，則是將樣品鍛燒 700°C ，最大磁化率也只有 35.40 emu/g 。⁶⁵ 在我的研究中， $^{12}\text{hr}\text{NFO}_{3/1}$ 只需要在 140°C 就能有 36.16 emu/g ，表示我的機制因為有了三價鎳的存在使磁性變好，三價鎳則是來自使用 ARP 金屬必須氧化還原的特點，是鹼性沉澱無法達成的。Metastable 則是鍛燒至 700°C ，即使鎳變回二價，最大磁化率還可以到 47.35 emu/g ，以導電度實驗可以說明，因為 ARP 得到了均勻的金屬交替結構，電負度差異使電子容易跳躍，表示藉由 ARP 方法可以獲得更高的磁化率。

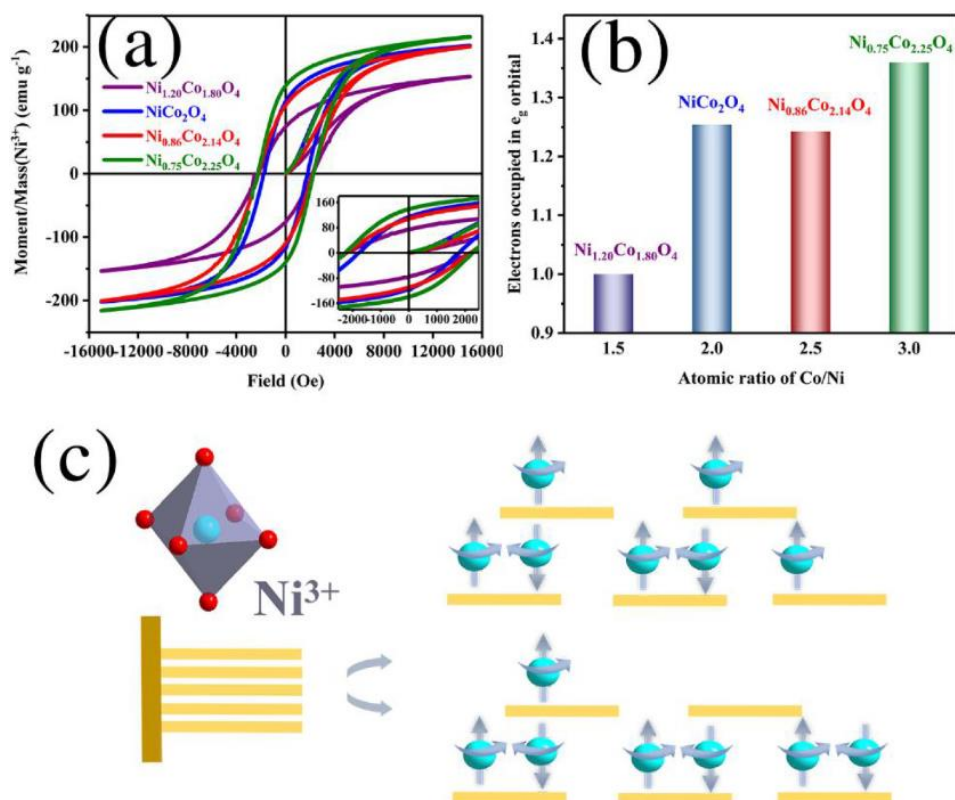


圖 4-2. (a) 在 2 K 下量測的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 的磁化率 (b) 佔據 e_g 軌域的電子數目 (c) 三價鎳在 O_h -site 的自旋態⁸⁹

第五章、結論

本研究成功以 ARP 方法，將"惰性"的金屬離子二價鎳被摻入，形成結構具有均勻分佈的鎳鐵多元金屬氧化物。首先證實需要具有氧化力的前驅物，才能進行氧化還原法，合成多元金屬鎳鐵氧化物。並且發現鎳鐵氧化物與先前實驗室鈷鐵氧化物有不一樣的生長機制。鎳鐵氧化物在改變不同鎳/鐵比例時，不會影響鎳鐵氧化物組成及結構。但會隨著時間變化，產生階段性的組成結構，經由時間增長三價鎳會進入結構中，佔據 T_d -site，並能透過時間變因調控磁性大小。數據中證實三價鎳的存在，說明高鐵酸鉀成功與部分鎳進行氧化還原，幫助在 ARP 將較難反應性金屬物質驅動到多元氧化物的框架中，未來可以開發均勻混合"惰性"的三元/四元金屬陽離子，生產各種金屬氧化物組合開闢了新的可能性。

第六章、參考文獻

1. Shriver, D.; Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. Materials Chemistry and Nanomaterials. In *Inorganic Chemistry*, 6th ed.; W. H. Freeman and Company, 2014; pp 655–727.
2. Yang, R.; Mei, C.; Wu, X.; Yu, X.; Shi, Z. Mn–Cu Binary Metal Oxides with Molecular-Scale Homogeneity for Hg⁰ Removal from Coal-Fired Flue Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 19292-19301.
3. Hu, X.; Huang, L.; Zhang, J.; Li, H.; Zha, K.; Shi, L.; Zhang, D. Facile and Template-Free Fabrication of Mesoporous 3D Nanosphere-Like Mn_xCo_{3-x}O₄ as Highly Effective Catalysts for Low Temperature SCR of NO_x with NH₃. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2952-2963.
4. Yeh, C. H.; Hsu, W. Y.; Hsu, C. C.; Valinton, J. A. A.; Yang, C. I.; Chiu, C. C.; Chen, C. H. Cobalt Iron Oxides Prepared by Acidic Redox-Assisted Precipitation: Characterization, Applications, and New Opportunities. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, *13*, 52181-52192.
5. Guo, T.; Yao, M. S.; Lin, Y. H.; Nan, C. W. A Comprehensive Review on Synthesis Methods for Transition-Metal Oxide Nanostructures. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3551-3585.
6. Kuznetsov, D. A.; Han, B.; Yu, Y.; Rao, R. R.; Hwang, J.; Román Leshkov, Y.; Shao Horn, Y. Tuning Redox Transitions Via Inductive Effect in Metal Oxides and Complexes, and Implications in Oxygen Electrocatalysis. *Joule* **2018**, *2*, 225-244.
7. Lan, W. J.; Kuo, C. C.; Chen, C. H. Hierarchical Nanostructures with Unique Y-Shaped Interconnection Networks in Manganese Substituted Cobalt Oxides: The Enhancement Effect on Electrochemical Sensing

- Performance. *Chem. Commun. (Camb.)* **2013**, 49, 3025-3027.
8. Ríos, E.; Gautier, J. L.; Poillierat, G.; Chartier, P. Mixed Valency Spinel Oxides of Transition Metals and Electrocatalysis: Case of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ System. *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 1491-1497.
 9. Sanchez Lievanos, K. R.; Stair, J. L.; Knowles, K. E. Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on Their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 4291-4305.
 10. Chen, J.; Chen, X.; Chen, X.; Xu, W.; Xu, Z.; Jia, H.; Chen, J. Homogeneous Introduction of CeO_y into MnO_x -Based Catalyst for Oxidation of Aromatic Vocs. *Appl. Catal., B* **2018**, 224, 825-835.
 11. Liu, Y.; Liang, X.; Gu, L.; Zhang, Y.; Li, G. D.; Zou, X.; Chen, J. S. Corrosion Engineering Towards Efficient Oxygen Evolution Electrodes with Stable Catalytic Activity for over 6000 Hours. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2609.
 12. Yu, L.; Zhou, H.; Sun, J.; Qin, F.; Yu, F.; Bao, J.; Yu, Y.; Chen, S.; Ren, Z. Cu Nanowires Shelled with NiFe Layered Double Hydroxide Nanosheets as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10, 1820-1827.
 13. Arena, F.; Trunfio, G.; Negro, J.; Spadaro, L. Synthesis of Highly Dispersed MnCeO_x Catalysts Via a Novel “Redox-Precipitation” Route. *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, 539-545.
 14. Ray, C.; Dutta, S.; Roy, A.; Sahoo, R.; Pal, T. Redox Mediated Synthesis of Hierarchical $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ Nanoflowers: A Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Electrochemical Sensor. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 4780-4790.
 15. El-Shobaky, H. G.; Radwan, N. R. E. Investigation of Solid–Solid Interactions in $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ System Doped with ZnO . *Thermochim. Acta* **2003**,

398, 223-231.

16. Shaheen, W. M. Effects of Thermal Treatment and Doping with Cobalt and Manganese Oxides on Surface and Catalytic Properties of Ferric Oxide. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *101*, 182-190.

17. Shaheen, W. M. Thermal Solid–Solid Interactions and Physicochemical Properties of NiO/Fe₂O₃ System Doped with K₂O. *Thermochim. Acta* **2008**, *470*, 18-26.

18. Jhang, R. H.; Yang, C. Y.; Shih, M. C.; Ho, J. Q.; Tsai, Y. T.; Chen, C. H. Redox-Assisted Multicomponent Deposition of Ultrathin Amorphous Metal Oxides on Arbitrary Substrates: Highly Durable Cobalt Manganese Oxyhydroxide for Efficient Oxygen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17915-17928.

19. Shih, M. C.; Jhang, R. H.; Tsai, Y. T.; Huang, C. W.; Hung, Y. J.; Liao, M. Y.; Huang, J.; Chen, C. H. Discontinuity-Enhanced Thin Film Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Small* **2019**, *15*, e1903363.

20. 藍文婕 (2014)。奈米結構之石墨烯-鈷錳金屬氧化物混成材料之合成及電化學催化應用。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。

取自 <https://hdl.handle.net/11296/naumta>.

21. 張仁懷 (2018)。氧化還原反應法沉積非晶形鈷錳金屬氧化物薄膜於析氧反應上之應用。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。

取自 <https://hdl.handle.net/11296/crtm3e>.

22. 施銘奇 (2019)。合成多元金屬氧化物薄膜與不連續鈷錳氧化物薄膜提升電催化析氧反應之效率。國立中山大學化學系研究所碩士論文，

高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/zh8w5d>.

23. Smith, R. D. L.; Prévot, M. S.; Fagan, R. D.; Trudel, S.; Berlinguette, C. P. Water Oxidation Catalysis: Electrocatalytic Response to Metal Stoichiometry in Amorphous Metal Oxide Films Containing Iron, Cobalt, and Nickel. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11580-11586.
24. Sharma, V. K.; Anquandah, G.; Kim, H.; Jiang, J. Q.; Zboril, R. Ferrate(VI): A Green Chemistry Oxidant for Removal of Antibiotics in Water. In *Novel Solutions to Water Pollution*, Acs Symposium Series, 2013; pp 31-44.
25. Sharma, V. K.; Ma, J.; He, C.; Kim, H.; Zboril, R. Ferrate(VI): A Green Molecule in Odorous Gas Treatment. In *Green Catalysts for Energy Transformation and Emission Control*, Acs Symposium Series, 2014; pp 193-207.
26. Tiwari, D. Ferrate(VI) a Greener Solution: Synthesis, Characterization, and Multifunctional Use in Treating Metal-Complexed Species in Aqueous Solution. In *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, Acs Symposium Series, 2016; pp 161-220.
27. Dey, S.; Podder, S.; Roychowdhury, A.; Das, D.; Ghosh, C. K. Facile Synthesis of Hierarchical Nickel (III) Oxide Nanostructure: A Synergistic Remediating Action Towards Water Contaminants. *J. Environ. Manage.* **2018**, *211*, 356-366.
28. Safeer N. K, M.; Alex, C.; Jana, R.; Datta, A.; John, N. S. Remarkable Cox Tolerance of Ni³⁺ Active Species in a Ni₂O₃ Catalyst for Sustained Electrochemical Urea Oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 4209-4221.

29. Xu, X.; Li, L.; Huang, J.; Jin, H.; Fang, X.; Liu, W.; Zhang, N.; Wang, H.; Wang, X. Engineering Ni^{3+} Cations in NiO Lattice at the Atomic Level by Li^+ Doping: The Roles of Ni^{3+} and Oxygen Species for CO Oxidation. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8033-8045.
30. Corrigan, D. A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *134*, 377-384.
31. Trotochaud, L.; Young, S. L.; Ranney, J. K.; Boettcher, S. W. Nickel-Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6744-6753.
32. Louie, M. W.; Bell, A. T. An Investigation of Thin-Film Ni-Fe Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12329-12337.
33. Kim, K. H.; Zheng, J. Y.; Shin, W.; Kang, Y. S. Preparation of Dendritic NiFe Films by Electrodeposition for Oxygen Evolution. *RSC. Adv.* **2012**, *2*, 4759-4767.
34. Yu, X.; Yang, P.; Chen, S.; Zhang, M.; Shi, G. NiFe Alloy Protected Silicon Photoanode for Efficient Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *7*, 1601805.
35. Potvin, E.; Brossard, L. Electrocatalytic Activity of Ni-Fe Anodes for Alkaline Water Electrolysis. *Mater. Chem. Phys.* **1992**, *31*, 311-318.
36. Chen, J. Y.; Dang, L.; Liang, H.; Bi, W.; Gerken, J. B.; Jin, S.; Alp, E. E.; Stahl, S. S. Operando Analysis of NiFe and Fe Oxyhydroxide Electrocatalysts for Water Oxidation: Detection of Fe^{4+} by Mossbauer Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15090-15093.
37. Gao, Z. W.; Liu, J. Y.; Chen, X. M.; Zheng, X. L.; Mao, J.; Liu, H.; Ma,

- T.; Li, L.; Wang, W. C.; Du, X. W. Engineering NiO/NiFe LDH Intersection to Bypass Scaling Relationship for Oxygen Evolution Reaction Via Dynamic Tridimensional Adsorption of Intermediates. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1804769.
38. Park, J. E.; Park, S.; Kim, M. J.; Shin, H.; Kang, S. Y.; Cho, Y. H.; Sung, Y. E. Three-Dimensional Unified Electrode Design Using a NiFeOOH Catalyst for Superior Performance and Durable Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers. *ACS Catal.* **2021**, *12*, 135-145.
39. Liang, G.; Wu, Z.; Didier, C.; Zhang, W.; Cuan, J.; Li, B.; Ko, K. Y.; Hung, P. Y.; Lu, C. Z.; Chen, Y.; et al. A Long Cycle-LiFe High-Voltage Spinel Lithium-Ion Battery Electrode Achieved by Site-Selective Doping. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10594-10602.
40. Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature* **2000**, *407*, 496-499.
41. Lian, C.; Wang, Z.; Lin, R.; Wang, D.; Chen, C.; Li, Y. An Efficient, Controllable and Facile Two-Step Synthesis Strategy: Fe₃O₄@rGO Composites with Various Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Supercapacitance Properties. *Nano Research* **2017**, *10*, 3303-3313.
42. Liu, L.; Yu, Y.; Yan, C.; Li, K.; Zheng, Z. Wearable Energy-Dense and Power-Dense Supercapacitor Yarns Enabled by Scalable Graphene-Metallic Textile Composite Electrodes. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7260.
43. Islam, M.; Ali, G.; Jeong, M. G.; Choi, W.; Chung, K. Y.; Jung, H. G. Study on the Electrochemical Reaction Mechanism of NiFe₂O₄ as a High-Performance Anode for Li-Ion Batteries. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9*, 14833-14843.
44. Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; Hu, X.

Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7748-7759.

45. Mohammed, L.; Gomaa, H. G.; Ragab, D.; Zhu, J. Magnetic Nanoparticles for Environmental and Biomedical Applications: A Review. *Particuology* **2017**, *30*, 1-14.

46. Bland, J. A. C.; Heinrich, B. Ultrathin Magnetic Structures I. **1994**.

47. Cheng, D. K. Field and Wave Electromagnetics. Addison-Wesley **1989**.

48. Cullity, B. D. Introduction to Magnetic Materials. Addison Wesley **1972**.

49. Wu, D.; Shen, X.; Liu, X.; Liu, T.; Luo, Q.; Liu, D.; Ding, T.; Chen, T.; Wang, L.; Cao, L.; et al. Insight into Fe Activating One-Dimensional α -Ni(OH)₂ Nanobelts for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 20301-20308.

50. Ockerman, L. T.; Schreyer, J. M. Preparation of Sodium Ferrate(VI). *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5478-5478.

51. He, W.; Wang, J.; Shao, H.; Zhang, J.; Cao, C. N. Novel KOH Electrolyte for One-Step Electrochemical Synthesis of High Purity Solid K₂FeO₄: Comparison with NaOH. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 607-611.

52. Li, C.; Li, X. Z.; Graham, N. A Study of the Preparation and Reactivity of Potassium Ferrate. *Chemosphere* **2005**, *61*, 537-543.

53. Schmidbaur, H. The History and the Current Revival of the Oxo Chemistry of Iron in Its Highest Oxidation States: Fe^{VI}- Fe^{VIII}. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 536-559.

54. Santhoshkumar, P.; Prasanna, K.; Jo, Y. N.; Sivagami, I. N.; Kang, S. H.; Lee, C. W. A Facile and Highly Efficient Short-Time Homogenization Hydrothermal Approach for the Smart Production of High-Quality α -Fe₂O₃

- for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 16712-16721.
55. Peck, M. A.; Langell, M. A. Comparison of Nanoscaled and Bulk NiO Structural and Environmental Characteristics by XRD, XAFS, and XPS. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4483-4490.
56. Hong, D.; Yamada, Y.; Nagatomi, T.; Takai, Y.; Fukuzumi, S. Catalysis of Nickel Ferrite for Photocatalytic Water Oxidation Using $[\text{Ru}(\text{Bpy})_3]^{2+}$ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19572-19575.
57. Klewe, C.; Meinert, M.; Boehnke, A.; Kuepper, K.; Arenholz, E.; Gupta, A.; Schmalhorst, J. M.; Kuschel, T.; Reiss, G. Physical Characteristics and Cation Distribution of NiFe_2O_4 thin Films with High Resistivity Prepared by Reactive Co-Sputtering. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 123903.
58. Qi, J.; Zhang, W.; Xiang, R.; Liu, K.; Wang, H. Y.; Chen, M.; Han, Y.; Cao, R. Porous Nickel-Iron Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Adv Sci (Weinh)* **2015**, *2*, 1500199.
59. Ramachandran, H.; Jahanara, M. M.; Nair, N. M.; Swaminathan, P. Metal Oxide Heterojunctions Using a Printable Nickel Oxide Ink. *RSC. Adv.* **2020**, *10*, 3951-3959.
60. Rahdar, A.; Aliahmad, M.; Azizi, Y. NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *J. Nanostruct.* **2015**, *5*, 145-151.
61. Bazhan, Z.; Ghodsi, F. E.; Mazloom, J. Surface Morphology, Optical, and Electrochromic Properties of Nanostructured Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) Prepared by Sol–Gel Method: Effects of Ni/Fe Molar Ratios. *Appl. Phys. A* **2016**, *122*, 551.
62. Hao, C.; Shen, Y.; Wang, Z.; Wang, X.; Feng, F.; Ge, C.; Zhao, Y.; Wang, K. Preparation and Characterization of Fe_2O_3 Nanoparticles by Solid-Phase Method and Its Hydrogen Peroxide Sensing Properties. *ACS Sustainable*

Chem. Eng. **2016**, *4*, 1069-1077.

63. Asiri, S.; Sertkol, M.; Güngüneş, H.; Amir, M.; Manikandan, A.; Ercan, İ.; Baykal, A. The Temperature Effect on Magnetic Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28*, 1587-1597.

64. Ji, H.; Jing, X.; Xu, Y.; Yan, J.; Li, H.; Li, Y.; Huang, L.; Zhang, Q.; Xu, H.; Li, H. Magnetic G-C₃N₄/NiFe₂O₄ Hybrids with Enhanced Photocatalytic Activity. *RSC. Adv.* **2015**, *5*, 57960-57967.

65. Wang, Y.; Li, L.; Zhang, Y.; Chen, X.; Fang, S.; Li, G. Growth Kinetics, Cation Occupancy, and Magnetic Properties of Multimetal Oxide Nanoparticles: A Case Study on Spinel NiFe₂O₄. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19467-19477.

66. Yao, L.; Geng, Z.; Zhang, W.; Wu, X.; Liu, J.; Li, L.; Wang, X.; Hou, X.; Xu, K.; Huang, K.; et al. In Situ Growth of Amorphous NiFe Hydroxides on Spinel NiFe₂O₄ Via Ultrasonic-Assisted Reduction for an Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 17194-17200.

67. Marinho, J. Z.; Montes, R. H. O.; de Moura, A. P.; Longo, E.; Varela, J. A.; Munoz, R. A. A.; Lima, R. C. Rapid Preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ Nanostructures by Microwave Heating and Their Application in Electrochemical Sensors. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 572-576.

68. De, M.; Rout, A.; Tewari, H. S. Synthesis and Structural Characterization of a-Site Doped NiFe₂O₄. *AIP Conf. Proc.* **2017**, *1837*, 040042.

69. Ortiz-Quinonez, J. L.; Pal, U.; Villanueva, M. S. Structural, Magnetic, and Catalytic Evaluation of Spinel Co, Ni, and Co-Ni Ferrite Nanoparticles Fabricated by Low-Temperature Solution Combustion Process. *ACS Omega* **2018**, *3*, 14986-15001.

70. Mao, H.; Cao, Z.; Guo, X.; Sun, D.; Liu, D.; Wu, S.; Zhang, Y.; Song, X.

M. Ultrathin NiS/Ni(OH)₂ Nanosheets Filled within Ammonium Polyacrylate-Functionalized Polypyrrole Nanotubes as an Unique Nanoconfined System for Nonenzymatic Glucose Sensors. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, *11*, 10153-10162.

71. Mapossa, A. B.; Dantas, J.; Silva, M. R.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M.; Daramola, M. O. Catalytic Performance of NiFe₂O₄ and Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ Magnetic Nanoparticles During Biodiesel Production. *Arabian J. Chem.* **2020**, *13*, 4462-4476.

72. Chavan, A. R.; Somvanshi, S. B.; Khirade, P. P.; Jadhav, K. M. Influence of Trivalent Cr Ion Substitution on the Physicochemical, Optical, Electrical, and Dielectric Properties of Sprayed NiFe₂O₄ Spinel-Magnetic Thin Films. *RSC. Adv.* **2020**, *10*, 25143-25154.

73. Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition*; Prentice-Hall, 2001.

74. Bandgar, S. B.; Vadiyar, M. M.; Ling, Y. C.; Chang, J. Y.; Han, S. H.; Ghule, A. V.; Kolekar, S. S. Metal Precursor Dependent Synthesis of NiFe₂O₄ Thin Films for High-Performance Flexible Symmetric Supercapacitor. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 638-648.

75. Wang, Y.; Nie, Z.; Li, X.; Wang, R.; Zhao, Y.; Wang, H. Ppy-Functionalized NiFe₂O₄ Nanocomposites toward Highly Selective Pb²⁺ Electrochemical Sensing. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 6082-6093.

76. Menezes, P. W.; Indra, A.; Levy, O.; Kailasam, K.; Gutkin, V.; Pfrommer, J.; Driess, M. Using Nickel Manganese Oxide Catalysts for Efficient Water Oxidation. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 5005-5008.

77. Ogier, T.; Prestipino, C.; Figueroa, S.; Mauvy, F.; Mougin, J.; Grenier, J. C.; Demourgues, A.; Bassat, J. M. In-Situ Study of Cationic Oxidation States

in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Using X-Ray Absorption near-Edge Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2019**, 727, 116-120.

78. Majumder, S.; Tripathi, M.; Raghunathan, R.; Rajput, P.; Jha, S. N.; de Souza, D. O.; Olivi, L.; Chowdhury, S.; Choudhary, R. J.; Phase, D. M. Mapping the Magnetic State as a Function of Antisite Disorder in Sm_2NiMn Double Perovskite Thin Films. *Phys Rev B* **2022**, 105, 024408.

79. Acharya, P.; Nelson, Z. J.; Benamara, M.; Manso, R. H.; Bakovic, S. I. P.; Abolhassani, M.; Lee, S.; Reinhart, B.; Chen, J.; Greenlee, L. F. Chemical Structure of Fe–Ni Nanoparticles for Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis. *ACS Omega* **2019**, 4, 17209-17222.

80. Zhou, D.; Permien, S.; Rana, J.; Kregel, M.; Sun, F.; Schumacher, G.; Bensch, W.; Banhart, J. Investigation of Electronic and Local Structural Changes During Lithium Uptake and Release of Nano-Crystalline NiFe_2O_4 by X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Power Sources* **2017**, 342, 56-63.

81. Lee, E.; Muhammad, S.; Kim, T.; Kim, H.; Lee, W.; Yoon, W. S. Tracking the Influence of Thermal Expansion and Oxygen Vacancies on the Thermal Stability of Ni-Rich Layered Cathode Materials. *Adv Sci (Weinh)* **2020**, 7, 1902413.

82. Landon, J.; Demeter, E.; İnoğlu, N.; Keturakis, C.; Wachs, I. E.; Vasić, R.; Frenkel, A. I.; Kitchin, J. R. Spectroscopic Characterization of Mixed Fe–Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes. *ACS Catal.* **2012**, 2, 1793-1801.

83. Zhu, G.; Liu, Y.; Xi, C.; Bao, C.; Xu, H.; Shen, X.; Zhu, X. Polymer Guided Synthesis of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with Hierarchical Structure and Their Application as the Precursor for Sensing Materials. *CrystEngComm* **2013**, 15, 9189-9195.

84. Sun, M.; Senthil, R.; Pan, J.; Osman, S.; Khan, A. A Facile Synthesis of Visible-Light Driven Rod-on-Rod Like α -FeOOH/ α -AgVO₃ Nanocomposite as Greatly Enhanced Photocatalyst for Degradation of Rhodamine B. *Catalysts* **2018**, *8*, 392.
85. Ren, Q.; Wang, R.; Wang, H.; Key, J.; Brett, D. J. L.; Ji, S.; Yin, S.; Kang Shen, P. Ranunculus Flower-Like Ni(OH)₂@Mn₂O₃ as a High Specific Capacitance Cathode Material for Alkaline Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7591-7595.
86. De, M.; Tewari, H.; Rout, A. Synthesis and Structural Characterization of α -Site Doped NiFe₂O₄. *AIP Conf. Proc.* **2017**, *1837*, 040042.
87. Ghosh, D.; Manikanta Kumar, M.; Raj, C. R.; Pradhan, D. Bifunctional Catalytic Activity of Solvothermally Synthesized CeO₂ Nanosphere/NiO Nanoflake Nanocomposites. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 5666-5679.
88. Pardo, A.; Gómez Florit, M.; Barbosa, S.; Taboada, P.; Domingues, R. M. A.; Gomes, M. E. Magnetic Nanocomposite Hydrogels for Tissue Engineering: Design Concepts and Remote Actuation Strategies to Control Cell Fate. *ACS Nano* **2021**, *15*, 175-209.
89. Li, Y.; Jiang, H.; Cui, Z.; Zhu, S.; Li, Z.; Wu, S.; Ma, L.; Han, X.; Liang, Y. Spin State Tuning of the Octahedral Sites in Ni–Co-Based Spinel toward Highly Efficient Urea Oxidation Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 9190-9199.
90. Hoppe, M. Magnetic, structural, and electronic properties of NiFe₂O₄ ultrathin films. Ph.D. Thesis, University of Duisburg, 2015. <http://hdl.handle.net/2128/10142>.
91. Yao, H.; Ning, X.; Zhao, H.; Hao, A.; Ismail, M. Effect of Gd-Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of NiFe₂O₄ as-Prepared Thin

Films Via Facile Sol-Gel Approach. *ACS Omega* **2021**, 6, 6305-6311.

92. Hao, A.; Jia, D.; Ismail, M.; Chen, R.; Bao, D. Controlling of Resistive Switching and Magnetism through Cu²⁺ Ions Substitution in Nickel Ferrite Based Nonvolatile Memory. *J. Alloys Compd.* **2019**, 790, 70-77.