

出國報告(出國類別：國際會議)

**第 67 屆國際電化學學會年會**  
**67<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society**  
**of Electrochemistry**

服務機關：國立中正大學化學工程學系  
姓名/職稱：王朝弘 教授  
派赴國家：荷蘭 海牙  
出國期間：105年 8月 21日 至105年8月26日  
報告日期：105 年 10 月 11 日

## 摘要

第 67 屆國際電化學學會年會(67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE)於荷蘭海牙市舉辦，國際電化學學會歷史悠久，每年於秋季於世界各大城市舉辦大型年會，吸引近兩千位電化學專家學者與會，發表最新之研究成果。今年年度會議為期 6 天，共有 20 議程，包含電儲能材料、電容材料、電化學分析技術、腐蝕、電化學技術於生化、疾病領域之應用...等。報告人主要參加超級電容材料領域之海報發表，題目為「利用氧化鋅奈米柱模板水解製備氫氧化鈷鎳之高效能超級電容材料(Fabrication of (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> by hydrolysis using ZnO nanorods as a template for high-performance supercapacitor)」。

# 目次

目的	4
過程	4
心得與建議	8
附錄	9

## 目的

此行目的為參加於荷蘭海牙舉辦之第 67 屆國際電化學學會年會(67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE)，舉辦單位即國際電化學學會(International Society of Electrochemistry)，此學會同時出版知名的電化學期刊 *Electrochimica Acta*。ISE 年會為電化學研究領域之重要會議，已有非常悠久的歷史，因此與會學者非常之多。職於近年進行相當多電化學領域研究，包含鋰離子電池負極材料-矽碳複合材料、氫氧化物之超級電容應用。而職在過去幾年擔任美國礦冶、金屬、材料學會年會(The Minerals, Metals & Materials Society, TMS)之相穩定議程(Symposium of Phase Stability)籌辦人，科技部專題研究計畫所補助之國際會議經費有限，僅能支持出席 TMS 會議，無法再參與其他領域的國際會議。今年度職獲得中正大學校方之研究獎勵經費補助，因此有機會參與國際電化學學會之年度盛事與海報論文發表。電化學年會共有 20 個議程，與會人士以歐美之研究學者為主，藉由此次會議，掌握最新研究議題與成果，同時有機會與電化學領域專家交流，提升學術研究之廣度與能見度。

## 過程

此次會議為期共 6 天，從 105 年 8 月 21 日(日)至 8 月 26 日(五)結束。報告人於 8 月 21 日中午前往會議舉辦地點-荷蘭海牙(Hague)之世界論壇(World Forum)，會議期間全程參與會議，其過程簡述如下，而詳細參與過程記錄如後。

1. 8 月 21 日(日)下午進行報到，領取會議相關資料，瞭解此次會議議程時間與重要演講。
2. 8 月 22 日(一)早上聆聽議程演講，中午觀看海報展覽，下午聆聽議程演講。
3. 8 月 23 日(二)於前一天相似，早上聆聽演講，中午觀看海報展覽，下午繼續聆聽演講。
4. 8 月 24 日(三)早上為演講議程，中午進行海報發表，題目為「利用氧化鋅奈米柱模板水解製備氫氧化鈷鎳之高效能超級電容材料(Fabrication of (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> by hydrolysis using ZnO nanorods as a template for high-performance supercapacitor)，下午大會安排海牙市參觀行程，無正式議程。
5. 8 月 25 日(四)全天均聆聽電化學相關領域之演講，海報發表於週三結束。
6. 8 月 26 日(五)早上聆聽議程演講，中午會議結束。

此次電化學會議於荷蘭海牙之國際論壇會議中心舉行，主辦單位為國際電化學學會 (ISE)，此為第四次於荷蘭舉行之 ISE 電化學年會，在過去也曾在荷蘭之大城市舉辦，分別是 1958 (阿姆斯特丹, Amsterdam)、1973 (恩荷芬, Eindhoven)、1987(馬斯垂克, Maastricht)，ISE 年會是電化學領域之主要國際會議之一，每年於世界上各大城市輪流舉辦，值得一提的是，去年(2016)之 ISE 年會在臺北舉行。另一主要的國際電化學會議，是由 ESC(The Electrochemical Society)所主辦，會議地點為美國之各大城市為主。

此次 ISE 年會為期六天，共有 20 個電化學領域相關議程，主要議題包含電化學分析與應用、電儲能裝置與材料、電容材料、腐蝕等，例如: New Horizons in Analytical Electrochemistry, Nanostructured Materials in Electroanalytical Chemistry, Novel Materials and Devices for Energy Storage: Batteries for Tomorrow's World, Capacitors, Corrosion: The Electrochemistry of Corrosion and Approaches to Corrosion Protection, Electrochemical Engineering for Improvement of Process Sustainability...等，議程相當豐富多樣，每一議程均有演講與海報發表，職於會議期間，主要聆聽與職研究議題較相關之議程，即電池(電儲能)與電容之相關研究。

8 月 22 日職於早上聆聽"議程 8" 之演講(Novel Materials and Devices for Energy Storage: Capacitors)，從 9 點 30 分開始至 10 點 50 分，共有三場電容相關之演講，現場座無虛席，參與聽眾非常多，甚至有非常多人必須站在會議廳之後側，可見此議程受歡迎之程度。第一場主講人(keynote speaker)為日本農工大學應用化學系之 Katsuhiko Naoi 教授，演講主題為 Hybrid Supercapacitors: Their Evolution to Second and Third Generations，混合式超級電容兼具電池與電容之優點，Naoi 主要以鋰鈦氧化合物  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) 奈米材料電極進行研究，職之實驗室目前也有進行此方面之研究，因此他的演講對職在此方面議題有很大啟發。另外兩場之主題分別為鋰離子電容之研究。11 點 10 分至 12 點 30 分為海報發表，主題包含分析電化學、奈米材料之電分析化學、電池材料等議題，約有 300 篇海報發表。由於是海報發表的專門時段，因此原先議程中之聽眾，均聚集於會場之海報區，至少有一千多人，職仔細於海報會場觀看，並與作者討論其研究內容。

下午演講部份，職選擇電池發展之議程，由下午 2 點至晚上 6 點 40 分結束，共有 12 場演講，其中 Brett Lucht 之演講內容為電解液添加物與 SEI 生成，許多演講均為 Si 負極材料與 Na 電池之相關主題，職目前進行相當多 Si 負極材料之研究，此部份對於職之研究探討有很

大助益。此日除了在會場聽取國際電化學專家之研究，獲益良多，同時在海報展覽與中午用餐休息時間，也巧遇了幾位臺灣的電化學領域教授，包含清華大學胡啓章教授、大同大學林正裕教授、元智大學何政恩教授、長庚大學孫嘉良教授，與他們談論此會議之過去參與心得。此外在隔日也藉由此次會議認識了中興大學吳靖宙教授、台科大蘇威年教授。

8月23日(二)職同樣至電池議題相關之議程，共有三場主題演講，由 Maria Forsyth 主講鈉電池之電解質，鈉電池近兩年是相當熱門的研究議題，另有一場主題為鋰-空氣電池之研究，均為相當前瞻之研究。此日之海報主題包含電化學於生化、生醫之相關應用與發展，雖然此與職之領域差異較大，但職仍於現場仔細觀看與聆聽相關介紹，也非常感謝吳靖宙教授詳盡的介紹其研究領域與成果。此日下午職選擇聆聽電容之議程演講，共有 13 場演講，其第一場為胡啓章教授介紹活性碳電容之研究，另外也有 Thierry Brousse 教授介紹  $\text{FeWO}_4$  之擬電容特性，另有幾場主題相當有趣之演講，例如：導電高分子之超級電容應用。

8月24日(三)僅半日議程與海報論文發表，下午時間大會安排海牙市區之遊覽，同時此日也是職之海報論文發表，職於 9 點多至世界論壇會議中心，進行職之海報張貼，再到電池議程之演講廳，共有三場演講，均為鈉電池相關之主題，包含 Reza Tounesi 所發表的鈉電池硬碳電極 SEI 研究(Solid Electrolyte Interphase on Hard Carbon Anodes in Na-ion Batteries)，其研究運用各項高階分析設備，深入探討 SEI 之生成與反應機制，研究非常之好。

11 點 10 分至 12 點 30 分為海報發表，職之論文題目為「利用氧化鋅奈米柱模板水解製備鈷鎳氫氧化物之高效能超級電容材料(Fabrication of  $(\text{Co,Ni})(\text{OH})_2$  by hydrolysis using  $\text{ZnO}$  nanorods as a template for high-performance supercapacitor)」，此為職於過去一年多重要在超級電容上研究成果，其論文摘要與海報請見報告附件。職之實驗室自行製備多孔銅基板，利用高電流電鍍，產生氫氣輔助成長多孔結構，孔洞直徑約數十微米，再進行鎳電鍍表面修飾增加強度，接著在孔洞基材中進行氧化鋅之成核與奈米柱成長，將此樣品氧化鋅模板浸於氯化鎳與氯化鈷溶液中進行水解反應，氧化鋅會被水解成氫氧化鈷鎳，為研究水解中鈷/鎳濃度比例，分別以不同之鈷/鎳之溶液進行研究。接著進行相關的電化學分析，當鈷鎳比例為 2:1，其電容量可高達  $1.621 \text{ F/cm}^2$  ( $1571.8 \text{ F/g}$ )。為了深入探討反應機制，職以 TEM 分析發現，在水解過程中，Zn 離子同時伴隨著析出於氫氧化物之中，組成分析可知為  $\text{Co}_{0.58}\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.18}(\text{OH})_2$ 。在水解過程中，氧化鋅在鹼性溶液中會逐漸被溶解移除，因此鈷鎳氫

氧化物形成中空結構。在發表過程中，參觀海報發表的學者專家非常多，有很多位學者與職討論此論文研究，提出許多問題與建議，職均進行相關說明，對此研究給予很高的評價，尤其對於水解機制過程與電容量之提升之部分深表讚賞。

8月25日職參加早上與下午之電池議程，共有十幾場之演講，以鋰離子電池為主，包含瑞士 Vanessa Wood 教授所演講利用 X-ray 顯微技術進行鋰離子電池之研究(X-ray Microscopies for Lithium Ion Battery Research)，德國 Jens Glennerbery 博士，發表在可撓式彎曲基板製備鋰離子電池，此外，還有許多鋰離子電池之檢測技術。鋰離子電池之安全性對於電動車與電子產品使用是非常關鍵的議題，近一個月韓國三星電子之 Note 7 手機之電池爆炸事件，讓全球對於手機電池之安全性更加關注，因此如何在材料開發、製程技術、品管檢測上作到使用安全是相當重要的，因此除了在材料性能的研發提升的同時，也必須兼具安全性，以及開發更加的安全裝置與檢測技術。

8月26日為此會議之最後一天，議程僅至中午，而由於電池之議程參與人數非常多，因此最後一天分為兩個場地同時進行，每場共有 7 場演講，演講主題同樣以鋰離子電池與鈉離子電池，以及許多不同材料之電池系統，例如：鋰-空氣電池、鋰硫電池、鋰氧電池...等。雖然職目前沒有從事這些系統研究，但經過此次會議，讓職啟發了很多新的研究想法，對未來職之研究議題規劃有很大的幫助。經過此次一連六天的國際電化學會議，讓職對於電化學領域之專家學者及其相關研究有更多的認識。

## 心得與建議

報告人由衷感謝中正大學校方之經費支持，讓職有機會參加此次國際電化學會議，拓展新的研究領域視野。職在過去出席之國際會議，以美國 TMS 為主，均是以科技部計畫之經費，而此次在校方的支持下，有機會第一次出席歐洲之學術會議，藉由此次機會，讓職對於荷蘭之學術機構、大學、高等教育制度，有更多的瞭解。此電化學會議為期六天，參與人數眾多，有機會與各國學者認識交流；此會議之議程演講均邀請世界各國知名學者，演講內容相當完整深入。希望在往後的研究生涯中，科技部能持續給予經費支持，讓職有機會持續參與國際會議。



## Fabrication of (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> by hydrolysis using ZnO nanorods as a template for high-performance supercapacitor

Chao-hong Wang\* and Han-peng Tsai

Supercapacitors have attracted wide interest as excellent energy storage devices owing to their high power density and long cycle performance. Among various potential electrode materials, Co(OH)<sub>2</sub> and (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> were regarded as promising materials because of their high specific capacitance. The nanostructure of active materials can improve the capacitive performance due to high contact surface area with electrolyte to enhance the ion diffusivity. In this study, the nanotube structure of Co(OH)<sub>2</sub> and (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> were fabricated by hydrolysis using ZnO nanorods as a template on the porous Ni electrode. During the hydrolysis process, the as-prepared specimen with ZnO template was immersed in a solution of CoCl<sub>2</sub> or a mixed solution of CoCl<sub>2</sub> and NiCl<sub>2</sub>. When the Co<sup>2+</sup> ions were adsorbed on the ZnO nanorods, and simultaneously the ZnO reacted with H<sup>+</sup>, the Zn<sup>2+</sup> were then released into solution (Fig. 1). The Co(OH)<sub>2</sub> or (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> was thus precipitated on the surface of the ZnO nanorods, together with Zn ions, i.e., ZnO@Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> core-shell structure. Furthermore, with the treatment of alkaline solution, the ZnO@Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> electrode was converted into the hollow Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> nanotube structure because the inner ZnO nanorods were dissolved. The Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> nanotubes were characterized with SEM, TEM, XRD, EDS, FIB, and XPS. The TEM-EDS analysis indicated that the Co/Zn ratio was roughly 3, i.e., Co<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>(OH)<sub>2</sub>. The nanotube structure of Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> (Fig. 2) exhibited a high specific capacitance of 0.863 F/cm<sup>2</sup> (826.3 F/g) at 1.76mA/cm<sup>2</sup>, and an excellent high rate capability with capacity retention of 80% at 13mA/cm<sup>2</sup> (Fig. 3). After cycling tests, the specific capacitance gradually increased to 1.418 F/cm<sup>2</sup>, which was attributed to the extra capacitance contribution of the Ni(OH)<sub>2</sub> formation on the porous Ni electrode. Similarly, the Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> was also fabricated with solutions of different Co/Ni ratios. The Co<sub>0.58</sub>Ni<sub>0.24</sub>Zn<sub>0.18</sub>(OH)<sub>2</sub> prepared from the solution of 0.67M CoCl<sub>2</sub> and 0.33M NiCl<sub>2</sub> exhibited the outstanding capacitive performance with a specific capacitance of 1.621 F/cm<sup>2</sup> (1571.8 F/g) and capacity retention of 89.38% at a high rate of 13mA/cm<sup>2</sup>.

**Key words: Cobalt hydroxide, supercapacitor, and hydrolysis.**

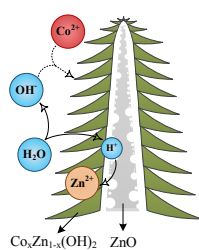


Fig. 1

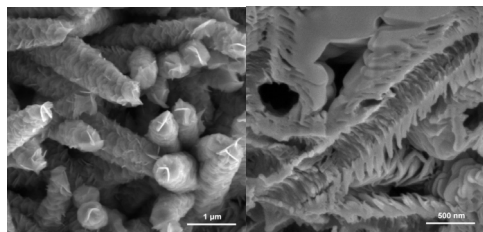


Fig. 2

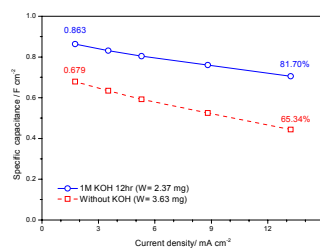


Fig. 3

## 2. 會議海報

### Fabrication of (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> by hydrolysis using ZnO nanorods as a template for high-performance supercapacitor

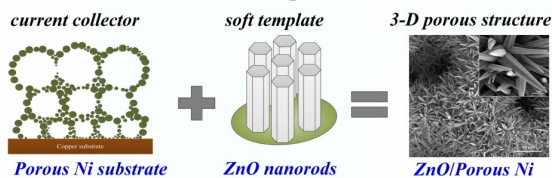
Chao-hong Wang\* and Han-peng Tsai  
National Chung Cheng University, Chia-yi, Taiwan

The nanotube structure of Co(OH)<sub>2</sub> and (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> were fabricated by hydrolysis using ZnO nanorods as a template on the porous Ni electrode. During the hydrolysis process, the as-prepared specimen with ZnO template was immersed in a solution of CoCl<sub>2</sub> or a mixed solution of CoCl<sub>2</sub> and NiCl<sub>2</sub>. When the Co<sup>2+</sup> ions were adsorbed on the ZnO nanorods, and simultaneously the ZnO reacted with H<sup>+</sup>, the Zn<sup>2+</sup> were then released into solution. The (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> was thus precipitated on the surface of the ZnO nanorods, together with Zn ions, i.e., ZnO@Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> core-shell structure. With the treatment of alkaline solution, the ZnO@Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> electrode was converted into the hollow Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> nanotube structure. The TEM-EDS analysis indicated that the Co/Zn ratio was ~3, i.e., Co<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>(OH)<sub>2</sub>. The nanotube structure of Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> exhibited a high specific capacitance of 0.863 F/cm<sup>2</sup> (826.3 F/g) at 1.76 mA/cm<sup>2</sup>, and an excellent high rate capability. After cycling tests, the specific capacitance gradually increased to 1.418 F/cm<sup>2</sup>, which was attributed to the extra capacitance contribution of the Ni(OH)<sub>2</sub> formation on the porous Ni electrode. Similarly, the Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> was also fabricated with solutions of different Co/Ni ratios. The Co<sub>0.58</sub>Ni<sub>0.24</sub>Zn<sub>0.18</sub>(OH)<sub>2</sub> prepared from the solution of 0.67M CoCl<sub>2</sub> and 0.33M NiCl<sub>2</sub> exhibited a high capacitance of 1.621 F/cm<sup>2</sup> (1571.8 F/g) and capacity retention of 89.38% at 13 mA/cm<sup>2</sup>.

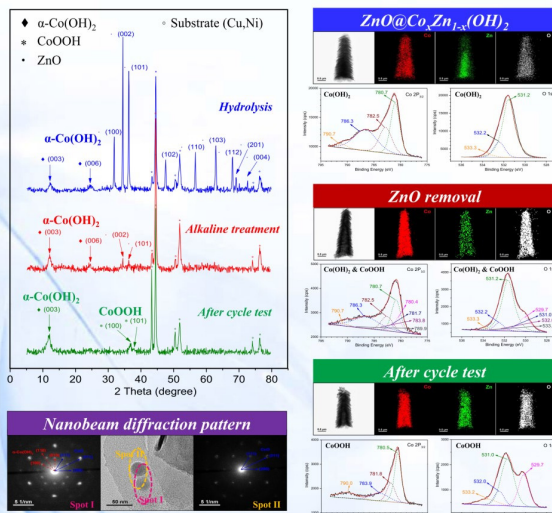
#### 【Introduction】

Supercapacitors have attracted wide interest as excellent energy storage devices owing to their high power density and long cycle performance. Co(OH)<sub>2</sub> and (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> were regarded as promising materials because of their high specific capacitance. The nanostructure of active materials can improve the capacitive performance due to high contact surface area with electrolyte to enhance the ion diffusivity. In this study, the nanotube structure of Co(OH)<sub>2</sub> and (Co,Ni)(OH)<sub>2</sub> were fabricated by hydrolysis using ZnO nanorods as a template on the porous Ni electrode for application in supercapacitors.

#### 【Substrate Preparation】

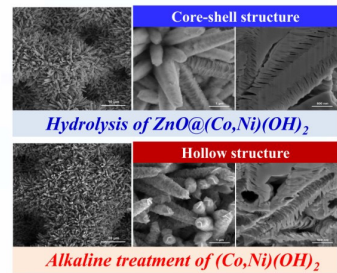
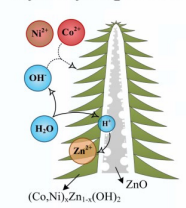


#### 【Phase Identification】

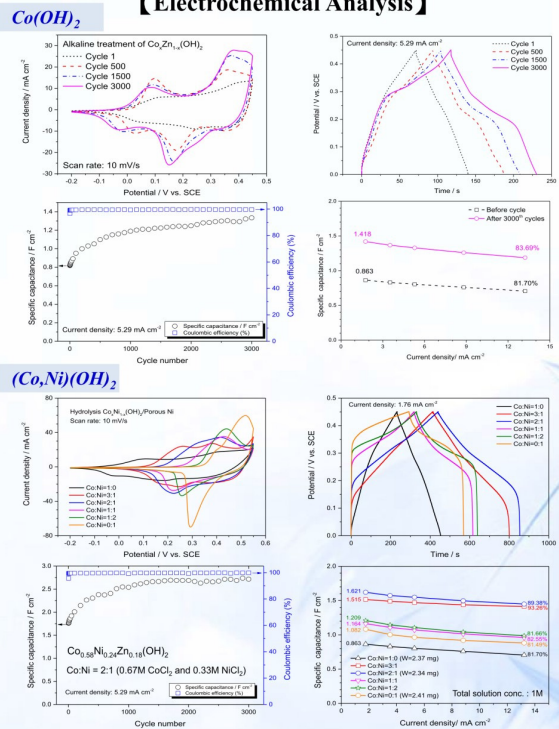


#### 【Morphology】

##### Hydrolysis process



#### 【Electrochemical Analysis】



### 3. 活動相片



Fig. 1 海牙世界論壇與議程演講現場



Fig. 2 海報發表區

#### 4. 會議議程(議程手冊 p.133)

Program of the 67<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

s08-029

**Kush Upadhyay** (Chemical Engineering, Instituto Superior Tecnico, Lisbon, Portugal), Tuyen Nguyen, M. Fatima Montemor

Electrodeposited  $\text{MoO}_x$  as an Anode Material for Redox Supercapacitor Application

s08-030

**Chao-hong Wang** (Department of Chemical Engineering, National Chung Cheng University, Chia-yi, Taiwan), Han-peng Tsai

Fabrication of  $(\text{Co,Ni})(\text{OH})_2$  by hydrolysis using ZnO nanorods as a template for high-performance supercapacitor

s08-031

**Kai Wang** (Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China), Xiong Zhang, Yanwei Ma

High Performance Flexible, Solid-state Supercapacitors

#### Supercapacitor

s08-032

**Abdulhamit Aydin** (Electrochemistry, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, Germany), Rudolf Holze, Nora Younadam

Improved Supercapacitor Electrode Performance of Electrodeposited Nickel Hydroxide by Addition of Surfactants

s08-033

**Nicolas Jäckel** (Energy Materials, INM- Leibniz Institute for New Materials, Saarbrücken, Germany), Daniel Weingarth, Anna Schreiber, Benjamin Krüner, Marco Zeiger, Aura Tolosa, Mesut Aslan, Volker Presser

Performance evaluation of conductive additives for supercapacitors

s08-034

**Tae-Ho Kim** (Center for membranes, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea), Jae Hee Han, Byoung Gak Kim

Macroporous Carbon Materials with High Surface Area Derived from PIM-1 for Electrochemical Energy Storage

s08-035

**Jeng-Yu Lin** (Department of Chemical Engineering, Tatung University, Taipei City, Taiwan), Tsung-Wu Lin, Chao-Shuan Dai, Ting-Ti Tsai, Shu-Wei Chou, Hsin-Hui Shen

Advanced asymmetric supercapacitor based on cobalt sulfide/3D graphene composite and graphene hydrogel