

# 2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030027

參展科別 化學

作品名稱 以電場及奈米微粒提昇普魯士藍鈉二次電池的效率

得獎獎項 三等獎

韓國科學博覽會 KSEF 代表

就讀學校 臺北市私立復興實驗高級中學

指導教師 馬瑪宣

作者姓名 李浩熏

關鍵詞 鈉二次電池(Na-ion Battery)、普魯士藍(Prussian Blue)、金屬奈米微粒(Metal Nanoparticles)

## 摘要

本研究製作可以容納鈉離子進出的宿主材料 $NaFe[Fe(CN)_6]$ 普魯士藍(Prussian blue, PB)，塗佈在鋁箔上製成陰極板，配合陽極鈉金屬板，壓製成二次鈉電池。本研究創新在於(1)使用 PB 奈米微粒；(2)塗佈電極時添加鎳奈米微粒或銀奈米微粒，以協助充放電時的氧化還原反應效率；(3)陰極漿料置於 143 V/mm 電場下陰乾，推動立方 PB 以垂直於陰極板的方向排列，正向面對鈉離子的流動方向，提升鈉離子嵌入或脫嵌 PB 的效率。連續充放電循環，發現添加金屬奈米微粒或陰極板在電場下陰乾，均能有效提升電池電容量及穩定度。以 39 nm 普魯士藍微粒添加 15% 82 nm 銀奈米微粒，在 143 V/mm 電場下陰乾 24 小時，電容量得以提升 3 倍，並在 50 次充放電循環後電容量未見衰退，維持在 90 mAh/g。

## Abstract

In this study, we fabricated  $NaFe[Fe(CN)_6]$  Prussian blue (PB) nanoparticles as the host materials in the cathode of Na-ion battery. The innovations in this study includes (1) employing nano-sized PB nanoparticles; (2) Addition of Ni nanoparticles or Ag nanoparticle into the vicinities of PB nanoparticles to facilitate redox reaction in charge-discharge cycles; (3) the cathode mixture was dried under an electric field with the strength of 143 V/mm for 24 hrs to align the crystal axis of cubic PB perpendicular to the electrode, facing the pathway of the movement of  $Na^+$  ions. Large enhancement of full capacity and cycle stability were found in batteries with addition of either Ag nanoparticles or Ni nanoparticles or cathode dried under electric field. In a battery using 39 nm PB, 15 mass percent of 82 nm Ag added, and cathode dried under 143 V/mm for 24 hrs, the full capacity was found to increase by 3 times and no decay in capacity after 50 charge-discharge cycles, keeping the full capacity at 90 mAh/g.

# 壹、前言

## 一、研究背景與文獻回顧

### (一) 鈉離子電池

鈉離子電池(Sodium-ion battery, SIB)是一種近年來新興的二次電池(Secondary battery)，運作原理與鋰離子電池十分相似，只是以鈉代替鋰發生氧化還原反應。其大致運作原理如下(圖 1A)：放電時，陽極中的鈉金屬發生氧化，形成鈉離子溶解到電解液中，同時放出一顆電子，流向外接線路；同時，伴隨著一顆電子流入陰極板，電解液中的一個鈉離子嵌入陰極的宿主材料中。充電時，電子流入陽極，結合一個鈉離子在陽極板上析出鈉金屬；陰極的鈉離子則脫嵌進入電解液，伴隨電子的流出。

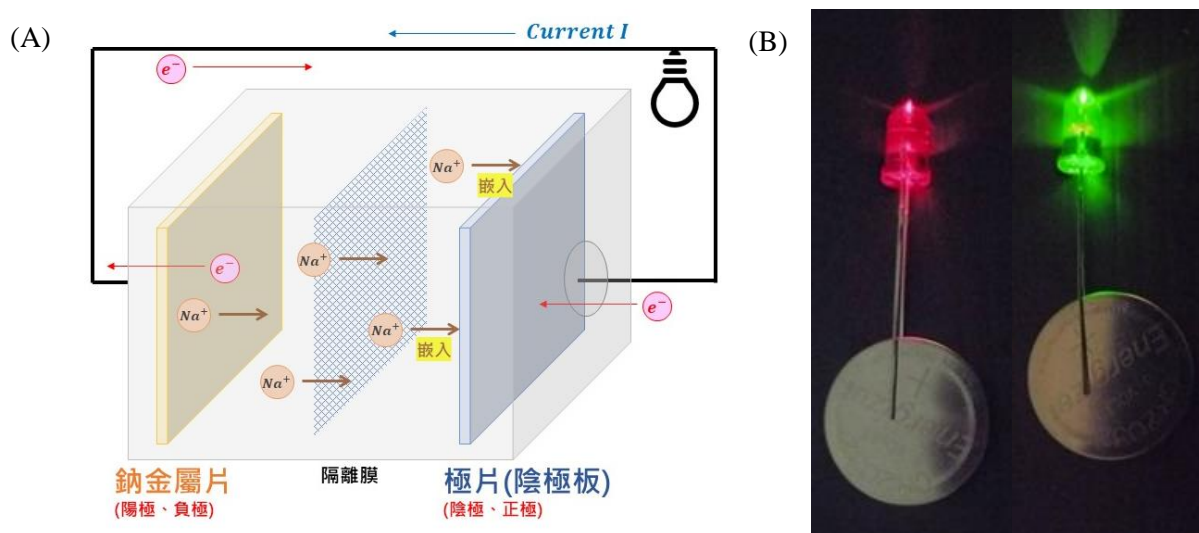


圖 1：(A)鈉離子電池的放電運作示意圖。(B)由鈉離子電池電量 LED 燈泡。

本研究中，我們討論鈉離子電池陰極材料的選擇。陰極材料的功能是鈉離子的宿主，必須具有在放電時儲存鈉離子的功能，並且在充電時也能釋放鈉離子。因此，具有多孔洞的材料，例如二氧化鈦奈米管(TiO<sub>2</sub> nanotube)、有機化合物羧酸酯(Carboxylic ester)、對苯二甲酸二鈉(Disodium terephthalate)、普魯士藍(PB)及其類似物(PBA)等等，陸續出現了針對它們作為鈉離子電池陰極宿主材料的研究(Zhang et al., 2019)。

作為優良的宿主，不但要能易於鈉離子的嵌入和脫嵌，減少能量的耗損，還要具有優良的晶格結構穩定性，讓其在半徑比鋰離子還要大的鈉離子嵌入與脫嵌的過程中，保持晶格結構的完整，降低晶格塌陷所造成的電容損失。運用於鋰離子電池的石墨陰極板已被證明無法用在鈉離子電池，因為它會造成電池電壓的大幅下降。而晶體中具有奈米孔隙的普魯士藍

及其異構物具備儲存鈉離子的潛力，是成為鈉離子電池陰極宿主材料的研究與發展方向之一。

## (二) 普魯士藍

普魯士藍(Prussian blue, PB)及其類似物(PBA)是當今鈉離子電池陰極材料備受矚目的候選之一；其開放式骨架結構(圖 2A)可以容納鈉離子，並確保其快速出入運輸(Li et al., 2019)。早期，普魯士藍作為一種深藍色顏料，因普魯士軍服以此上色而廣為人知。近代以來，運用普魯士藍可吸納外來物質的晶格結構特性，其被用於吸收放射性元素銫的解毒劑，也作為光熱材料用於治療癌症。

不同種類的 PBA 以「A-MM'普魯士藍」命名，其晶格中的三軸皆由  $M'-C\equiv N-M-N\equiv C-M'$  組成，排列為立方晶體(cubic)、單斜晶體(monoclinic)、斜方晶體(rhombohedral)等結構，晶格常數  $a = 10 \text{ \AA} \sim 11 \text{ \AA}$ 。普魯士藍晶體中，由三軸圍成的骨架中央有一個孔洞，可以被  $H_2O$  或金屬離子 ( $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  等) 佔據，故其具有作為鈉離子電池陰極宿主材料的潛力。

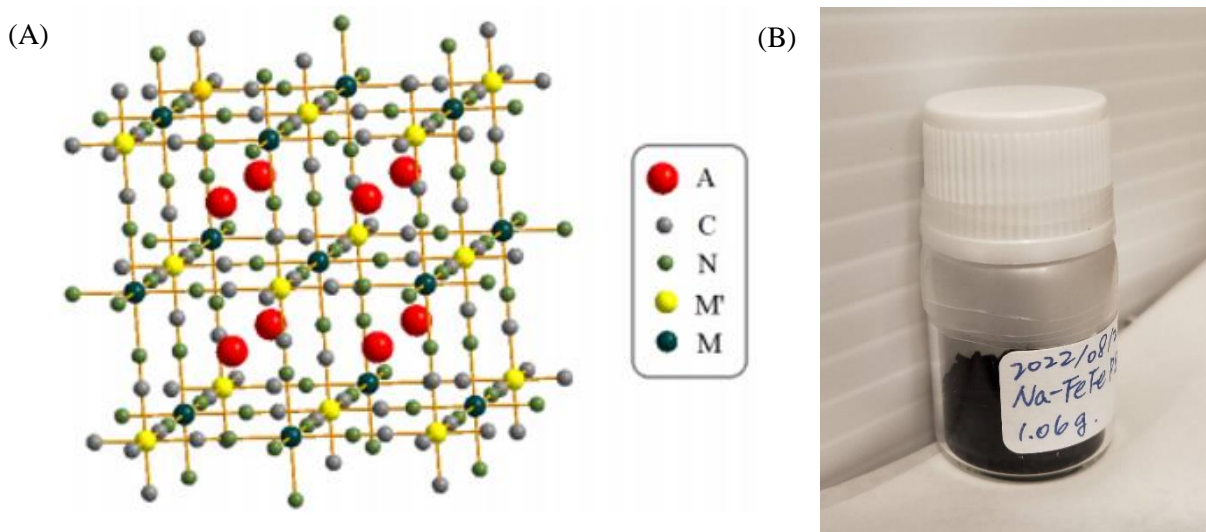


圖 2：(A)無晶格缺陷之 A-MM'普魯士藍立方晶格結構(cubic)示意圖。(B)Na-FeFe 普魯士藍

普魯士藍的立方晶格結構，是其作為鈉離子電池陰極材料的優勢。首先，晶體中的奈米多孔結構，提供鈉離子自由的嵌入與脫嵌，充分給與電池製造電位差的空間，因此其製造出的鈉離子電池之電池容量是可觀的。再者，立方晶格結構使得孔隙之間彼此對齊，鈉離子在其間暢通無阻，在充電和放電過程中移動時，對晶格結構造成的破壞較小，因此電池衰退率較低，壽命也較長。

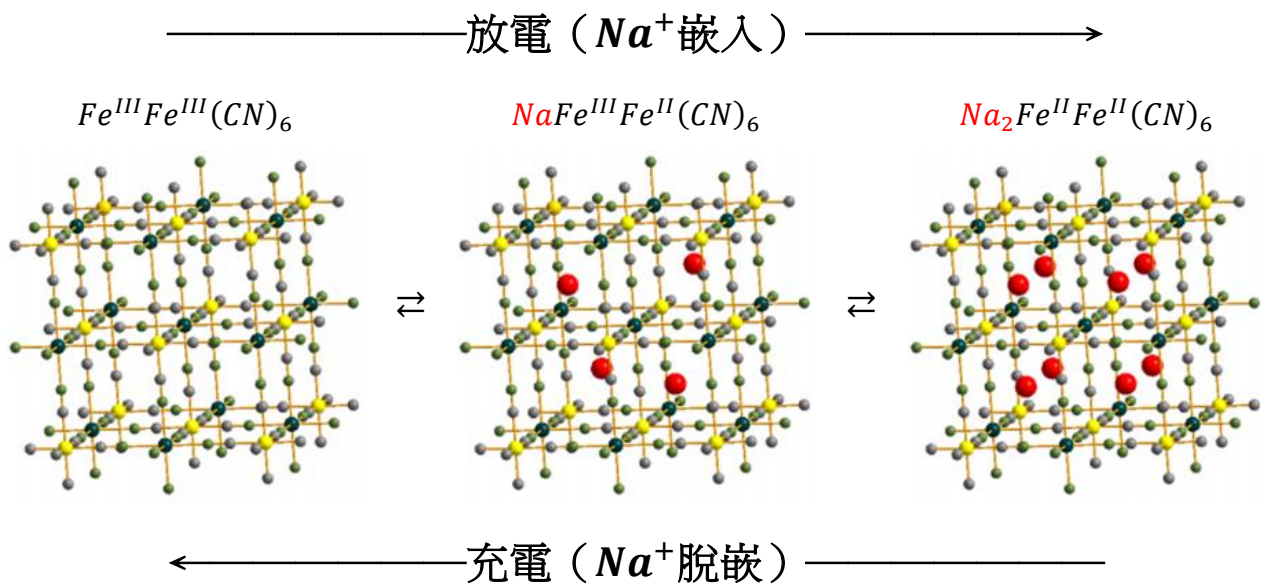


圖 3：Na-FeFe 普魯士藍晶格嵌入與脫嵌 $Na^+$ 的過程；紅色圓球代表 $Na^+$ ，儲存在晶格的 8c 處，單位晶格內最多能儲存 8 個 $Na^+$ 。

## 二、研究動機

鋰離子電池(Lithium-ion battery, LIB)是近代科技產品中不可或缺的一環，其重要性不言而喻。雖然近年來 LIB 技術已趨於成熟(Blomgren, 2016)，應用也非常廣泛，但鋰金屬礦的取得來源卻是一大隱憂。鋰金屬在地殼中含量有限，加上科技的發達使鋰離子電池需求大增，有朝一日鋰礦將面臨枯竭的危機。面對鋰金屬取得上的困難，我們必須找到能夠替代鋰離子電池的更加永續的二次電池。尋找替代鋰的其他元素作為二次電池材料，是重要的研發方向之一。其中，同樣屬於鹼金屬的鈉，具有以下優勢：

1. 地殼中，鈉的含量是鋰的 781 倍(Yaroshevsky, 2006)，海水中也含有大量的鈉離子，想見鈉的開採較為簡易且低成本。
2. 鈉與鋰的化學性質相似，且鈉的標準還原電位 $E^0_{Na} = -2.71 V$ ，僅比鋰的標準還原電位 $E^0_{Li} = -3.04 V$ 高了330 mV，使鈉離子電池的電壓也能和鋰離子電池的電壓達到相近的水平。
3. 相較鋰金屬的純化過程，從鈉礦純化鈉所產生的汙染物較少。

然而，選用鈉代替鋰作為二次電池材料也會面臨下列問題：

1. 鈉離子的夏農離子半徑(Shannon ionic radius)為 $1.02 \text{ \AA}$ ，比鋰離子的 $0.76 \text{ \AA}$ 大 1.34 倍，造成嵌入和脫嵌的困難，以及較低的能量密度。現金使用在鋰離子電池的宿主材料，均難以容納鈉離子。
2. 鈉的標準氧化電位比鋰低，造成電池的電壓較低。

因此，我們希望用新興的 Na-FeFe 普魯士藍作為鈉離子電池陰極宿主材料，並藉助導電性較好的金屬奈米微粒協助陰極之中電子的傳導，降低內電阻，幫助鈉離子嵌入陰極宿主 Na-FeFe 普魯士藍的結構之中；並且，在製作極片時透過施加電場，使普魯士藍晶體排列整齊而提升儲電密度與效率，達到優化普魯士藍鈉離子電池充放電效能的目標。

### 三、研究目的

- 在  $23^{\circ}\text{C}$ (室溫)及  $85^{\circ}\text{C}$  下，以共沉澱法製備 Na-FeFe 普魯士藍
- 利用 X 光繞射分析普魯士藍的晶體大小及晶格結構
- 以熱蒸鍍法製備 Ni 及 Ag 金屬奈米微粒(NPs)
- 製做含 Na-FeFe 普魯士藍的極片，並分別進行添加 Ni NPs、Ag NPs、外加電場處理
- 以普魯士藍極片作為陰極，壓製成鈉離子二次電池，並測量各電池之充放電效率

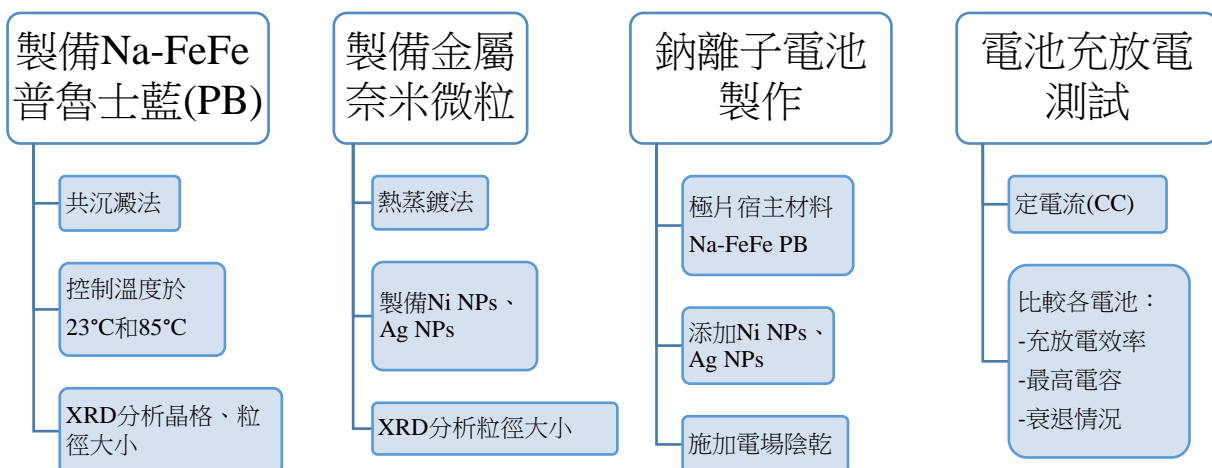


圖 4：研究整體流程

## 貳、研究方法與過程

表 1：研究設備與器材

藥品	DI 水、亞鐵氰化鈉( $Na_4[Fe(CN)_6]$ )、氯化鐵( $FeCl_3$ )、金屬塊材(鎳、銀)、乙炔黑(Acetylene black)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、磷酸丙烯酯(Allyl phosphonate)、過氯酸鈉( $NaClO_4$ )
器材	燒杯(500 mL 三個、1000 mL 一個)、磁石攪拌子、磁石攪拌/加熱機、藥勺、秤藥紙、電子天秤、吸量管(pipette)、鋁箔、分液漏斗、鐵架、溫度計、離心管、離心機、刮勺、玻璃培養皿、烘箱、瑪瑙研鉢、鎢舟、100 $\mu$ m 刮刀、沖片機
儀器	熱蒸鍍儀、X 光繞射儀(Bruker D8 ADVANCE)、手套箱(MBRAUN LABstar)、充放電測試儀(BAT-750B 8 CH)
軟體	OriginPro 7.5(數據處理)、GSAS(X 光繞射數據分析)、VESTA 3.5.8(晶格結構分析)、Diamond 4(晶格結構繪製)

### 一、以共沉澱法製備 Na-FeFe 普魯士藍

#### (一) 共沉澱法反應原理

最早運用天然方法合成普魯士藍的記載出現於 1724 年。其具體方法如下：將牛血加入酒石酸氫鉀、明礬和硫酸煅燒，再用水將其稀釋，並以鹽酸處理(Woodward, 1724)。到了 19 世紀，已可藉由工業原料大量製造普魯士藍。現今，有許多種方法可以用來合成各式各樣的普魯士藍及其類似物，包含水熱法(高溫高壓)、酸性分解法(易產生有毒的  $CN^-$ )、共沉澱法等等。其中，最常見的一種是共沉澱法，兼具低毒性、低成本、可量產的優勢(Kjeldgaard et al., 2021)。

共沉澱法係指在溶液中，一個溶質沉澱時，另一個原本可以溶解的溶質同時發生沉澱，常用於製備奈米級的粒子或製造超細氧化物。以共沉澱法製備普魯士藍時，通常選用鐵氰酸鹽或亞鐵氰酸鹽(常使用  $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ 、 $Na_3[Fe^{III}(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ 、 $Na_4[Fe^{II}(CN)_6]$ )配上金屬鹽類(常使用硫酸鹽、硝酸鹽、氯鹽)，緩緩滴入使其發生反應並沉澱。

#### (二) 普魯士藍晶體的生成

共沉澱時的各項參數的微小變化，包含溶液濃度、滴入速率、溶液溫度、環境氧氣含量、沉澱時間、攪拌速率等等，皆會大大的影響製造出來的普魯士藍之物理性質和化學性質。其中，又以晶格結構中是否被水分子佔據而產生缺陷，是影響電池充放電效率及衰退情況的因素之一。



本研究採用(Fernández-Ropero et al., 2016)的方法合成普魯士藍，以 $\text{FeCl}_3(aq)$ 和 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](aq)$ 作為原料，透過共沉澱反應得到深藍色的 Na-FeFe 普魯士藍（圖 5A）。此外，我們控制共沉澱反應的溶液溫度，分別製作了 23°C 與 85°C 兩種樣品，討論它們的晶格特性以及製作成的鈉離子電池之效能。

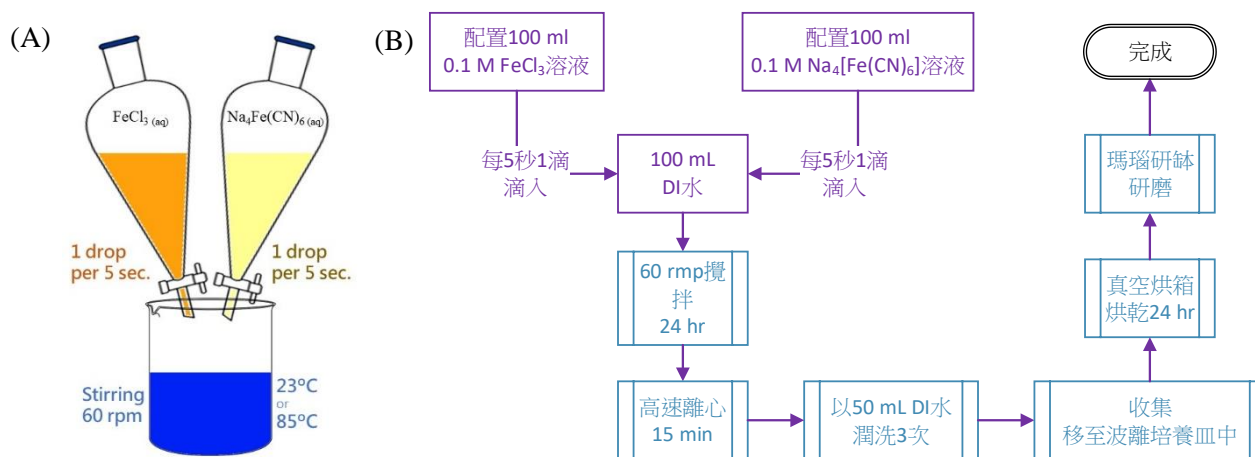


圖 5：(A)共沉澱反應示意圖，與(B)共沉澱法製備普魯士藍的完整流程。

### (三) 步驟

1. 以 DI 水清洗實驗器皿。
2. 製備 0.1 M 的 $\text{FeCl}_3$ 溶液為 A 液：取 2.7030 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解於 100 mL DI 水，磁石低速攪拌 5 分鐘。
3. 製備 0.1 M 的 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液為 B 液：取 4.8406 g 的 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶解於 100 mL DI 水。
4. 在燒杯中 100 mL DI 水，並置入一個磁石攪拌子，燒杯開口以鋁箔罩住，插入溫度計。
5. 維持室溫 23°C 或加熱燒杯中水至 85°C，磁石以 60 rpm 低速攪拌。
6. 將 A 液與 B 液分別裝入兩個分液漏斗中，安裝於架子上，下方對準燒杯。
7. 以每 5 秒各 1 滴頻率將 A 液與 B 液滴入燒杯中，維持室溫 23°C 或控制溫度於 85°C。  
(圖 6A)
8. 待 A 液與 B 液皆滴入燒杯，停止加熱，持續攪拌 24 小時。(圖 6B)
9. 將燒杯內液體裝入離心管中高速離心 15 分鐘。



10. 倒除上清液，以 DI 水潤洗底部沉澱物質 5 次，每次使用 10 mL。
11. 用刮勺將各離心管底部沉澱物質至於玻璃培養皿上，罩上鋁箔並戳洞使受熱均勻。  
(圖 6C)
12. 置入真空烘箱內 85°C 烘乾 24 小時。
13. 將烘乾後物質以瑪瑙研鉢研磨，收集。

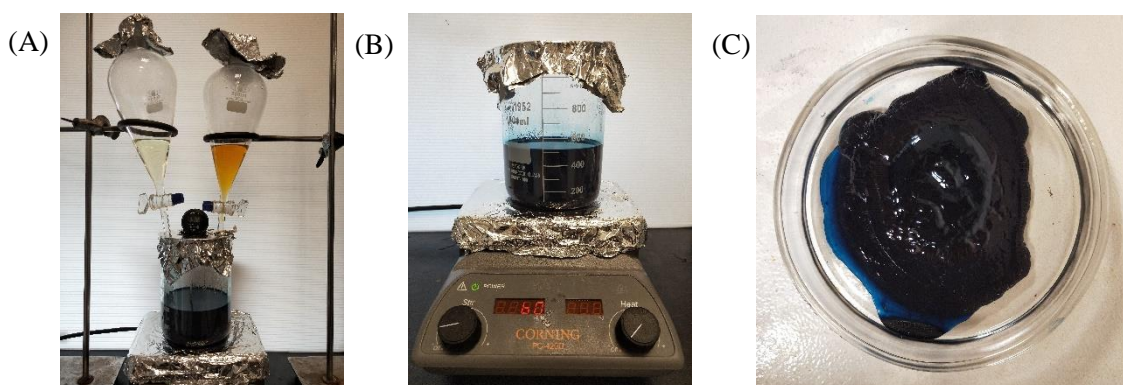


圖 6：(A)左側分液漏斗中 0.1 M 的 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液與右側分液漏斗中 0.1 M 的 $\text{FeCl}_3$ 溶液，正在滴入下方大燒杯發生共沉澱反應。(B)反應完成後持續攪拌 24 hrs 使其沉澱。(C)離心、潤洗、收集完成的普魯士藍沉澱呈現泥狀，即將送到真空烘箱中烘乾 24 hrs 使其脫水乾燥。

## 二、以熱蒸鍍法製備奈米金屬微粒

### (一) 熱蒸鍍法原理

製備奈米材料的方法可分為物理方法與化學方法，而熱蒸鍍法為其中一種物理方法。本實驗使用的是物理氣相沉積(Physical vapor deposition)中的電阻蒸鍍法(Resistance PVD)。顆粒狀金屬原料置於鎢舟上，藉由通交流電使電阻生熱，根據焦耳—楞次定律 $P = I^2R$  ( $P$ 為熱功率， $I$ 為電流， $R$ 為電阻)，金屬固體會被加熱會汽化成為蒸氣。氣態的金屬會上升，等到達穩定的電流與狀態後會開始碰到頂部以液態氮冷卻的低溫的收集盤，凝結後成為奈米金屬微粒。蒸鍍法的優點為製成簡單，電源設備價格便宜，缺點為製備速率有限，且須注意不可使鎢舟與材料產生反應，且不適用於高熔沸點材料。

### (二) 步驟

1. 將金屬塊材（鎳、銀）均勻放置於鎢舟(Tungsten boat)上。
2. 將鎢舟置於電極，鎖上螺絲。

3. 關上閥門，腔體抽至高真空，避免氣體分子與汽化的金屬蒸氣反應。
4. 將腔體通入氬氣至壓力 0.1 torr。氬氣（惰性氣體）可作為金屬蒸氣分子之間的阻隔，防止其凝結成過大的團塊。
5. 開啟水冷卻循環，並在收集盤的上方倒入液態氮使其降溫。
6. 通入交流電流，使鎢舟開始加熱。金屬團塊逐漸熔化、汽化。（圖 7C）
7. 電流穩定之後（約為 65~67 A），移開檔板，金屬蒸氣開始接觸低溫的收集盤，凝結形成奈米金屬微粒。
8. 蒸鍍完成後，待腔體降回室溫後收集收集盤上的奈米金屬微粒，置於氮氣環境保存。

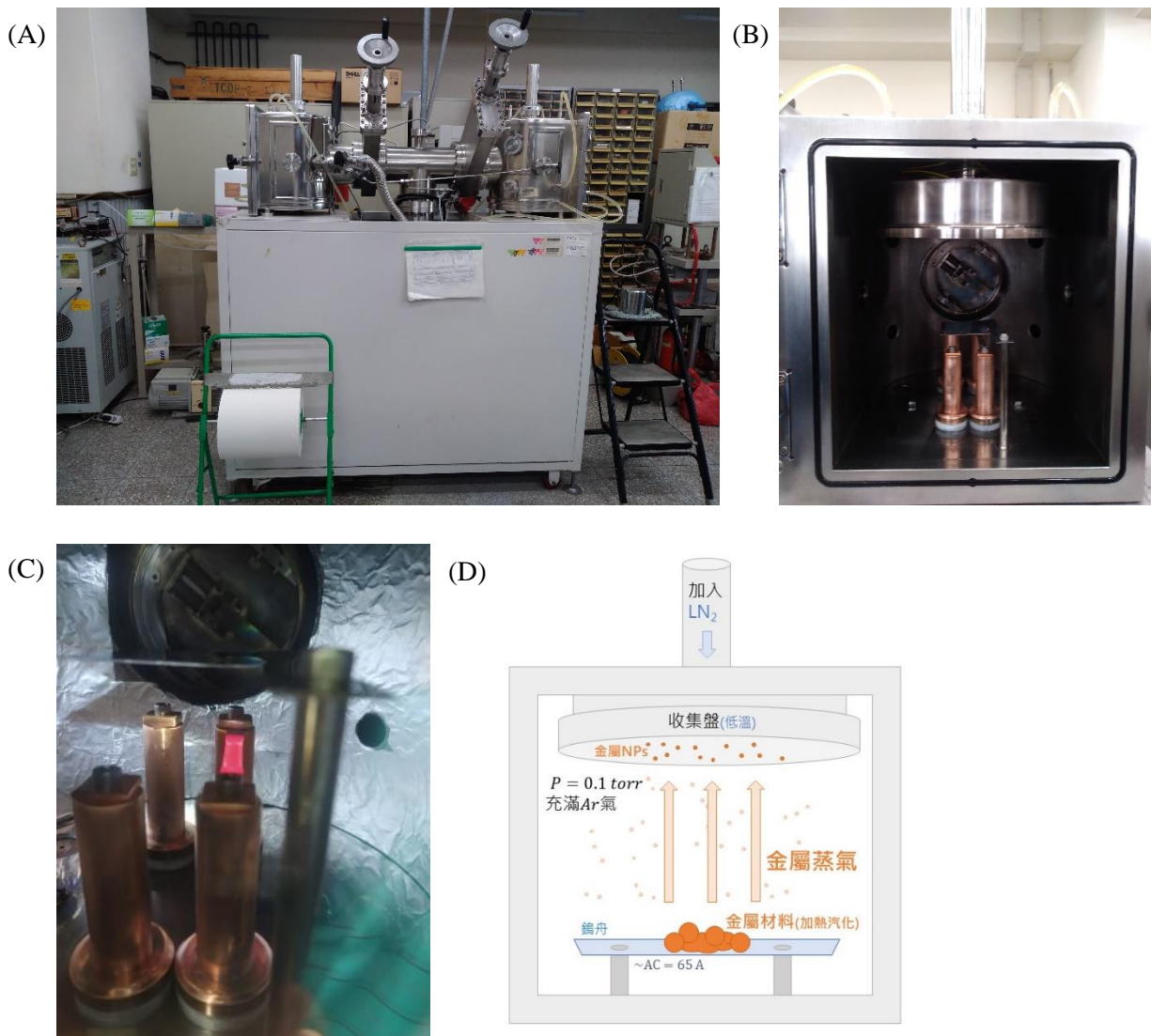


圖 7：本實驗使用熱蒸鍍法製備奈米金屬微粒，(A)為熱蒸鍍儀，包含真空腔室(chamber)及其他部件。(B)為真空腔室內部，(C)為通交流電時加熱呈現紅色的鎢舟，上有熔化汽化的金屬材料。(D)為熱蒸鍍儀的真空腔之運作原理。

### 三、X 光繞射法

#### (一) X 光繞射法(XRD)原理

X 光繞射法是研究晶體學常見的方法。X 光的波長介於  $10^{-12} \sim 10^{-8}$  公尺之間，與晶體中的原子大小和間距範圍相近，故可以在通過如光柵般堆砌排列緊密的晶體時產生繞射。藉由分析繞射峰的大小、強度、峰寬等參數，可以計算晶體的晶體組成、晶格結構、粒徑大小等參數。

X 光繞射儀主要由 X 光光源、偵測器、載台等部件組成。(圖 8) 當波長為  $\lambda$  的 X 光以特定角度  $\theta$  射入晶體時，發生建設性干涉產生繞射峰被偵測器接收，可計算晶體結構中兩兩原子之間的距離  $d$ ，符合布拉格定律  $n\lambda = 2d \sin \theta$  (圖 9)。

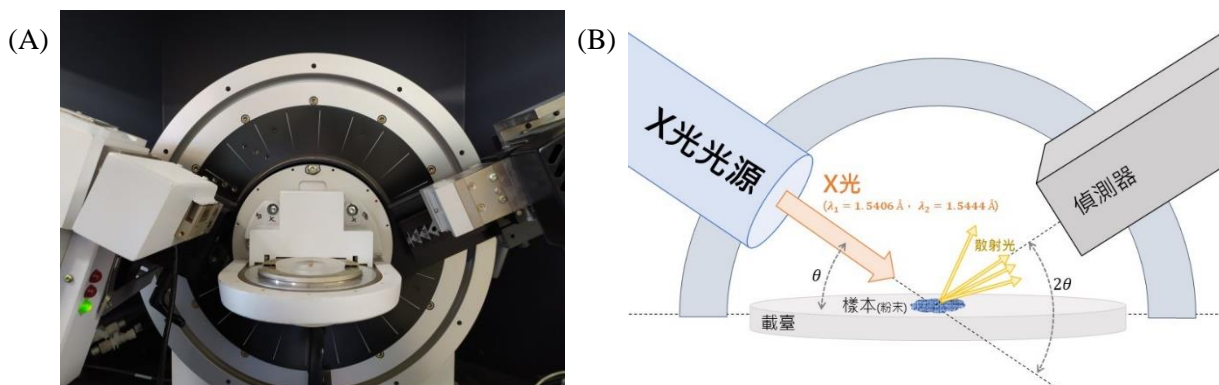


圖 8：(A)本研究使用的 X 光繞射儀：Bruker D8 ADVANCE 反射式架構繞射儀，與(B)運作示意圖。

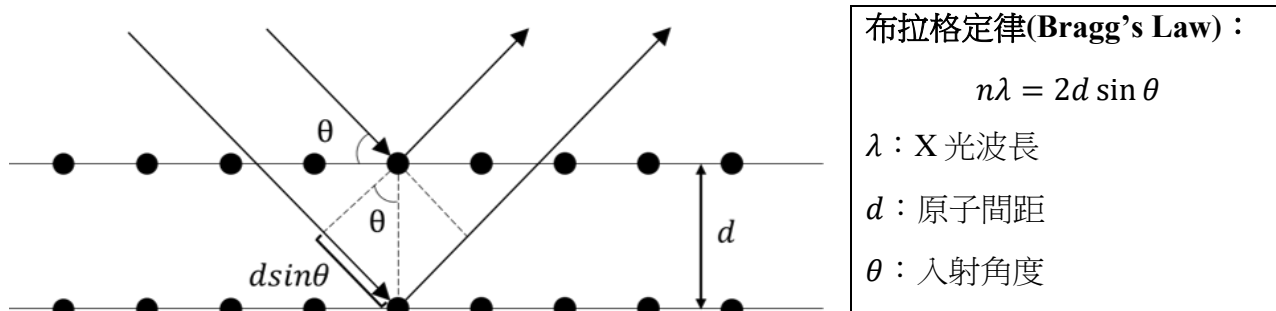


圖 9：布拉格定律示意圖

#### (二) 步驟

1. 將普魯士藍粉末放置於載台中央。
2. 關上防護罩（鉛玻璃隔絕輻射），以固定速率掃描。掃描時，X 光光源及偵測器會逐步上升，並始終保持入射角 = 反射角的偵測角度。

### (三) XRD 數據分析

GSAS 全名 General Structure Analysis System，是一款用於分析粉末 X 光繞射(Powder XRD)、單晶體 X 光繞射(Single crystal XRD)、中子繞射(Neutron diffraction)等數據資料的軟體。具有擬合 X 光數據、作圖、尋找峰值等功能(Toby & Von Dreele, 2013)。本研究藉由 GSAS 分析普魯士藍粉末及金屬奈米微粒的 X 光繞射數據，擬合主要繞射峰計算平均粒徑大小及晶格結構模型。

## 四、鈉離子電池的製作

### (一) 電池結構

本研究中製作的鈉離子電池為鈕扣型電池，型號為 CR2032，代表其直徑 = 20 mm，高度 = 3.2 mm。鈉離子電池結構主要分為三個部分：極片、鈉片、以及其他零件（如外蓋和隔離膜）。（圖 10）

鈉片為陽極；含有普魯士藍的極片為陰極。放電時，鈉片發生氧化反應，鈉離子 ( $Na^+$ ) 穿越隔離膜，透過電解液向陰極普魯士藍游離。同時，補償電荷經外電路抵達陰極，使普魯士藍中的  $Fe^{III}$  還原為  $Fe^{II}$ ，並嵌入  $Na^+$  於結構空隙 8c 處。放電時則相反，普魯士藍中  $Fe^{II}$  氧化為  $Fe^{III}$ ，同時鈉離子由普魯士藍脫嵌，游向陽極與電子結合並析出。

隔離膜為隔絕鈉片與極片避免短路，但其中微小孔洞仍可使  $Na^+$  通過。重片能支撐電池結構，而簧片提供壓力避免各層錯位。電解液為溶解於磷酸丙烯酯(Allyl phosphate)的過氯酸鈉( $NaClO_4$ )。

Na-FeFe 普魯士藍極片製作過程中，N-甲基吡咯烷酮(NMP)為漿料的溶劑，聚偏二氟乙烯(PVDF)為使漿料附著於鋁片的黏著劑，乙炔黑則可以增加導電性。漿料混合的質量比為 PB：乙炔黑：NMP：PVDF = 7：2：52：1.75

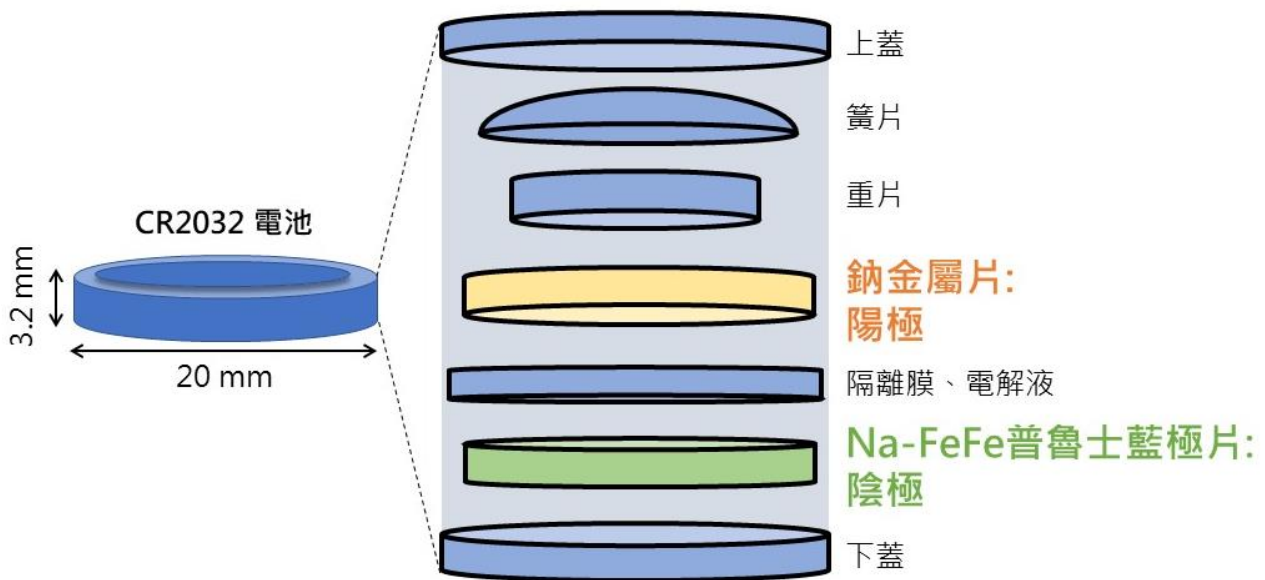


圖 10：CR2032 鈕扣型 Na-FeFe 普魯士藍鈉離子二次電池的內部結構

## (二) 步驟

### ※普魯士藍極片製作

1. 2.357 g NMP 液體加入 0.075 g PVDF 粉末置入密封瓶，預先以磁石 60 rpm 攪拌混合 24 小時。
2. 將烘乾後普魯士藍 0.3 g 混合 0.0857 g 乙炔黑，以瑪瑙研鉢研磨均勻。(圖 11A)
3. 將兩者混合於密封瓶，磁石 60 rpm 攪拌 24 小時。
4. 割下一片寬 8 cm，長 20 cm 的鋁箔，至於乾淨的玻璃板上。(圖 11B)
5. 用刮刀將混合後漿料均勻塗佈於鋁箔，使鋁箔上均勻覆蓋厚度 100  $\mu\text{m}$  的普魯士藍漿料。(圖 11C)
6. 將鋁箔置入真空烘箱內 85°C 烘乾 24 小時。
7. 待降至室溫，用沖片機將極片裁切成直徑 15 mm 圓片。

### ※電池組裝(於手套箱中進行(圖 12A)。手套箱內充滿氫氣， $\text{O}_2$ 及 $\text{H}_2\text{O}$ 之 ppm<5)

8. 用模具將鈉金屬桿成薄片，對齊重片，並壓製成直徑 13 mm 之正圓形。
9. 配置電解液：1.2216 g  $\text{NaClO}_4$  加入 10 mL 磷酸丙烯酯，磁石攪拌至完全溶解。
10. 開始組裝電池：取一下蓋，將普魯士藍極片至於中央，滴上 7~8 滴電解液。
11. 放上隔離膜，滴上 7~8 滴電解液。
12. 放上鈉片和重片，鈉片朝下。
13. 放上簧片，凹面朝下。



14. 調整使各零件置中，再滴上 7~8 滴電解液。
15. 蓋上上蓋，放置於油壓式封裝機密封電池。

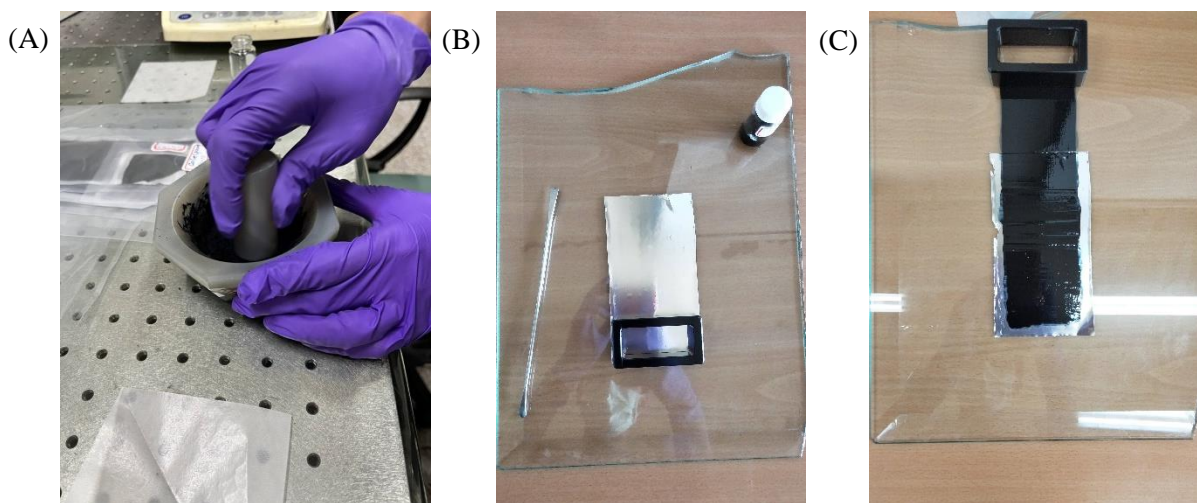


圖 11：(A)混合普魯士藍與乙炔黑進行研磨。(B)為塗佈前的鋁箔，(C)為塗佈後的鋁箔。

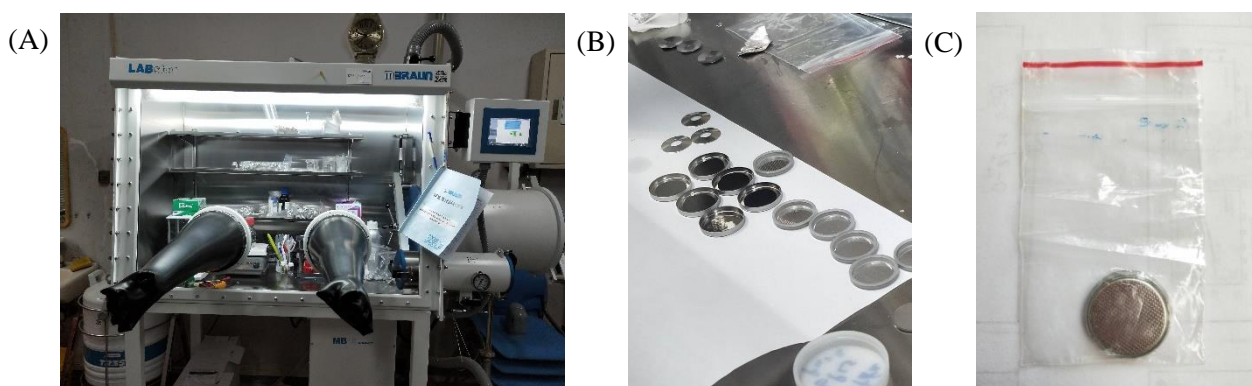


圖 12：(A)電池組裝在手套箱內進行，(B)電池內部的零件，(C)組裝完成的電池

## 五、添加奈米金屬微粒及加電場極片製作

### (一) 理論基礎

普魯士藍屬於金屬錯合物，其中的配位共價鍵 $Fe - C$ 、 $Fe - N$ 、及參鍵 $C \equiv N$ 皆為極性共價鍵，造成晶體具有微弱的電偶極矩 $\vec{p} = q\vec{d}$ 。在外加電場 $\vec{E}$ 的作用下，具有電偶極矩的晶體合力 $\sum \vec{F} = 0$ ，晶體不移動；但受到力矩 $\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E}$ ，故晶體會繞其質心旋轉，直到 $\vec{p}$ 的方向對準 $\vec{E}$ 的方向為止。

我們以此為理論基礎，在混有普魯士藍的漿料塗佈於極片上後，將其置於一均勻電場之中 24 hrs (圖 13)，使其在陰乾的過程中，晶體發生旋轉，最終對齊同一方向朝向陽極，

也就是 $Na^+$ 嵌入與脫嵌時行走的方向。本實驗中的電場以直流電源供應器(DC power supply)產生，將兩片鋁片作為導體，距離 7 mm，各連接電源供應器的 0 V 與 1000 V，使其間產生均勻電場 $E = \frac{V}{d} = \frac{1000\text{ V}}{7\text{ mm}} = 143\text{ V/mm}$ 。

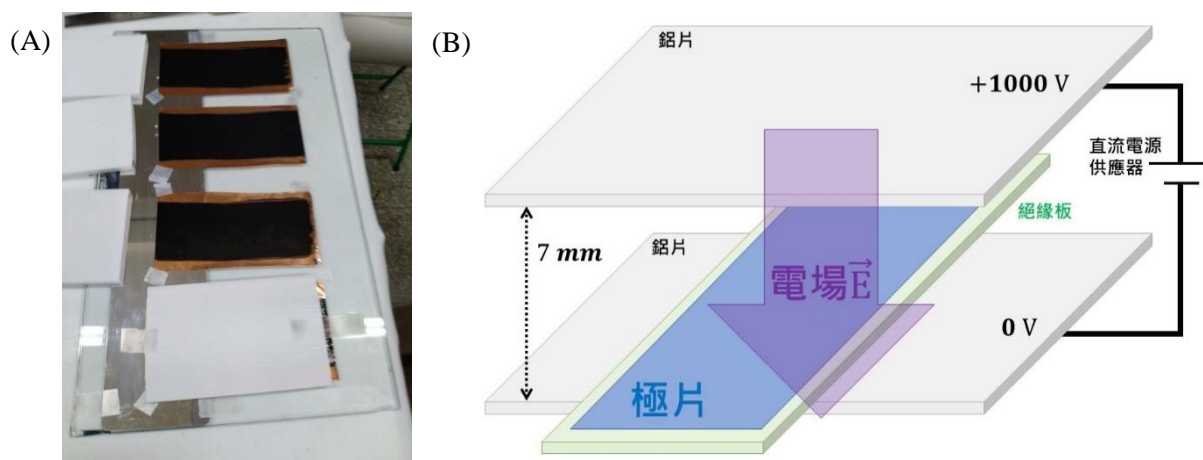


圖 13：(A)正在施加電場的普魯士藍極片，(B)施加電場示意圖

## (二) 步驟

1. 烘乾前，將塗佈好的極片上下各放置一片鋁片。
2. 兩鋁片之間距離為 7 mm，漿料面上的鋁片使用隔板隔開。
3. 在下方鋁片之下墊上絕緣基底。
4. 將鋁片接上直流電源供應器，電壓設置為 1000 V。
5. 電場強度為 143 V/mm，持續添加 24 hrs 後，關掉電源供應器，放入真空箱以 85°C 烘乾 24 hrs。

## 六、電池效能分析

普魯士藍鈉離子電池製作完成後，以自動化充放電測試儀進行電池充放電效能分析。此儀器上有多個安裝鈕扣型電池的插座（圖 A），可分別將每一顆鈕扣型電池插在主機板上，個別進行充放電測試。

本研究使用的 BAT-750B 8 CH 微小電流電池自動化充放電測試主機，具備定電流(CC)、定電壓(CV)、定功率(CP)三種模式，儀器會偵測並記錄每一顆電池之起始電壓、截止電壓、最高電壓、電流對時間之變化、截止電流、截止溫度等變數。此主機最高負載電壓為 5 V，且允許之放電電流為 0.1  $\mu$ A ~ 5 mA。



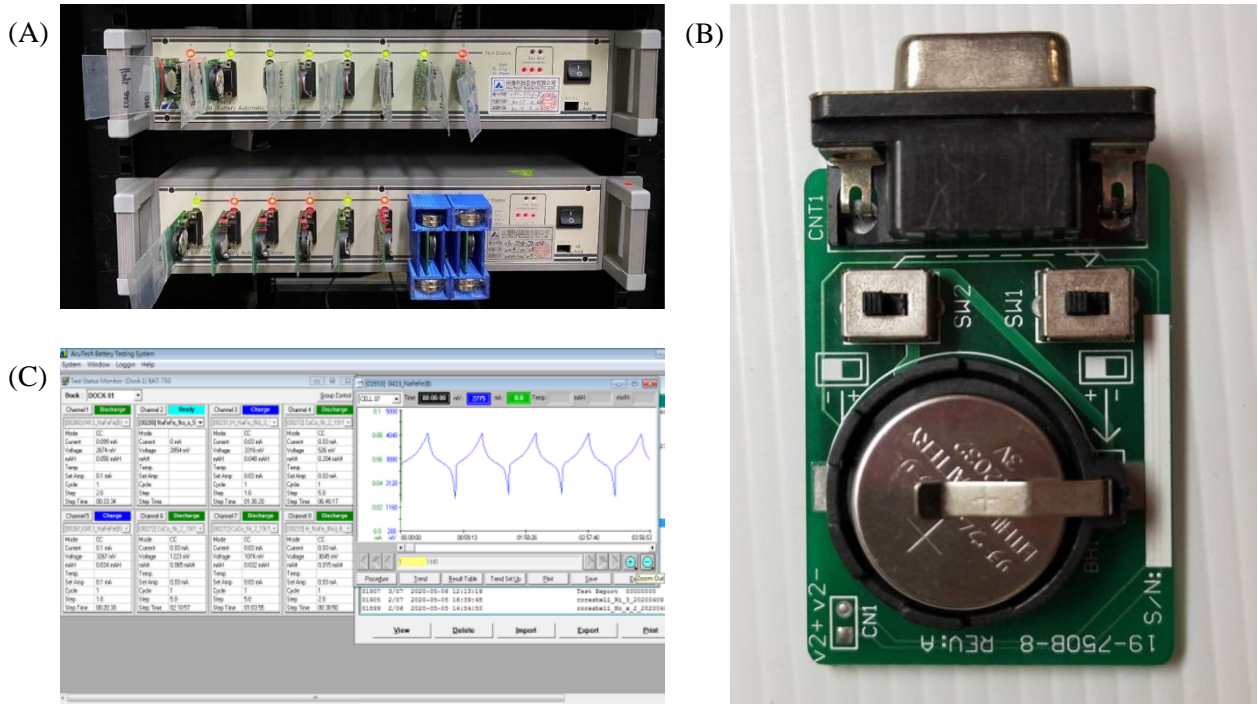


圖 14：(A)上面插有數個鈕扣型電池的 BAT-750B 8 CH 微小電流電池自動化充放電測試主機，(B)插座上之鈕扣電池，(C)儀器控制畫面，可見電壓對時間之曲線。

### 叁、研究結果與討論

#### 一、以共沉澱法製備 Na-FeFe 普魯士藍

1. 本研究中的 Na-FeFe 普魯士藍樣品由共沉澱法製備：將 100 mL 的 0.1 M  $\text{FeCl}_3$  溶液與 100 mL 的 0.1 M  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液，以每 5 秒各一滴滴入 100 mL DI 水中→攪拌 24 小時→離心→DI 水潤洗→真空烘乾 24 小時→研磨→收集。
2. 烘乾後的到普魯士藍沉澱重量 1.06 g，顏色呈深藍色。
3. 圖 16 為室溫下進行粉末 X 光繞射所得之譜圖，將用來分析在控制共沉澱時溶液溫度之下，普魯士藍樣品的晶體學特徵。

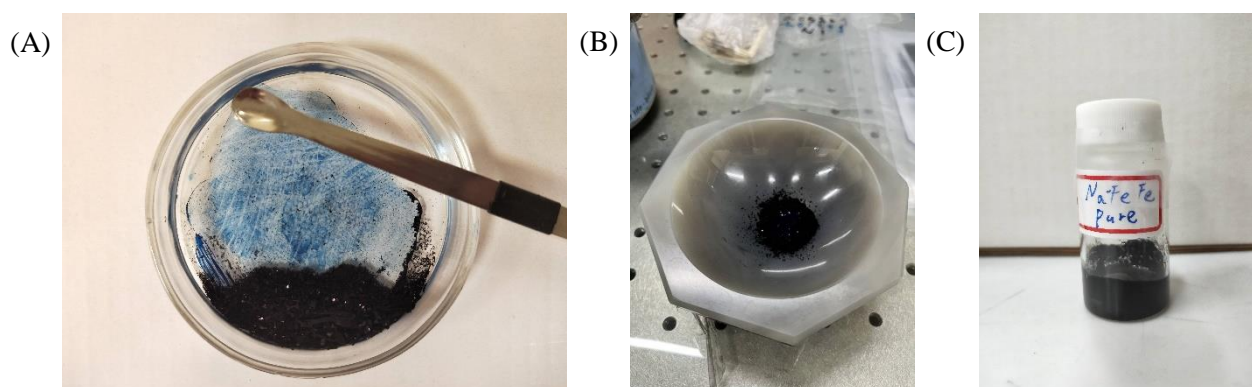


圖 15：(A)烘乾完成之普魯士藍，以刮勺將其由玻璃培養皿上收集，(B)放置於瑪瑙研鉢中研磨成肉眼可見之細緻粉末，(C)將此深藍色粉末狀 Na-FeFe 普魯士藍收集於密封玻璃瓶中。

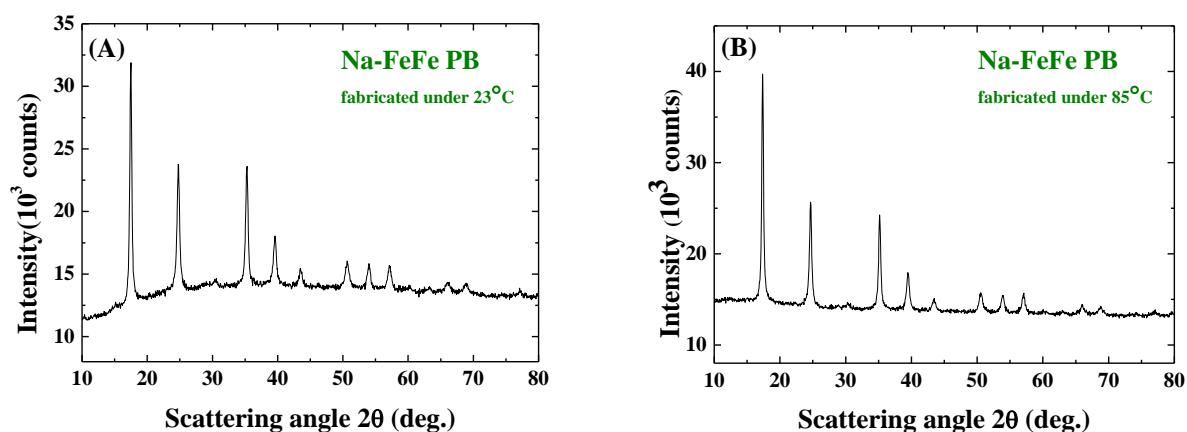


圖 16：室溫下的 Na-FeFe 普魯士藍粉末 X 光繞射，(A)共沉澱溫度控制於 23°C；(B)共沉澱溫度控制於 85°C。

## ※共沉澱溫度對普魯士藍粒徑的影響

1. 在普魯士藍製備過程中的共沉澱反應時，大燒杯中的溶液持續由磁石攪拌子以 60 rpm 的速度攪拌；並且，透過調整加熱板的溫度，溶液的溫度控制在定值。
2. 我們的樣品製作挑選了兩種溫度：23°C（室溫）與 85°C。
3. 在共沉澱反應完成之後，加熱板停止加熱，隨後的 24 hrs 攪拌讓溶液逐漸降溫。為了減緩溶液的降溫速度，我們以磚塊、鋁箔製成保溫裝置，將大燒杯包裹在其中。
4. 普魯士藍樣品的粒徑大小可用 X 光繞設法判定。X 光繞射得出的光譜以勞侖茲分布函數(Lorentzian formula)擬合繞射峰，得到繞射峰的半高寬(FWHM)代入用於計算 X 光繞射粉末晶體大小的謝樂方程式(Scherrer function)：

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta} = \frac{K\lambda}{d} \left( \frac{\delta 2\theta}{\sin \theta \tan \theta} \right) + 16e^2$$

$\delta 2\theta$ 為繞射峰之 FWHM； $\theta$ 為繞射峰所在的位置； $K$ 為施瑞爾常數，在此使用球型 (sphere)微粒常數= 0.89； $\lambda$ 為 X 光波長； $d$ 為平均粒徑； $e$ 為晶格內應變力。針對主要的四個較明顯之繞射峰分析得到數據點，以 $\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta}$ 為 $y$ ， $\frac{\delta 2\theta}{\sin \theta \tan \theta}$ 為 $x$ 作圖，計算回歸直線 $y = m \cdot x + k$ ，得到之斜率 $m$ 即為 $\frac{K\lambda}{d}$ 可估算平均粒徑 $d$ ， $y$ 截距 $k$ 則可求得晶格內應變力 $e$ 。

5. Na-FeFe 普魯士藍的主要繞射峰位在 17.5°、24.8°、35.3°、39.6°，相對應的 (h k l) 值分別為 (2 0 0)、(2 2 0)、(4 0 0)、(4 2 0)。
6. 假設樣品粒徑大小呈對數常態分佈(Log-normal distribution)。
7. 23°C 下共沉澱製備的樣品平均粒徑大小 29 nm。（圖 17）
8. 85°C 下共沉澱製備的樣品平均粒徑大小 39 nm。（圖 18）

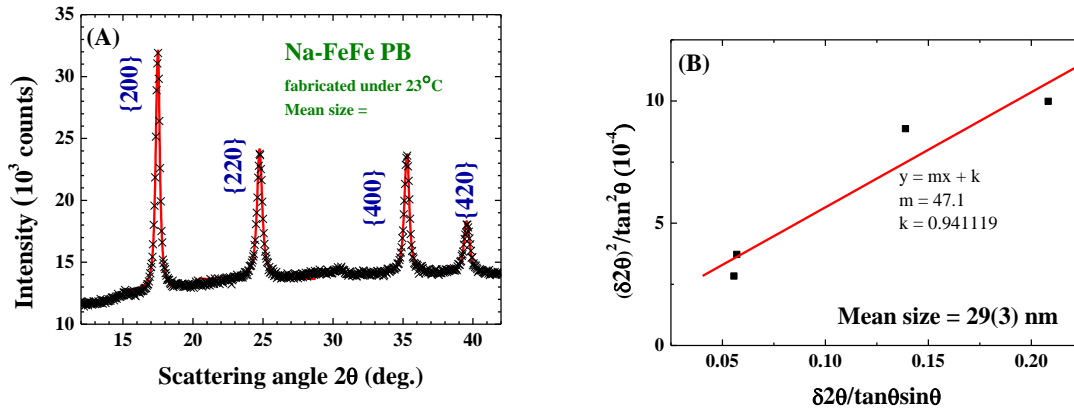


圖 17：(A)23°C 下共沉澱製備之 Na-FeFe 普魯士藍樣品的 X 光繞射譜圖，以勞侖茲函數擬合四個主要繞射峰，(B)所得數據進行一次線性回歸，得到平均粒徑大小 29.3 nm。

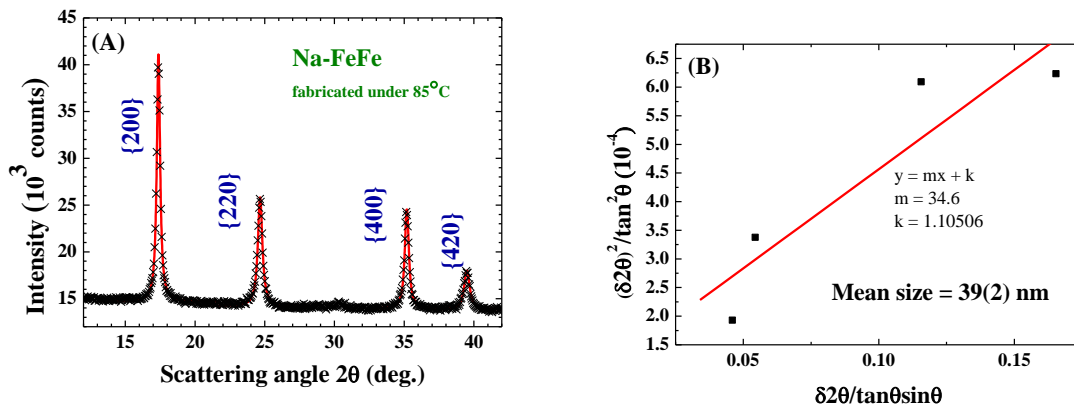
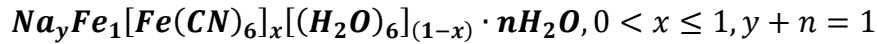


圖 18：(A)85°C 下共沉澱製備之 Na-FeFe 普魯士藍樣品的 X 光繞射譜圖，以勞侖茲函數擬合四個主要繞射峰，(B)所得數據進行一次線性回歸，得到平均粒徑大小 39.2 nm。

## 二、普魯士藍晶體結構分析

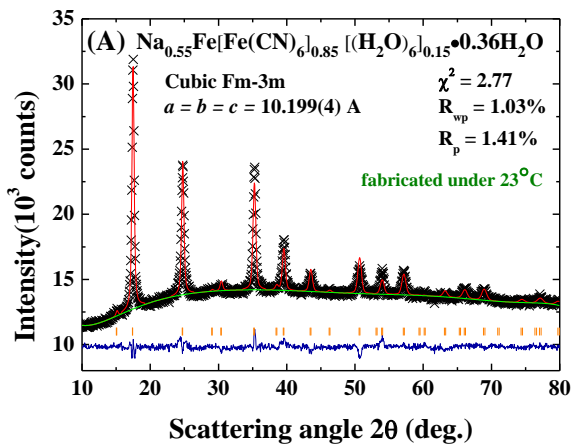
1. 使用 GSAS 對 X 光繞射譜圖進行擬合分析，可得知普魯士藍樣品的晶格結構。
2. Na-FeFe 普魯士藍晶體的空間群為面心立方晶系(FCC)之中的  $Fm\bar{3}m$ 。理想的無缺陷晶格結構中，每一軸皆由  $Fe^{II}-C-N-Fe^{III}$  排列而成正立方體。
3. 普魯士藍作為鈉離子電池的陰極材料，其中一個影響品質的重要因素在於晶格內的結晶水，大大降低了電池的庫倫效率(Coulombic efficiency)。因此，如何降低普魯士藍的結晶水，是使其成為優良的鈉離子電池陰極材料之關鍵(Xiang et al., 2015)。

4. 結構的 8c 處可以儲存外來的  $Na^+$ ；8c 處也可能被  $H_2O$  佔據，形成空缺，不但減少  $Na^+$  的儲存，還會造成 Na 氧化物的生成，導致內電阻上升，並且提高阻塞隔離膜的可能性。
5. 24e 處的  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  也可能被  $H_2O$  佔據，容易造成晶格塌陷。
6. 因此，Na-FeFe 普魯士藍的化學式可表示為



$$\text{價電子平衡} : y \times 1 + 1 \times 3 + (2 - 6) \times (1 - x) = 0$$

7. 因 X 光繞射難以判別 H 原子，故擬合過程中晶格結構內的  $H_2O$  以 O 代替。
8. 23°C 共沉澱製造的普魯士藍化學式為  $Na_{0.55}Fe[Fe(CN)_6]_{0.85}[(H_2O)_6]_{0.15} \cdot 0.36H_2O$ 。佔據 8c 之  $Na^+$  儲存位置的  $H_2O$  佔比 36%，而在 24e 處與 Fe 鍵結的  $H_2O$  佔比 15%。  
(圖 19)
9. 85°C 共沉澱製造的普魯士藍化學式為  $Na_{0.22}Fe[Fe(CN)_6]_{0.74}[(H_2O)_6]_{0.26} \cdot 0.34H_2O$ 。佔據 8c 之  $Na^+$  儲存位置的  $H_2O$  佔比 34%，而在 24e 處與 Fe 鍵結的  $H_2O$  佔比 26%。  
(圖 20)



(B)

Na <sub>1.14</sub> Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.79</sub> [(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>0.21</sub> ·0.36H <sub>2</sub> O						
Cubic <i>Fm</i> 3 <i>m</i> , No.225, Room temperature, <i>a</i> = 10.199(4)Å						
$\chi^2=2.77, R_{wp}=1.03\%, R_p=1.41\%$						
Atom	x	y	z	M	Occu.	Biso(Å <sup>2</sup> )
C	0.168(9)	0	0	24e	0.792(8)	1.97
Fe <sup>III</sup>	0.5	0.5	0.5	4b	1	1.4(2)
Fe <sup>II</sup>	0	0	0	4a	0.792(8)	1.97
N	0.237(1)	0	0	24e	0.792(8)	1.3(3)
Na	0.25	0.25	0.25	8c	0.571(6)	1.97
O1	0.304(1)	0	0	24e	0.208(8)	1.97
O2	0.25	0.25	0.25	8c	0.186(1)	1.97

(C)

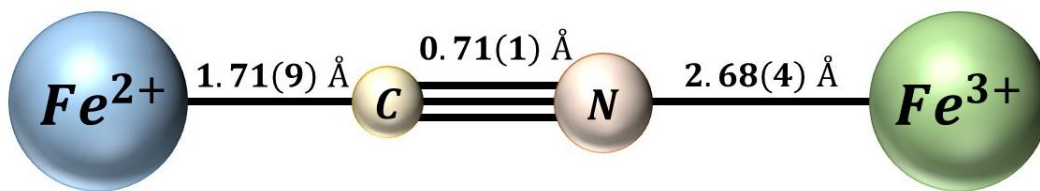


圖 19：23°C 下共沉澱製備之 Na-FeFe 普魯士藍樣品的(A)室溫下 X 光繞射譜圖及分析，(B) 透過 GSAS 軟體計算之晶體結構參數值，及(C)鍵長示意圖。

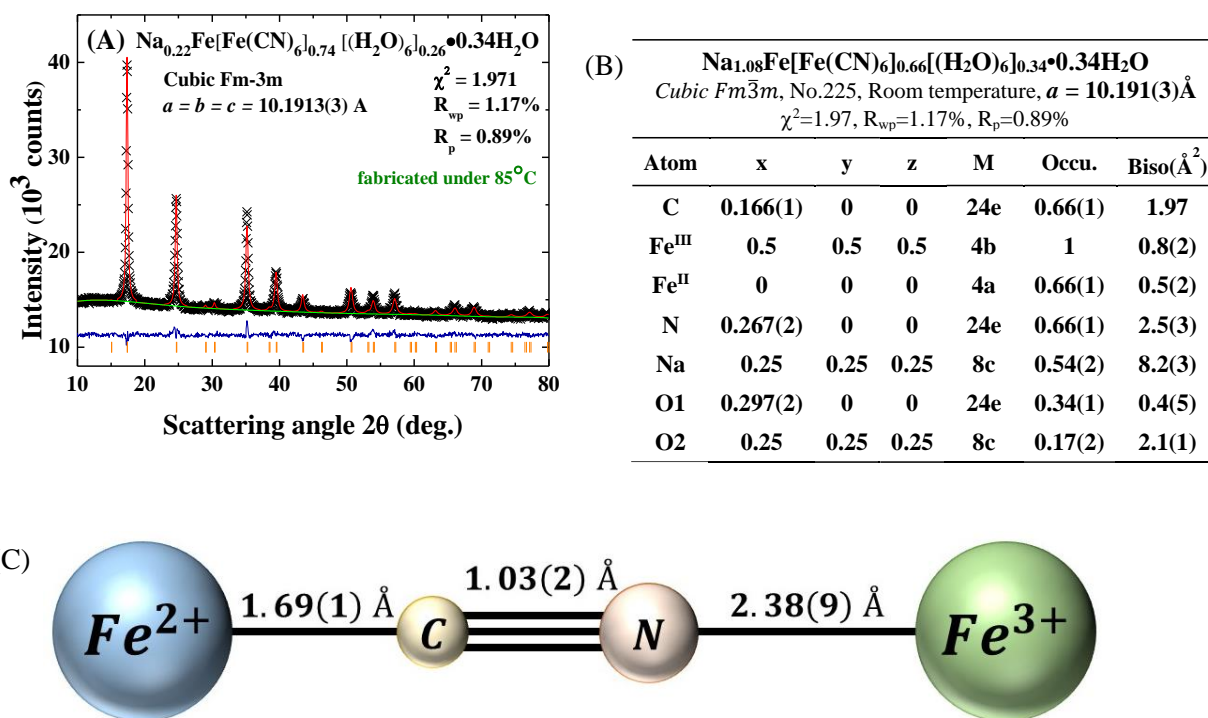


圖 20：85°C 下共沉澱製備之 Na-FeFe 普魯士藍樣品的(A)室溫下 X 光繞射譜圖及分析，(B) 透過 GSAS 軟體計算之晶體結構參數值，及(C)鍵長示意圖。

### 三、以熱蒸鍍法製備 Ni 及 Ag 奈米微粒

#### ※粒徑大小

1. 金屬奈米微粒的粒徑大小可用 X 光繞設法判定。X 光繞射得出的光譜以勞侖茲分布函數(Lorentzian formula)擬合繞射峰，得到繞射峰的半高寬(FWHM)代入用於計算 X 光繞射粉末晶體大小的謝樂方程式(Scherrer function)：

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta} = \frac{K\lambda}{d} \left( \frac{\delta 2\theta}{\sin \theta \tan \theta} \right) + 16e^2$$

$\delta 2\theta$  為繞射峰之 FWHM； $\theta$  為繞射峰所在的位置； $K$  為施瑞爾常數，在此使用球型 (sphere) 微粒常數 = 0.89； $\lambda$  為 X 光波長； $d$  為平均粒徑； $e$  為晶格內應變力。針對主要的四個較明顯之繞射峰分析得到數據點，以  $\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta}$  為  $y$ ， $\frac{\delta 2\theta}{\sin \theta \tan \theta}$  為  $x$  作圖，計算回歸直線  $y = m \cdot x + k$ ，得到之斜率  $m$  即為  $\frac{K\lambda}{d}$  可估算平均粒徑  $d$ ， $y$  截距  $k$  則可求得晶格內應變力  $e$ 。



- Ni NPs 的主要繞射峰位在  $44.5^\circ$ 、 $51.7^\circ$ 、 $76.3^\circ$ 、 $92.8^\circ$ ，相對應的 (h k l) 值分別為 (111)、(200)、(220)、(311)。
- Ag NPs 的主要繞射峰位在  $38.1^\circ$ 、 $44.3^\circ$ 、 $64.4^\circ$ 、 $77.4^\circ$ ，相對應的 (h k l) 值分別為 (111)、(200)、(220)、(311)。
- 假設樣品粒徑大小呈對數常態分佈(Log-normal distribution)。
- 以熱蒸鍍法製備之鎳奈米微粒(Ni NPs)平均粒徑為 13 nm。(圖 21)
- 銀奈米微粒(Ag NPs)平均粒徑為 83 nm。(圖 22)

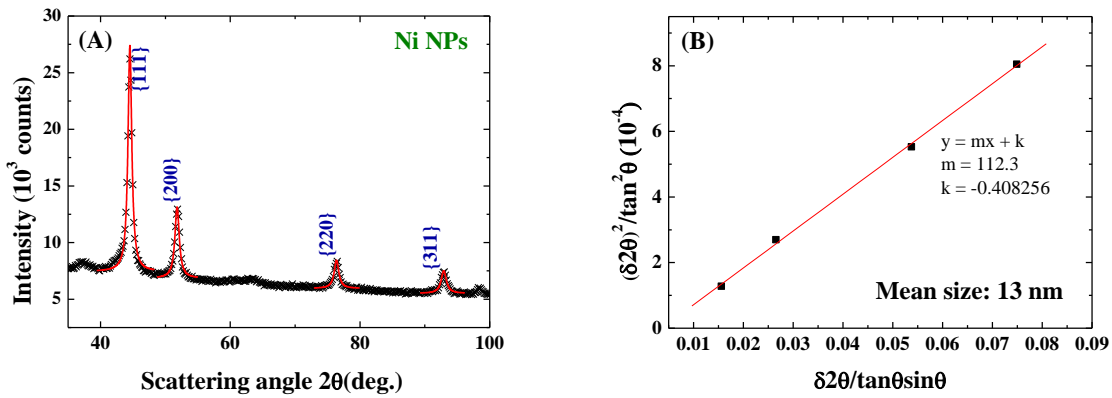


圖 21：(A)Ni NPs 樣品的 X 光繞射譜圖，以勞侖茲函數擬合四個主要繞射峰，(B)所得數據進行  $\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta}$  對  $\frac{\delta 2\theta}{\sin \theta \tan \theta}$  的一次線性回歸  $y = m \cdot x + k$ ，得到平均粒徑大小 13 nm。

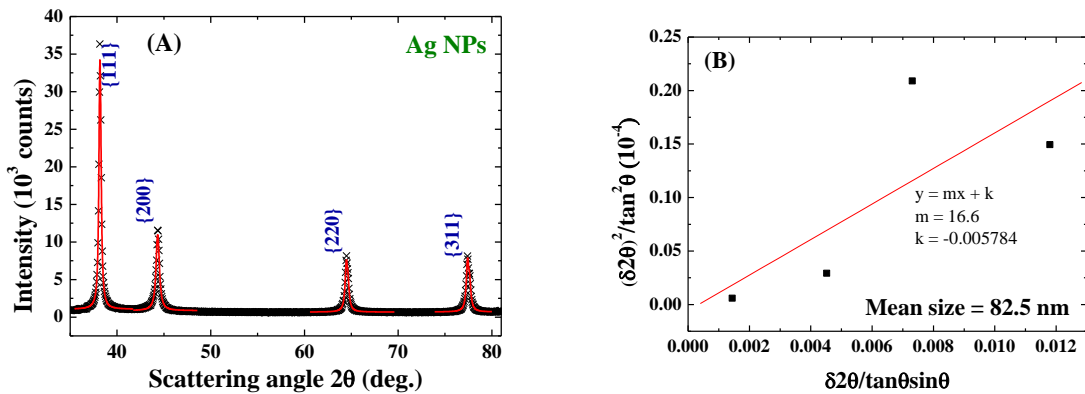


圖 22：(A)Ag NPs 樣品的 X 光繞射譜圖，以勞侖茲函數擬合四個主要繞射峰，(B)所得數據進行  $\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta}$  對  $\frac{\delta 2\theta}{\sin \theta \tan \theta}$  的一次線性回歸  $y = m \cdot x + k$ ，得到平均粒徑大小 82.5 nm。



※晶體結構

1. 奈米金屬微粒粉末在室溫下的 X 光繞射可得其晶格結構。
2. Ni NPs 及 Ag NPs 之空間群皆為  $Fm\bar{3}m$ 。
3. Ni NPs 之單位晶格的晶格常數為  $3.5260(2) \text{ \AA}$ ，即兩相鄰鎳原子之間的距離。
4. 由於鎳金屬的活性稍大，故部分的鎳被氧化為  $NiO$ 。 $Ni$  與  $NiO$  質量比 1:0.37。 $NiO$  之單位晶格的晶格常數為  $4.156(4) \text{ \AA}$ 。
5. Ag NPs 之單位晶格的晶格常數為  $4.0875(1) \text{ \AA}$ ，即兩相鄰銀原子之間的距離。

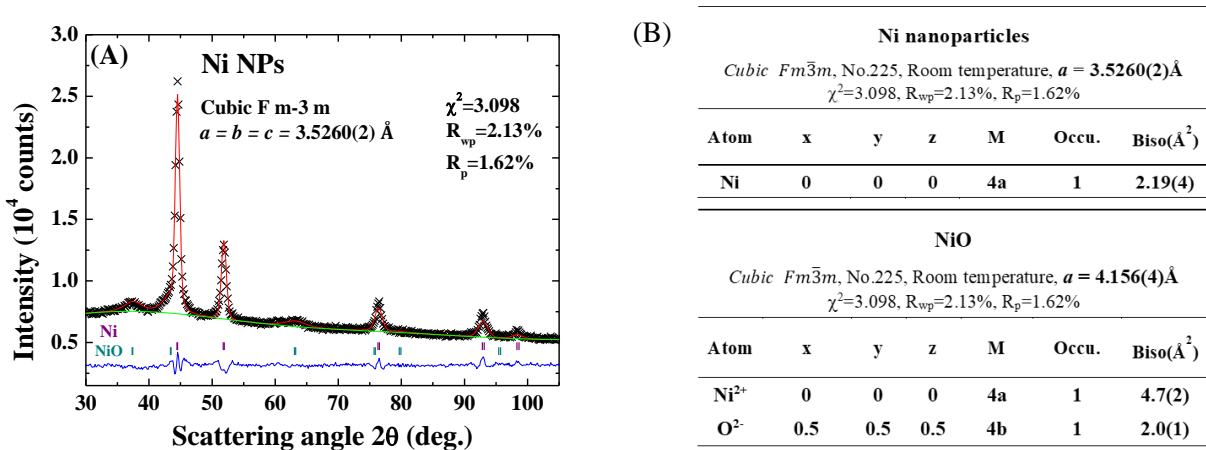


圖 23：(A)鎳奈米微粒的 X 光繞射譜圖分析，(B)透過 GSAS 精算求得晶格結構的參數值。

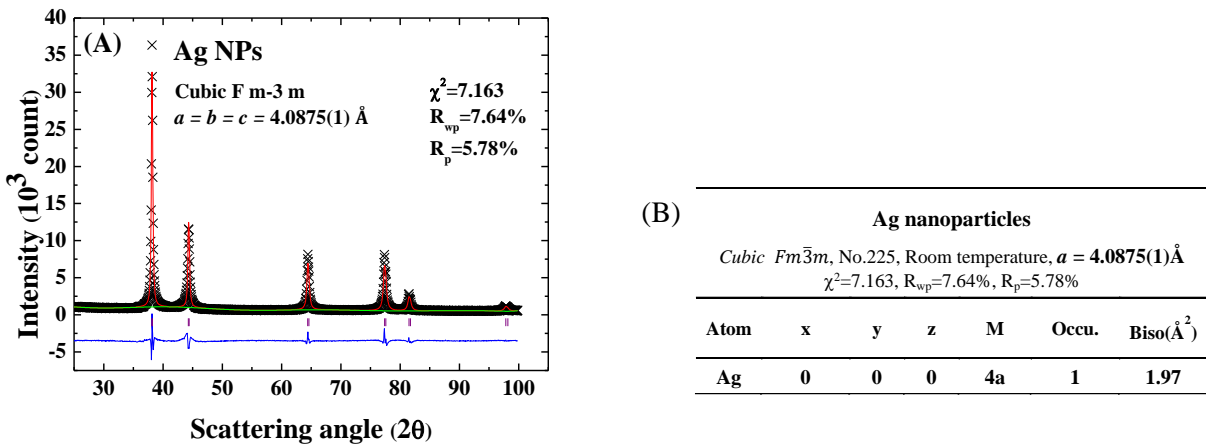


圖 24：(A)銀奈米微粒的 X 光繞射譜圖分析，(B)透過 GSAS 精算求得晶格結構的參數值。

#### 四、Na-FeFe 普魯士藍極片的製備與鈉離子電池的製作

1. 表 2 為各極片樣品中漿料的成分。
2. 普魯士藍及奈米微粒會混合 0.0857 g 乙炔黑並以瑪瑙研鉢研磨均勻後，混合已預攪拌完成 24 小時之 2.357 g NMP 液體及 0.075 g PVDF 粉末，再磁石攪拌 24 hrs 後進行塗佈、烘乾、沖片，完成極片製作。
3. 要加電場的極片，會在塗佈之後，烘乾之前將其置於 143 V/mm 的均勻電場中 24 hrs 陰乾，再用真空烘箱中烘乾。
4. 將漿料塗佈在一片 8 cm × 20 cm 的鋁箔上，真空烘乾之後，選取塗佈厚度適中且平整無凹凸的部分保留，大約可沖出 6~8 個直徑 15 mm 之正圓形極片。

表 2：各極片樣本的漿料成分與電場處理

漿料組合	29 nm Na-FeFe PB	39 nm Na-FeFe PB	Ni NPs	Ag NPs	+ 電場 E field
樣本一	300 mg	-	-	-	-
樣本二	300 mg	-	-	-	143 V/mm
樣本三	300 mg	-	45 mg	-	-
樣本四	300 mg	-	45 mg	-	143 V/mm
樣本五	300 mg	-	-	45 mg	-
樣本六	300 mg	-	-	45 mg	143 V/mm
樣本七	-	300 mg	-	-	-
樣本八	-	300 mg	-	-	143 V/mm
樣本九	-	300 mg	45 mg	-	-
樣本十	-	300 mg	45 mg	-	143 V/mm
樣本十一	-	300 mg	-	45 mg	-
樣本十二	-	300 mg	-	45 mg	143 V/mm

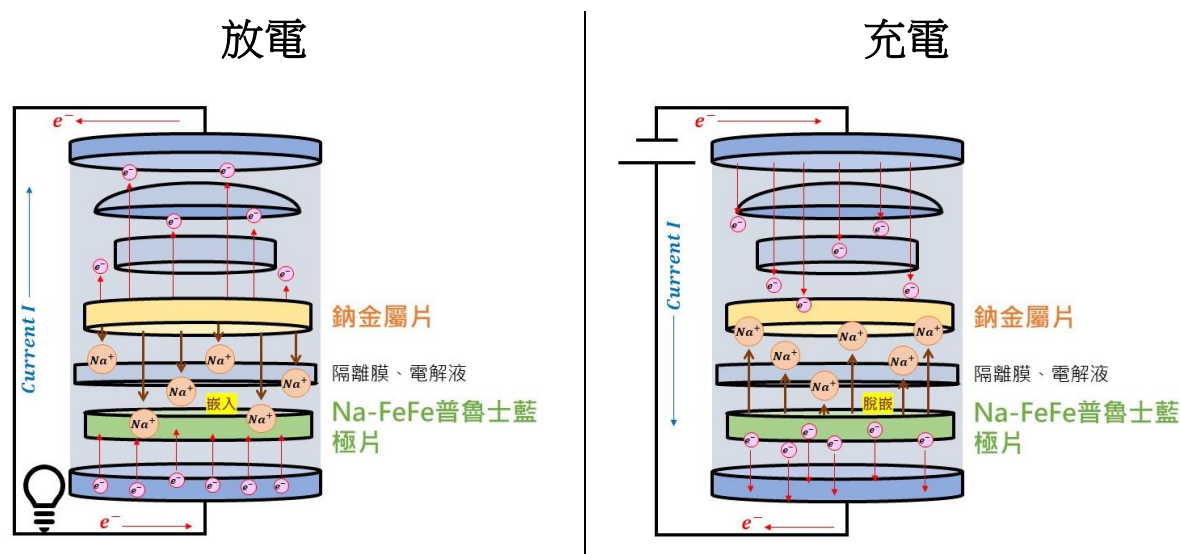


圖 25：普魯士藍鈉離子電池充放電示意圖。充電時， $Na^+$  自普魯士藍極片脫嵌；放電時， $Na^+$  嵌入普魯士藍極片。

## 五、電流對鈉離子電池充放電效率的影響

1. 本研究中的電池效能測試，皆使用定電流(CC)模式，測試在固定大小的電流充電時，電池的充電與放電的效率和性能。
2. 每顆電池在開始測試之前，先以微小電流 0.01 mA 進行 3 個充放電循環，以穩定極片、鈉片、電解液的性質。此 3 個循環不計入充放電測試的數據中。
3. 根據  $Q = C \cdot V = I \cdot T$ ，電流越大，充電時間越短，但電池能夠儲存最高電容也會受到影響。
4. 我們測試了 0.03 mA、0.06 mA、0.09 mA 等三種充電電流，並比較其充電時間和最高電容，發現了當充放電電流越大，最高電容跟著變小。（圖 26）
5. 雖然大電流能夠縮短充電時間，但是其能夠儲存的電荷也相對應的減少。
6. 考量每片陰極極片中 Na-FeFe 普魯士藍的質量約為 2 mg，往後的充放電效率測試中，我們選用了每次充放電循環在 12 hrs 以內的 0.03 mA 電流，以測試儲存較大電容時電池的充放電效能。

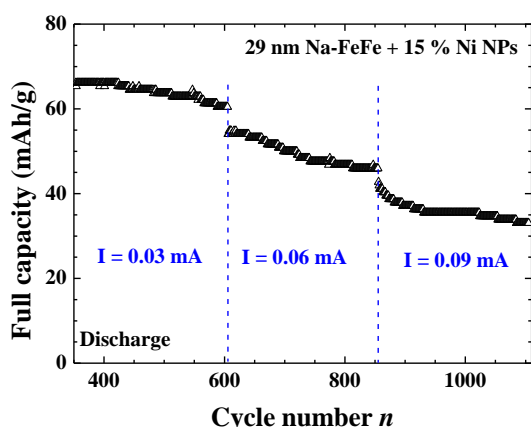


表 3：調整充電電流，鈉離子電池能達到之最高電容(Full capacity)

充電電流(mA)	0.03	0.06	0.09
最高電容 (mAh/g)	64.01(8)	49.49(6)	35.75(1)
單位陰極質量	2.13(4)	0.82(5)	0.39(7)
平均充電時間 (h/mg)			

圖 26：在不同充放電電流大小(0.03 mA、0.06 mA、0.09 mA)之下，電池的最高電容。

### ※調整電流時電容的恢復

1. 電流增大時最高電容下降，電池能儲存的電量變小，造成其效能的降低。為了檢驗由大電流降回小電流時，是否能恢復到原先較高的最大電容，我們將充放電電流由 0.015 mA、0.03 mA、0.06 mA 逐次增大後，再降回 0.03 mA、0.015 mA。
2. 當充放電電流由 0.06 mA 降回 0.015 mA 時，觀察到了最高電容有恢復的情形，可見提升電流造成的最高電容減少具有可回復性。（圖 27）

- 假如晶格結構發生塌陷，則會發生鈉離子難以嵌入，最高電容發生不可恢復的下降。由此推測，在一定範圍內的大電流充電時，發生最高電容的下降，並不會造成晶格的損壞。

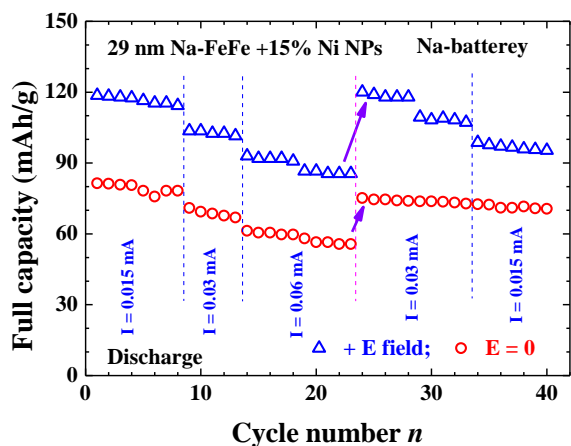


圖 27：改變電流（先增加，後減少）時，最高電容的變化情形。紫色箭頭位置為電流降低時的最大電容變化，可見電流調控普魯士藍鈉電池的最高電容具有可回復性。

## 六、電容的提升

- 充放電測試中，以固定電流 0.03 mA 將鈉離子電池充（放）電。充電時，達到 4.2 V 即停止；放電時，達到 1.5 V 即停止。一個充放電循環完成之後，旋即開始下一個充放電循環。
- 圖 28 為各電池樣品充放電循環時，電壓對時間的變化。上升的曲線為充電，下降的曲線為放電。
- 充放電循環中，電壓的低點為 End-of-discharge Voltage (EODV)。兩個 EODV 間相隔的時間，為一次完整充放電循環所需時間。
- 根據  $Q = I \cdot t$ ，完整充放電循環之時間越久，代表所儲存之電量越大，即陰極極片中的宿主吸收、儲存鈉離子和電子的效率較高。
- 圖 29 為將各電池樣品的第 30 個充放電循環開頭對齊進行比較。
- 加入金屬奈米微粒時，充放電循環的時間拉長：加入 Ni NPs 使時間（儲存電量）達到 1.17 倍，而加入 Ag NPs 使時間（儲存電量）達到 1.26 倍。
- 在製作極片時施加電場，讓 29 nm Na-FeFe PB + 15% Ag NPs 樣品的充放電循環時間（儲存電量）再度提升，達到 1.77 倍。

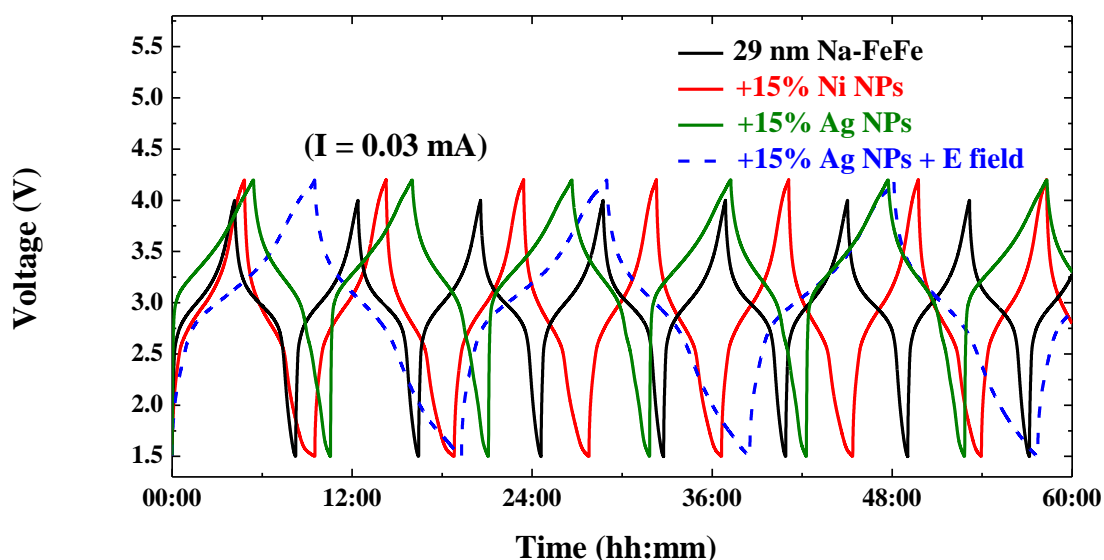


圖 28：樣品充放電循環中電壓對電流的變化

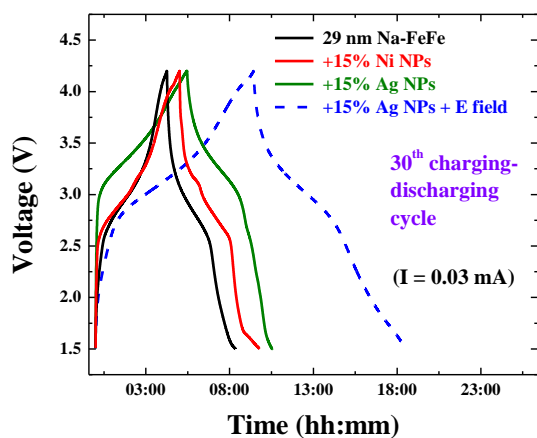


圖 29：樣品第 30 次充放電循環的放大比較

表 4：不同極片材料製作的鈉離子電池所需完整充放電循環時間

普魯士藍極片材料	完整充放電循環時間 (hh:mm)
Na-FeFe PB	08:21
Na-FeFe PB + 15% Ni NPs	09:47
Na-FeFe PB + 15% Ag NPs	10:32
Na-FeFe PB + 15% Ag NPs + 電場 E field	18:38

## 七、對極片施加電場以提升電池充放電循環效率

1. 電池內儲存之電量（電容）由充電電流乘以充電時間而得。當電流固定時，電容與時間成正比，故圖之橫軸可轉為以電容表示。
2. 不對極片施加電場時，第 100 次充放電循環的最高電容為 65.10 mAh/g，而第 500 次充放電循環的最高電容為 60.88 mAh/g，衰退 4.22 mAh/g。（圖 30A）

3. 在製作極片時，對極片施加 143 V/mm 電場 24 hrs，第 100 次充放電循環的最高電容為 104.78 mAh/g，而第 500 次充放電循環的最高電容為 85.51 mAh/g，衰退 19.27 mAh/g。（圖 30B）
4. 相較之下，製作時施加電場陰乾的極片，其最高電容在第 100 次循環時提升達 1.61 倍，在第 500 次循環時提升達 1.40 倍。

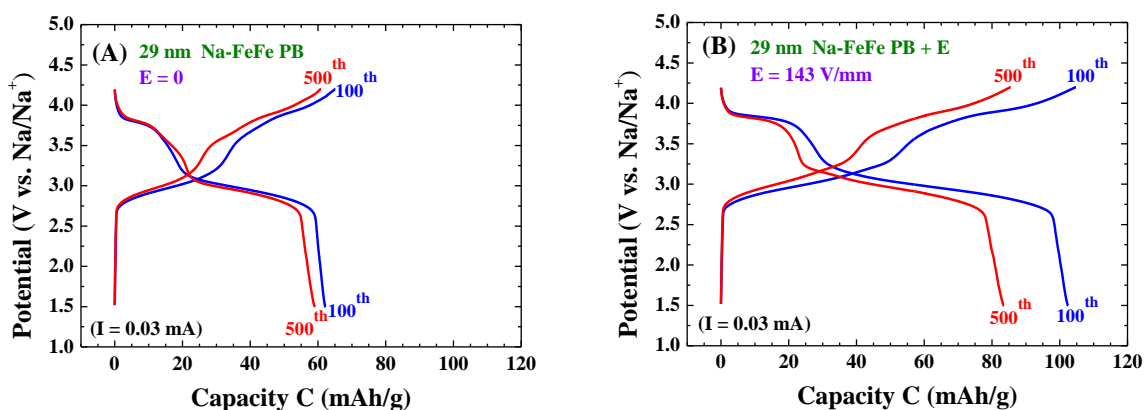


圖 30：29 nm Na-FeFe 普魯士藍(A)極片未施加電場(B)極片施加電場之鈉電池充放電過程中，電壓對電池電容的變化；上升的曲線為充電，下降的曲線為放電。

### ※氧化還原峰分析

1. 為了了解極片內部的氧化還原情形，我們運用循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)檢測電池的充放電過程。其原理如下：在定電流對電池充電與放電的過程中，可觀察到電壓對電容的變化，進而找到氧化還原反應發生的電壓值(Shen et al., 2014)。
2. 將電容對電壓微分，可得到在電池充（放）電過程中，Na-FeFe 普魯士藍於何時發生氧化還原反應。（圖 31）
3. 3.1 V 與 2.8 V 處為  $Fe - N_6$  氧化還原峰，而 3.9 V 與 3.8 V 處分別為  $Fe - C_6$  氧化與還原峰。
4.  $Fe - N_6$  中的  $Fe$  處於高自旋態(high-spin)，而  $Fe - C_6$  中的  $Fe$  處於低自旋態(low-spin)。
5. 氧化還原峰下方的面積大小，代表該氧化還原所能夠儲存的電量。
6. 未施加電場的極片之循環伏安分析，比較第 100 次充放電循環和第 500 次充放電循環的氧化還原峰下面積，發現： $Fe - C_6$  氧化還原峰幾乎沒有減弱，但是  $Fe - N_6$  氧化還



原峰發生較為明顯的下降。可見電池電容的衰退，與 $Fe - N_6$ 的不完全氧化還原較有關連。

7. 施加電場的極片之循環伏安分析，可觀察到下列兩個特性：

第一，在剛開始（第 100 循環）時，其氧化還原峰的高度相較於無電場者大大提升，儲存的電量（峰下面積）明顯較大，對應到最高電容的提升。

第二，經過多次循環（第 500 循環）時，其氧化還原峰童養發生衰退； $Fe - N_6$  氧化還原峰的衰退量比 $Fe - C_6$ 來的多，與未施加電場的極片的情況相同。

8. 由此可知，不論是有無添加電場，Na-FeFe 普魯士藍鈉離子電池的衰退皆來自 $Fe - N_6$  在經過多次氧化還原後無法完全發生氧化還原反應，以致儲存的電量降低。

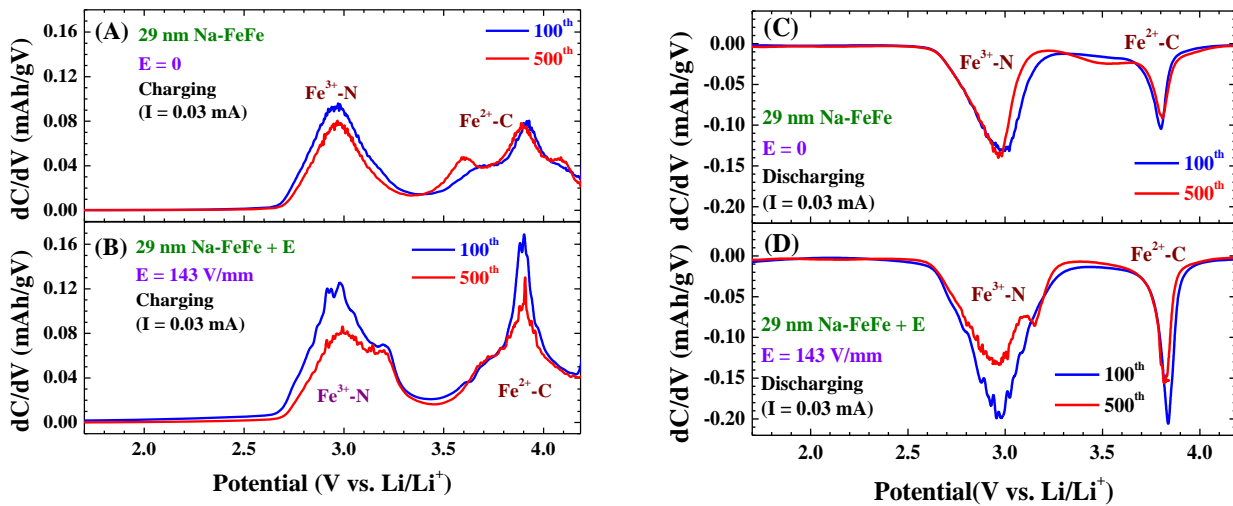


圖 31：放電電壓曲線微分圖的比較。(A)為 29 nm Na-FeFe 普魯士藍樣品充電曲線，(B)為 29 nm Na-FeFe 普魯士藍加電場樣品充電曲線，(C)為 29 nm Na-FeFe 普魯士藍樣品放電曲線，(D)為 29 nm Na-FeFe 普魯士藍加電場樣品放電曲線。各圖中兩個峰分別為 $Fe - N_6$ 與 $Fe - C_6$  的氧化還原峰。

## 八、電池衰退情形（圖 32）

1. 未添加金屬奈米微粒且未施加電場的 Na-FeFe 普魯士藍極片，首幾次循環的最高電容相當可觀，達到 55.7 mAh/g。然而，經過大約 20 次循環，電容快速衰退，達到約 30 mAh/g 後下降幅度微小，最高電容持平。
2. 在極片的普魯士藍中加入金屬奈米微粒，使電池的最高電容提升：添加 Ni NPs 的樣品最高電容提升了至多 23 mAh/g，而添加 Ag NPs 的樣品最高電容提升了至多 50 mAh/g。



並且，添加金屬奈米微粒讓電池的電容衰退減緩，未出現最高電容在前 10~20 次循環快速降低的現象。

3. 在製作極片時施加電場，也能使電池的電容上升，最高大約再上升了 21 mAh/g。此外，施加電場的極片，電容的衰退率明顯較低，每 100 次循環後電容的減少率在 10% 以內。可見對極片施加電場有助於鈉離子電池最高電容的維持。

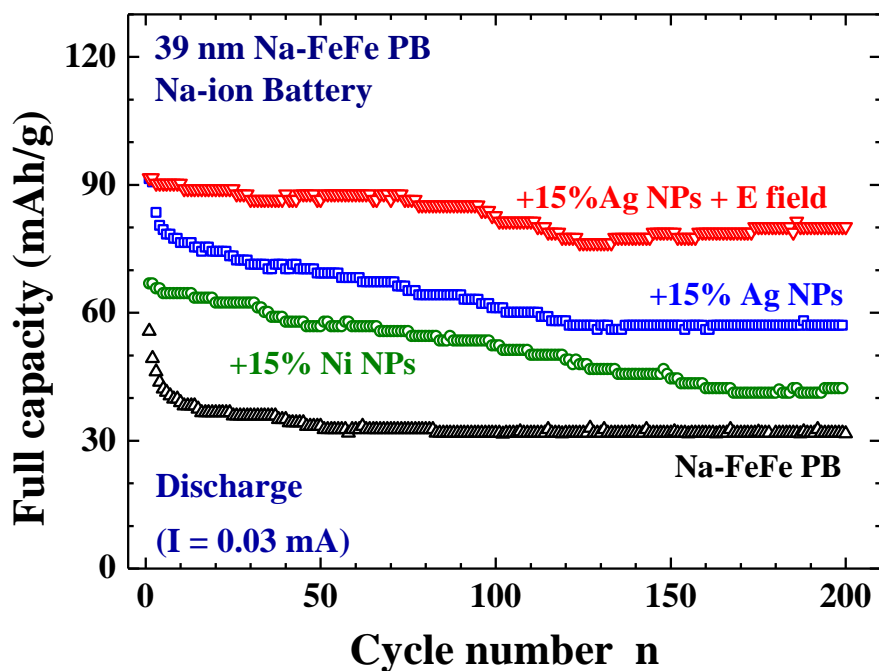


圖 32：以 39 nm Na-FeFe 普魯士藍製作之各極片樣品，經過 200 次充放電循環後的電容衰退情形

表 5：各極片樣本之鈉離子電池最高電容(mAh/g)衰退情形

充放電循環	1 <sup>st</sup>	50 <sup>th</sup>	100 <sup>th</sup>	150 <sup>th</sup>	200 <sup>th</sup>
<b>39 nm Na-FeFe PB</b>	55.69	33.41	31.82	31.82	31.62
		-40.0%	-4.6%	0%	-0.6%
<b>+ 15% Ni NPs</b>	66.83	56.80	52.35	44.55	42.32
		-15.0%	-7.8%	-14.9%	-5.0%
<b>+ 15% Ag NPs</b>	83.55	69.29	61.14	57.06	57.06
		-17.1%	-11.8%	-6.7%	0%
<b>+ 15 % Ag NPs + E field</b>	91.64	86.56	82.73	78.92	80.19
		-5.5%	-4.4%	-4.6%	+1.6%

### ※29 nm 與 39 nm Na-FeFe 普魯士藍比較 (圖 33)

1. 觀察圖中的曲線的廣域走向，我們發現了 39 nm Na-FeFe 普魯士藍樣品的電容下降程度較小，曲線較為平穩。可見粒徑較大的普魯士藍晶體對電池的電容穩定有較好的效果。
2. 當未添加金屬奈米微粒時，39 nm Na-FeFe 普魯士藍樣品初始（第 1 次充放電循環）的最高電容為 55.7 mAh/g，而 29 nm Na-FeFe 普魯士藍樣品初始的最高電容為 39.9 mAh/g（圖中黑色曲線）。然而，在經過多次充放電循環之後，39 nm Na-FeFe 普魯士藍樣品的迅速衰退，最高電容逐漸下降至兩者無明顯差異。
3. 無論有無添加金屬奈米微粒或施加電場，經過 50 次充放電循環後的最大電容，皆是 39 nm Na-FeFe 普魯士藍製作之樣品 > 29 nm Na-FeFe 普魯士藍製作之樣品。

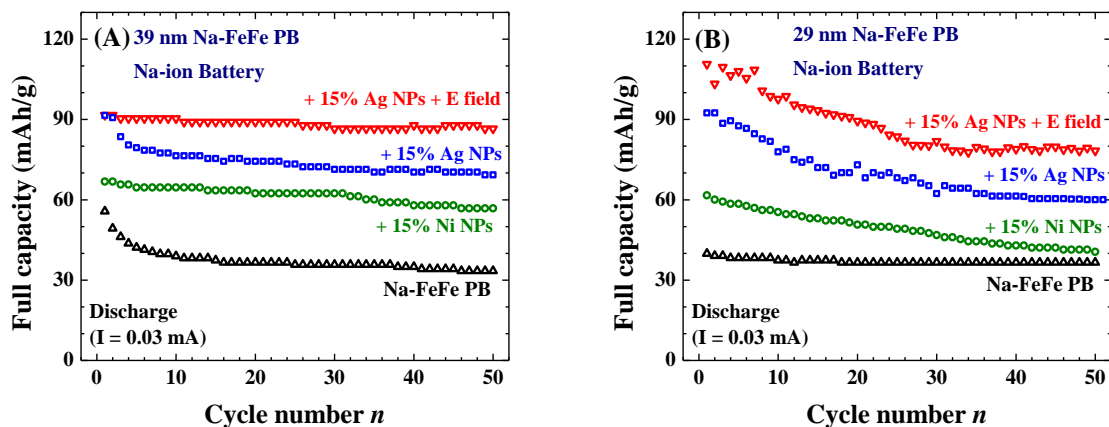


圖 33：39 nm 與 29 nm Na-FeFe 普魯士藍製作出的鈉離子電池最高電容比較。

### ※加電場/未加電場比較 (圖 34)

1. 在製作極片時施加電場，能使最高電容提升大約 10 mAh/g ~ 20 mAh/g，且此增益效果不會在多次充放電循環之後消失，始終比未加電場的樣品之最高電容高。由於加入電場後普魯士藍晶體的晶格排列整齊，提升了鈉離子嵌入普魯士藍結構的機率，故能嵌入的鈉離子總量較高。此外，在經過 500 循環後，增益作用仍然存在。
2. 在 29 nm Na-FeFe PB + 15 % Ag NPs 樣品中，觀察到了施加電場的極片最高電容的衰退率較小，充放電較穩定。推測其原因是鈉離子在嵌入與脫嵌於施加電場後排列整齊的普魯士藍時較不易碰撞其  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C-N-Fe}^{\text{III}}$  軸所形成的晶體結構，使普魯士藍的立方晶格在充放電時被破壞的程度較小，晶格塌陷較少，故電如衰退率低。

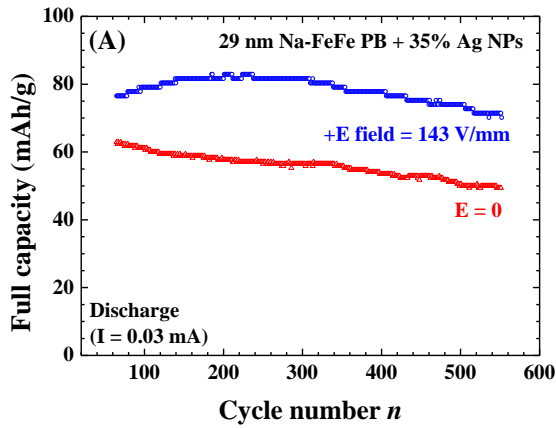


表 6：未加電場/加電場之 29 nm Na-FeFe PB + 15 % Ag NPs 極片的鈉離子電池最高電容 (mAh/g) 衰退情形

充放電循環	100 <sup>th</sup>	200 <sup>th</sup>	300 <sup>th</sup>	400 <sup>th</sup>	500 <sup>th</sup>
<b><math>E = 0</math></b>	61.2	57.6	56.5	53.5	50.6
		-5.9%	-1.9%	-5.3%	-5.4%
<b><math>+E</math> <math>= 143 V/mm</math></b>	79.1	81.6	81.6	77.8	74.0
		+3.2%	0%	-4.7%	-4.9%

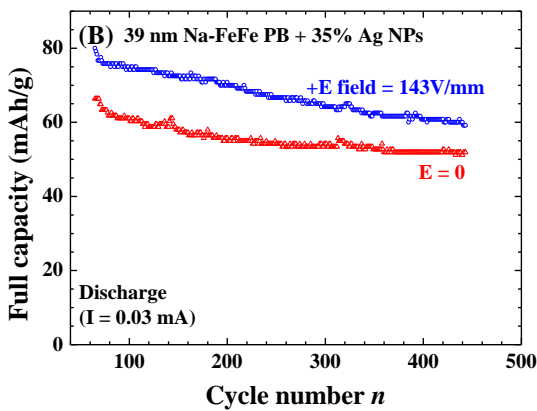


表 7：未加電場/加電場之 39 nm Na-FeFe PB + 15 % Ag NPs 的鈉離子電池最高電容 (mAh/g) 衰退情形

充放電循環	100 <sup>th</sup>	200 <sup>th</sup>	300 <sup>th</sup>	400 <sup>th</sup>
<b><math>E = 0</math></b>	61.1	55.7	54.2	51.9
		-8.9%	-2.7%	-4.2%
<b><math>+E</math> <math>= 143 V/mm</math></b>	74.2	70.8	64.2	60.8
		-4.6%	-9.3%	-5.3%

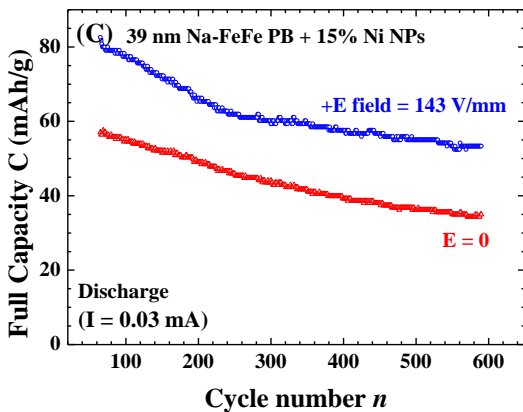


表 8：未加電場/加電場之 39 nm Na-FeFe PB + 15 % Ni NPs 的鈉離子電池最高電容 (mAh/g) 衰退情形

充放電循環	100 <sup>th</sup>	200 <sup>th</sup>	300 <sup>th</sup>	400 <sup>th</sup>	500 <sup>th</sup>
<b><math>E = 0</math></b>	55.2	49.1	44.2	39.3	36.2
		-11.1%	-10.0%	-11.1%	-7.9%
<b><math>+E</math> <math>= 143 V/mm</math></b>	77.4	66.2	59.3	57.6	55.0
		-14.5%	-10.4%	-2.9%	-4.5%

圖 34：在製造極片時施加電場，對電池電容衰退率的影響。極片配方：(A)29 nm Na-FeFe PB + 35% Ag NPs，(B)39 nm Na-FeFe PB + 35% Ag NPs，(A)39 nm Na-FeFe PB + 15% Ni NPs。

## 九、討論

### ※普魯士藍晶體大小對電池充放電效率的影響

1. 總體而言，無論是電池的穩定性、電容衰退率、最高電容，39 nm Na-FeFe 普魯士藍製作出的極片，表現皆較 29 nm Na-FeFe 普魯士藍製作出的極片略勝一籌。
2. 原因之一，推測是晶體粒徑較大有助於晶格結構的維持。較小的晶體容易在接觸電解液或者鈉離子嵌入與脫嵌的過程之中邊角發生破壞、塌陷，使晶格結構變形，無法再儲存鈉離子，而導致電池的穩定性較低。
3. 原因之二，推測與 39 nm Na-FeFe 普魯士藍晶格結構的鍵長較短有關。39 nm Na-FeFe 普魯士藍的  $Fe^{2+} - C$ 、 $N - Fe^{3+}$  鍵長分別為 1.69 Å、2.38 Å，較 29 nm Na-FeFe 普魯士藍 1.71 Å、2.68 Å 短。較短的鍵有助於電子的轉移，使得最高電容較大。

### ※添加金屬奈米微粒對電池充放電效率的影響

1. 普魯士藍本身導電性不佳，陰極極片的普魯士藍可能因為電子無法到達中心而沒有辦法完成氧化還原反應，以致鈉離子嵌入的情形無法最大化，侷限電池的最高電容。
2. 金屬的導電性較普魯士藍高出數倍，而製備成金屬奈米微粒混合於漿料，就可以讓金屬作為良導體，散佈在陰極宿主材料中，幫助電子的轉移。（圖 35）
3. 充電時，鈉離子欲脫嵌，伴隨著普魯士藍發生  $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ ，與一個電子的移出。此時，周圍的金屬奈米微粒可以當作電子的暫時接收者。電子從普魯士藍跳躍到相鄰金屬奈米粒子所需能量，比跳躍到相鄰普魯士藍晶體所需能量低，故內電阻較小，儲電效能高。
4. 放電時，電子從導線流入陰極，到達普魯士藍後發生  $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ ，伴隨電解液中的一個鈉離子嵌入普魯士藍晶格結構中。此時，周圍的金屬奈米微粒可以加速電子的流動，將電子由陰極鋁片傳導到普魯士藍的各個角落，促使更多鈉離子嵌入普魯士藍中，提升了普魯士藍的儲電效果。

### ※製作極片時施加電場對電池充放電效率的影響

1. 一般情況下，普魯士藍的立方晶格在漿料塗佈時方向為隨機排列，烘乾後的極片中的普魯士藍晶體亦是如此。
2. 普魯士藍的立方晶格中，儲存鈉離子的位置為 8c，位於晶格結構的中央。為了避開  $Fe^{II}-C-N-Fe^{III}$  軸，鈉離子以垂直於晶面的正向進出晶體較為容易，對晶格的破壞也理應較小。

- 經過電場的作用，極片上的普魯士藍晶體會繞質心旋轉直到電偶極矩對齊電場方向。  
 (圖 36) 從結果可見在施加電場之後電池的最高電容提升，可見確實有部分普魯士藍晶體已對齊。然而，確切對齊的比例從目前的結果難以推知。
- 由於金屬奈米微粒內電子分布均勻，故外加電場對金屬奈米微粒影響不大。

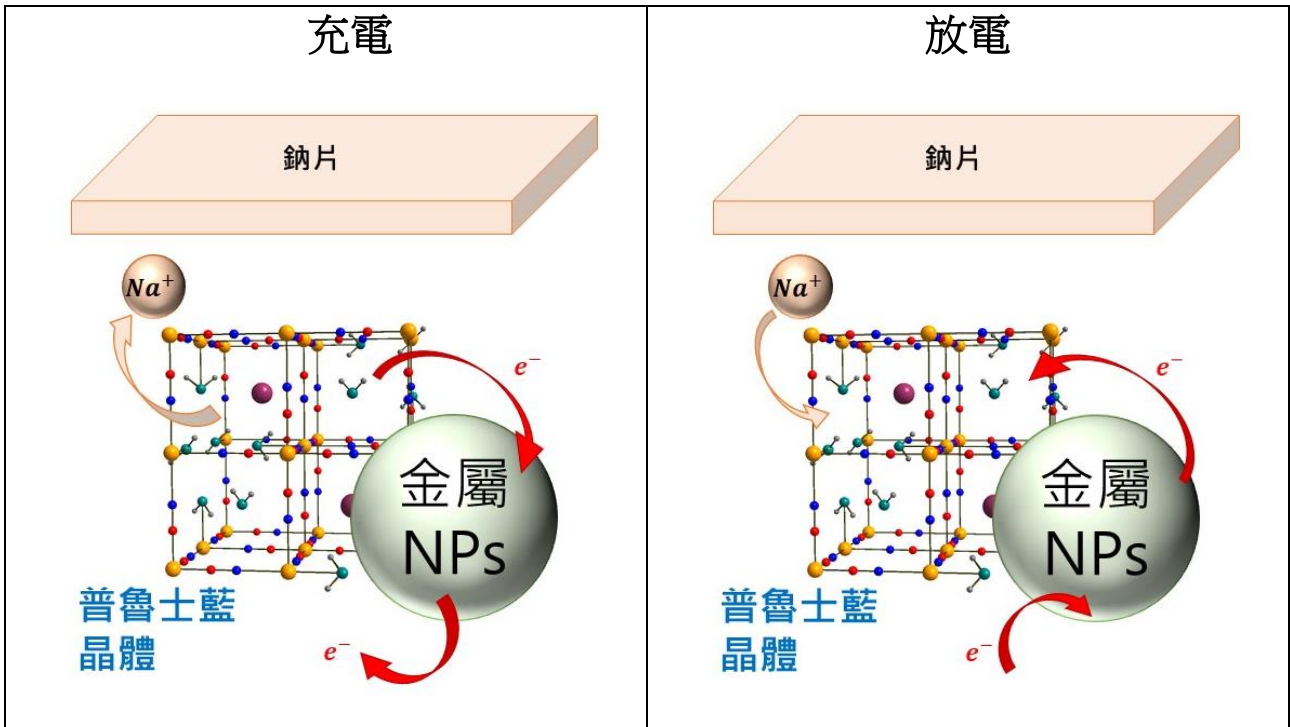


圖 35：添加金屬奈米微粒提升普魯士藍的導電性，有利於電子的轉移，提升鈉離子嵌入與脫嵌的效率

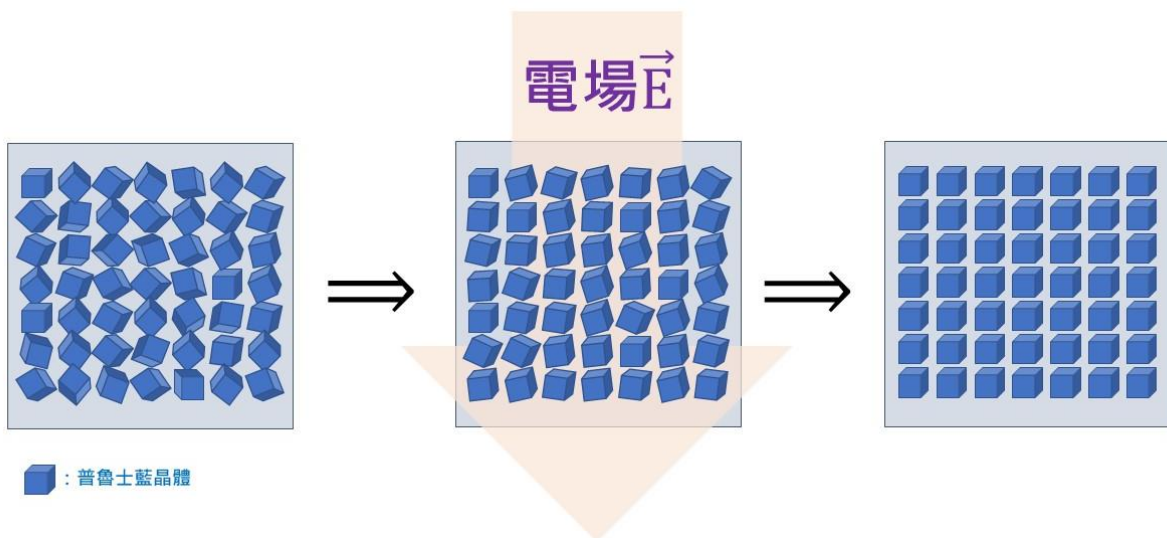


圖 36：電場造成具有電偶極矩的普魯士藍晶體朝向陽極整齊排列，易於 $Na^+$ 嵌入與脫嵌時的移動，提升了電池的最高電容，也減少晶格在鈉離子嵌入與脫嵌時的破壞，進而降低電容的衰退

## 肆、結論與應用

### 一、研究結論

1. 以共沉澱法製備 Na-FeFe 普魯士藍奈米級微粒，室溫下製備樣品平均粒徑 29 nm，而 85°C 下製備樣品平均粒徑 39 nm，且  $Fe - C$ 、 $Fe - N$  鍵較短，利於電子轉移。
2. Na-FeFe 普魯士藍當作陰極的宿主材料，提供給  $Na^+$  嵌入、儲存、脫嵌。樣品製作的普魯士藍鈉離子電池，最高電容達 57 mAh/g。
3. 在極片的漿料中添加金屬奈米微粒，協助電子在極片中的傳導以利氧化還原反應的發生，可提升電池的最高電容。添加重量比 15% 的 Ni NPs 者最高電容達 64 mAh/g，添加重量比 15% 的 Ag NPs 者最高電容達 85 mAh/g，分別提升了 12% 與 49%。
4. 在製作極片時施加電場陰乾，讓具有電偶極矩的立方普魯士藍對齊，垂直  $Na^+$  嵌入與脫嵌的方向，可再提升電池的最高電容。添加 15% Ag NPs 並施加電場陰乾的普魯士藍極片最高電容達 92 mAh/g，且經過 200 次充放電循環後穩定性佳，電容衰退率在 10% 以內。
5. 本研究運用「添加奈米金屬微粒」與「施加電場陰乾」兩種創新方法處理普魯士藍極片，成功提升鈉離子電池的最高電容與穩定性。

### 二、應用及未來展望

1. 改變共沉澱法製備普魯士藍時溶液的溫度，製作不同大小的普魯士藍奈米微粒，找出儲電量最高、穩定性最佳的最優粒徑大小。目前結果顯示 85°C 製作出之粒徑較 23°C 時來的大，但尚無法確定溫度與粒徑的確切關係。計畫製作低溫（5°C）共沉澱的普魯士藍，比較粒徑大小或晶格結構的差異。
2. 運用「退火(annealing)」的方式使優化普魯士藍的晶格結構：普魯士藍製作完後，將其加熱至 200°C 維持 1~2 hrs，使普魯士藍得以自發地發生應力釋放(stress relief)，以抽出普魯士藍晶體裡的  $H_2O$ ，提升氧化還原效率。
3. 改變電場大小，找出最合適強度。尚不知電場過強會不會因為晶格各自轉動，造成晶體內的破換，讓塌陷的晶格減低最高電容或降低穩定性。將來會變更施加電場時電源供應器供應的電壓，或是調整上下鋁片間的距離，改變電場強度並進行比較。

## 伍、參考文獻

- Blomgren, G. E. (2016). The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1), A5019-A5025. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
- Fernández-Ropero, A. J., Piernas-Muñoz, M. J., Castillo-Martínez, E., Rojo, T., & Casas-Cabanas, M. (2016). Electrochemical characterization of NaFe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub> Prussian Blue as positive electrode for aqueous sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 210, 352-357. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.176>
- Kjeldgaard, S., Dugulan, I., Mamakhel, A., Wagemaker, M., Iversen, B. B., & Bentien, A. (2021). Strategies for synthesis of Prussian blue analogues. *Royal Society Open Science*, 8(1), 201779. <https://doi.org/doi:10.1098/rsos.201779>
- Li, W.-J., Han, C., Cheng, G., Chou, S.-L., Liu, H.-K., & Dou, S.-X. (2019). Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues. *Small*, 15(32), 1900470. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201900470>
- Shen, L., Wang, Z., & Chen, L. (2014). Prussian Blues as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Chemistry – A European Journal*, 20(39), 12559-12562. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201403061>
- Toby, B. H., & Von Dreele, R. B. (2013). GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2), 544-549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>
- Woodward, J. (1724). IV. Præparatio cærulei prussiaci ex germaniâ missa ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 33(381), 15-17. <https://doi.org/doi:10.1098/rstl.1724.0005>
- Xiang, X., Zhang, K., & Chen, J. (2015). Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 27(36), 5343-5364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201501527>
- Yaroshevsky, A. A. (2006). Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International*, 44(1), 48-55. <https://doi.org/10.1134/S001670290601006X>
- Zhang, W., Zhang, F., Ming, F., & Alshareef, H. N. (2019). Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem*, 1(2), 100012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100012>



## 【評語】 030027

本研究是製作添加鎳或銀奈米微粒的普魯士藍鈉二次電池，並檢測其充電及放電能力。鈉二次電池是近年來熱門研究課題，本作品的構想新穎，實驗內容詳盡。

有以下建議做加強：

1. 應該將實驗的電性結果與相關的鈉二次電池的文獻數據做比較。
2. 應提出證據說明陰極原料在電場下陰乾，會有助於立方 PB 以垂直於陰極板的方向排列。
3. 鎳或銀摻雜在普魯士藍鈉中分布的情形應做檢測。