2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030009

參展科別 化學

作品名稱 ZIFs與釩氧化物作為鋅電池陰極材料之應用與

性能研究

得獎獎項 四等獎

就讀學校 國立臺灣師範大學附屬高級中學

指導教師 江明錫

陳建廷

作者姓名 陳楷杰

高浩輔

關鍵詞 鋅離子電池、ZIFs、釩氧化物

作者簡介



吾輩二人,承蒙天賦與機緣,於科學堂中結伴,共探未知。不知其何許人也,亦不詳其姓字。每每埋首於實驗室,手握試管,日對數據,眉頭深鎖,時而低聲 長歎,時而拍案叫絕。性淡泊,不慕功名利祿,唯鍾情於科學之道,視研究為樂。

好實驗,不求甚解;每有會意,便欣然忘食。性嗜討論,於難題前爭辯,或擊掌而笑,或拍額以悔。實驗桌旁,器皿堆疊如山,數據紛然若雪,然二人怡然自得,無所愧焉。衣著樸素,常以白袍為裳,筆記為伴;遇難題則專心致志,日以繼夜。成果初成,則語笑喧嘩。

先生常曰:「科學之道,非求速成,亦非逐名利也。得樂於心,得益於人, 則吾願足矣。」遂以此志終焉。

研究報告封面

2025 年臺灣國際科學展覽會 研究報告

區別:

科別: 化學

作品名稱:ZIFs 與釩氧化物作為鋅電池陰極材料之應用與性能

研究

關鍵詞:鋅離子電池、ZIFs、釩氧化物

編號:

(編號由國立臺灣科學教育館統一填列)

Abstract

This study aims to optimize the performance of zinc-ion battery cathode materials by synthesizing and applying composite materials based on Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) and Vanadium Oxide (V_6O_{13}). As the cost of lithium batteries rises, zinc-ion batteries are increasingly valued for their safety and cost-effectiveness. ZIFs possess a high surface area and excellent ion conductivity, while V_6O_{13} is chosen for its multiple valence states and superior conductivity. By combining these two materials, we developed a composite cathode material with a porous structure and exceptional stability. The material's structure was characterized using PXRD, SEM, and EDX techniques, and the new material was applied in zinc-ion batteries for electrochemical performance testing. The results indicate that the pyrolyzed PY- $V_xO_y@ZIF-Zn/Co$ composite demonstrates the best specific capacity and stability, maintaining good performance even after 500 cycles. This study showcases the potential of combining ZIFs and V_6O_{13} in zinc-ion battery applications, providing a new direction for low-cost, high-efficiency energy storage solutions.

摘要

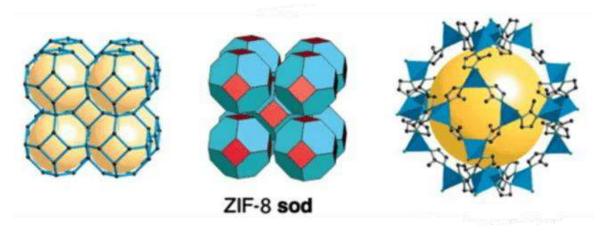
本研究旨在優化鋅離子電池陰極材料的性能,選用沸石咪唑酯骨架材料 (ZIFs) 與釩氧化物 (V_6O_{13}) 進行複合材料的合成與應用。隨著鋰電池成本的上升,鋅離子電池因其安全性與成本效益逐漸受到重視。ZIFs 具有高比表面積及良好的離子導電性,而 V_6O_{13} 則因多價態和優良導電性而成為潛力材料。通過結合這兩種材料,我們開發了具有多孔結構和優異穩定性的複合陰極材料,再使用 PXRD、SEM 及 EDX 對材料進行結構表徵,並使用此新材料製作鋅離子電池進行電化學性能測試。結果顯示,熱裂解後的 PY- V_xO_y @ZIF-Zn/Co 具有最佳的克容量及穩定性,且在 500 次循環後保持良好的穩定性。本研究展示了 ZIFs 和 V_6O_{13} 結合在鋅離子電池中的應用潛力,為低成本、高效能的儲能解決方案提供了新的方向。

壹、前言

一、研究背景介紹

(一) 沸石咪唑酯骨架材料 Zeolitic imidazolate Frameworks (ZIFs)

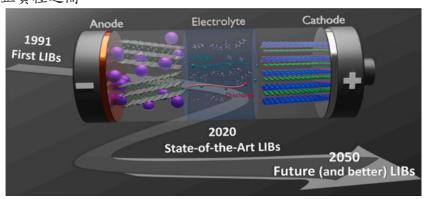
ZIFs是MOF (Metal-Organic Frameworks)中的一個子系列,主要由過渡金屬 (常為鋅或鈷)與有機咪唑配位基構成一種四面體的結構,是一種具有沸石型結構的多孔材料。具備了高比表面積及可調節孔徑等優點,現也運用於催化、分離、氣體儲存、感測及藥物運輸等應用。



圖(一)、ZIF-8的構造(圖片來源:文獻[1])

(二) 二次電池 (可充電電池)

這裡以鋰離子電池為例。圖(二)是一個鋰離子電池的構造簡圖,在陽極發生氧化反應,陰極則是還原反應。此外,鋰離子電池的電極材料有相關的選用條件:其正極與負極皆使用插層化合物,而這些具插層的化合物能夠必須能使鋰離子進出,同時使結構發生不可逆變化,如此才能讓鋰離子在充放電過程中,往返應於正負極之間。



圖(二)、鋰離子電池構造(圖片來源:文獻[2])

二、研究動機

隨著全球對可再生能源需求的不斷增加,電池技術的發展成為了能源儲存領域的重要研究方向。傳統的鋰離子電池雖然具備良好的儲能能力,但由於鋰資源的稀缺性及成本較高,促使人們尋求更具成本效益的替代材料。「**鋅離子電池**」因其**原料豐富、價格相對低廉和安全**的特性,以及理論中擁有比鋰電池高近三倍的電池容量,成為了潛在的候選電池技術,被認為在電網儲存應用中具有巨大潛力[3]。然而,鋅離子電池的性能仍存在諸多挑戰,特別是在電極材料的選擇上,尚未如鋰離子電池一樣,具有高度適配的電極材料。

我們首先閱讀了有關 ZIFs 的介紹文獻[4],了解到 ZIFs 是一類多孔的 MOF 材料, 具有高比表面積、優異的穩定性的材料。接著,我們進一步研究了 ZIFs 與鋅離子電池結 合的文獻[5],發現 ZIFs 的多孔結構能在鋅離子電池中提供大量的活性位點,幫助提升 離子的嵌入效能和電池的穩定性。此外, ZIFs 還能穩定電極界面,減少枝晶的形成及材 料的降解。因此,我們選用 ZIFs 作為鋅離子電池的理想電極材料之一,期望藉此提升電 池的效能和壽命。

另外,根據文獻[6],釩氧化物(如 V_6O_{13})因其具有多價態特性,能在不同電位範圍內參與氧化還原反應,這賦予其**優異的導電性和離子擴散能力**。 V_6O_{13} 的開放結構也提供了大量的活性位點,有助於鋅離子快速嵌入並穩定地存儲。這些特性使其在鋅離子電池應用中比其他釩氧化物(如 V_2O_5 和 VO_2)具有更高的容量和長期穩定性。因此,我們選用 V_6O_{13} 作為鋅離子電池的電極材料之一。

最後,我們的研究將 ZIFs 和 V_6O_{13} 結合,期望利用 ZIF 的多孔結構與 V_6O_{13} 的高導性,共同開發出能顯著提升鋅離子電池性能的新型電極材料。再通過材料的結構優化和電化學性能測試,探討 ZIFs 與 V_6O_{13} 的協同效應,進一步驗證這些材料在鋅離子電池中的應用潛力,為低成本、高效能、更安全的儲能技術提供新的解決方案。

貳、研究目的

一、 合成多孔結構的陰極材料

合成沸石咪唑酯骨架材料(ZIF-8、ZIF-67、ZIF-Zn/Co)和釩氧化物(V_6O_{13}),並對其進行結構表徵,以再現文獻[6]中具有高比表面積及優異導電性的陰極材料,為之後的實驗提供穩定的原料。

二、 結合 ZIFs 與 V₆O₁₃形成複合材料

將合成的 ZIFs 與 V₆O₁₃ 進行結合,形成具多孔性及穩定結構的複合材料,並通過 PXRD、SEM 和 EDX 對其進行結構表徵,以分析其結構與電化學性能之間的關聯性。

三、 應用熱裂解技術優化材料

採用熱裂解技術(**後簡稱為 PY**)處理複合材料,並對其進行結構表徵,探討熱裂解後對材料的導電性與穩定性改變,並探討熱裂解過程對材料結構與性能的影響。

四、 進行鋅離子電池電化學性能測試

利用自製鋅離子電池進行電化學測試,測試其電池容量、循環穩定性及電池壽命等 性能,驗證所製備材料在儲能應用中的潛力。

五、 優化電池配方與比例

研究不同助導劑(Super P)和粘結劑(PVDF)的比例對自製鋅離子電池性能的影響,找出最佳比例組合,以達到更高的電池克容量及穩定性。

參、研究設備及器材

一、使用藥品

- (一) 2-甲基咪唑 (2-methylimidazole) (後簡稱為 2-IMI)
- (二) 六水合硝酸鈷 (Co(NO₃)₂·6H₂O)
- (三) 六水合硝酸鋅 (Zn(NO₃)₂·6H₂O)
- (四)五氧化二釩(V₂O₅)
- (五) 導電碳黑 (Super P)
- (六)聚偏二氟乙烯 (PVDF)
- (七) N-甲基吡咯烷酮 (NMP)
- (八) 三氟甲磺酸鋅 (Zn(OTf)₂)
- (九)甲醇、乙醇、鹽酸、硝酸

二、使用器材

- (一)常用器材:燒杯、圓底燒瓶、滴管、微量滴管、加熱板、攪拌子、鑷子、刮勺、 離心管、瑪瑙研鉢
- (二)常用機器:超音波清洗機、烘箱、電子秤、離心機、球磨機、鈕扣電池封口機、 熱裂解儀、電動塗佈機、恆電位儀
- (三) 電池合成組件; 鋅片、玻璃纖維隔離膜、鈕扣型電池零件組
- (四)檢測儀器:X光粉末繞射(PXRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、能量散射X射線譜(EDX)、電池測試系統(battery testing system)

三、儀器原理與用途

(一) PXRD (powder X-ray diffraction) X 光粉末繞射

X 光粉末繞射 (PXRD) 是一種利用 X 射線與材料中晶體排列的相互作用來 分析晶體結構的技術。當 X 射線穿過晶體時,根據布拉格定律,晶體中的原子排 列會使 X 射線在特定角度繞射,此角度與晶格結構相關。

PXRD 可以幫助確定材料的晶相和結晶品質。本研究中,我們使用 PXRD 來確認 ZIFs 和釩氧化物的結晶狀態,評估它們是否具備符合預期的晶體結構特徵。

(二) SEM (scanning electron microscope) 掃描式電子顯微鏡

掃描電子顯微鏡(SEM)是通過使用高能電子東掃描樣品表面來生成高解析 度圖像的技術。當電子東撞擊樣品表面時,將激發出不同的電子訊號,包括二次 電子與背散射電子,這些信號被探測器捕捉後可以生成樣品的形貌圖像。

SEM 主要用於觀察樣品的微觀結構。在我們的研究中,我們使用 SEM 來分析 ZIFs 和釩氧化物的表面形態,從中判斷材料的結晶性與分佈狀態,以了解不同材料的微觀形貌特徵。

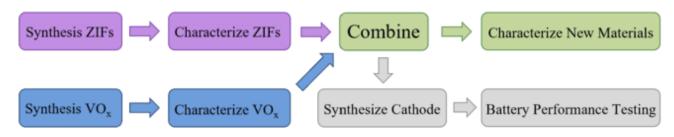
(三) EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 能量散射 X 射線譜

能量散射 X 射線譜(EDX)是一種利用 X 射線與材料中原子的相互作用來檢 測樣品成分的技術。當 X 射線激發樣品時,會引發內層電子的能級轉變,並釋放 出具特徵能量的 X 射線。這些特徵 X 射線的能量與樣品中不同元素的原子結構相 對應,因此可以根據這些能量來辨別樣品中的元素組成。

EDX 被用來分析樣品中的元素分布和含量。在本研究中,我們通過 EDX 來 檢測 ZIFs 和釩氧化物組合後,複合材料的元素組成 。

肆、研究過程或方法

一、實驗流程



- ZIF-8
- ZIF-67
- ・ZIF-Zn/Co(後簡稱為ZIF-M)

電極材料製作

- V_6O_{13}
- V_6O_{13} @ZIFs
- PY- V_6O_{13} @ZIF-M

物性分析

- PXRD
- SEM
- EDX

自製鋅離子電 池之合成步驟

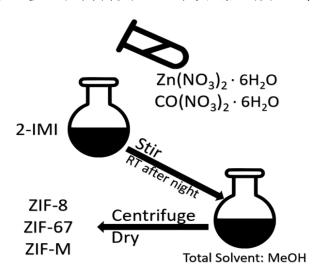
- 陰極製作
- 隔離膜製作
- 鈕扣電池組裝

電池測試

- 循環伏安法
- 充放電測試

二、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V₆O₁₃的製備

- (一) ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M的合成
 - 1. 稱取 2-IMI 40 mmol(3.30g) 置於圓底燒瓶中並加入 75mL CH₃OH
 - 4. 稱取金屬硝酸鹽水合物 5mmol (ZIF-8: Zn(NO₃)₂·6H₂O、ZIF-67: Co(NO₃)₂·6H₂O、ZIF-M: Zn(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O 各 2.5mmol) 置於燒杯並加入 75mL CH₃OH。
 - 3. 利用超音波溶解法使金屬硝酸鹽水合物完全溶解。
 - 4. 攪拌子放入圓底燒瓶中開始旋轉攪拌(350rpm)。
 - 將燒杯中的溶液以滴管緩緩滴入圓底燒瓶中,完成後塞上橡膠塞於室溫下旋轉 攪拌24小時。
 - 6. 將圓底燒瓶中的 ZIFs 溶液均匀分裝至 8 支 50mL 離心管。
 - 7. 進行三次離心 (5000rpm 第一次:15mins 第二、三次:5mins),並於前兩次離心結束後以滴管取出上端澄清液再加入甲醇至 30mL 標線,第三次離心結束後僅取出上端澄清液。
 - 8. 將離心管置於室溫下令其乾燥,用刮勺收集並秤重紀錄。



圖(三)、ZIFs 製備流程示意圖 (第二作者繪製)

表 1. ZIFs 合成配方

	金屬化合物		配位基	溶劑
樣品名	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2-IMI	甲醇
ZIF-8	1 mmol	-	8 mmol	30 mL
ZIF-67	-	1 mmol	8 mmol	30 mL
ZIF- M	0.5 mmol	0.5 mmol	8 mmol	30 mL





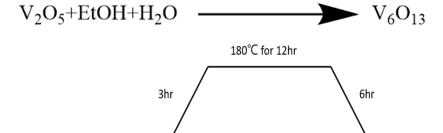
25°C

圖(四)、加熱板上的圓底燒瓶(左)、離心完的沉澱物(右) (第二作者拍攝)

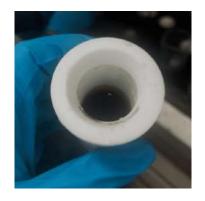
(二) V₆O₁₃的合成

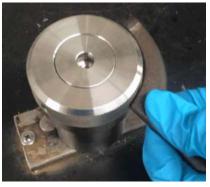
- 1. 稱取 V_2O_5 5 mmol(0.9g)溶解於 10mL 乙醇和 30mL 去離子水並放入攪拌子旋轉 攪拌 1 小時。
- 2. 將溶液轉移至 50mL 聚四氟乙烯內襯高壓釜中,並在 180℃ 下加熱 12 小時。
- 3. 以乙醇洗滌溶液三次,並在真空環境、75℃下乾燥 12 小時。

25°C



圖(五)、V₆O₁₃合成反應式 (第二作者繪製)





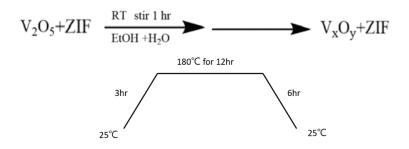
圖(六)、混和溶液至於鐵氟龍內襯杯(左)、鎖進水熱合成高壓釜中(右) (第二作者拍攝)

三、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V₆O₁₃之物性分析

- (一) PXRD (powder X-ray diffraction) X 光粉末繞射
 - 取出微量樣品(ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V₆O₁₃)反覆碾碎至無明顯顆粒後塗 抹於 XRD 載玻片上。
 - 2. 將 XRD 載玻片置於基座上並將基座置於 X 光粉末繞射儀樣品臺上。
 - 3. 設定完成並點擊開始。
 - 4. 將完成後機器回傳之結果以電腦製圖。
- (二) SEM (scanning electron microscope) 掃描式電子顯微鏡
 - 取出微量樣品(ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V₆O₁₃)反覆碾碎至無明顯顆粒後塗 抹於 XRD 載玻片上。
 - 2. 放入樣品後抽真空。
 - 3. 調整至適當解析度及放大率後掃描截圖並標示比例尺。

四、V₆O₁₃@ZIFs、PY-V₆O₁₃@ZIF-M的合成

- (一)不同比例 V2O5 與 ZIFs 混合
 - 分別稱取三種 ZIFs(ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M)以不同量與 V₂O₅混合成九組 0.9g 的 粉末 (1:1、1:2、2:1) 並溶於 10mL 乙醇和 30mL 去離子水並放入攪拌子旋轉攪 拌 1 小時。
 - 2. 將溶液轉移至50mL聚四氟乙烯內襯高壓釜中並在180°C下加熱12小時。
 - 3. 以乙醇洗滌溶液三次,並在真空環境、75℃下乾燥 12 小時。



圖(七)、釩氧化物與 ZIFs 之混合物的合成反應式 (第二作者繪製)

(=) PY-V₆O₁₃@ZIF-M

- 1. 將 V₆O₁₃@ZIF-M 粉末置入模具。
- 2. 將模具放入壓克力管並安裝到熱裂解儀上。
- 3. 確認氣體管線接上並且無外洩。
- 4. 開啟氣瓶並通入氮氣。

五、V₆O₁₃@ZIFs、PY-V₆O₁₃@ZIF-M 物性分析

- (一) PXRD(powder X-ray diffraction)X 光粉末繞射
 - 取出微量樣品(V₆O₁₃@ZIFs、PY-V₆O₁₃@ZIF-M)反覆碾碎至無明顯顆粒後塗 抹於 XRD 載玻片上。
 - 2. 將 XRD 載玻片置於基座上並將基座置於 X 光粉末繞射儀樣品臺上。
 - 3. 設定完成並點擊開始。
 - 4. 機器回傳結果後使用電腦進行繪圖
- (二) SEM(scanning electron microscope)掃描式電子顯微鏡
 - 取出微量樣品(V₆O₁₃@ZIFs、PY-V₆O₁₃@ZIF-M)反覆碾碎至無明顯顆粒後塗抹於XRD 載玻片上。
 - 2. 放入樣品後抽真空。
 - 3. 調整至適當解析度及放大率後掃描截圖並標示比例尺。
- (三) EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 能量散射 X 射線譜
 - 1. 使用掃描式電子顯微鏡開啟 EDX 元素分析驅動程式。
 - 2. 選取欲掃描的範圍並開始掃描。
 - 3. 過濾雜訊。
 - 4. 標示各峰值代表元素。

六、自製鋅離子電池之合成步驟

(一)隔離膜製作

- 1. 剪下適當長度的市面販售之玻璃纖維隔離膜。
- 2. 利用圓形切割模具切割玻璃纖維隔離膜。

(二) 陰極製作(改良前)

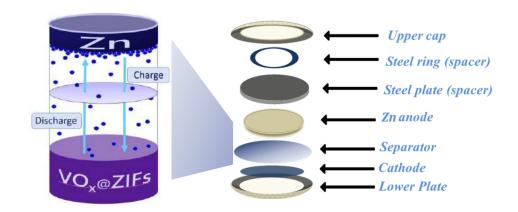
- 1. 取出適量的樣品、Super P及 PVDF 置於瑪瑙研缽中加入數滴丙酮並反覆研磨約 30 分鐘。
- 2. 剪下適當長度不鏽鋼膜置於電動塗佈機上再將樣品糊狀物移至不鏽鋼膜上。
- 3. 利用模具將樣品均勻塗抹至不鏽鋼膜上並在室溫下使其乾燥。
- 4. 利用圓形切割模具切割不鏽鋼膜。

(三)陰極製作(改良後)

- 1. 剪下適當長度之不銹鋼膜。
- 2. 配置 30mL 王水(HCl:HNO₃:H₂O=3:1:50)。
- 3. 將王水置於不鏽鋼膜一面靜置 10 分鐘。
- 4. 回收王水並擦乾表面。
- 5. 取出適量的樣品、Super P及 PVDF 置於球磨罐中加入 1.5mL NMP 及 7 顆鋯石。
- 6. 開始球磨(5000rpm 5mins * 6 次)
- 7. 將不鏽鋼膜置於電動塗佈機上再將樣品糊狀物移至不鏽鋼膜上。
- 8. 利用模具將樣品均勻塗抹至不鏽鋼膜上並在室溫下使其乾燥。
- 9. 利用圓形切割模具切割不鏽鋼膜。

(四)電池組裝

- 1. 將陰極置於電池底座上再以微量吸管取 0.1mL 三氟甲磺酸鋅溶液 (3M) 滴在 陰極上。
- 2. 依序在放上隔離膜、鋅片、鋼片、鋼環、上蓋。
- 3. 使用鈕扣電池封口機將鈕扣電池壓緊。



圖(八)、電池組裝示意圖

(第二作者繪製)







圖(九)、經塗佈機塗抹完樣品的陰極原料(左)、組裝完成的鈕扣電池(中、右) (第二作者拍攝)

七、電池測試

(一)循環伏安法

- 1. 將鈕扣電池夾在恆電位儀上進行循環伏安法。
- 2. 儲存恆電位儀回傳之 C-V 圖。

(二) 充放電測試

1. 將鈕扣電池夾在電池測試系統上並記錄電腦回傳之數據。





圖(十)、電池測試系統 (第二作者拍攝)

伍、研究結果

一、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V6O13的合成

(**−**) ZIF-8 · ZIF-67 · ZIF-M

表 2. ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M 收集結果(第二作者拍攝)

ZIF-8	ZIF-67	ZIF-M	
		ZIF-M)	

由上表中的三種 ZIFs 的結果的圖片中得知 ZIF-8 為白色固體, ZIF-67 為紫色固體, ZIF-M 為紫色固體, 顏色略比 ZIF-67 淺, 與參考文獻[4]中所述的顏色相符合。

$(=) V_6 O_{13}$





圖(十一)、乾燥後收集起的 V₆O₁₃

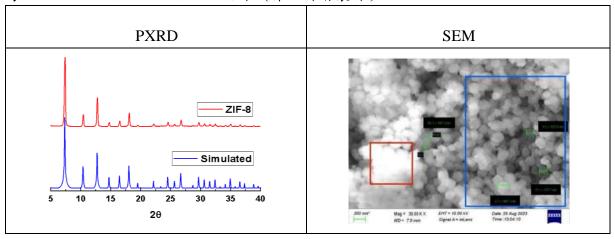
(第二作者拍攝)

由上圖中兩張 V_6O_{13} 之結果得知 V_6O_{13} 為黑色板狀固體,與參考文獻[6]中所述的顏色相符合。

二、 ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V₆O₁₃ 之物性分析 (PXRD、SEM)

(**-**) ZIF-8

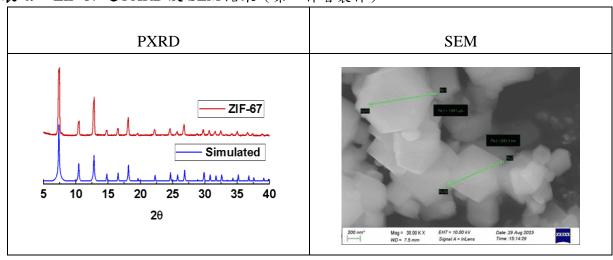
表 3. ZIF-8 之 PXRD 及 SEM 結果 (第一作者製作)



由上表 ZIF-8 的 PXRD 結果看到,將我們的 PXRD 結果與 CCDC 資料庫中的對照後,發現我們所製備的 ZIF-8 的 PXRD 結果峰值的位置(橫軸的繞射角度)與理論值的位置相同,因此確定該白色固體為 ZIF-8,而由 SEM 結果圖中得知 ZIF-8 結晶四邊形、五邊形、六邊形為主(如上圖藍框),但過程中會有部分 ZIF-8 因溫度過高(解析度太大)產生熱裂解(如上圖紅框)。

(二) ZIF-67

表 4. ZIF-67 之 PXRD 及 SEM 結果 (第一作者製作)

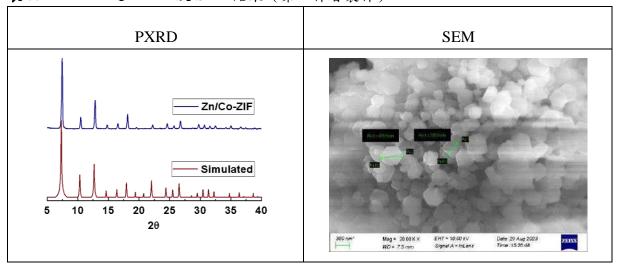


由上表 ZIF-67 的 PXRD 結果看到,將我們的 PXRD 結果與 CCDC 資料庫中的對照後,發現我們所製備的 ZIF-67 的 PXRD 結果峰值的位置與理論值的位置相同,因此確

定該紫色固體為 ZIF-67, 而由 SEM 結果圖中得知 ZIF-67結晶也以四邊形、五邊形、六邊形為主。

(三) ZIF-M

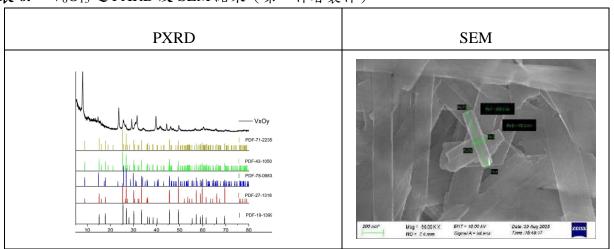
表 5. ZIF- M 之 PXRD 及 SEM 結果 (第一作者製作)



由上表 ZIF-M的PXRD 結果看到,將我們的PXRD 結果與CCDC資料庫中的對照後,發現我們所製備的ZIF-M的PXRD 結果峰值的位置與理論值的位置相同,因此確定該紫色固體為ZIF-M,而由SEM 結果圖中得知ZIF-M 結晶同樣以四邊形、五邊形、六邊形為主。

(四) V₆O₁₃

表 6. V_6O_{13} 之 PXRD 及 SEM 結果(第一作者製作)

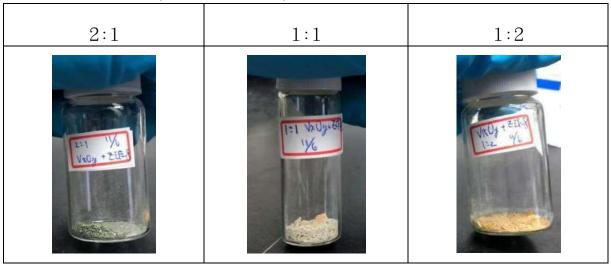


由上表 V_6O_{13} 的 PXRD 結果看到,將我們的 PXRD 結果與 CCDC 資料庫中的對照後, 發現我們所製備的 V_6O_{13} 的 PXRD 結果峰值的位置與理論值的位置不盡相同,於是我 們多次重覆合成、PXRD 測試,每次測試的結果皆相同,再現性良好,表示合成方法 具有高度穩定性,但並非 V_6O_{13} 仍與其餘結果有差異,故後稱 V_xO_y 。

三、VxOy@ZIFs、PY-VxOy@ZIF-M的合成

(-) $V_xO_y@ZIF-8$

表 7. 不同比例 $(V_xO_y: ZIF-8)$ 之 $V_xO_y@ZIF-8$ 收集結果 (第二作者拍攝)



由上表發現隨著 ZIF-8 添加的比例增加,化合物的顏色越淺並偏向橘黃色,呈粉末狀。

(\bot) V_xO_y@ZIF-67

表 8. 不同比例 $(V_xO_y: ZIF-67)$ 之 $V_xO_y@ZIF-67$ 收集結果 (第二作者拍攝)



由上表發現隨著 ZIF-67 添加的比例增加,化合物的顏色偏向褐色,同樣呈粉末狀。

$(\Xi) V_xO_y@ZIF-M$

表 9. 不同比例 $(V_xO_y: Zn/Co)$ 之 $V_xO_y@ZIF-M$ 收集結果 (第二作者拍攝)

2:1	1:1	1:2
VRUS+257M 02-1) 1560 200 1mg	108 mg	238 mg

由上表發現化合物大致為黃褐色,不同比例顏色相差不大,同樣呈粉末狀。

四、VxOy@ZIFs、PY-VxOy@ZIF-M 之物性分析

$(-) V_xO_y@ZIF-8 (1:1)$

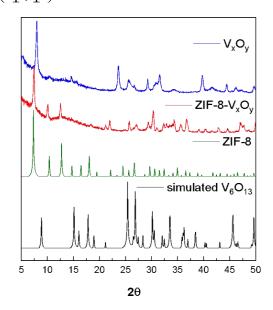
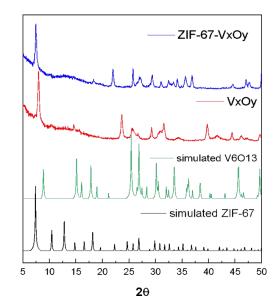


圖 (十三)、 V_xO_y @ZIF-8之 PXRD 與 ZIF-8、 V_xO_y 、 V_6O_{13} PXRD 的比較

(第一作者製作)

由上圖結果發現 V_xO_y @ZIF-8 的峰值位置與 V_xO_y 與 ZIF-8 較吻合,推論 V_xO_y @ZIF-8 在結構上同時具有兩者之特性,同時顯示產物仍並不為純的 V_6O_{13} 。而其餘兩種比例 之 V_xO_y @ZIF-8 因 PXRD 結果再現性較差,因此後續實驗不採用此兩種樣品進行電池 製作(同樣發生於 V_xO_y @ZIF-67 及 V_xO_y @ZIF-M)。

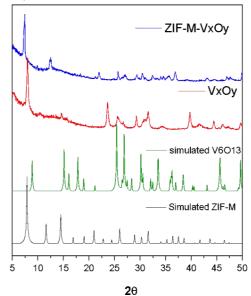
$(=) V_x O_y @ZIF-67 (1:1)$



圖(十四)、V_xO_y @ZIF-67 之 PXRD 與 ZIF-67、V_xO_y、V₆O₁₃ PXRD 的比較 (第一作者製作)

由上圖結果發現 V_xO_y @ZIF-67 的峰值位置與 V_xO_y 與 ZIF-67 較吻合,推論 V_xO_y @ZIF-67 在結構上同時具有兩者之特性。

$(\Xi) V_x O_y @ZIF-M (1:1)$



圖(十五)、V_xO_y@ZIF-M 之 PXRD 與 ZIF-M、V_xO_y、V₆O₁₃ PXRD 的比較 (第一作者製作)

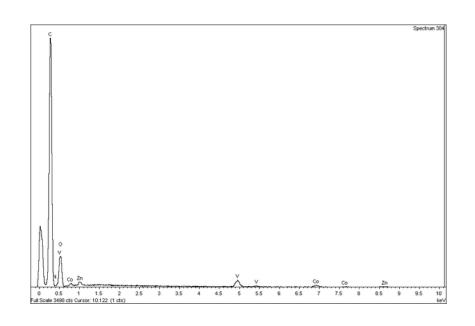
由上圖結果發現 V_xO_y @ZIF-M 的峰值位置與 V_xO_y 與 ZIF-M 較吻合,推論 V_xO_y @ZIF-M 在結構上同時具有兩者之特性。



圖(十六)、V_xO_y@ZIF-M SEM 結果圖

(第一作者製作)

由上圖發現,在 V_xO_y @ZIF-M 中,ZIF-M 會嵌入 V_xO_y 中(如上圖紅框),使此複合材料在 PXRD 結果同時具 V_xO_y 與 ZIF-M 之特性。

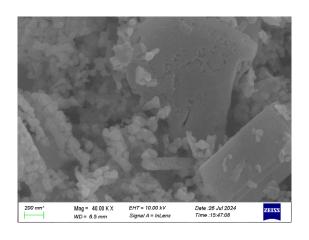


圖(十七)、V_xO_y@ZIF-M EDX 元素分析結果圖

(第一作者製作)

由上圖之分析結果,得知此複合材料具有 $C \cdot N \cdot O \cdot V \cdot Co \cdot Zn$ 元素(C 與 N 峰相鄰,N 標示於 C 峰右下角),符合 V_xO_y 及 ZIF-M 的組成,而後續也將以 EDX 觀察是否仍有 N 元素殘留判別是否熱裂解完全。

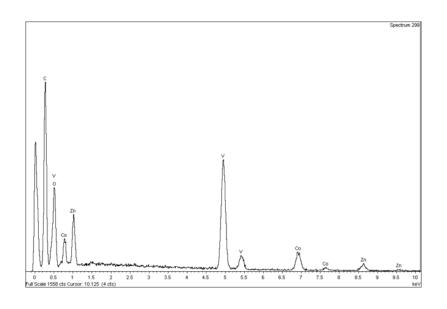
(四) PY-V_xO_y@ZIF-M



圖(十八)、PY-V_xO_y@ZIF-M SEM 結果圖

(第一作者製作)

由上圖發現,與 $V_xO_y@ZIF-M$ 比較,在 $PY-V_xO_y@ZIF-M$ 中, ZIF-M(上圖顆粒物)的分布更為平均,因此推論除了導電性更佳外,以 $PY-V_xO_y@ZIF-M$ 作為陰極的電池表現應該也更加穩定。



圖(十九)、PY-V_xO_y@ZIF-M EDX 元素分析結果圖

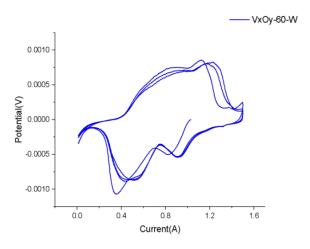
(第一作者製作)

由上圖之分析結果發現,經熱裂解過後,不再出現N元素,表示 2-IMI 配位基中的 N 皆被熱烈解完全,ZIF-M 中僅剩碳骨架及金屬(Zn、Co)。

五、電池測試

$(-) V_x O_y$

1. 循環伏安法



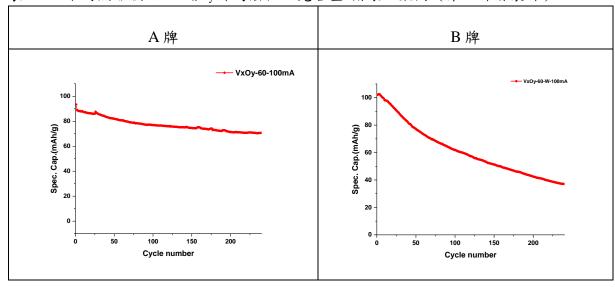
圖(二十)、 V_xO_y 之CV圖

(第一作者製作)

由上圖之 CV 結果可知,由 V_xO_y 作為陰極的鋅離子電池氧化還原電位的範圍為 0.35-1.35V,因此後續充放電測試的工作電壓也設為 0.35-1.35V。

2. 充放電測試

表 10. 不同隔離膜之以 V_xO_y 作為陰極之克容量-循環次數圖(第一作者製作)

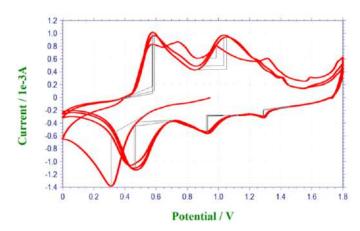


由上表得知使用 A 牌隔離膜的電池壽命較長,經多次循環後克容量仍然維

持在 80mAh/g 左右,而使用 A 牌隔離膜的電池經約 200 次充放電循環後克容量 僅剩約 40mAh/g,後續實驗也選用 A 牌隔離膜。

(=) $V_xO_y@ZIF-M (1:1) - (V_xO_y@ZIF-M : Super P : PVDF = 60% : 25% : 15%)$

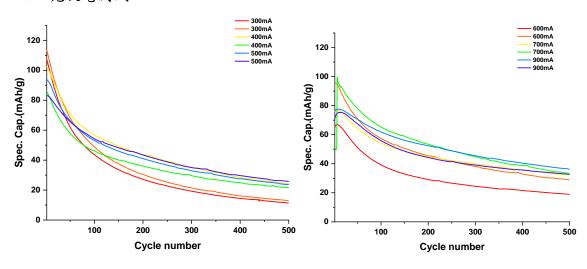
1. 循環伏安法



圖(二十一)、V_xO_y@ZIF-M(1:1)之CV圖 (第一作者製作)

由上圖之 CV 結果發現,由 V_xO_y @ ZIF-M 作為陰極的鋅離子電池氧化還原電位的範圍為 0.3-1.3V,因此後續充放電測試的工作電壓也設為 0.3-1.3V。

2. 充放電測試

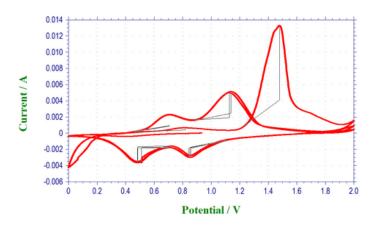


圖(二十二)~(二十三)、 $V_xO_y@ZIF-M$ (1:1)不同充放電速度之充放電測試結果(第一作者製作)

比較圖 (二十二)及圖 (二十三),以較慢之充放電速度 (300mA、400mA、500mA)進行測試,最大克容量平均達 90mAh/g,500 次循環後克容量衰減至 25mAh/g,而使用較快之充放電速度 (600mA、700mA、900mA)進行測試,最大克容量平均達 80mAh/g,500 次循環後克容量衰減至 40mAh/g。

$(\Xi) PY-V_xO_y@ZIF-M - (PY-V_xO_y@ZIF-M : Super P : PVDF = 70% : 20% : 10%)$

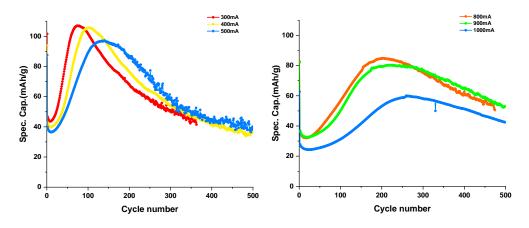
1. 循環伏安法



圖(二十四)、PY-V_xO_y@ZIF-M(1:1) 之 CV 圖 (第一作者製作)

此電池具有三個氧化峰,兩個還原峰,而位於 1.45V 之氧化峰僅在第一圈掃描時出現,且後續將其設為工作電壓並進行充放電測試,電池表現極差(電池克容量 < 5 mAh/g),因此推論該氧化峰乃因固態電解質介面(Solid Electrolyte Interphase,SEI)所致,而此電池之正確工作電壓為 0.3-1.35V。

2. 充放電測試

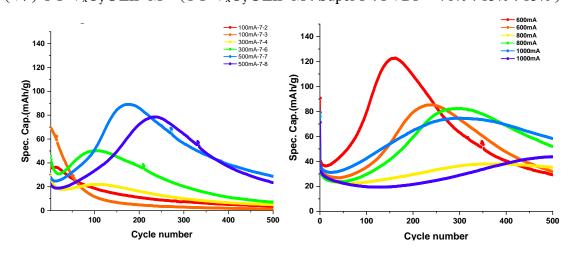


圖(二十五)~(二十六)、PY-V_xO_y@ZIF-M: Super P: PVDF = 70%: 20%: 10% 不同充放 電速度之充放電測試結果

(第一作者製作)

比較圖(二十五)及圖(二十六),以較慢之充放電速度(300mA、400mA、500mA)進行測試,最大克容量達 100mAh/g,500 次循環後克容量衰減至40mAh/g,而使用較快之充放電速度(600mA、800mA、1000mA)進行測試,最大克容量達80mAh/g,500次循環後克容量衰減至50mAh/g,再觀察圖形趨勢,此電池克容量衰減速度平均且較慢,電池穩定度大。

(${\bf m}$) PY-V_xO_y@ZIF-M - (PY-V_xO_y@ZIF-M : Super P : PVDF = 70% : 15% : 15%)

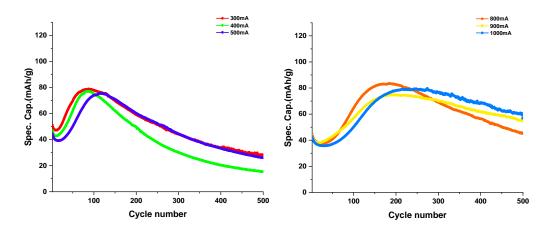


圖(二十七)~(二十八)、PY-V_xO_y@ZIF-M: Super P: PVDF = 70%: 15%: 15% 不同充放 電速度之充放電測試結果

(第一作者製作)

比較圖 (二十七)及圖 (二十八),以不同充放電速度進行測試之結果差異大,其中以 500、600mA 進行充放電之結果最佳,最大克容量分別可達 90mAh/g 與 120mAh/g,而其餘充電速度之結果電池表現差,克容量衰減也快,表示以此材料作為陰極之電池穩定度差,不適合作為陰極材料。

 $(£) PY-V_xO_y@ZIF-M - (PY-V_xO_y@ZIF-M : Super P : PVDF = 60% : 25% : 15%)$



圖(二十九)~(三十)、PY-V_xO_y@ZIF-M: Super P: PVDF = 60%: 25%: 15% 以不同充放 電速度之充放電測試結果

(第一作者製作)

比較圖(二十九)及圖(三十),以不同充放電速度進行測試之結果相差無幾,最大克容量為 80mAh/g,500 次循環後克容量衰減至 45-55mAh/g,電池穩定度高,但作為陰極材料而言,最大克容量較低。

陸、討論

一、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V₆O₁₃的製備

(一) ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M的合成

我們參考了文獻[4]的合成方式。在合成過程中,其中一個步驟我們修改幅度比較大的是「離心次數及時間」,初溶液離心第一次後仍要在離心第二次、第三次的原因是為了溶解出尚未反應的「金屬化合物及配位基」,由於這些原料會使沉澱物不純,因此依產物不溶於甲醇的特性,可以經過幾次再加入甲醇離心而將原料分離,留下產物。

而原資料所提及的離心次數經我們嘗試合成數次之後,發覺以我們的器材再 現原合成方式會使產量大幅下降,我們猜測是因為我們合成的產量相對很少;因 此我們認為減少離心次數及時間,由於原本的原料就不多,並不太影響產物的純 度,進而選用了幾次實驗下來產量減少幅度相對少的一組。

由表 2.可觀察出, ZIFs 擁有良好的結晶性, 其中 ZIF-8 成乳白色、ZIF-67 成紫色、ZIF-M 成淡紫色。沉澱情況則以 ZIF-8 最佳(最少原料溶解出,產率較高)。

表 11. ZIFs 的製備數據

產物	使用金屬量(mmol)	產量 (mg)	產率(%)
ZIF-8	5	1458	25.7
ZIF-67	5	1212	22.0
ZIF-M	5	1330	23.7

(二) V₆O₁₃的合成

我們參考了文獻[6]的合成方式。我們採用相同的合成方式,其中未發現異常。

二、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-M、V₆O₁₃之物性分析

(**-**) PXRD

將從 CCDC 下載下的 ZIFs 化合物資料檔案利用 Mercury 及 Origin 繪出 PXRD 理論值與我們的 PXRD 結果作比較。

1. ZIFs

由觀察表 3.~表 5.樣品與模擬之 PXRD 峰的對比,可發現我們合成的樣品與理論值相當相似,因此我們判斷我們在合成 ZIFs 的再現性是相當高的,也就以此材料、合成方式作為之後實驗的原材料。

2. V_6O_{13}

由觀察表 6.我們發現所和出來的樣品與模擬出來之 PXRD 圖有相當的差異,而在經過我們數次嘗試以相同方式合成 V6O13後,PXRD 結果卻仍與初合成的 PXRD 相似,可見該合成方法有極好的穩定性,產物的純度也很高,而造成結果差異之原因我們推測因釩具有多種價態及氧化物,氧化劑的選用及使用量及反應溫度都可能造成產物釩與氧的比例不同,這也是造成不同論文結果不同的原因,經討論後稱我們的產物為「VxOy」,以取代未知的釩與氧的比例,且繼續以此產物作為後續研究的原材料。

(二) SEM

1. ZIFs

由觀察表 3.~表 5.可發現,無論哪一種 ZIFs 的結晶狀況都以四邊形、五邊形、六邊形組成居多,結晶大小則以 ZIF-67 最大、ZIF-M 次之、ZIF-8 最小,整體排列規律。

其中,當我們把 SEM 的放大倍率加大時,拍攝畫面會漸黑,逐至晶體結構被破壞、變圓形、模糊,我們認為是因為當倍率調高時,SEM的電子束集中產生的能量高過了晶體可以承受的範圍 (ZIF-8:350°C、ZIF-67:500°C、ZIF-M:350°C),因此我們在拍攝時能選擇的倍率顯得比較有限,使用較高倍率時,只能使用快速的掃瞄拍攝,不然會再掃描完成前就使該區域結構崩潰。

V_xO_v

由觀察表 6.可發現, V_xO_y 的晶體成長條狀,長短不一,寬度則皆在 $100\sim200$ nm 左右。

在與圖(三十一)的比較中,我們發現我們所製備的晶體更細一點,我們推測可能就是與我們的釩氧比例與實際 V_6O_{13} 有所差異所導致晶體大小有微小差異。

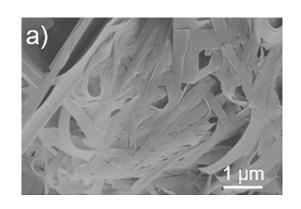


圖 (三十一) 、V₆O₁₃ 之 SEM 圖像 (圖片來源:文獻[7])

三、V_xO_y@ZIFs、PY-V_xO_y@ZIF-M的合成

(一)不同比例 V2O5 與 ZIFs 混合物

我們以原 V_6O_{13} 製備方式做變化,將原 0.9g 的 V_2O_5 換為 V_2O_5 與 ZIFs 的混合物,以質量作為比例(1:1、1:2、2:1)。

接下來我們也將嘗試以莫耳數作為比例調配出 0.9g 的原料或猜測產物的結構嘗 試不同比例配置、以及其他更細的比例。

四、V_xO_y@ZIFs、PY-V_xO_y@ZIF-M 之物性分析

(**-**) PXRD

由觀察**圖**(十三)~(十五)可發現, V_xO_y @ZIFs 之 PXRD 圖與 V_xO_y 有許多相似的峰,而在原 V_xO_y 無出現的多出來的峰,可於 ZIFs 之 PXRD 圖找到相似的特徵峰。

(二) SEM

比較熱裂解前後之 SEM 結果(圖(十六)、圖(十八)),熱裂解前 ZIF-M 在 V_xO_y 上的分布不平均,熱裂解後 ZIF-M 的分布較平均,推論以此材料作為陰極時電池表現穩定度較高,這點也在後續測試中驗證。

(三)EDX

由於熱裂解後 ZIF-M 中 N 元素消失,故以 EDX 觀察 N 元素之峰值存在與否作 為熱裂解是否完全之指標。

五、自製鋅離子電池之合成步驟

(一) 隔離膜製作

我們選用兩款市面販售的玻璃纖維隔離膜來測試哪一款較適合此次實驗的鈕扣電池。而由觀察表 10.可發現,B牌的隔離膜的克容量隨時間的變化較A牌更有向下的趨勢。推測可能與其玻璃纖維孔洞大小、形狀、材質皆有相關,導致樹枝狀結晶產生或者有離子排序擋住其通道。

(二) 陰極製作

放電效果是否平均或穩定,這點與陰極製作息息相關,塗佈前的研磨決定了顆粒大小,若欲將金屬氧化物粉末塗佈在鋁箔上,當粉末研磨的越細,則塗佈效果, 顏色深淺越平均,反之則會造成陰極厚度不一,導致實驗數據不穩定。

此外,完成陰極製作並在切割過程中,材料會有部分脫落的現象,於是我們參考文獻[8]的方法,在塗佈前先以 30mL 王水侵蝕不銹鋼膜 10 分鐘,使其表面出現孔隙,使材料更容易附著。

(三) 電池組裝

鋰電池的組裝需要在充滿氫氣的手套箱組裝,而鋅離子電池卻能在正常室內組裝,這同時也是我們選擇鋅離子電池作為研究對象的原因之一,

六、電池測試

(一) 充放電測試

1. V_xO_y

根據論文[6]提及,釩氧化物可做為二次電池陰極使用,因此我們也決定先從 V_xO_y 做起,也得到了數據,證實我們所製的釩氧化物即使在物性分析時沒有得到預期的結果,但依然有電極特性存在,因此我們繼續進行實驗。

2. $V_xO_v@ZIF-M(1:1)$

由於在釩氧化物與 ZIFs 之混合物的合成的實驗中,經過了幾次的合成後, 我們發現與 ZIF-M 混和的產物擁有較良的再現性,因此我們先選擇了與 ZIF-M 混和的產物作為實驗對象。

由充放電測試結果發現電池克容量衰減快,電池表現不穩定且最大克容量

低,為了提升材料導電性,我們將此材料進行熱裂解。

3. $PY-V_xO_y@ZIF-M$

由圖(二十五)~ (二十六)之充放電測試結果發現,此材料(70%:20%: 10%)作為陰極之電池表現佳,電池衰減較 V_xO_y 及 V_xO_y @ ZIF-M 慢,最大克容量也較高,但切割陰極過程仍有部分材料脫落,因此我們改變比例,提升黏著劑 (PVDF) 之比例(70%:15%:15%)。

觀察改變比例後之結果(圖(二十七)~(二十八)),電池表現差,最大克容量低,且以不同充電速度結果差異大,推論降低SuperP比例導致導電性下降,於是我們維持SuperP之比例並降低材料比例(60%:25%:15%)。

觀察改變比例後之結果(**圖**(二十九)~(三十)),電池穩定度大幅回升,但最大克容量仍略低,經比較後,仍以(70%:20%:10%)之比例電池表現最好。

柒、結論

一、ZIFs 與 V₆O₁₃ 複合材料的結構表徵與性能

通過PXRD(X光粉末繞射)、SEM(掃描電子顯微鏡)及EDX(能量散射X射線譜)對合成的複合材料進行詳細表徵,結果顯示 ZIFs 與 V6O13 的結合成功形成了具有多孔結構和穩定晶相的複合材料。PXRD 圖譜與 SEM 影像表明,ZIF-M的結晶性未受 V6O13 加入的影響,且保持了高比表面積的特性,也揭示了材料的多孔結構和均匀的顆粒分布,這對提升電池的離子傳導性能有直接貢獻。

二、熱裂解技術 (PY) 對材料性能的優化

在熱裂解過程中,材料的結構經過高溫處理,顯著增強了導電性和穩定性。與未經熱裂解的樣品相比,經過 PY 處理的複合材料顯示出更均勻的顆粒分布及更高的導電性,這有助於提升鋅離子電池的克容量。結果表明,PY-V_xO_y@ZIF-M 在克容量測試中達到 100 mAh/g 的峰值,比未處理的材料高出 10%,循環次數達到 500 次後,克容量衰減僅為 20%,證實了其在高效能儲能應用中的潛力。

三、電化學性能測試結果

電池的循環測試結果顯示,PY-V_xO_y@ZIF-M 在 500 次充放電循環後,容量保持率達到 65% 至 70%,表現出卓越的長期穩定性。在快速充放電條件下,該材料仍能保持穩定的克容量,顯示其在高功率應用中具有良好的潛力。此外,該材料在多次充放電後的比容量衰減速率較低,表明其在長期應用中的優勢。這些結果強調了材料本身的電化學性能,特別是在高功率和長期穩定性方面的優異表現。

四、助導劑與粘結劑比例的影響

在進一步優化過程中,我們測試了不同助導劑(Super P)和粘結劑(PVDF)的比例對電池性能的影響。研究發現,在 PY-VxOy@ZIF-M、Super P 與 PVDF 比例為70%:20%:10%的最佳組合下,材料在高速和長期循環測試中都達到了的穩定性和克容量。這提示未來的優化過程中,確保導電劑與黏著劑的比例對提升材料的整體性能至關重要。

五、材料應用潛力的驗證

通過 ZIFs 與 V₆O₁₃ 的結合並結合熱裂解技術,比起單一使用 V₆O₁₃ 作為陰極材料, 能有效提升鋅離子電池的性能。此材料設計的可行性及其在電池應用中的優異表現,為 未來低成本、高效能的鋅離子電池設計提供了參考,並展示了該技術在其他二次電池或 儲能系統中的應用潛力。

六、未來展望

- (一)未來研究將著重測量本實驗中 V_xO_y 之 xy 的比例,以提升實驗的再現性及可信度。通過優化合成流程和材料純度,可以更準確地驗證該材料在鋅離子電池陰極中的性能。
- (二)由於釩氧化物的高密度,其克容量並不能完全反映出材料的潛力。未來將首先測量其密度,並通過體積容量來評估其性能,這將使材料的評價更加全面且具參考價值。
- (三)分別對完全充電與放電後的陰極材料進行 SEM 及其他測試,以確認辞離子的嵌入過程,從而驗證電池的充放電機制,這將有助於理解材料在電池中的具體反應 行為並進一步優化設計。
- (四)為了提升研究數據的參考價值,將來可以將本研究材料**與商業電池進行性能對** 比,這樣能夠更直觀地展示新材料在電池技術中的應用潛力。

玖、参考資料及其他

- [1] Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186–10191. https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103
- [2] Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novák, P., Petranikova, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Zhang, H. (2020). Lithium-ion batteries Current state of the art and anticipated developments.
 Journal of Power Sources, 479, 228708. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708
- [3] Konarov, A., Voronina, N., Jo, J. H., Bakenov, Z., Sun, Y., & Myung, S. (2018). Present and Future perspective on electrode materials for rechargeable Zinc-Ion batteries. *ACS Energy Letters*, *3*(10), 2620–2640. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01552
- [4] Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2016).
 Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67.
 Journal of Materials Chemistry A, 5(3), 952–957. https://doi.org/10.1039/c6ta07860e
- [5] Wei, C., Tan, L., Zhang, Y., Xiong, S., & Feng, J. (2021). Metal-organic frameworks and their derivatives in stable Zn metal anodes for aqueous Zn-ion batteries. *ChemPhyframater*, 1(4), 252–263. https://doi.org/10.1016/j.chphma.2021.09.003
- [6] Shan, L., Zhou, J., Zhang, W., Xia, C., Guo, S., Ma, X., Fang, G., Wu, X., & Liang, S. (2019). Highly Reversible Phase Transition Endows V₆O₁₃ with Enhanced Performance as Aqueous Zinc-Ion Battery Cathode. *Energy Technology*, 7(6), 1900022. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ente.201900022
- [7] Liu, Y., Yuan, G., Wang, X., Liu, J., Zeng, Q., Guo, X., Wang, H., Liu, C., & Pang, H. (2021). Tuning electronic structure of ultrathin V₆O₁₃ nanobelts via nickel doping for aqueous zinc-ion battery cathodes. *Chemical Engineering Journal*, 428, 132538. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132538
- [8] Jeżowski, P., Nowicki, M., Grzeszkowiak, M., Czajka, R., & Beguin, F. (2015). Chemical etching of stainless steel 301 for improving performance of electrochemical capacitors in aqueous electrolyte. *Journal of Power Sources*, 279, 555–562. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.027

【評語】030009

PY-VxOy@ZIF-M 在克容量測試中達到 100 mAh/g 的峰值,比未處理的材料高出 10%,循環次數達到 500 次後,克容量衰減僅為 20%,證實了其在高效能儲能應用中的潛力。通過 ZIFs 與 V6013 的 結合並結合熱裂解技術,比起單一使用 V6013 作為陰極材料,能有效提升鋅離子電池的性能。It is unclear how ZIF and V6013 can be combined by just mixing them together. Also the capacity changes significantly with time. This part is not discussed. This is still an excellent project addressing energy storage issue.