

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

第三名

050201

調控奈米普魯士藍顆粒尺寸提升二次電池充放
電效率

學校名稱：臺北市私立復興實驗高級中學

作者： 高一 盛爾葳 高一 邱昱庭	指導老師： 馬瑪宣
-------------------------	--------------

關鍵詞：普魯士藍異構物、奈米顆粒、二次電池

摘要

本實驗以共沉澱法製作普魯士藍奈米顆粒，以調控沉澱溶液的溫度在 25、50、70、85°C，分別成功製作出平均直徑為 26、32、38、62 nm 的 Na-FeFe 普魯士藍顆粒粉體。以 GSAS 結構分析程式擬合 X 光繞射譜圖，指出晶體結構為立方體，且提高共沉澱溶液溫度可以提高 Na 含量，減少 H₂O 佔據孔洞。由反傅立葉轉換獲得電子分布圖，顯示與與 C 鍵結 Fe 的電子密度低約 15%，其電子組態為 C-Fe^{III} 及 N-Fe^{II}，C-Fe^{III} 較容易進行還原反應。組裝成二次電池，顯示 32nm 及 38nm 普魯士藍為陰極的電池，C-Fe^{III} 及 N-Fe^{II}，均可以進行氧化還原反應，其電容量較高且充放電衰退率較低。

壹、研究動機

自 1990 年代，鋰離子電池就能夠成功供電給攜帶式電子產品和電動汽車。然而隨著用量增大，鋰資源不足和分布不均這個問題慢慢浮現上來。近幾年來，科學家們提出了鈉離子電池這個替代方案，其作用原理和鋰離子電池相似，但是鈉離子的半徑大於鋰離子很多。參考許多數據、文獻資料後我們發現，普魯士藍(Prussian blue, PB)及其異構物(analogue, PBA)的結構中間部位有足以容納弱鍵結的鈉離子(Na⁺)甚或鉀離子(K⁺)的孔洞，可做為下一代二次鈉電池的陰極儲電材料。然而鈉離子還是有個缺點，就是質量較重，移動時需要較高的動能，必須要高的電壓差運作，因此目前我們決定先由鈕扣型鋰電池開始著手研究。

貳、研究目的

- 一、以共沉澱法在不同溫度範圍下製備 Na-FeFe 普魯士藍異構物，共四種樣品。
- 二、以 X 光繞射儀掃描樣品，了解其原理，並學習操作儀器的方式。
- 三、透過 GSAS 軟體分析樣品晶體結構與化學成分，再繪製晶體結構圖。
- 四、計算平均粒徑及粒徑分布圖，了解溫度是否影響樣品的粒徑。
- 五、於手套箱組裝鈕扣型鋰電池，透過充放電測試電池 效能，推測效能與粒徑的關係。

參、研究設備和器材

器材	梨形漏斗 x2	燒杯 x1	250ml 量筒	離心管
	去離子水	刮勺	鐵氟龍轉子	秤量紙
	鋁箔	厚度 100 μ m 刮刀	隔離膜	瑪瑙研鉢
	玻璃滴管	簧片	重塊	電池上下蓋(CR2032)
	鐵/塑膠鑷子	電子溫度計	紅色磚塊	
藥品	氯化鐵 FeCl ₃	亞鐵氰化鈉 Na ₄ Fe[(CN) ₆]	檸檬酸鈉 Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	氯化鉀 KCl
	聚偏二氟乙烯 (PVDF)	乙炔黑 (ACET)	N-甲基吡咯烷酮 (NMP)	電解液 (EC : DEC=1 : 1 之 1M LiPF ₆ 溶液)
設備	加熱板	電子秤	離心機	烘箱
	X 光繞射儀	氣氛控制手套箱	恆溫培養箱	

肆、前言

一、普魯士藍異構物簡介

PB 的化學組成能被多次修改，卻不影響其 FCC 結構，如圖 1。而產生的一系列化合物，通常稱作普魯士藍異構物(PBA)，本實驗中就製備了其中的 Na-FeFe PBA。PBA 的通式為 AM[M'(CN)₆]，其中 A 為鹼金屬元素、M 與 M'皆為過渡金屬元素(式 1)。雖然只是過渡金屬元素的置換，但實際上所展現出的物理性質卻不盡相同。



	MnHCF	FeHCF	CoHCF	NiHCF	CuHCF	ZnHCF
Cubic ($Fm\bar{3}m$)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Rhombohedral ($R\bar{3}, R\bar{3}c$)	✓	✓	✓	✓		✓
Monoclinic ($P2_1/n$)	✓	✓				

圖 1：常見 PBA 的晶體結構 [HCF: Hexacyanoferrate = Fe(CN)₆]

二、選擇普魯士藍異構物

從參考論文中我們發現 FeHCF 與 MnHCF 的理論電容相對較高，其中 FeHCF 是較常被研究的 PBA，於是一開始選擇製備與原始 PB 結構相仿的 Na-FeFe。

PBA Cation	MnHCF	FeHCF	CoHCF	NiHCF	CuHCF
Li	190.8	190.1	188.7	94.5	92.6
Na	171.3	170.7	169.6	84.9	83.4
K	155.3	154.8	153.9	77.0	75.8

圖 2：PB 異構物的一般電池電容量比較表 (單位: mAh g⁻¹)

三、溫度對粒徑的影響

我們在網路上發現一篇有關調控反應時溫度影響 SnO₂ 奈米顆粒粒徑的論文，根據作者的實驗結果，攝氏 5 度和 50 度時粒徑較小，而 25 度時粒徑則最大，其數據如圖 4。於是我們推測調控共沉澱法製備樣品時的溫度，或許能形成粒徑大小不同的 PBA 奈米顆粒。

Reaction Temp (°C)	Average Particle Size from TEM (nm)	Crystallite Size from Scherrer's formula (nm)
5	~02	3.78
25	~10	6.67
50	~5	4.42

圖 3：SnO₂ 奈米顆粒在不同反應溫度下粒徑大小的變化

四、二次鋰電池運作原理

二次鋰離子電池的工作原理，是利用鋰離子在正負極之間嵌脫過程實現充放電。放電時，Li⁺從正極的鋰金屬板脫出，經過電解質嵌入負極，同時電子的補償電荷經外電路供給到負極，維持正負極電荷平衡。放電時則離子運動方向與放電時相反。在正常的充放電情況下，鋰離子在正負極間的嵌入脫出不破壞電極材料的基本化學結構。

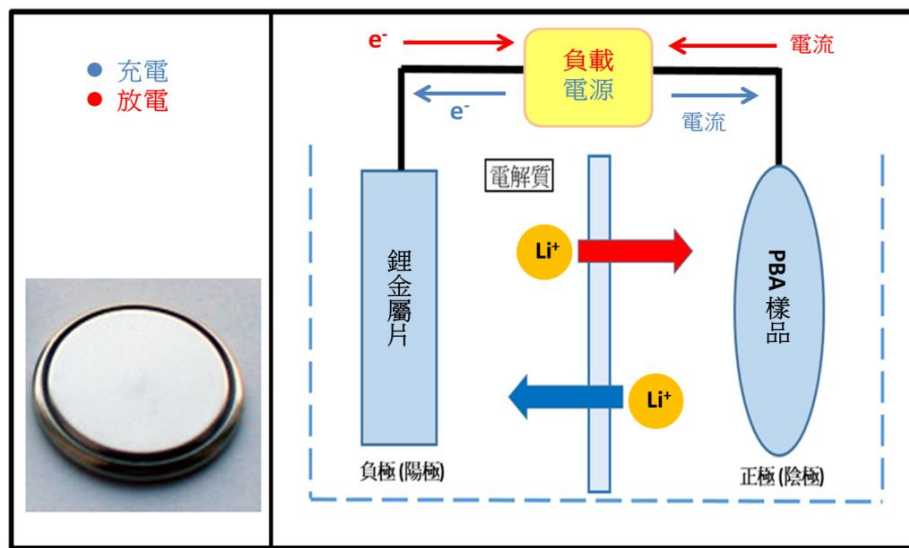
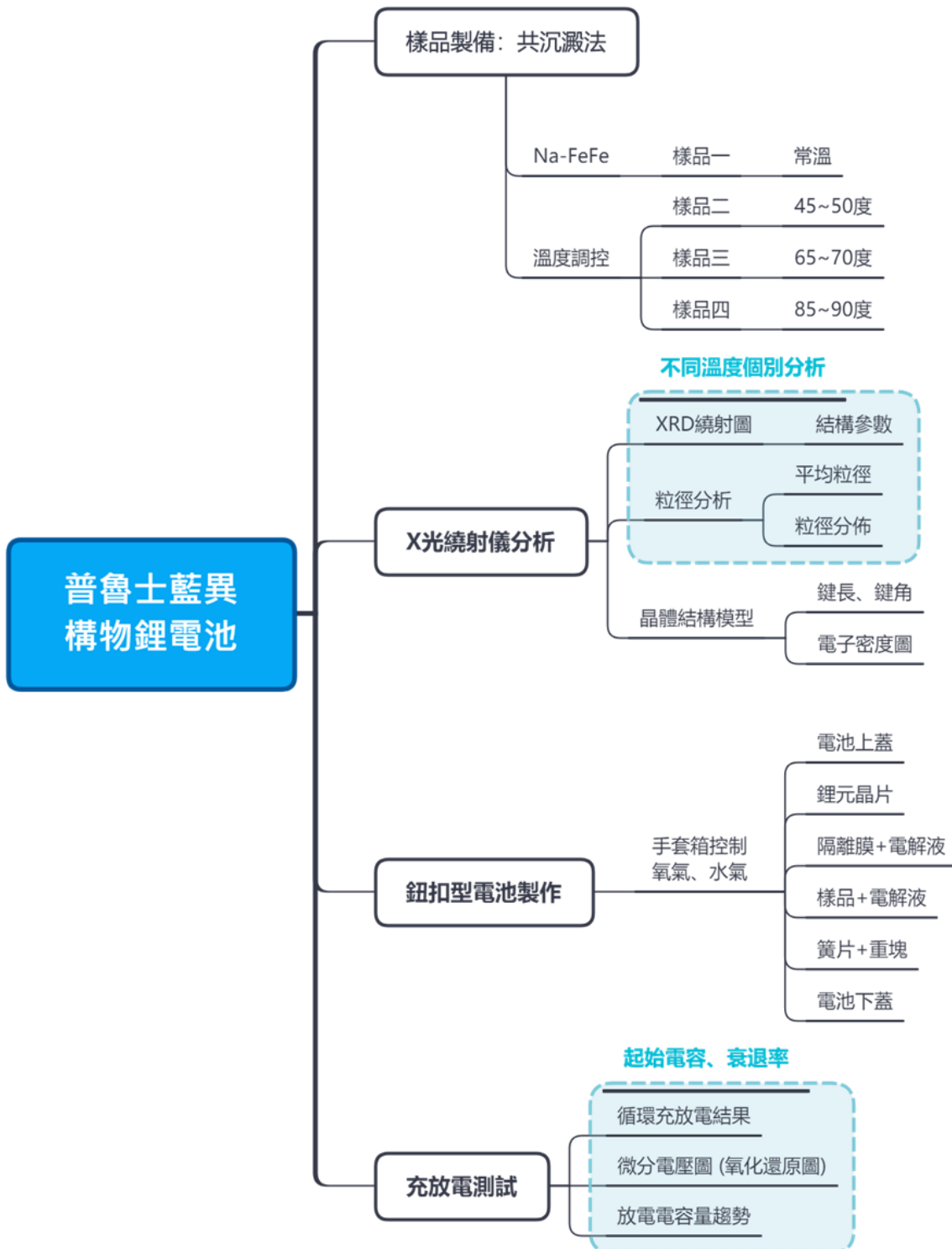


圖 4：二次鋰離子電池的運作原理是示意圖

伍、研究過程與方法

一、研究架構



二、實驗方法和步驟

(一) 以共沉澱法製備樣品

共沉澱法的定義就是將兩種以上的樣品同時滴定，常用來製作超細氧化物和粒徑微奈米等級的粒子。其中，我們用的是共沉澱法中的多相共沉澱法，也就是說沉澱物為混和物。通常製備時，會將含多種陰離子的溶液慢慢滴入沉澱劑中進行攪拌，使沉澱離子的濃度遠大於沉澱的平衡濃度。

(二) 調控溫度範圍

實驗前，我們設定了四種溫度範圍，分別是室溫 25°C、45~50°C、65~70°C 和 85~90°C，接著利用加熱板，在反應開始前將檸檬酸鈉水溶液加熱到設定溫度範圍。後來為了保持溫度，我們蒐集了一些學校垃圾場的紅色磚頭，堆疊在加熱板周圍，並以鋁箔紙包覆燒杯杯口，再打開梨形漏斗的開關。反應過程中都有將電子溫度計插入溶液中，並隨時監控，確定溫度落在設定範圍內。

(三) X 光繞射儀

1. 原理：X 光繞射 (XRD) 是最常用來分析固體 X 光波長範圍大約是 0.01 到 10nm 之間，與晶體原子間距為相同數量級，可發生光柵繞射。當 X 光射入晶體時，就會在特定角度產生建設性的繞射峰，是研究晶體原排列的重要方法。我們可以利用 (式 1) 計算晶面間距，進而推算出晶格常數，其中 d 為晶面間距， θ 為繞射角， n 為繞射級數。本實驗使用型號為 Bruker D8-Advanced 的 X 光繞射儀(X-Ray Diffraction)，其原理是以 40kV 加速電子撞擊銅靶材，造成特徵波長分別為 $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ 與 $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$ 兩道 X 光。

$$n\lambda = 2d\theta \quad (\text{式 2})$$

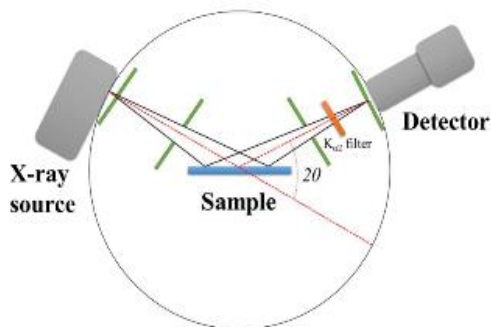


圖 5：標準 Bragg-Brentano 反射式架構

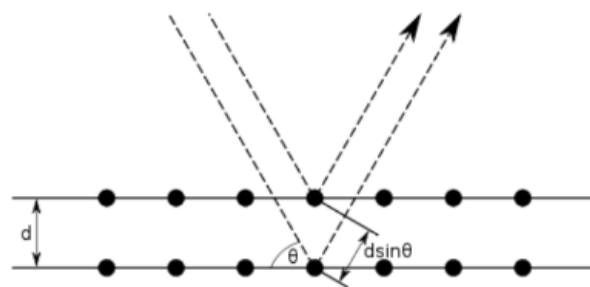


圖 6：滿足布拉格定律之 X 光示意圖

2. 操作步驟

- (1) 將做好的樣品磨成極細粉末。
- (2) 將粉末已一直線均勻放置於載物台上，如圖 7。
- (3) 調整 X 光以不同的角度入射樣品，如圖 8。
- (4) 入射光束射入樣品後會產生繞射鋒，電腦中會輸出原始數據。
- (5) 將原始數據擬合，算出原子間的距離與晶格軸間的夾角。

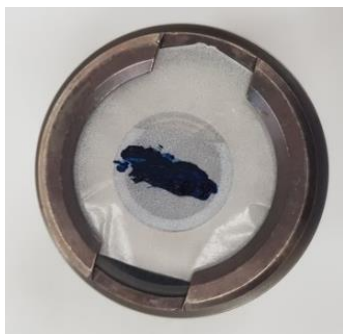


圖 7：樣品均勻放置於載物台上

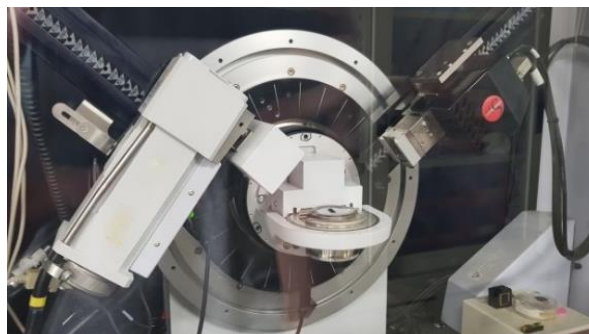


圖 8：調整 X 光入射角度

(四) 樣品分析方式種類

在粒徑分析的過程中，最常使用 X 光繞射分析(XRD)分析結構，而穿透式電子顯微鏡(TEM)和原子力顯微鏡(AFM)，這兩種方法雖然不能分析晶體內部結構，卻可以用來輔助觀察粒子的表面的凹凸起伏。TEM 需製作試片，大小必須在 3 mm 以下，製備較困難，成功率較低，而且是一種破壞性分析，須提前用化學藥劑保護樣品才能進行分析。AFM 需要將視野逐步調至狹窄的範圍，需花上許多時間，且操作時，更換懸臂需要熟練度，操作較不易。

1. 穿透式電子顯微鏡(TEM)

TEM 是將電子加速並聚集成電子束，投射到可以穿透的樣品上，所以必須提前製作試片。電子和樣品中的不同原子碰撞，從而產生立體角散射，可以觀察到粒子表面的影像。

2. 原子力顯微鏡(AFM)

AFM 是用裝有探針的懸臂，靠樣本約幾 nm 的距離，利用探針尖端的原子和樣品裡不同原子之間的原子力，來檢測樣品表面的起伏；檢測同時，會用雷射光照射懸臂背面，反射光束，使光電二極體檢測反射光，用以計算掃描器的位移量，兩者數據結合，呈現粒子表面三維圖像。

	X光繞射分析 (XRD)	穿透式電子顯微鏡 (TEM)	原子力顯微鏡 (AFM)
適用於	1.非破壞性分析 2. 檢測快速、操作簡單 3. 自動採取樣品中的大量粒子	1.可直接觀察粒子形貌 2.直接測定粒徑大小 3.可以放大10000倍或以上	1.解析度高 2.超高倍率3D測量 3.後續資料加工處理 4.無樣品製備需求
不適用於	1.不能分析非晶體材料 2.測量值可能小於實際值	1.試片需要在真空下製作 2.破壞性分析 3.不能人為選擇以獲得大小分布的特徵，過程耗時	1.成本高、操作困難 2. 需在大量的粒子上進行 3.不能人為選擇以獲得大小分布特徵，過程耗時

圖 9：比較三種樣品分析方式適用範圍

(五) GSAS 峰形分析簡介

GSAS (General Structure Analysis System) 是一個結構精算程式，主要功能為提供 X 光繞射數據擬合分析。我們的普魯士藍異構物樣品透過 X 光繞射分析所獲得之原始數據，可以使用 GSAS 進行結構擬合，之後再匯入繪圖軟體，呈現普魯士藍異構物之晶體結構模型。

- 分析重點: ①繞射峰的精確位置(帶入布拉格公式計算)，②繞射峰的相對強度(與結構因子的平方成正比)，③繞射峰半高寬(與粒徑大小有關)。
- 主要擬合公式:

$$I_{hkl} = C \cdot S \frac{M_{hkl} |F_{hkl} \cdot e^{-2M}|^2}{\sin \theta_{hkl} \sin 2\theta_{hkl}} + \text{Background} \quad (\text{式 3})$$

- 公式原理: 以下會將各參數定一做簡單的介紹

- 米勒指數 (hkl): 用以表示晶體中晶面的方向，每個數字用來表示一個維度。公式中， h 、 k 、 l 分別表示 x 、 y 、 z 軸的晶面走向。實際應用時，當晶體為立方體 (即我們的樣品， $a=b=c$ ，為晶格常數，也就是每單位晶格的邊長)，即可帶入公式 $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ 。接著在利用前面提到的布拉格公式即可得到特定繞射峰的位置。
- 結構因子 F_{hkl} : 樣品的每個晶面都被入射光照射到才能完全顯現，此即以數學式表示條件。主要算式為：

$$\mathbf{F} = \sum_i f_i \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{式 4})$$

F 為結構因子，f 為散射長度，k 為入射波向量，r 則是實晶格向量。如此一來便能計算單位晶格結構符合哪個不消光條件，如圖 10。

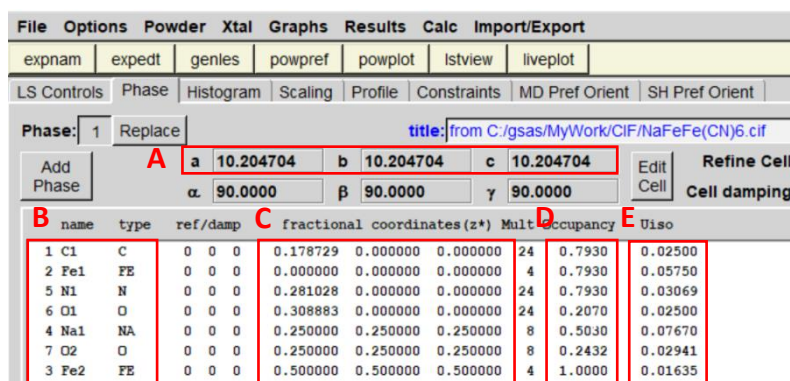
繞射面	不消光之條件 (n為整數)	繞射消光詮釋	對稱元素符號
hkl	h+k+l=2n	體心晶格	I
	h+k=2n	C-面心晶格	C
	h+l=2n	B-面心晶格	B
	k+l=2n	A-面心晶格	A
	h,k,l 全奇或全偶	面心晶格	F
	h+k+l=3n	菱形晶格基於六面指標	R
	h+k+l=3n	六面晶格基於菱形指標	H

圖 10 : hkl 晶格之不消光條件與對稱情形

- (3) 空間群: 用來描述單位晶格中的空間對稱性，標記形式為 Apqr，正方晶系中 pqr 分別描述沿 a、a+b+c、a+b 方向上的對稱性。我們的結構即記做 Fm-3m，其中 F 表示面心晶格，m 表示鏡面反射，3 表示旋轉對稱 (360/3=120→每 120 度具有一個等位點，正負只是正反轉之差)。<註> fcc 結構: h、k、l 全為奇或偶，I=(4f)²。
- (4) 重複因子 M_{hkl} : 晶面中，因空間對稱性產生的相對應的面數，公式為 2ⁿ，n 是 h、k、l 中不為零的數目。
- (5) 溫度因子 F_{hkl} : 原子受到 X 光照射開始擾動，因產生振動範圍感覺大小增加了。而溫度越高振幅會越大，因此低溫下數據較準確。GSAS 程式中晶格參數的 $U_{iso} = \Delta u_i^2$ ，而 $B_{iso} = 8\pi^2 U_{iso}$ 。在此可代入最開始的擬合公式，2M 為 Debye-Waller factor:

$$e^{-2M} = e^{-8\pi^2 \Delta u_i^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}} \quad (式 5)$$

- (6) 實際操作介面重點簡介



File Options Powder Xtal Graphs Results Calc Import/Export																							
explan		expt		genes		powpref		powplot		lstview		liveplot											
LS Controls			Phase			Histogram			Scaling			Profile			Constraints			MD Pref Orient			SH Pref Orient		
Phase: 1		Replace		title: from C:/gsas/MyWork/CIF/NaFeFe(CN)6.cif																			
Add Phase		A		a 10.204704		b 10.204704		c 10.204704		Edit Cell		Refine Cell											
				alpha 90.0000		beta 90.0000		gamma 90.0000		Cell damping													
B				C				D		E													
name	type	ref/damp	fractional coordinates (z*)			Mult	Occupancy	Uiso															
1 C1	C	0 0 0	0.178729	0.000000	0.000000	24	0.7930	0.02500															
2 Fe1	FE	0 0 0	0.000000	0.000000	0.000000	4	0.7930	0.05750															
5 N1	N	0 0 0	0.281028	0.000000	0.000000	24	0.7930	0.03069															
6 O1	O	0 0 0	0.308883	0.000000	0.000000	24	0.2070	0.02500															
4 Na1	NA	0 0 0	0.250000	0.250000	0.250000	8	0.5030	0.07670															
7 O2	O	0 0 0	0.250000	0.250000	0.250000	8	0.2432	0.02941															
3 Fe2	FE	0 0 0	0.500000	0.500000	0.500000	4	1.0000	0.01635															

- A. 單位晶格邊長，a=b=c
- B. 樣品包含原子種類
- C. 原子位置 (X 軸可擬合)
- D. 原子在晶格中占的比率
- E. Uiso (溫度造成的誤差)

圖 11 : Phase 介面

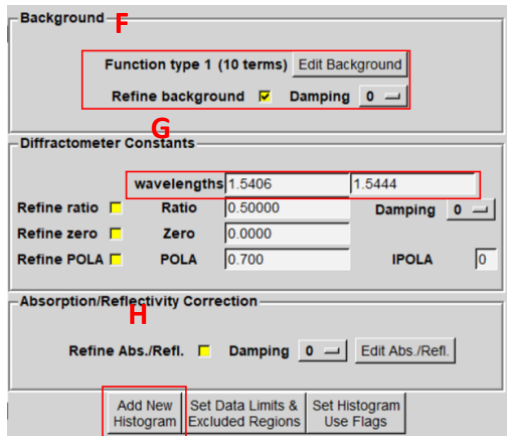


圖 12 : Histogram 介面

- F. 選擇擬合背景公式，並進行手動擬合
- H. 選擇樣品數據的檔案(先轉成 gsas 檔)

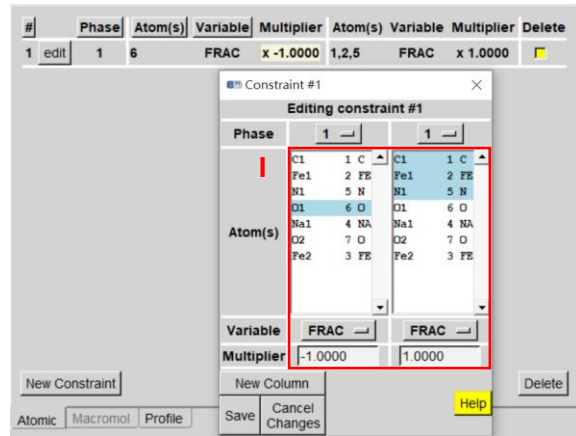


圖 13 : Constraints 介面

- G. 匯入 X 光繞射儀相關參數 (波長)
- I. 設定特定原子間的互補關係

(7) 勾選的為可擬合的數值，過程中要不斷注意 X^2 的值是否變小，且最後應小於 2。

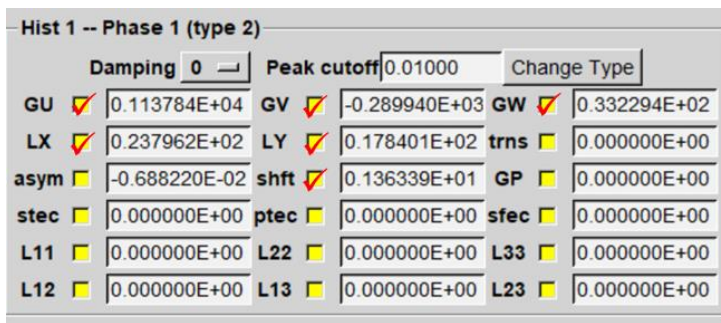


圖 14 : Profile 介面

(六) 計算平均粒徑

斯瑞爾公式 (式 6)，是由荷蘭化學家德拜和他的研究生斯瑞爾提出的，是著名的粒徑分析的公式。

其中 B 為峰寬，斯瑞爾常數 K 與選擇計算的峰有關， λ 為 X 射線波長，L 為粒徑 (非單位晶格大小，而是很多單位晶格堆疊在一起的大小)， $\cos \theta$ 的角度為該峰形成的位置 (看 X 軸，計算時一律要將數據轉成弧度計算)。利用這個公式，我們就可以計算樣品的

平均粒徑。計算平均粒徑 d 的公式 (式 7) 中，W 表示半高寬 (FWHM)，而常數 K 在此為 0.89，X 射線波長則為 1.54 奈米。

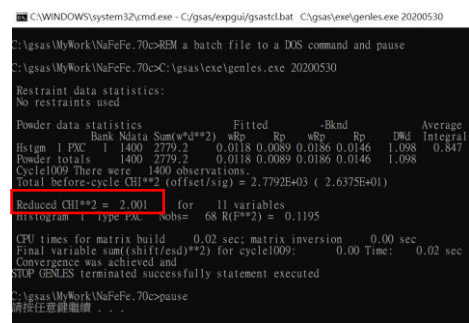


圖 15 : Constraints 介面

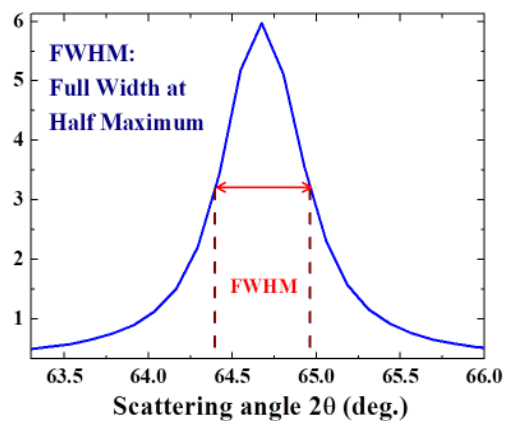


圖 16 : 半高寬 (FWHM) 示意圖

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (\text{式 6})$$

$$d(2\theta) = \frac{K\lambda}{W \cos \theta} \quad (\text{式 7})$$

峰寬	狹縫數量	原子數量	粒徑SIZE
窄	多	多	大
寬	少	少	小

圖 17：半高寬峰寬之意義

我們將數據轉成 csv 檔 (Excel 可開啟) 匯入程式 Origin 2020。先設定其中一個峰的角度範圍，選擇 Multiple Peak Fit，並以 Lorentz 函數進行擬合。用此步驟擬合前四個顯要的峰，過程中將 Xc (峰對應的角度)、w (半高寬)複製至 Excel 帶入公式，即可得到每個數據的 x、y 軸座標還有分布圖，加上趨勢線後就得到斜率就能估算平均粒徑。

(七) 繪製粒徑分布圖

同樣將數據轉成 csv 檔 (Excel 可開啟) 匯入程式 Origin 2020，但須先將角度轉換成弧度。以 Nonlinear Curve 擬合弧度最小的兩個明顯的峰，並設定相關限制。結束擬合後開啟 Simulate Curve，用 Lognormal 公式，將剛才得到的數值輸入，即可得到粒徑分布圖。

(八) 電池材料製備

1. 調配漿料

(1) 將樣品加入，比例如下表 (單位:克)：

Na-Fe-Fe (g)	PVDF	乙炔黑	NMP
0.3	0.075	0.0875	2.357

- (2) 秤 0.075g 聚偏二氟乙烯(PVDF)粉末與 2.357g N-甲基吡咯烷酮(NMP)在密封瓶中以轉子拌合 12 小時，此時溶液必須呈透明稠狀。
- (3) 秤 0.3g 樣品與 0.0857g 乙炔黑於瑪瑙鉢中均勻混合，倒入密封瓶攪拌 12 小時。
- (4) 將 PB 樣本與 PVDF、乙炔黑、NMP 混和，其重量比為 7:2:2:50。
- (5) 可視情況額外添加適量 NMP 調整濃度和微量增加 PVDF 提升漿料附著性。

2. 塗佈極片

- (1) 混和後漿料使用厚度 100 μm 刮刀均勻塗佈在鋁箔上，如圖 18。
- (2) 送入真空烘箱以 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 24 小時，接著以真空袋封裝，如圖 19。
- (3) 使用沖片機分別將完成烘烤的極片打成直徑 10mm 及 15mm 圓片，如圖 20。

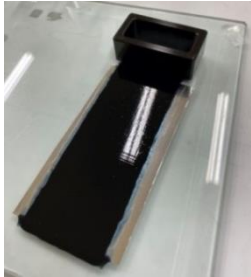


圖 18：使用厚度 100 μm 刮刀均勻塗佈在鋁箔上



圖 19：烘乾極片真空袋封裝



圖 20：完成烘烤的極片 10mm 及 15mm 之圓片

3. 電池組裝

(1) 原理

電解液 (EC : DEC=1 : 1 之 1M LiPF_6 溶液) 中的 LiPF_6 有相當的解離度，然而相對於解離， LiPF_6 更容易發生平衡反應，不過當 LiPF_6 及 PF_5 溶於水，會產生 $\text{POF}_3(\text{sol.})$ ，使 $\text{LiF}(\text{s})$ 溶解度增大，因而釋放 Li^+ 。

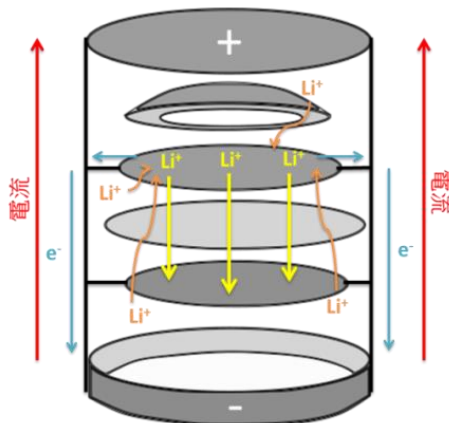
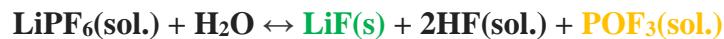


圖 21：鋰電池運作示意圖

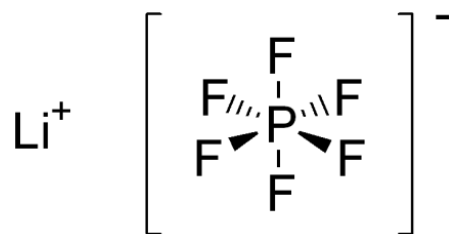


圖 22： LiPF_6 解離示意圖

一般鈕扣電池的構造如圖 21，我們使用的電池殼為 CR2032 標準扣式規格。以市售的 3V 鈕扣型鋰電池來看，CR 指的是正負電極分別為二氧化錳及鋰金屬，而 2030 則表示電池直徑為 20mm、厚度 3.2mm。我們將正極原來的二氧化錳替換為樣品 1~4，如圖 23、24。

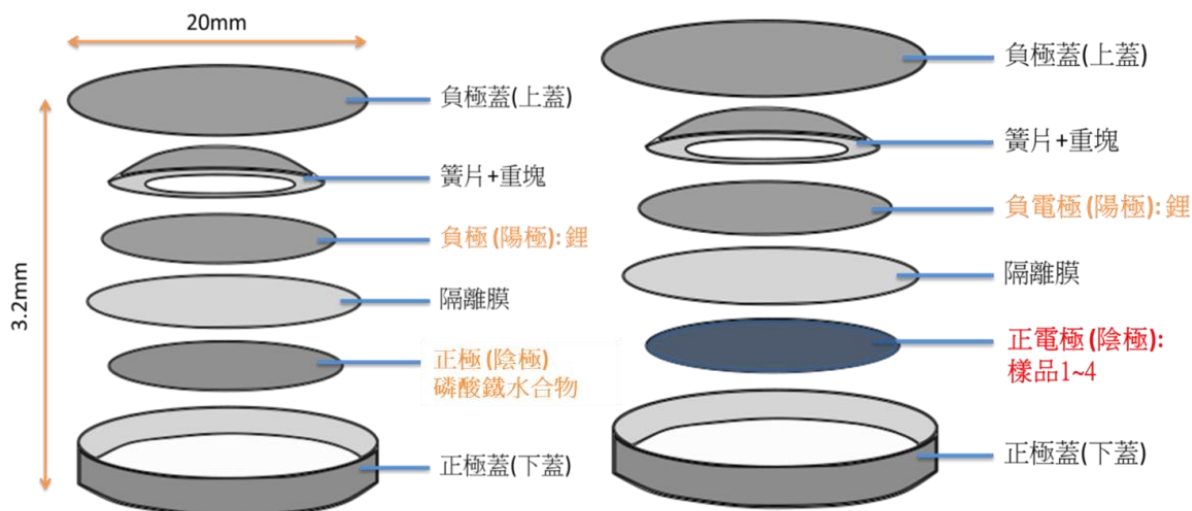


圖 23：原始電池的構造示意圖

圖 24：將正極替換為樣品
鈕扣電池的構造示意圖

(2) 步驟：組裝過程皆在氣氛控制手套箱中進行，水氣與氧氣控制在 1ppm 以下，能避免鋰與空氣接觸後氧化。

- A. 以直徑 13mm 的空心鐵棒輕壓鋰金屬薄片，製成圓形薄片，如圖 25。
- B. 以鐵鑷子夾取極片(樣品)浸入電解液，如圖 26，接著將極片置於電池下蓋正中央，隔離膜同樣浸入電解液，並置於極片上方，如圖 27。註：隔離膜為分離鋰金屬與樣品避免接觸短路之用，但膜上仍有微小孔洞允許鋰離子通過。
- C. 以塑膠鑷子夾取鋰圓薄片置於重塊與簧片的合體上。註：重塊與簧片分別提供足夠的極片接觸壓力與電池結構支撐，且簧片凹面須朝上不可反置。



圖 25：壓製 13mm
鋰金屬薄片



圖 26：極片浸入電解液



圖 27：隔離膜置於
極片上方

- D. 將有鋰圓薄片的那面朝下，把重塊與簧片的合體壓在隔離膜上，如圖 28。註：樣品面積必須小於鋰金屬片，使得鋰金屬片能完全覆蓋樣品。
- E. 以滴管抽取電解液添加在各部件之間，為確保電解液確實充滿整顆電池，應刻意過量添加，如圖 29。完成組裝後輕壓上蓋，多餘的電解液會從縫隙溢出，如圖 30，接著以油壓式封裝機密封電池，如圖 31。

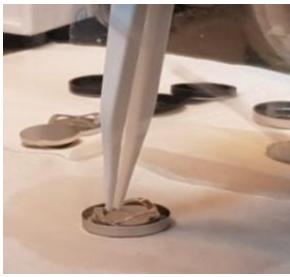


圖 28：重塊與簧片的合體壓在隔離膜上



圖 29：管抽取電解液添加在各部件之間



圖 30：壓上上蓋



圖 31：油壓式封裝機密封電池



圖 32、33：鋰電池組裝完成



(九) 充放電測試原理

鈕扣型鋰電池充電時，電子會由充電器經過陽極材料，且陽極的鋰離子則離開陰極，經過電解液進入陽極；放電時則相反。正常情況下，鈕扣型鋰電池的壽命可循環高達 500 次，而電容量仍保持原本的 80% 以上。



圖 34：進行充放電測試

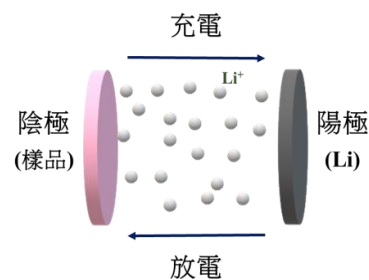


圖 35：充放電測試原理示意圖

陸、研究結果

一、樣品之製作方法、X 光繞射、晶體結構與化學成分分析

(一) 樣品一：Na-FeFe PBA 於室溫下製備

1. 製作方法

我們嘗試的是 Rojo (Piermas-Mun˜oz *et al.*, 2016) 使用的配方，能避免有毒物質 NaCN 的產生，並提高鈉含量。他將 FeCl_2 和 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混和產生 Na-Fe-Fe PBA 和 NaCl (式 1)。為了使電池能實際應用，鈉含量越高越好，因此我們還用了 Huang *et al.* (Liu *et al.*, 2015b) 的方法，同時加入 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (檸檬酸鈉)。



我們以共沉澱法製備樣品 (Na-Fe-Fe 奈米粒子)，實驗皆在室溫 25°C 下進行，如圖 36。

- (1) 將 FeCl_3 、 $\text{Na}_4\text{Fe}[(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 分別溶入 200 ml 去離子水，製成 A、B、C 液。

各藥品使用濃度 (M)：

FeCl_3	$\text{Na}_4\text{Fe}[(\text{CN})_6]$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	平均產量(g)
0.06	0.04	0.04	1.63

- (2) 將 A 液及 B 液分別裝入兩個梨型漏斗中，以 6 秒 1 滴的速率滴入裝有 C 液的燒杯，過程中使用鐵氟龍轉子於燒杯中以 100rpm 保持攪動。
- (3) 倒入 50 毫升濃度 1M 的 KCl 攪拌 30 秒使溶液聚沉。
- (4) 使用離心機分離出深藍色沉澱物並倒掉廢液。
- (5) 以 95% 乙醇潤洗沉澱物 3 次以除去多餘的氯離子 (因沉澱物溶於乙醇，而氯離子不溶於乙醇)，並送入真空烘箱 90°C 烘烤 12 小時。
- (6) 以瑪瑙研鉢研磨成粉，並紀錄粉末重量。

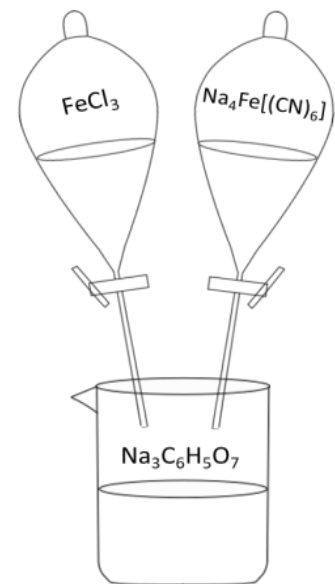


圖 36：樣品製備裝置架構示意圖

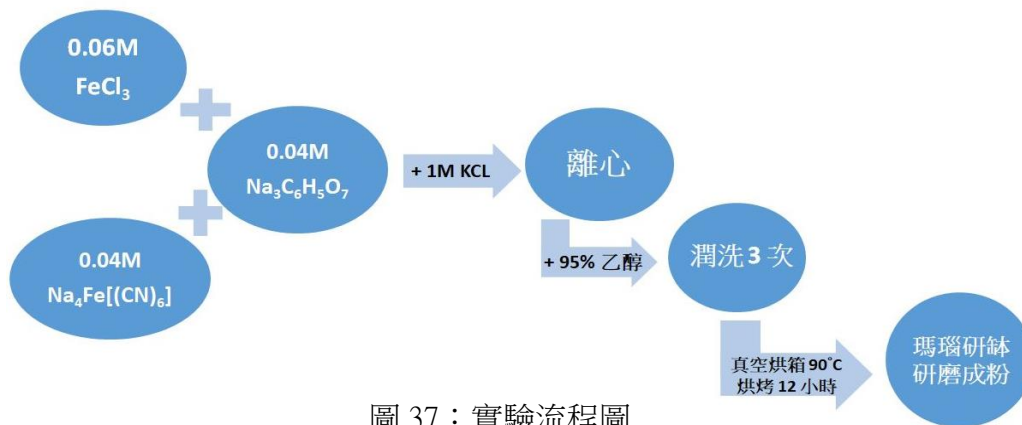


圖 37：實驗流程圖

2. X 光繞射、晶體結構與化學成分分析

- (1) H₂O 假設在兩個位置上，分別為在 24e 取代 C-N 鍵和在 8c 取代鹼金屬。由於 X 光難以鑑別 H 的存在，故精算過程中以 O 代表 H₂O。
- (2) 樣本一在室溫下讀取的 X 光繞射(黑色 x 符號)，實線為以 GSAS 程式進行峰形精算擬合(數據擬和峰形分析)的結果。數據下方的直立短線為計算所得的繞射峰位置，藍色線顯示擬合計算值與實驗值的差

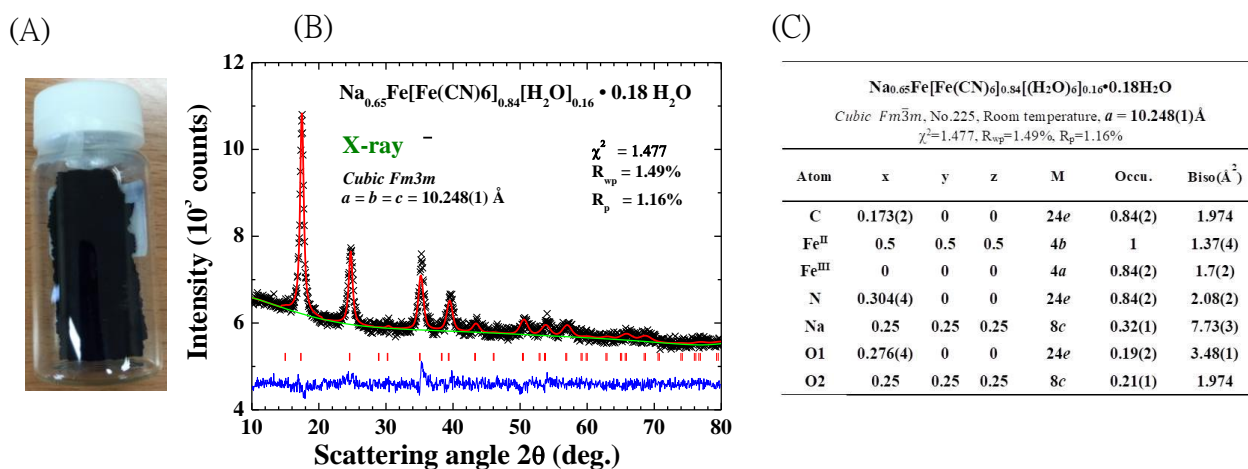


圖 38：(A)樣品一呈現深藍色澤。(B)在室溫讀取的 X 光繞射圖。

(C)透過 GSAS 精算所求得之晶體結構參數值。

- (3) 透過 GSAS 精算，比對各種結構模型，確認樣品一為立方體結構 (Cubic)。
- (4) 圖(B)中的繞射峰代表掃描不同階段(角度)產生繞射的粒子。
- (5) 除來自普魯士藍的結構繞射峰外，繞射譜圖在散射角 20 度附近，還出現一很寬的繞射峰。該非對稱寬繞射峰來自於非結晶水，存在於樣品顆粒間，可以再烘乾減少水含量。

- (6) 樣品一的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.248\AA 。
- (7) 精算後所求得之樣品一化學式為 $\text{Na}_{0.65}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.84}[\text{H}_2\text{O}_6]_{0.16} \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$
- (8) 將結構參數匯入繪圖軟體Diamond得到樣品一之晶體模型，可知結構為立方體 (cubic)。其中紅色為 C，藍色為 N，藍綠色為 O，灰色為 H，黃色為 Fe 離子，紫紅色為 Na。Na⁺填補了部分孔洞，而水則取代了一些 C 和 N 的位置，如右圖 39。
- (9) 利用晶格常數計算各原子間的鍵長，並繪製其結構圖，如圖 40。
- (10) 將結構參數匯入繪圖軟體Vesta得到樣品一之電子分布圖，如圖 41。

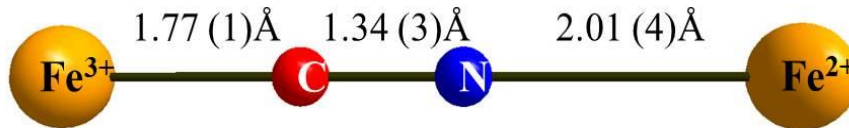
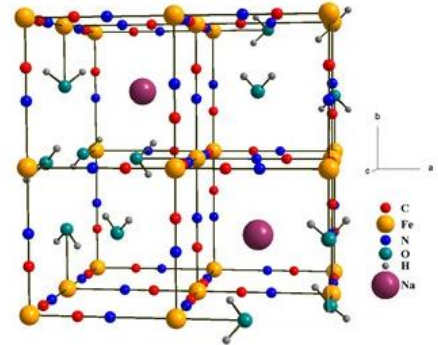


圖 40：根據樣品一結構參數所繪製之原子鍵長

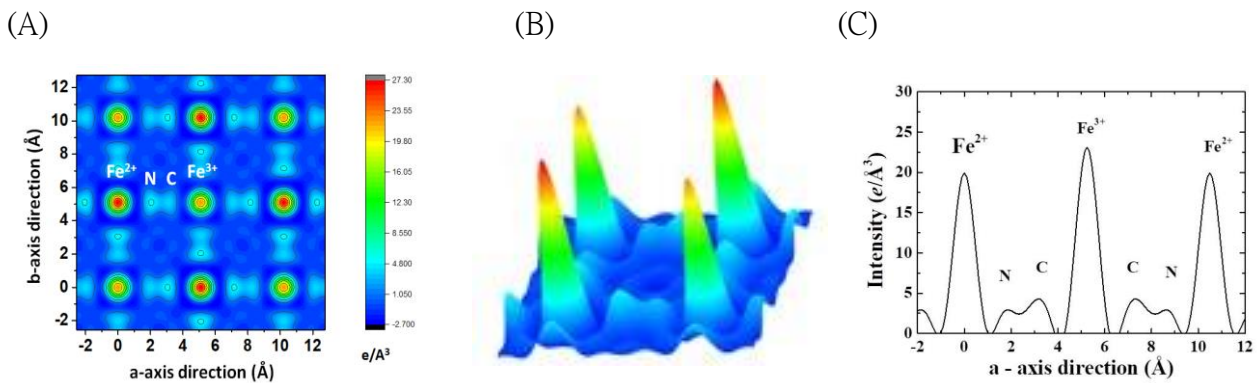


圖41：(A)中顏色由紅到藍的變化晶體結構中各位置的電子密度分布圖，單位為 $e/\text{\AA}^3$ ，其中 e 是電子電量，圖可以推測出何者為Fe(III)(電子密度較低)，何者為Fe(II)(電子密度較高)。再對照圖41 (B)，即可印證樣品一的結構及其Fe離子的價數。圖41 (B)為電子密度的立體分布圖，可以更清楚比較各離子的電子密度。圖41 (C)顯示沿晶格點位置橫切的電子密度分布圖，顯示樣品一的結構中鍵接C的Fe離子為Fe(III)，而鍵接N的Fe離子為Fe(II)。

(11) 以斯瑞爾方法從X光繞射峰計算樣品一的平均粒徑為 26 nm。

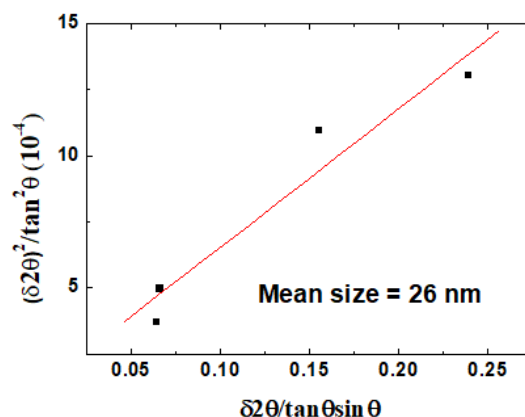


圖42：以斯瑞爾公式計算樣品一的平均粒徑

(一) 樣品二、三、四：Na-Fe-Fe PBA 於不同溫度下製備

1. 製作方法：由於參考論文並未解釋製控溫方式，我們嘗試以最簡單的加熱方式改變溫度，同樣用共沉澱法製作樣品二、三、四。

(1) 將 FeCl_3 、 $\text{Na}_4\text{Fe}[(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 分別溶入 200 ml 去離子水，製成 A、B、C 液。

各藥品使用濃度 (M)：

FeCl_3	$\text{Na}_4\text{Fe}[(\text{CN})_6]$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	平均產量(g)
0.06	0.04	0.04	1.63

(2) 以加熱板加熱檸檬酸鈉水溶液至設定溫度範圍，先不開啟梨形漏斗開關，其中樣品二：45 ~ 50°C / 樣品三：65 ~ 70°C / 樣品四：85 ~ 90°C。

(3) 將磚塊包圍加熱裝置保溫，並以鋁箔紙封住燒杯口，使系統均勻受熱。如圖 43，

(4) 將 A 液及 B 液分別裝入兩個梨型漏斗中，以 1 秒 1 滴的速率滴入裝有 C 液的燒杯，過程中使用鐵氟龍轉子於燒杯中以保持低速 30rpm 攪動，如圖 44。

(5) 放置於恆溫培養箱中維持溫度，如圖 46，粒徑成長成三種尺寸。

(6) 倒入 50 毫升濃度 1M 的 KCL 攪拌 30 秒使溶液聚沉。

(7) 使用離心機分離出深藍色沉澱物並倒掉廢液。

(8) 以 95% 乙醇潤洗沉澱物 3 次以除去多餘的氯離子 (因沉澱物溶於乙醇，而氯離子不溶於乙醇)，並送入真空烘箱 90°C 烘烤 12 小時。

(9) 烘烤時的鋁箔紙戳洞，直徑約 2mm 大小，如圖 47，如此做法可使烘烤時均勻受熱。

(10) 紀錄粉末重量，輕輕用捏子夾緊，放入樣本瓶備用，做 XRD 掃描及顯微鏡觀察，注意先不要研磨，避免破壞晶格。

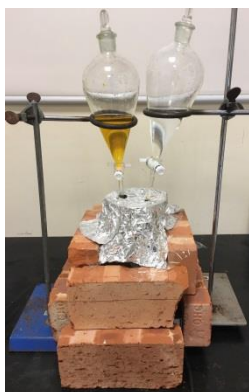


圖 43：磚塊及鋁箔紙保溫裝置 圖 44：製作樣品二裝置 圖 45：以電子溫度計調控溫度



圖 46：透過恆溫培養箱維持溫度 圖 47：以鋁箔紙包覆戳洞示意圖

● 肉眼觀察調控溫度下樣品的不同

溫度 (°C)	45 ~ 50 °C	75 ~ 80 °C	85 ~ 90 °C
烘乾前比較	和原本差不多	較濃稠	最濃稠
烘乾後比較	顆粒變大	顆粒更大	片狀

2. X 光繞射與粒徑分析

- 樣品二：45 ~ 50°C

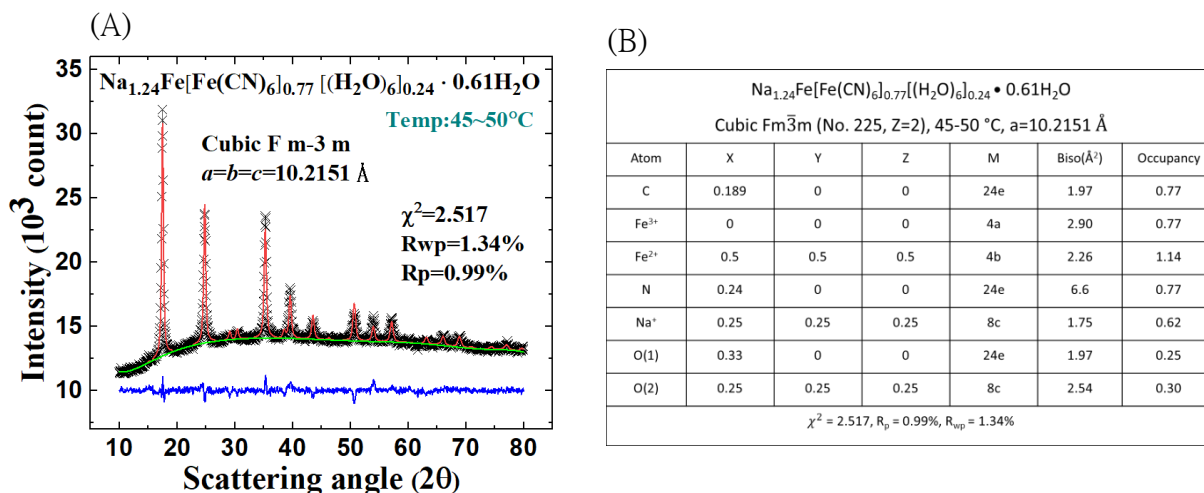


圖 48：(A)在室溫讀取的 X 光繞射圖 (B)透過 GSAS 精算所求得之晶體結構參數值

- (1) 透過GSAS精算，比對各種結構模型，確認樣品二也為立方體結構(Cubic)。
- (2) 樣品二的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.2151 \AA 。
- (3) 精算後所求得之樣品二化學式為 $\text{Na}_{1.24}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.77}[(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.24} \cdot 0.61\text{H}_2\text{O}$ 。
- (4) 繞射譜圖在散射角 20° 附近，出現一寬的繞射峰。來自於非結晶水，所以樣品二中仍有少許液態水，可以再烘乾減少水含量。
- (5) 以斯瑞爾方法從X光繞射峰計算樣品一的平均粒徑為 32 nm ，比起常溫大了 6 nm 。

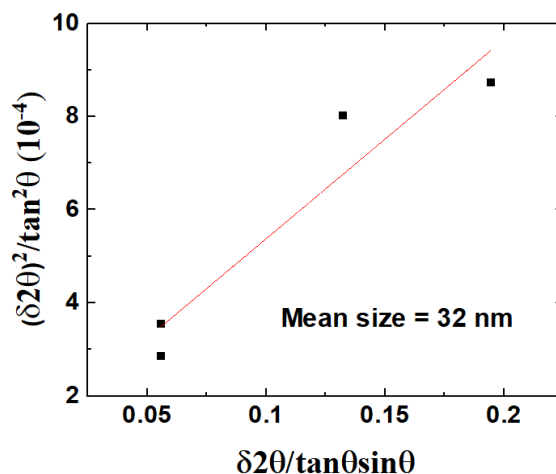


圖49：以斯瑞爾公式計算樣品二的平均粒徑

- 樣品三：65 ~ 70°C

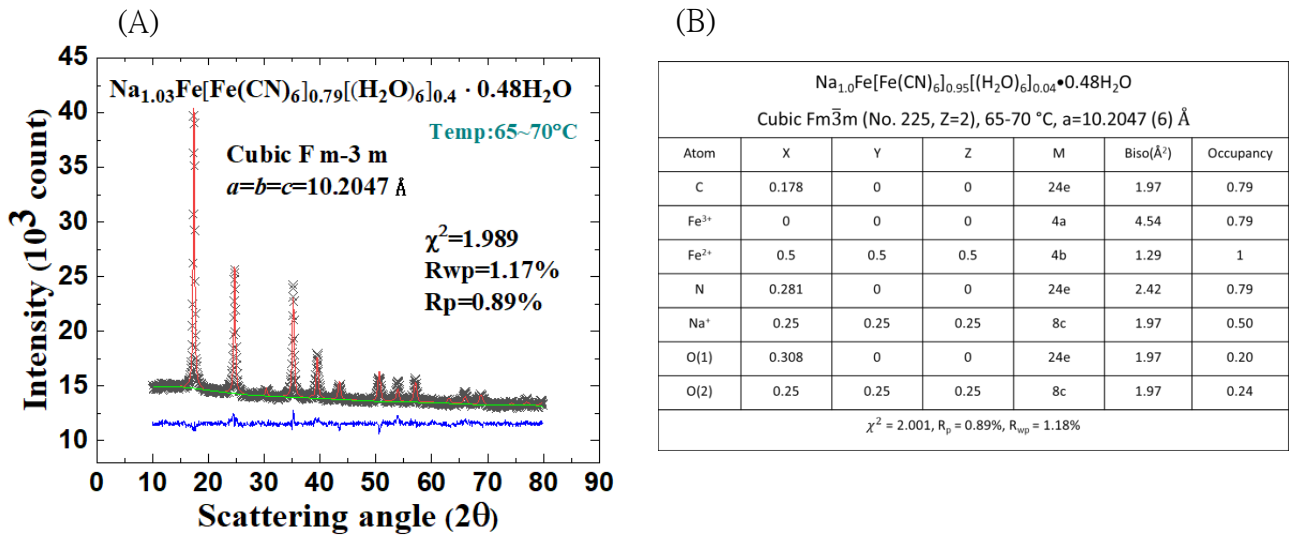


圖 50 : (A) 在室溫讀取的 X 光繞射圖 (B)透過 GSAS 精算所求得之晶體結構參數值

- (1) 透過GSAS精算，確認樣品三也為立方體結構 (Cubic)。
- (2) 除結構繞射峰外，並未出現代表液態水的寬峰，可見烘乾過程處理得很好。
- (3) 樣品三的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為10.2047Å。
- (4) 精算後所求得之樣品三化學式為 $Na_{1.03}Fe[Fe(CN)_6]_{0.79}[H_2O_6]_{0.4} \cdot 0.48H_2O$ 。
- (5) 以斯瑞爾方法從X光繞射峰計算樣品三的平均粒徑為 38 nm，比樣品二大6 nm。

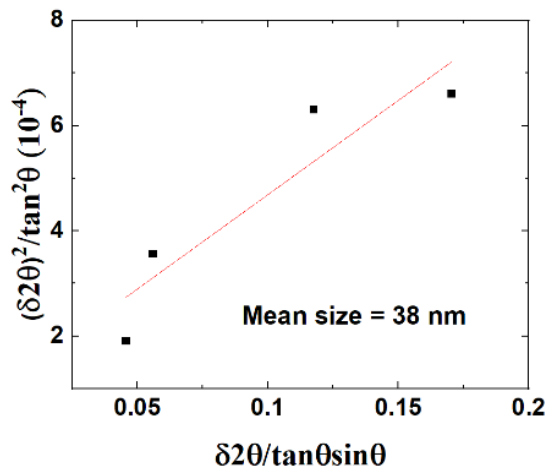


圖51：以斯瑞爾公式計算樣品二的平均粒徑

● 樣品四：85 ~ 90°C

- (1) 由於烘烤後的碎片很大顆且很有光澤，我們利用解剖顯微鏡觀察樣品四，如圖 52。可看出顆粒較之前都大的許多，讓我們對計算其粒徑充滿了期待。

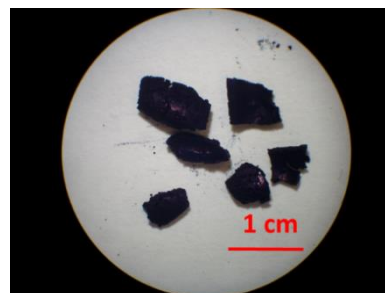


圖 52：85 ~ 90°C 樣品於解剖顯微鏡觀察示意圖

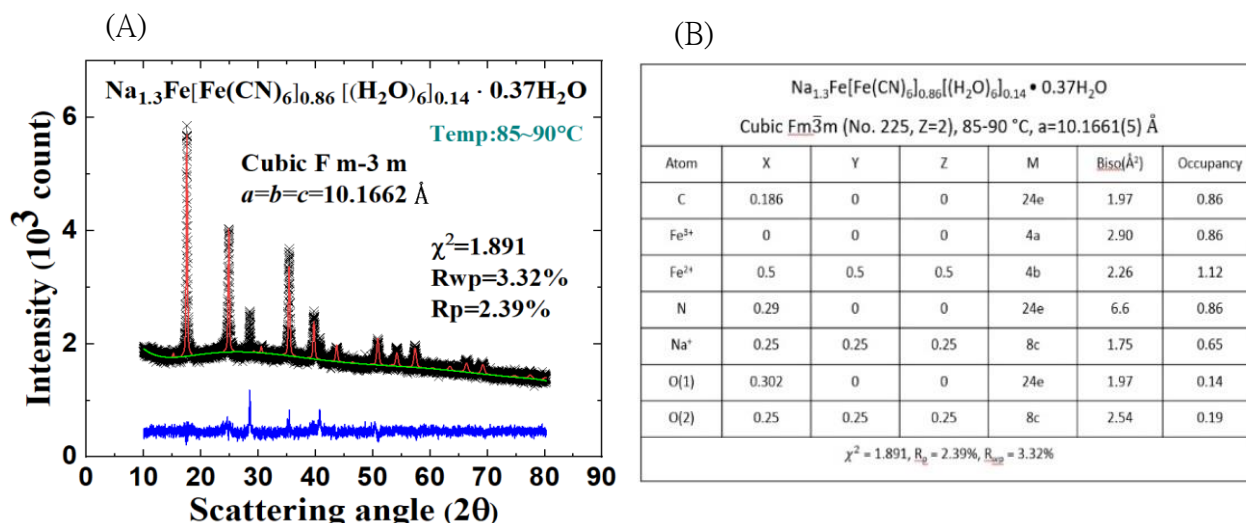


圖 53：(A) 在室溫讀取的 X 光繞射圖 (B) 透過 GSAS 精算所求得之晶體結構參數值

- (2) 可發現約在繞射角 28 度和 41 度時出現兩不明繞射峰，推測為雜質相，精算時可忽略。
- (3) 樣品四的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.1662 Å。
- (4) 精算後所求得之樣品四化學式為 $\text{Na}_{1.3}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.86}[(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.14} \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ 。
- (5) 以斯瑞爾方法從 X 光繞射峰計算樣品四的平均粒徑為 62 nm，比其他樣品都大許多。

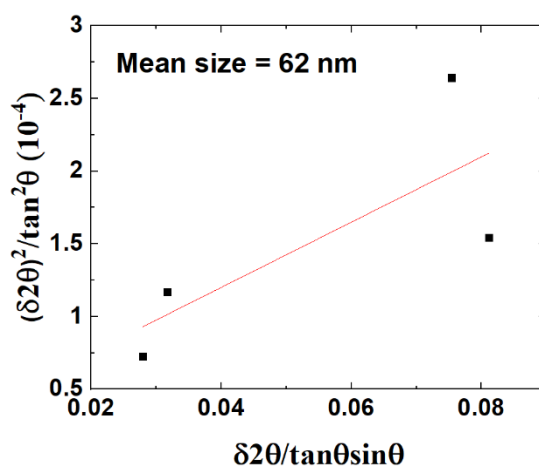


圖 54：以斯瑞爾公式計算樣品四的平均粒徑

二、充放電效率

- 充放電效率測試的電流為 0.03 mA，充電達到 3.7 V 就停止充電，轉而進行放電，放電至 1.5 V 就停止放電，開始另一充放電循環。
- 起始 3 次充放電循環，以較小電流 0.01 mA 進行，在於穩定陰極板及電解液成份，每次循環約需 24 小時，這 3 次充放電循環不計入考量。
- 陰極極片裡 PBA 的質量標示在格圖示裡。
- 電容量計算，以 mAh/g 為單位： $0.03\text{mA} \times \text{充或放電時間(hour)}/\text{PBA 質量}$ 。

現行商購鋰離子鈕扣電池				
陰極板宿主材料	LiCoO ₂	Li ₂ Mn ₂ O ₄	LiFePO ₄	Li ₂ FePO ₄ F
電容量 (mAh/g)	140	100	100	115

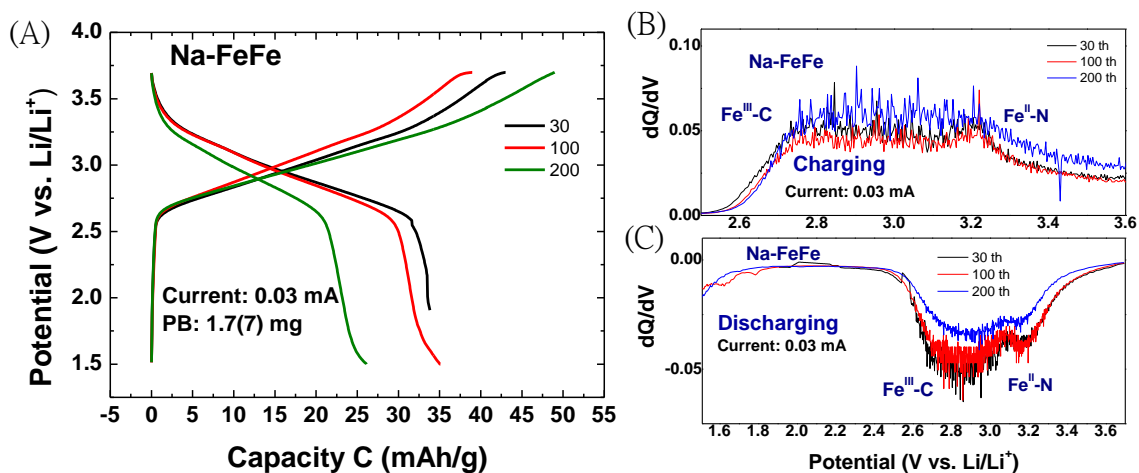


圖55：樣品一電池的充放電測試圖。(A) 第30、100、200次充放電循環，電位隨電容量改變圖。(B)(C) 第30、100、200次充電循環，電容隨累積電壓改變圖。

(一) 樣品一(室溫) 電池的充放電效率

1. 起始電容量可以達到 35 mAh/g。200 次充放電循環後，電容量降到 25 mAh/g，但充放電循環後電容量衰退量大幅降低，電容量呈顯穩定。[圖 55(A)]
2. 從第 100 次到第 200 次充放電循環後，電容量降低 10 mAh/g；從第 35 次到第 100 次充放電循環後，電容量維持穩定，未見衰退。[圖 55(B)]
3. 圖 55(B)與圖 55(C)分別由圖 52(A)曲線微分所得，表示充電時電荷儲存到 PBA 的效率，以電容 dQ/dV 隨積存電壓 V 的變化表示 PBA 中 Fe 離子進行氧化循環效率。
4. 圖 55(B)與圖 55(C)均在 2.8 V 和 3.2 V 出現一個峰，只是圖 55(B)(充電)峰型較不明顯。由此可知 PBA 中 Fe^{III}-C 和 Fe^{II}-N 有氧化循環的效率，藉由從 Fe^{III} 轉移電子到

C 離子，提供 Li^+ 離子儲存進晶格中容置鹼金屬離子的位置。

(二) 樣品二(45 ~ 50°C) 電池的充放電效率

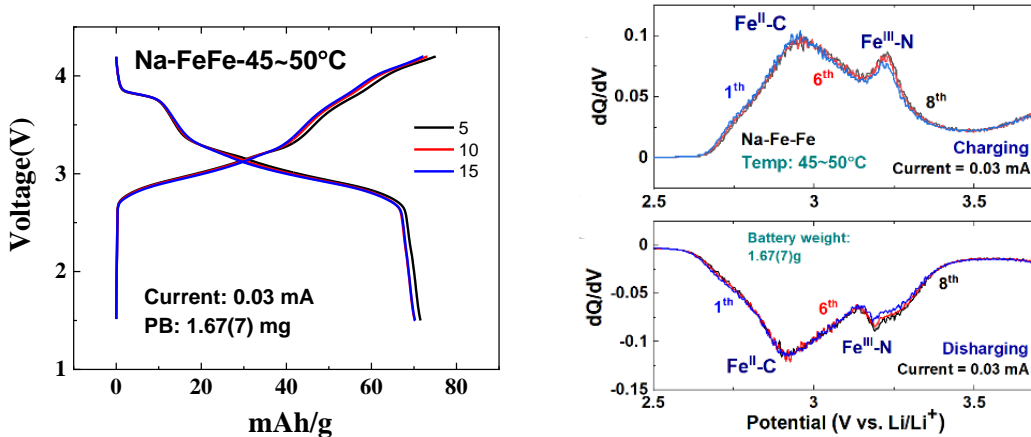


圖56：樣品二 (45 ~ 50°C) 電池的充放電測試圖。(A) 第5、10、15次充放電循環，電位隨電容量改變圖。(B)(C) 第5、10、15次充電循環，電容隨累積電壓改變圖。

1. 起始電容量可以達到 71 mAh/g，比起常溫的電容量，上升了 36 mAh/g，推測是因為溫度使粒徑變大，進而提升電容。
2. 樣品二起始電容甚至高於粒徑最大的樣品三 (85~90 度)，可見電容與粒徑並於直接關係，而是在特定範圍下，能有最好的效能。
3. 15 次充放電循環後，電容量幾乎沒變，只下降約 1 mAh/g，電容量呈顯非常穩定。
[圖 56(A)]
4. 圖 56(B)與圖 56(C)分別由圖 56(A)曲線微分所得，表示充電時電荷儲存到 PBA 的效率，以電容 dQ/dV 隨積存電壓 V 的變化表示 PBA 中 Fe 離子進行氧化循環的效率。
5. 圖 56(B)與圖 56(C)均在 2.9 V 和 3.2 V 出現一明顯的峰，顯示 PBA 中 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}$ 和 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}$ 有氧化循環的效率，藉由從 Fe^{III} 轉移電子到 C 離子，提供 Li^+ 離子儲存進晶格中容置鹼金屬離子的位置。

(三) 樣品三(65 ~ 70°C) 電池的充放電效率

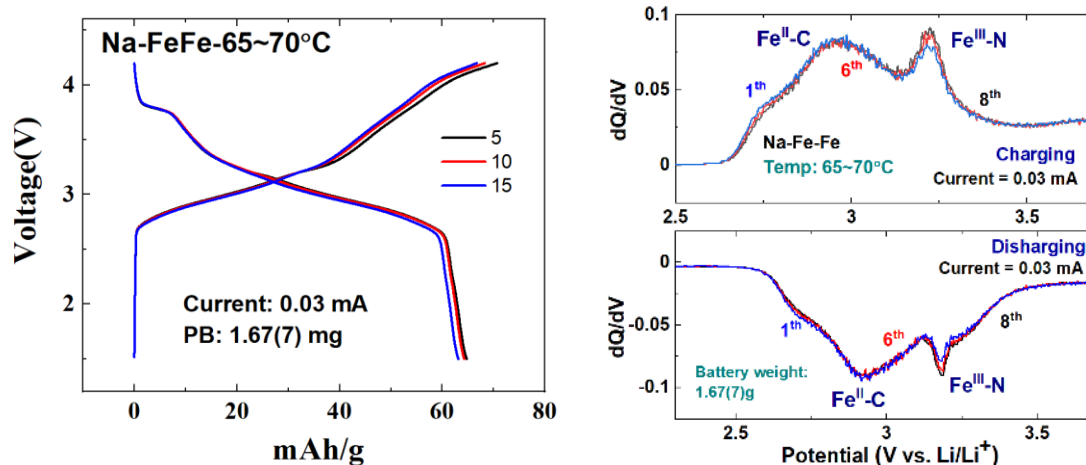


圖57：樣品三 (65 ~ 70°C) 電池的充放電測試圖。(A) 第5、10、15次充放電循環，電位隨電容量改變圖。(B)(C) 第5、10、15次充電循環，電容隨累積電壓改變圖。

1. 起始電容量可以達到 65 mAh/g，比起常溫的電容量上升 30 mAh/g，但卻較 45 ~ 50°C 的電容量小 6 mAh/g，可能是高溫影響了晶體結構，進而影響電容量，還要待樣品四的充放電結果才能做進一步的推測。
2. 15 次充放電循環後，電容幾乎沒變，只衰退了約 3 mAh/g，呈顯穩定。[圖 57(A)]。
3. 圖 57(B)與圖 57(C)分別由圖 57(A)曲線微分所得，表示充電時電荷儲存到 PBA 的效率，以電容 dQ/dV 隨積存電壓 V 的變化表示 PBA 中 Fe 離子進行氧化循環的效率。
4. 圖 57(B)與圖 57(C)均在 2.9 V 和 3.2 V 出現一個峰，峰型較樣品一更加明顯，可見粒徑大能幫助 PBA 中 Fe^{III}-C 和 Fe^{II}-N 進行氧化循環。

三、統整表格：比較四個樣品的粒徑大小即充放電測試結果

目前第四個樣品 (85~90 度下製備)尚未製成電池進行充放電測試，充放電結果只包含前三個樣品，可以發現樣品二 (45~50 度下製備) 的 32 奈米粒徑能促成最高的起始電容。

	25 ~ 30°C	45 ~ 50°C	65 ~ 70°C	85 ~ 90°C
粒徑大小 (nm)	26	32	38	62
起始電容 (mAh/g)	35	71	65	目前尚未有數據

圖 58：溫度改變對粒徑和電容的影響

柒、討論

一、Na-FeFe 樣品之製作方法、X 光繞射、晶體結構與化學成分分析

(一) 樣品一：室溫 25°C 下製備

1. 以共沉澱法在室溫下製備樣品一，將 FeCl_2 和 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液滴入 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液，製成樣品普魯士藍異構物 (Na-FeFe)。
2. 以 X 光繞射儀掃描樣品一，再用 GSAS 程式擬合數據，確認樣品一的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.223Å。精算後所求得之樣品一化學式為 $\text{Na}_{1.34}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.73}[\text{H}_2\text{O}]_{0.27} \cdot 0.34\text{H}_2\text{O}$ 。
3. 繞射譜圖在散射角 20 度附近，出現一寬繞射峰來自非結晶水，顯示樣品一中仍有少許液態水存在於顆粒間，可以烘乾減小。
4. 將結構參數匯入軟體 Diamond 和 Vesta 繪製成晶體模型和電子密度圖，確認樣品之結構 (含 H_2O 及 Na^+)，且電子密度的差異可判斷出含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。
5. 晶體結構中確實有孔洞，鋰離子充放電過程中就是儲存在這些孔洞中。

(二) 樣品二：45 ~ 50°C 下製備

1. 樣品二的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.2151Å。
2. 精算後所求得之樣品二化學式為 $\text{Na}_{1.24}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.77}[\text{H}_2\text{O}]_{0.24} \cdot 0.61\text{H}_2\text{O}$ 。
3. 以斯瑞爾方法從 X 光繞射峰計算樣品一的平均粒徑為 32 nm，比起常溫大了 6 nm。

(三) 樣品三：65 ~ 70°C 下製備

1. 樣品三的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.2047Å。
2. 精算後所求得之樣品三化學式為 $\text{Na}_{1.03}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.79}[\text{H}_2\text{O}]_{0.4} \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$ 。
3. 以斯瑞爾方法從 X 光繞射峰計算樣品三的平均粒徑為 38 nm，比樣品二大 6 nm。

(四) 樣品四：85 ~ 90°C 下製備

1. 樣品四的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.1662Å。
2. 精算後所求得之樣品四化學式為 $\text{Na}_{1.3}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.86}[\text{H}_2\text{O}]_{0.14} \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ 。
3. 以斯瑞爾方法從 X 光繞射峰計算樣品四的平均粒徑為 62 nm，比其他樣品都大許多。

二、充放電測試結果

(一) 樣品一：室溫 25°C 下製備

1. 起始電容量可以達到 35 mAh/g。200 次充放電循環後，電容量降到 25 mAh/g，但充放電循環後電容量衰退量大幅降低，電容量呈顯穩定。
2. Na-FeFe PBA 中 Fe^{III}-C 和 Fe^{II}-N 有氧化循環的效率，藉由從 Fe^{III} 轉移電子到 C 離子，提供 Li⁺離子儲存進晶格中容置鹼金屬離子的位置。

(二) 樣品二：45 ~ 50°C 下製備

1. 起始電容量可以達到 71 mAh/g，比起常溫的電容量，上升了 36 mAh/g，推測是因為溫度使粒徑變大，進而提升電容。
2. 樣品二起始電容甚至高於粒徑最大的樣品三 (85~90°C)，可見電容與粒徑並非直接關係，而是在特定的粒徑範圍下，能有最好的效能。
3. 8 次充放電循環後，電容量幾乎沒變，電容量呈顯非常穩定，但仍需進行更多次充放電循環才能推測電池壽命。

(三) 樣品三：65 ~ 70°C 下製備

1. 起始電容量可以達到 65 mAh/g，比起常溫的電容量上升 30 mAh/g，但卻較 45 ~ 50°C 的電容量小 6 mAh/g，可能是高溫影響了晶體結構，進而影響電容量，還要待樣品四的充放電結果才能做進一步的推測。
2. 電容隨累積電壓改變圖，2.9 V 和 3.2 V 分別出現一個峰，且峰型較樣品一更加明顯，可見粒徑較大能幫助 PBA 中 Fe^{III}-C 和 Fe^{II}-N 進行氧化循環。
3. 起始電容最大的樣品二電池 (45 ~ 50°C 下製備)，電容不大，約為市售的 70%。但是其穩定性很高，若能利用核殼結構包覆電容大的其他陰極除電材料，則或許能製作出較市售效能更佳的電池。

捌、結論

- 一、成功製備出 Na-FeFe 普魯士藍異構物奈米顆粒，並自行設計溫度調控裝置，在室溫、攝氏 45 ~ 50°C、65 ~ 70°C 及 85 ~ 90°C 下製成了四個樣品。
- 二、以 X 光繞射儀掃描樣品，利用 GSAS 程式擬合數據，得到晶格參數及樣品化學式。接著繪製晶體結構模型和電子密度圖確認樣品一 (室溫) 結構，並計算單位晶格鍵長。
- 三、在 Origin 程式中利用斯瑞爾公式計算平均粒徑，發現製備時溫度越高粒徑也會越大。
- 四、目前前三個樣品已進行充放電測試，發現粒徑大小與起始電容並無絕對關係，而是在特定範圍內的粒徑能促成高效能的電池，此外推測反應時溫度過高也可能影響晶體形成，造成雜相。
- 五、需進行更多循環的充放電測試才能推測電池壽命，且需要樣品四的數據才能推測最理想的粒徑範圍，也就是在攝氏 45~50°C 下製備樣品。
- 六、起始電容最大的樣品二電池 (45 ~ 50°C 下製備) 雖然電容不大只為市售的 70%。但其穩定性很高，若能利用核殼結構包覆電容大的陰極除電材料，則可能製作出較市售效能更佳的電池。

玖、未來展望

希望之後能將前三個樣品完成至少 100 次循環的充放電測試，並製作樣品四的電池同樣進行充放電測試。我們很好奇那麼大的平均粒徑是否會帶來不一樣的結果。除此之外，也可以發現這幾個樣品的特色就是衰退率都很低，只是電容不及市售電池。對應這個問題，製備核殼結構樣品是非常適合的解決方式，將穩定性高的 Na-FeFe PBA 包覆其他電容大的普魯士藍異構物，應該就能形成理想的、高電容又壽命長的電池。如此一來，就能嘗試實際運用於鈉離子電池中，並進一步替換至一班尺寸的電池做充放電測試！

拾、參考資料

一、參考論文

1. Kun-Yi Andrew Lin, Bo-Jau Chen, Chih-Kuang Chen(2016). Evaluating Prussian blue analogues $M^{II}_3[M^{III}(CN)_6]_2$ ($M^{II} = Co, Cu, Fe, Mn, Ni$; $M^{III} = Co, Fe$) as activators for peroxymonosulfate in water. RSC Advances.
2. King Abdullah University of Science and Technology (2018). Layered oxides for rechargeable zinc batteries. Tech Xplore powered by Science X Network.
3. Baoqi Wang, Yu Han, Xiao Wang, Naoufal Bahlawane, Hongge Pan, Mi Yan, and Yinzhu Jiang(2018). Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. Science 3, 110 – 133
4. Ali Firouzi, Ruimin Qiao, Shahrokh Motallebi, Christian W. Valencia, Hannah S. Israel, Mai Fujimoto, L. Andrew Wray, Yi-De Chuang, Wanli Yang & Colin D. Wessells (2018). Monovalent manganese based anodes and co-solvent electrolyte for stable low-cost high-rate sodium-ion batteries. Nature Communications.
5. 王旻永(2015)。普魯士藍 Rb-Co-Fe@K-Ni-Cr 奈米核殼結構的磁性探討。國立中央大學圖書館
6. Xiaoqiao Zeng, Chun Zhan, Jun Lu, and Khalil Amine(2018). Stabilization of a High-Capacity and High-Power Nickel-Based Cathode for Li-Ion Batteries. Chem 4, 690 – 704

二、參考網站

1. Lithium hexafluorophosphate : https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_hexafluorophosphate
2. 鋰離子電池小白問題? : <https://www.getit01.com/p20180124540922015/>
3. DIY 手把手教你製備鋰離子電池漿料，組裝扣式電 : <https://kknews.cc/science/annprx.html>

【評語】 050201

1. 研究主題有趣，研究內容份量十分充足。
2. 研究方法在結構與成分決定上有些瑕疵，但不失整體研究成果的豐富性。

建議：找尋適當的方法測量 4 種樣品的 Na/Fe 比例與粒徑大小。

簡介

隨著鋰電池用量大增，鋰資源不足已浮現。開發鈉離子導電，為可能的取代方式。普魯士藍(Prussian blue)及其異構物的主結構在中間部位形成較大孔洞，足以容納弱鍵結的鈉離子，做為下一代二次電池的儲電材料。本研究成功製備Na-FeFe普魯士藍異構物，並分析其化學結構。主要利用X光繞射樣品，將數據透過GSAS程式擬合，精算出相關參數，以利確認樣品是否有奈米級的鍵長，及繪製化學結構的晶體模型。目前已成功製成鈕扣型電池，且經過充放電測試後，發現其穩定性非常高，而電容量約為市售鋰離子鈕扣型電池的60%。

欲解問題

1. 因應鋰資源不足問題，開發得以儲存鈉離子的宿主材料。
2. 尋找充放電過程結構穩定，氧化還原效率高的普魯士藍異構物宿主材料。
3. 利用X光繞射的方式分析化學結構及奈米級粒徑，並繪製相關圖表。

研究方法

一、共沉澱法

- 實驗在室溫下進行
- 藥品: 氯化鐵、亞鐵氰化鈉、檸檬酸鈉
- 滴定速率: 6秒1滴
- 攪拌轉速: 100rpm

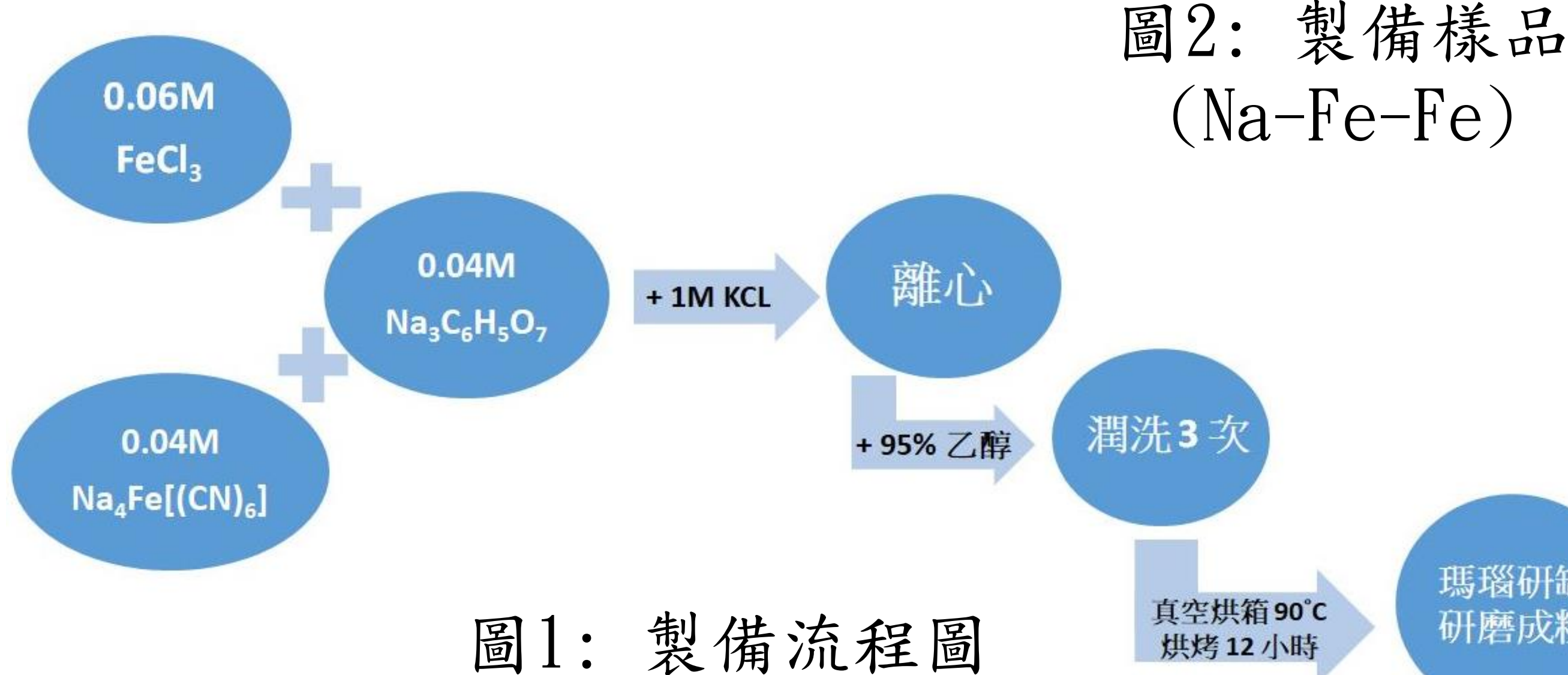


圖1: 製備流程圖

圖2: 製備樣品 (Na-Fe-Fe)



二、X光繞射

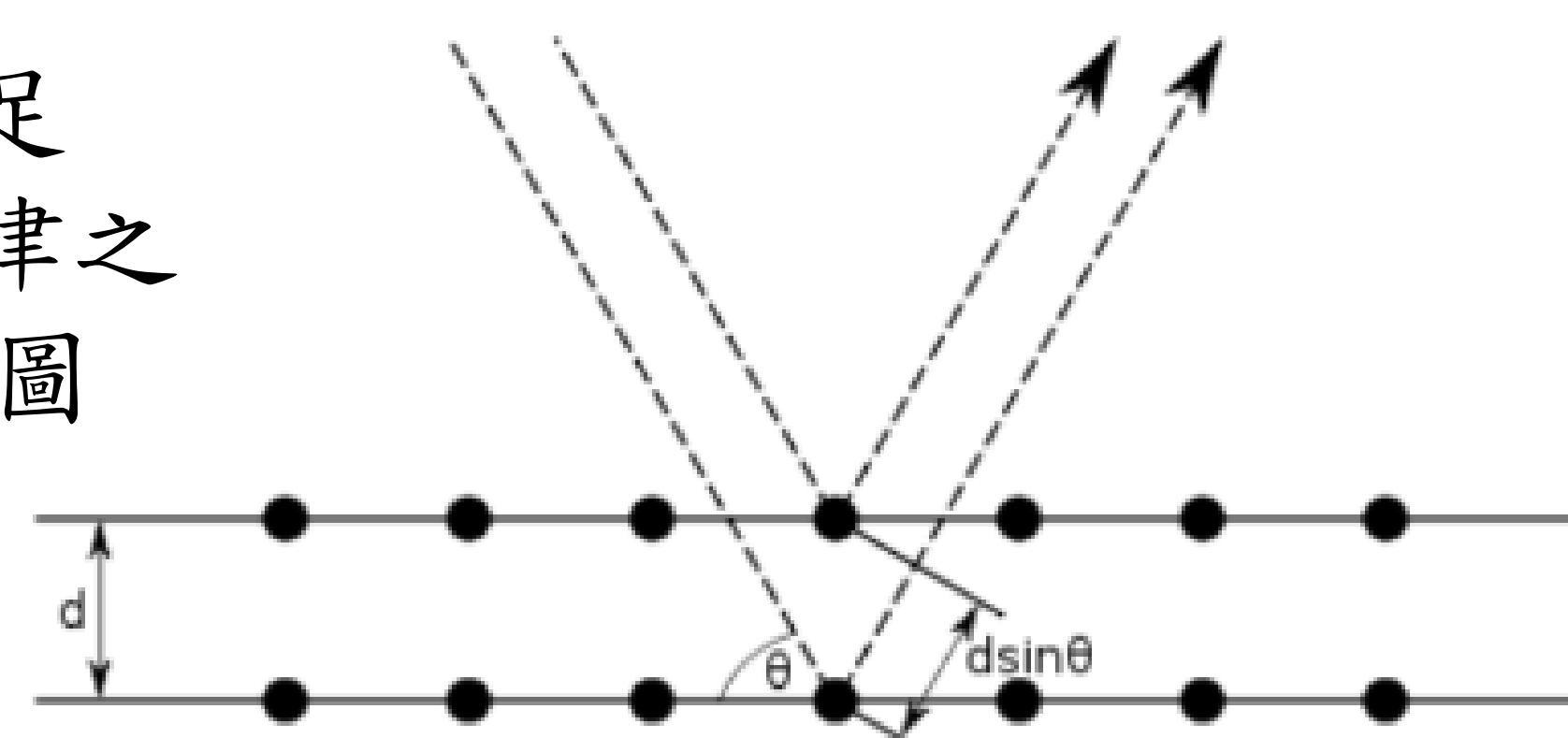
- 利用X光繞射儀來分析樣品結構是否影響電池的電容和穩定度。
- 繪製X光繞射圖來確認樣品結構中是否含有過多雜質、水分。

	X光繞射分析(XRD)	穿透式電子顯微鏡(TEM)
優點	1. 非破壞性分析 2. 無樣品製備要求 3. 檢測快速、操作簡單	1. 可直接觀察粒子形貌 2. 直接測定粒徑大小 3. 可以放大10000倍或以上
缺點	1. 不能分析非晶體材料 2. 測量值可能小於實際值	1. 試片需要在真空下製作 2. 破壞性分析

圖3: X光繞射法v.s 穿透式電子顯微鏡

- 布拉格公式: $n\lambda = 2d\theta$ 計算晶面間距進而推算出晶格常數，其中 d 為晶面間距， θ 為繞射角， n 為繞射級數

圖4: 滿足布拉格定律之X光示意圖



三、電池製作

1. 塗佈極片

1. 將顆粒用玛瑙研钵研磨成細粉
2. 秤PVDF粉末與NMP在密封瓶中攪拌
3. 加入樣品與乙炔黑混和成溶液

2. 電池製作 (手套箱)

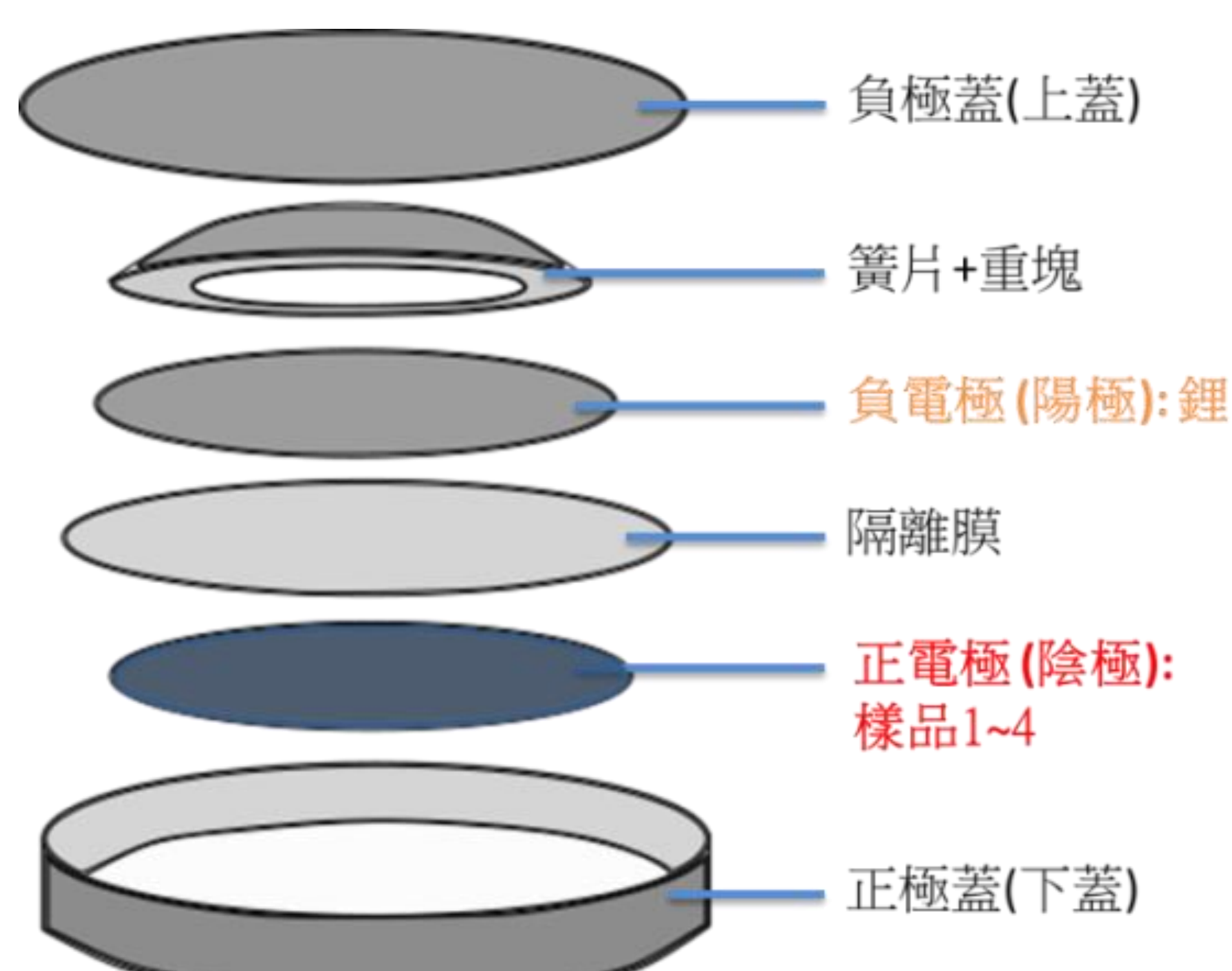


圖5: 將正極替換為Na-FeFe樣品鈕扣電池構造示意圖

四、充放電測試

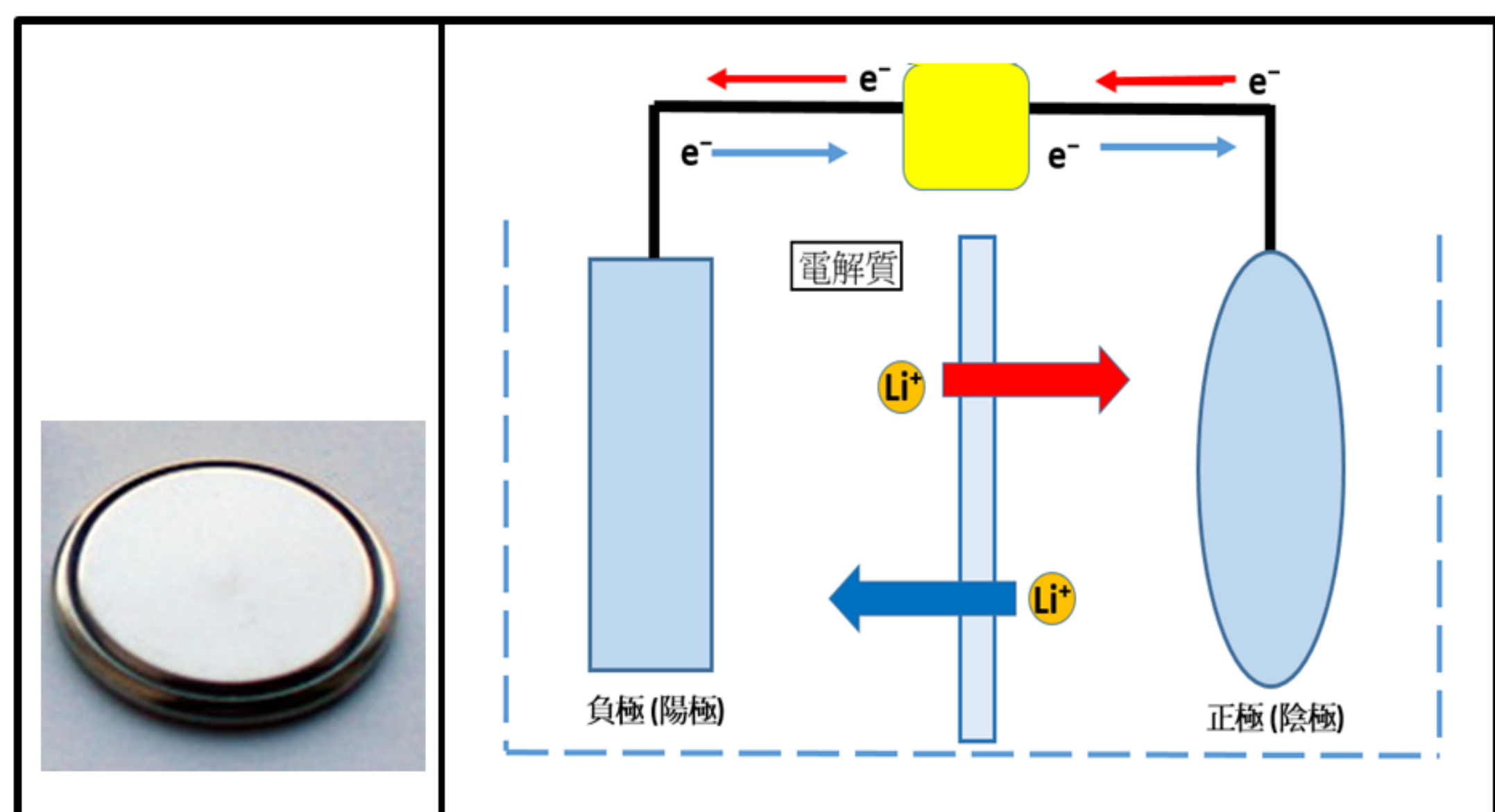


圖6: 鋰電池樣品及其原理示意圖

- 充電時，電子會由充電器經過陽極材料，且陽極的鋰離子則離開陰極，經過電解液進入陽極；放電時則相反。

現行商購鋰離子鈕扣電池				
陰極板材料	LiCoO ₂	Li ₂ Mn ₂ O ₄	LiFePO ₄	Li ₂ FePO ₄ F
電容量 (mAh/g)	140	100	100	115



圖7: 進行充放電測試

研究結果及討論

一、晶體結構與化學成分分析

- 將Na-FeFe樣品在室溫下X光繞射以GSAS(數據擬和分析軟體)進行處理。
- 其中黑線為實際實驗值，紅色為擬合值，綠線為手動校正的基準值，藍色為黑線與擬合值之差。

• 主要擬合公式

$$I_{hkl} = C \cdot S \frac{M_{hkl} |F_{hkl} e^{-2M}|^2}{\sin \theta_{hkl} \sin 2\theta_{hkl}} + \text{Background}$$

• 公式說明

1. hkl：米勒指數，可利用布拉格公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 得到特定繞射峰的位置
2. C / S：儀器參數/尺度因子
3. M / F：乘數因子/結構因子
4. 2M：溫度因子 (Debye-Waller factor)

• 參數說明

1. $Fm\bar{3}m$ ：F表示面心晶格，m表示鏡面反射，3表示旋轉對稱
2. $a=10.223 \text{ \AA}$ ：晶格參數，也就是立方體的邊長，所以此時 $a=b=c$
3. x、y、z：表示原子在各軸的座標位置
4. Biso (\AA)： $8\pi^2 U_{\text{iso}}$ ， $U_{\text{iso}} = \Delta u_i^2$
5. Occupancy：原子在晶格中所占的比例

- **分析重點：**一張多晶繞射譜圖應能表現 ①繞射峰的精確位置(帶入布拉格公式計算)，②繞射峰的相對強度(與結構因子的平方成正比)，③繞射峰半高寬(與粒徑大小有關)。

Na _{1.34} Fe[Fe(CN) ₆] _{0.73} [(H ₂ O) ₆] _{0.27} •0.34H ₂ O						
Cubic $Fm\bar{3}m$ (No. 225, Z=2), Room Temperature, a=10.223 (6) \AA						
Atom	X	Y	Z	M	Biso(\AA^2)	Occupancy
C	0.182(1)	0	0	24e	1.97	0.73(1)
Fe ³⁺	0	0	0	4a	0.4(3)	0.73(1)
Fe ²⁺	0.5	0.5	0.5	4b	0.6(2)	1
N	0.273(2)	0	0	24e	2.3(4)	0.73(1)
Na ⁺	0.25	0.25	0.25	8c	9.1(5)	0.67(1)
O(1)	0.201(3)	0	0	24e	1.97	0.27(1)
O(2)	0.25	0.25	0.25	8c	1.97	0.17(1)
$\chi^2 = 2.113$, $R_p = 0.85\%$, $R_{wp} = 1.14\%$						

圖7：透過GSAS 精算所求得之晶體結構參數值

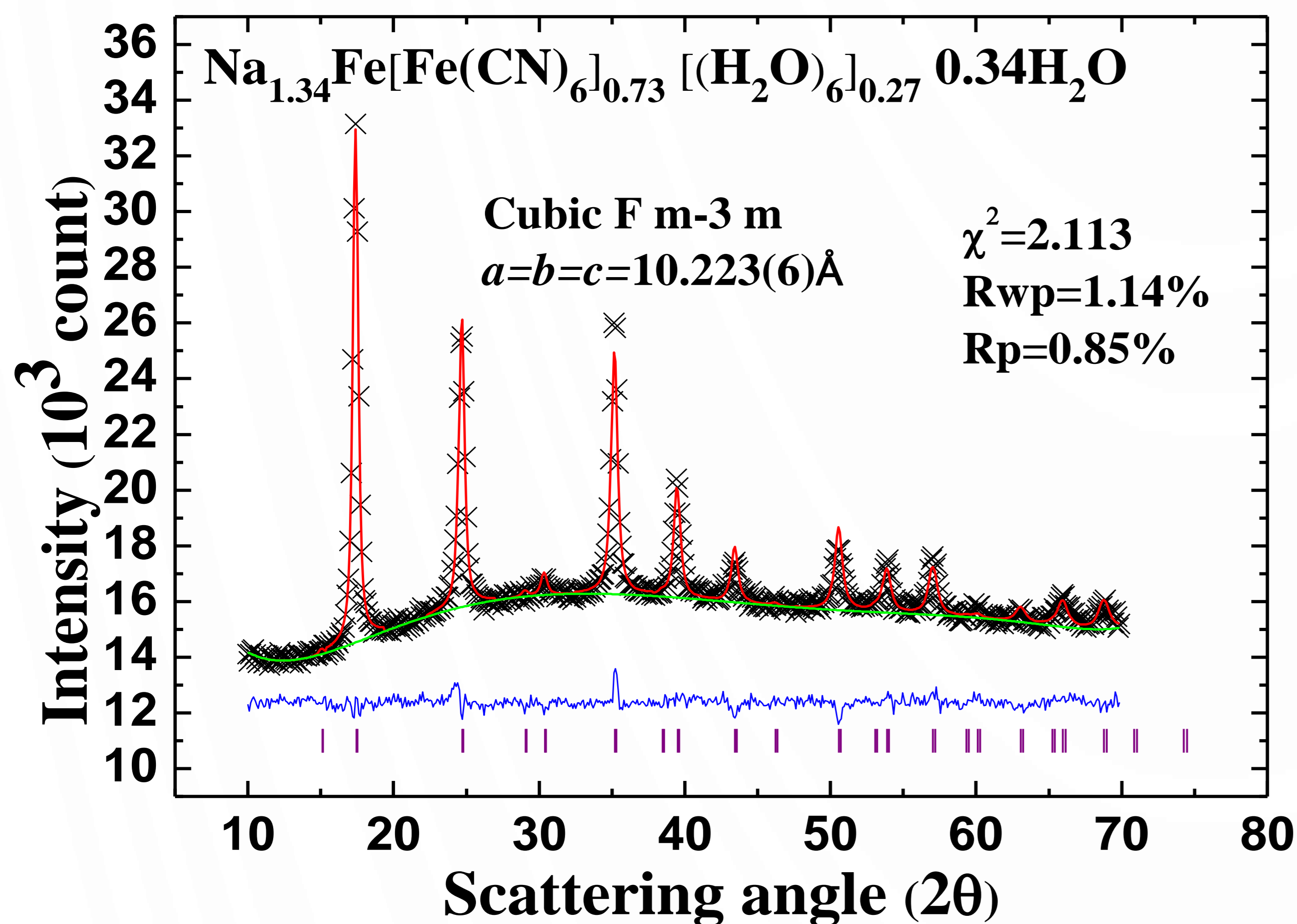


圖8：Na-FeFe樣品的X光繞射譜圖

- 除來自Na-FeFe樣品的結構繞射峰外，繞射譜圖在散射角20度附近還出現一很寬的繞射峰，該非對稱寬繞射峰來自於非結晶水，存在於普魯士藍顆粒間，可以烘乾減少
- Na-FeFe樣品的化學式為 $\text{Na}_{1.34}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.73}[(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.27} \cdot 0.34\text{H}_2\text{O}$
- Na-FeFe樣品的空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，單位晶格的晶格常數為 10.223 \AA

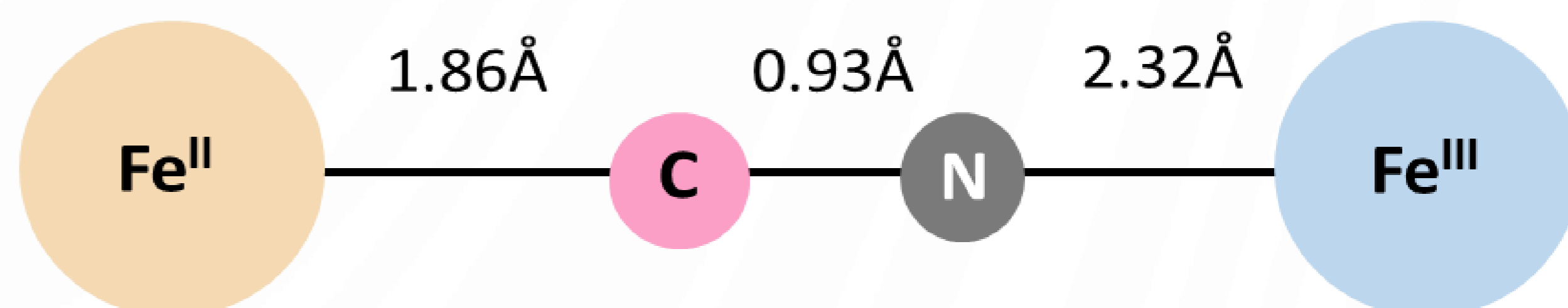
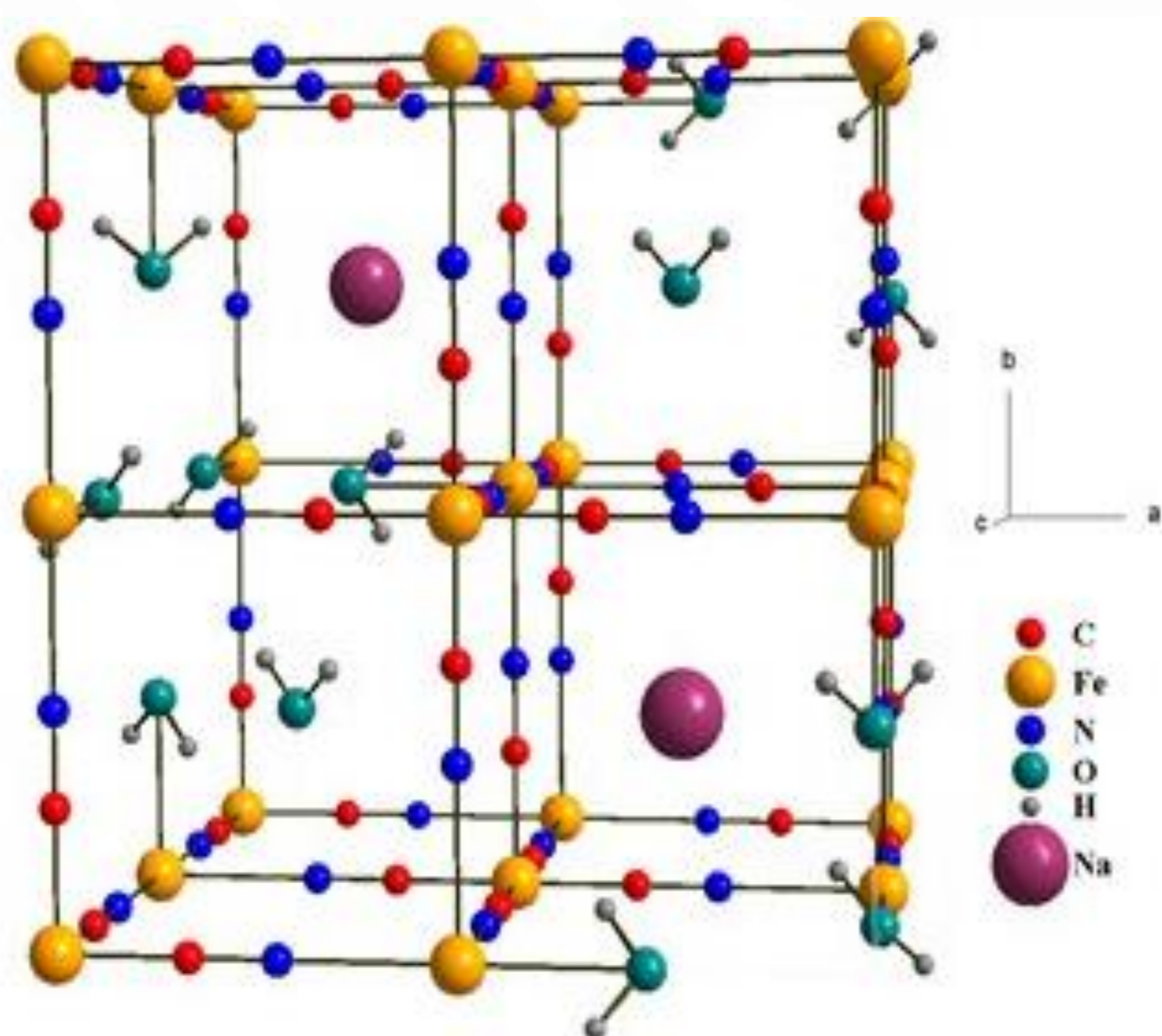


圖9：利用晶格常數計算各原子間的鍵長



- 透過GSAS精算，將結構參數匯入繪圖軟體Diamond 得到Na-FeFe樣品之晶體模型，可知結構為立方體。
- 其中紅色為 C，藍色為 N，藍綠色為 O，灰色為 H，黃色為Fe離子，紫紅色為Na。Na⁺填補了部分孔洞，而水則取代了一些C和N的位置。

圖10：繪製Na-FeFe樣品之結構圖(cubic)

二、粒徑大小分析

• 斯瑞爾公式：
$$D = \frac{k\lambda}{W \cos \theta}$$

D：粒徑大小(mean size, 單位nm)

k：形狀因子 = 0.89

λ ：X-光波長 = 0.154nm (銅靶)

W：半高全寬(FWHM)，強度降到1/2的峰寬

- 以斯瑞爾方法從X光繞射峰計算平均粒徑為 14.1 ± 0.1 nm。
- 假設Na-FeFe樣品中顆粒粒徑具lognormal分布圖，擬合繞射峰形，也得到平均粒徑為 14.1 ± 0.1 nm且粒徑分布寬為0.1。

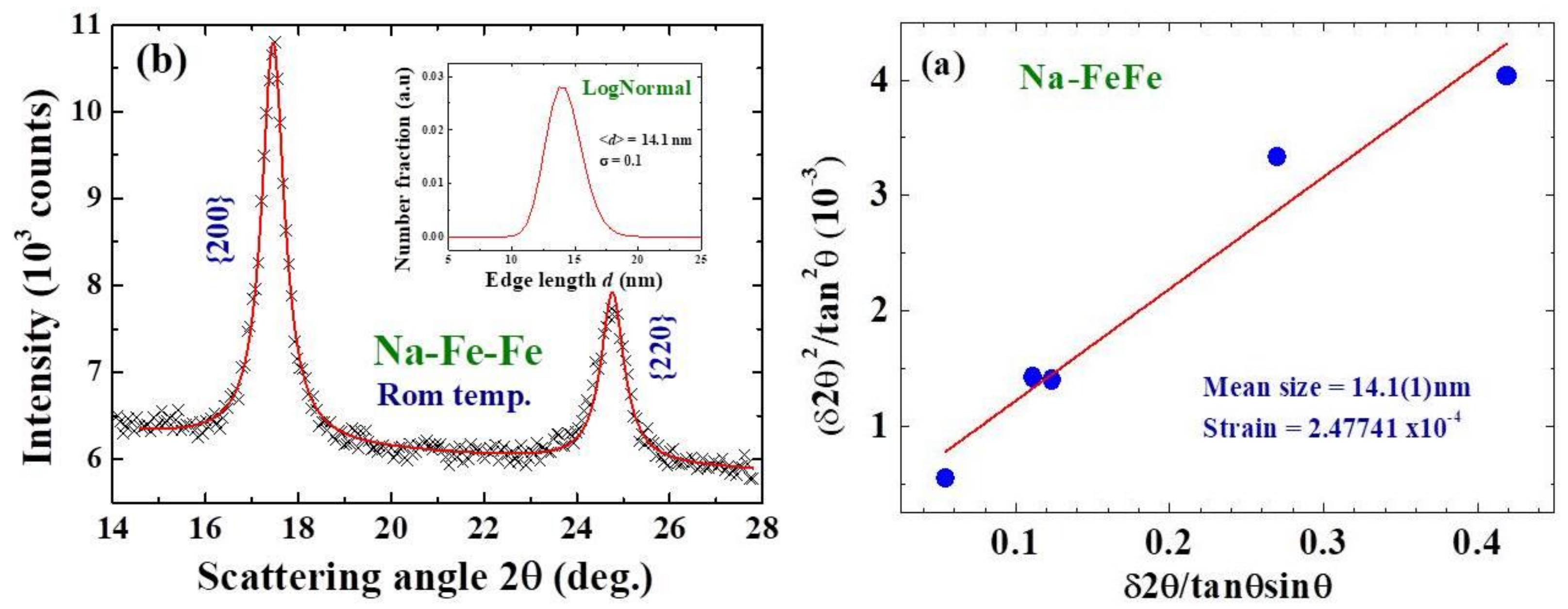


圖11：(a)以斯瑞爾公式計算樣品的平均粒徑
(b)以繞射峰形計算樣品一的粒徑分布圖

三、電子密度圖

- 左圖可以推測出何者為 Fe^{3+} 、何者為 Fe^{2+} ，可判斷樣品結構。
- 繪製原子位置v.s電子密度的圖表，確認樣品結構中含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 離子。
- 單位為 $e/\text{\AA}^3$ ，其中e是電子電量， \AA 是埃(10^{-10} m)。

▼圖中顏色由紅到藍的變化表示原子中電子密度的高到低

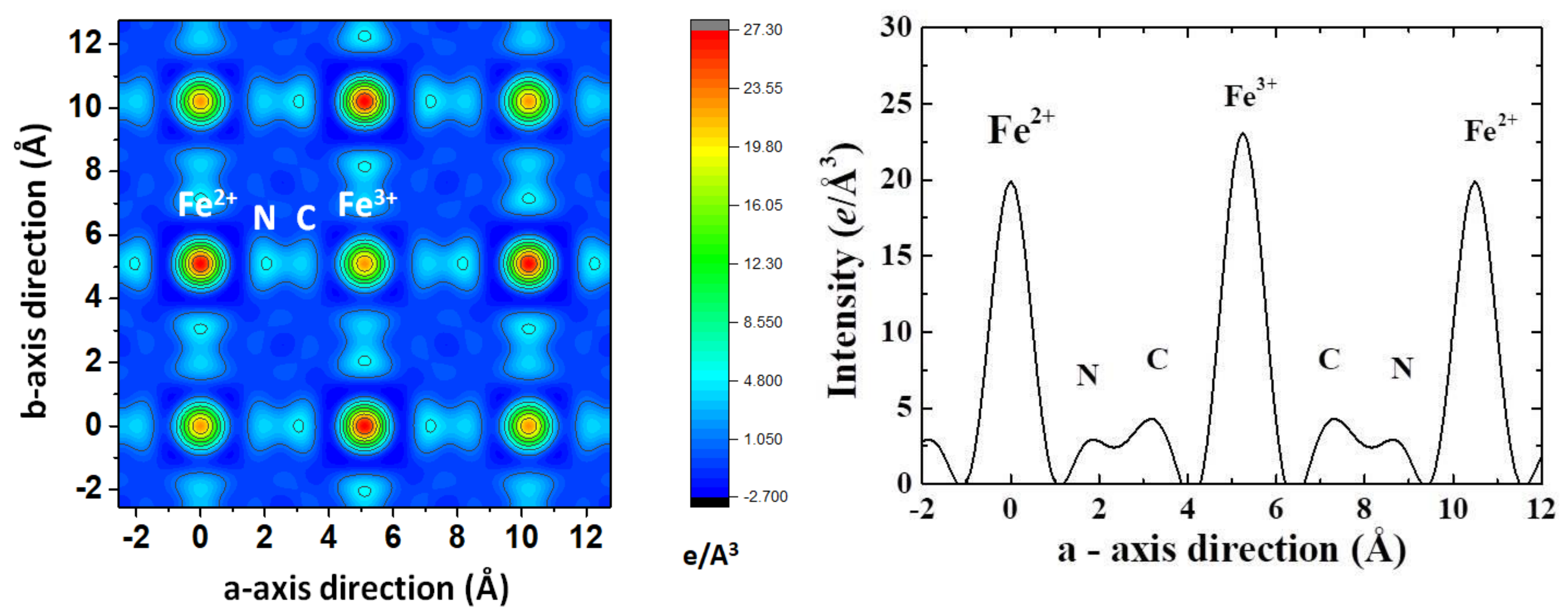


圖12：根據Na-FeFe樣品結構參數所繪製之電子分布圖

四、充放電測試結果

- 電流：0.03 mA/電壓：充電達到3.7 V就停止充電，放電至1.5 V就停止放電
- 電容量計算，以 mAh/g 為單位： $0.03\text{mA} \times \text{充或放電時間(hour)} / \text{PBA極片質量}$

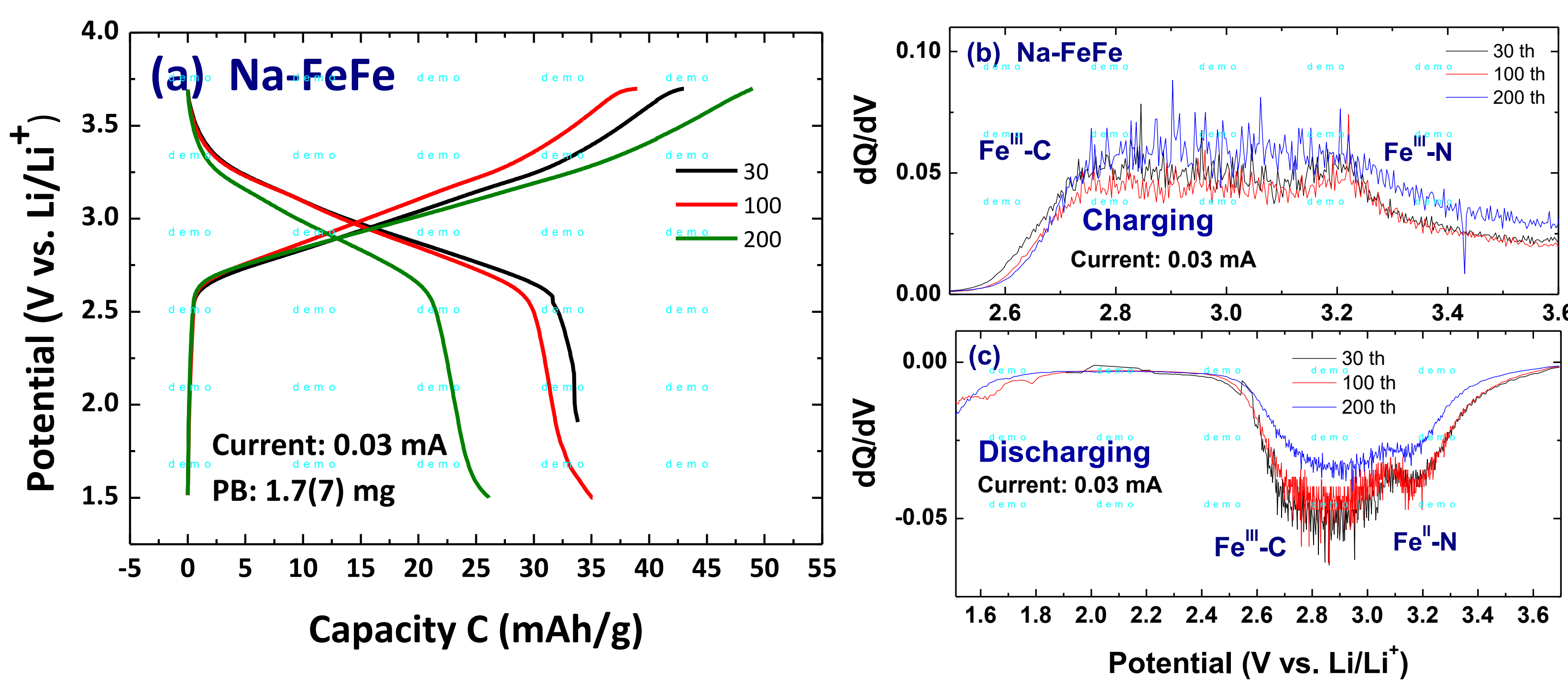


圖13：(a)電位隨電容量改變圖。(b)、(c)充放電電容隨累積電壓改變圖

起始電容	65 mAh/g
200循環電容	41 mAh/g
電容衰退	24 mAh/g

充放電循環的氧化還原過程，電容量維持穩定，顯示過程中宿主儲能PBA的結構與化學成分能夠維持穩定。

結論與未來展望

1. 本實驗利用共沉澱法成功製備出Na-FeFe普魯士藍異構物(PBA)，透過X光繞射儀掃描，確認其晶體結構為立方體結構(Cubic)，有助於鋰離子的脫嵌。
2. 利用GSAS程式精算得到晶格參數，並以數據分析Na-FeFe樣品之粒徑大小，再繪製電子密度圖確認其中的離子成分。
3. 成功製作極片與電池進行充放電測試，再製圖分析電池效能受到的影響。
4. 目前電池充放電已經進行到200多循環，穩定性很高，預估壽命能達500充放電循環以上，然而其電容量約只有市售鋰離子鈕扣型電池的60%。
5. 希望未來能製備電容量大的普魯士藍異構物，將Na-FeFe樣品包覆其上形成核殼型奈米顆粒，協助充放電時穩定結構以減小衰退，並實際應用於鈉離子電池。

參考資料

1. Kun-Yi Andrew Lin, Bo-Jau Chen, Chih-Kuang Chen(2016).
2. King Abdullah University of Science and Technology (2018).
3. Baoqi Wang, Yu Han, Xiao Wang, Naoufal Bahlawane, Hongge Pan, Mi Yan, and Yinzhu Jiang(2018).
4. Ali Firouzi, Ruimin Qiao, Shahrokh Motallebi, Christian W. Valencia, Hannah S. Israel, Mai Fujimoto, L. Andrew Wray, Yi-De Chuang, Wanli Yang & Colin D. Wessells(2018).