

國立臺灣大學重點科技研究學院

奈米工程與科學學位學程

碩士論文



Program in Nanoengineering and Nanoscience

Graduate School of Advanced Technology

National Taiwan University

Master's Thesis

利用氧化還原介質提升鎂氧氣電池性能

Improve the Performance of Magnesium–Oxygen

Batteries with Redox Mediators

陳怡安

Yi-An Chen

指導教授：劉如熹 博士

Advisor: Ru-Shi Liu, Ph.D.

中華民國 一一四年六月

June 2025

# 口試委員會審定書



## 國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE  
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

利用氧化還原介質提升鎂氧氣電池性能

Improve the Performance of Magnesium–Oxygen Batteries with Redox Mediators

本論文係陳怡安 R12K45009在國立臺灣大學奈米工程與科學學位學程完成之碩士學位論文，於民國114年5月20日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Program for Nanoengineering and Nanoscience on 20/5/2025 have examined a Master's thesis entitled above presented by Yi-An Chen R12K45009 candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

王立仁  
(指導教授 Advisor)

陳致融  
廖學勤

張大寧

主任 Director: 丘乃雅萍

## 誌謝



完成論文之過程，為一段充滿挑戰、學習及成長之旅程。能夠順利走到這裡，我深知這不只是個人努力，更是許多人默默支持與無私陪伴之結果。回首兩年碩士歲月，心中不只感謝，更多的溫暖與感動。

最想感謝的是我的指導教授劉如熹老師。從我踏進材料化學實驗室第一天起，老師就是我最堅強的後盾。作為第二屆重點科技研究學院的學生，我面對著尚未明朗的制度與雙重身分的挑戰，老師總是耐心陪伴、細心提醒，不厭其煩地指引我前行。不論是在研究方向的思考、實驗過程的掌握，還是在學術以外的為人處事，老師都以身作則，教會我許多珍貴的道理。若無老師的支持與提點，我無法走得這麼穩，也無法成長得這麼多，衷心感謝老師一路上的用心栽培。

感謝口試委員廖譽凱博士、王丞浩教授、魏大華教授及陳致融教授，撥冗參與我的碩士學位考試，並給予專業指導與寶貴建議，讓本論文更加完整與扎實。

也由衷感謝 MCL 實驗室的每一位夥伴，因為有你們，這段路變得不再孤單。謝謝 Kevin 學長與尚洋學長在我研究低潮時總是耐心傾聽、細心指導，你們的經驗與視野讓我受益良多。

我也很感謝那些日常生活中，與我一起討論、一起笑、一起煩惱的朋友們子瑄、文婷、秀惠、世恩、佩琦、浩哲、祐碩、凌維，謝謝你們陪我度過這段酸甜交織的研究日子。謝謝學弟約安、學妹洪菱，還有學姊庭怡，你們的陪伴和歡笑讓實驗室有了家的感覺。

最後，我想把最深的感謝獻給我的爸爸、媽媽、姐姐、弟弟，謝謝你們從來不曾懷疑我，總是在我迷失、疲憊、懷疑自己時，給我最溫柔的力量。謝謝你們讓我能安心追夢，無所畏懼。這份論文，不只是我的努力成果，也是你們無私支持的見證。

未來的路還很長，但我會記得這段歲月所教會我的一切。願我所學、所經歷之一切，能成為日後前行的基礎，也希望這篇論文，能為後來者的研究之路，帶來一點點光亮。

## 摘要

環保意識高漲下，各國提倡藉電能作為汽車之動力來源，故具高能量密度與環保優勢之鎂氧氣( $Mg-O_2$ )電池受廣泛注目，然  $Mg-O_2$  電池之發展受限於高過電位與循環能力不佳之問題，故本研究藉加入 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌(3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone; TCBQ)作為氧化還原介質(redox mediator)以改善  $Mg-O_2$  電池性能。

本研究首先藉量測吸收光譜與循環伏安法(cyclic voltammetry; CV)確認其反應路徑與催化效能，並比較添加 TCBQ 與否之  $Mg-O_2$  電池差異，藉電化學測試結果可得知添加 TCBQ 使  $Mg-O_2$  電池起始電壓由 1.18 V 提升至 1.59 V，增幅達 35%，而最大放電電容量則由  $19,722\text{ mAh g}^{-1}$  提升至  $27,788\text{ mAh g}^{-1}$ ，增加約 41%，且穩定循環次數由 7 圈提升至 58 圈，增長超過 8 倍，電池過電位自 1.7 V 降低至 0.7 V，減少近 60%。

本研究亦藉同步輻射 X 光繞射(synchrotron X-ray diffraction; S-XRD)、X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS)、X 光光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM) 及穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy; TEM)儀器技術分析經放電後之陰極，可得知無論添加 TCBQ 與否其放電產物皆為  $MgO$ ，且 TCBQ 使放電產物更均勻分布於陰極上。

本研究之新穎性為成功藉添加 TCBQ 作為氧化還原介質催化氧還原反應，解決  $Mg-O_2$  電池面臨高過電位與循環能力不佳問題，以提升  $Mg-O_2$  電池性能，為添加於  $Mg-O_2$  電池之氧化還原介質提供新選擇。

關鍵字：鎂氧氣電池、氧化還原介質、3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌、循環伏安法、氧還原反應

## Abstract

In response to the growing global emphasis on environmental protection, the use of electric energy as a vehicle power source has been increasingly advocated worldwide. Magnesium–oxygen (Mg–O<sub>2</sub>) batteries, characterized by their high energy density and environmental benefits, have emerged as promising candidates for next-generation energy storage systems. However, their practical application remains limited due to challenges such as high overpotential and poor cycling stability.

In this study, 3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone (TCBQ) was introduced as a redox mediator to address these issues and enhance the overall performance of Mg–O<sub>2</sub> batteries. The reaction pathways and catalytic efficiency of TCBQ were investigated through absorption spectroscopy and cyclic voltammetry (CV) measurements. Electrochemical testing revealed that the addition of TCBQ significantly increased the initial discharge voltage from 1.18 V to 1.59 V (a 35% enhancement), elevated the maximum discharge capacity from 19,722 mAh g<sup>-1</sup> to 27,788 mAh g<sup>-1</sup> (a 41% improvement), extended the stable cycle life from 7 cycles to 58 cycles, and reduced the overpotential from 1.7 V to 0.7 V, representing a nearly 60% reduction.

Furthermore, synchrotron X-ray diffraction (S-XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) analyses indicated that the primary discharge product was magnesium oxide (MgO) regardless of the presence of TCBQ, with a more homogeneous distribution observed when TCBQ was incorporated. These results demonstrate that TCBQ effectively catalyzes the oxygen reduction reaction, thereby mitigating the major limitations of Mg–O<sub>2</sub> batteries.

This study provides a new strategy for improving the electrochemical performance and cycle life of Mg–O<sub>2</sub> batteries through the use of redox mediators.

Keywords: magnesium–oxygen battery, redox mediator, 3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone, cyclic voltammetry, oxygen reduction reaction

# 目次



口試委員會審定書.....	i
誌謝.....	ii
摘要.....	iii
Abstract.....	iv
目次.....	v
圖次.....	viii
表次.....	xii
英文縮寫表.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1.1 金屬空氣電池.....	1
1.2 鋰氧氣電池.....	3
1.3 鎂氧氣電池.....	10
1.4 鎂空氣電池中之陽極材料.....	13
1.4.1 金屬鎂表面修飾與塗層技術.....	13
1.4.2 金屬鎂合金化設計.....	16
1.5 鎂空氣電池中之電解質.....	19
1.5.1 水性電解質 .....	19
1.5.2 非水系電解質 .....	22
1.5.2.1 有機溶劑電解質 .....	23
1.5.2.2 離子液體電解質 .....	24
1.5.2.3 聚合物電解質 .....	27
1.6 鎂空氣電池中之陰極材料與催化劑.....	31
1.6.1 碳材料.....	32
1.6.2 無金屬雜原子摻雜.....	32
1.6.3 貴金屬.....	35

1.6.4 過渡金屬氧化物.....	36
1.6.5 含氮金屬大環化合物.....	37
1.7 鎂電解質之添加劑介紹.....	39
1.7.1 緩蝕劑.....	39
1.7.2 氧化還原介質.....	41
1.8 研究動機與目的.....	46
第二章 實驗步驟與儀器分析原理.....	47
2.1 化學藥品.....	47
2.2 實驗步驟.....	49
2.2.1 液態電解質之配製.....	49
2.2.2 陰極漿料之混合與塗佈.....	50
2.2.3 鈕扣型鎂氧氣電池之組裝與充放電測試.....	50
2.3 分析儀器與其原理.....	53
2.3.1 循環伏安法(cyclic voltammetry; CV) .....	53
2.3.2 充放電量測儀(cycling machine).....	55
2.3.3 同步輻射 X 光繞射(synchrotron X-Ray diffraction; S-XRD) .....	56
2.3.4 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS).....	58
2.3.5 X 光光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) .....	60
2.3.6 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM) .....	64
2.3.7 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy; TEM).....	66
2.3.8 光致發光光譜(photoluminescence spectroscopy; PL) .....	68
第三章 結果與討論.....	71
3.1 氧化還原介質之分析.....	71
3.1.1 吸收光譜鑑定.....	71
3.1.2 循環伏安法量測.....	73
3.2 電化學性能分析.....	75

3.2.1 電池性能測試用鎂氧化鋰電池.....	75
3.2.2 最大放電測試.....	76
3.2.3 循環充放電測試.....	77
3.3 陰極放電產物之鑑定.....	81
3.3.1 X 光繞射鑑定.....	81
3.3.2 穿透式電子顯微鏡鑑定.....	82
3.3.3 掃描式電子顯微鏡鑑定.....	85
3.3.4 X 光吸收光譜鑑定.....	95
3.3.5 X 光光電子能譜鑑定.....	99
第四章 結論.....	104
參考文獻.....	105

## 圖次



圖 1-1 各類金屬空氣電池之理論比能量、體積能量密度及標稱電池電壓。.....	1
圖 1-2 金屬空氣電池運作原理示意圖。.....	2
圖 1-3 Li-O <sub>2</sub> 電池示意圖。.....	3
圖 1-4 不同結構之 Li-O <sub>2</sub> 電池示意圖。.....	4
圖 1-5 氧氣於無質子溶劑中之還原基本機制。.....	7
圖 1-6 Li-O <sub>2</sub> 電池陰極反應機制示意圖。.....	9
圖 1-7 水系鎂氣氣電池與非質子鎂氣氣電池之示意圖。.....	12
圖 1-8 不同形態之奈米鎂負極之 SEM 影像 (a)球狀、(b)板狀、(c)棒狀及(d)類海膽。.....	14
圖 1-9 不同襯底溫度下配製之鎂薄膜 SEM 影像(a) 25°C 、 (b) 80°C 、 (c) 120 °C 及(d) 150°C 。.....	15
圖 1-10 Bi 基保護層之配製過程示意圖。.....	15
圖 1-11 不同條件下 Mg-Al-Sn 合金之光學金相微觀結構(a)鑄態合金、(b) 均質合金、(c)擠壓合金及(d)200 °C 退火合金。.....	17
圖 1-12 不同鎂合金陽極之 XRD 圖譜與微觀結構(a)(b)AZ31 陽極、(c)(d) LAZ831 陽極及(e)(f)LAZ1131 陽極。.....	18
圖 1-13 遮蔽效應、塊狀效應及負差效應示意圖。.....	20
圖 1-14 雙電解質電池示意圖與組裝結構。.....	21
圖 1-15 鎂空氣電池於(a) NaCl 與(b)Mg(OTf) <sub>2</sub> 兩種電解液中之放電過程。.....	22
圖 1-16 CME 反應示意圖。.....	24
圖 1-17 DLE 電池。.....	25
圖 1-18 反應裝置示意圖。.....	26
圖 1-19 摻入 WSG 之瓊脂凝膠電解質。.....	28
圖 1-20 雙層凝膠電解質組成。.....	29
圖 1-21 E-QSSE 製作過程示意圖。.....	30
圖 1-22 具四層之典型空氣陰極結構。.....	31
圖 1-23 石英襯底上合成之 VA-NCNT 之 SEM 圖像。.....	33
圖 1-24 OM-NCNF-FeNx 配製過程示意圖。.....	34

圖 1-25 CoFe-NiFe@NCNT 合成過程。 .....	35
圖 1-26 (a)Pt/C 、(b)Pt-Mo/C(3 : 1) 、(c)Pt-Mo/C(2 : 1) 及(d)Pt-Mo/C(1 : 1) 催化劑之 TEM 圖像。 .....	35
圖 1-27 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanowires/3D GN/SWCNT 示意圖。 .....	37
圖 1-28 氯化銦運作示意圖。 .....	40
圖 1-29 [Ch][DHB]合成方式。 .....	41
圖 1-30 氧化還原介質反應機制示意圖。 .....	42
圖 1-31 I <sub>2</sub> -DMSO 催化機制。 .....	43
圖 1-32 TEMPO-anion complex 催化迴圈。 .....	44
圖 1-33 循環測試圖。 .....	45
圖 1-34 本研究之可能應用 Mg-O <sub>2</sub> 電池示意圖。 .....	46
圖 2-1 Blank 電解液配置示意圖。 .....	49
圖 2-2 含 TCBQ 電解液配置示意圖。 .....	49
圖 2-3 陰極漿料之混合與塗佈之實驗步驟示意圖。 .....	50
圖 2-4 MBRAUN UNIlab 手套箱。 .....	51
圖 2-5 鈕扣型鎂氧氣電池之組裝實驗步驟示意圖。 .....	52
圖 2-6 充放電測試用之血清瓶。 .....	52
圖 2-7 本研究所使用之分析儀器示意圖。 .....	53
圖 2-8 Autolab PGSTAT30 電化學分析儀。 .....	55
圖 2-9 BAT-750B 充放電測試儀。 .....	56
圖 2-10 布拉格繞射之示意圖。 .....	57
圖 2-11 TLS 01C2 X 光繞射儀。 .....	58
圖 2-12 XAS 中之 XANES 與 EXAFS 區域。 .....	59
圖 2-13 TLS 20AX 光吸收光譜儀。 .....	60
圖 2-14 X 光光電子能譜儀內部結構圖。 .....	62
圖 2-15 Quantes X 光光電子能譜儀。 .....	63
圖 2-16 掃描式電子顯微鏡內部示意圖。 .....	64
圖 2-17 JSM-7600F 掃描式電子顯微鏡。 .....	65
圖 2-18 穿透式電子顯微鏡結構圖。 .....	66
圖 2-19 JEM-2100F 穿透式電子顯微鏡。 .....	67



圖 2-20 光致發光光譜儀靜態系統之基本架構。 .....	69
圖 2-21 FLS1000 光致發光光譜儀。 .....	70
圖 3-1 TCBQ 於 Mg–O <sub>2</sub> 電池中之預期反應機制。 .....	71
圖 3-2 TCBQ 於 chloroform 中之吸收光譜。 .....	72
圖 3-3 TCBQ 與 Mg 於 chloroform 中之吸收光譜。 .....	73
圖 3-4 添加 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池於 Ar 中之 CV 圖。 .....	74
圖 3-5 添加 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池於 O <sub>2</sub> 中之 CV 圖。 .....	75
圖 3-6 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池之最大放電測試結果圖。 .....	76
圖 3-7 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池之最大放電測試結果圖。 .....	77
圖 3-8 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池於電流密度 100 mA g <sup>-1</sup> 下量測之循環測試圖。 .....	79
圖 3-9 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池於電流密度 100 mA g <sup>-1</sup> 下量測之循環測試圖。 .....	79
圖 3-10 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池於電流密度 200 mA g <sup>-1</sup> 下量測之循環測試圖。 .....	80
圖 3-11 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池於電流密度 500 mA g <sup>-1</sup> 下量測之循環測試圖。 .....	80
圖 3-12 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極 XRD 圖譜。 .....	82
圖 3-13 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極粉末之(a) TEM 影像、(b) Mg 元素、(c) C 元素及(d) O 元素分布圖。 .....	83
圖 3-14 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極粉末之(a)TEM 影像、(b) Mg 元素、(c) C 元素及(d) O 元素分布圖。 .....	84
圖 3-15 原始 CNT 陰極之 SEM 影像。 .....	86
圖 3-16 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 影像。 .....	86
圖 3-17 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 影像。 .....	86
圖 3-18 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 影像。 .....	87
圖 3-19 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 影像。 .....	87
圖 3-20 原始 CNT 陰極 SEM 元素分布圖。 .....	88
圖 3-21 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 元素分	

布圖。.....	89
圖 3-22 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 元素分布圖。.....	90
圖 3-23 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 元素分布圖。.....	91
圖 3-24 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 元素分布圖。.....	92
圖 3-25 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 SEM 影像。.....	93
圖 3-26 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 SEM 影像。.....	93
圖 3-27 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XAS O K-edge 光譜。.....	96
圖 3-28 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 XAS O K-edge 光譜。.....	96
圖 3-29 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 XAS O K-edge 光譜。.....	97
圖 3-30 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XAS Mg K-edge 光譜。.....	97
圖 3-31 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 XAS Mg K-edge 光譜。.....	98
圖 3-32 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 XAS Mg K-edge 光譜。.....	98
圖 3-33 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XPS O 1s 光譜。.....	100
圖 3-34 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充放電之陰極之 XPS O 1s 光譜。.....	101
圖 3-35 Mg–O <sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XPS C 1s 光譜。.....	102
圖 3-36 Mg–O <sub>2</sub> 電池經循環第一圈充放電之陰極 XPS C 1s 光譜。.....	103

## 表次

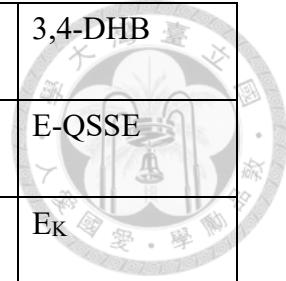


表 2-1 本研究使用之化學藥品。 .....	47
表 3-1 Blank 電解液組之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經不同充放電條件處理之陰極 SEM 影像之元素分析結果。 .....	94
表 3-2 含 TCBQ 之 Mg–O <sub>2</sub> 電池經不同充放電條件處理之陰極 SEM 影像之元素分析結果。 .....	94

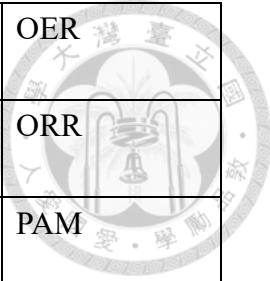
## 英文縮寫表



全名	縮寫
原子數比例	at%
Atomic percent	
1,4-苯醌	BQ
1,4-benzoquinone	
束縛激子	BE
Bound exciton	
1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺醯) 鹼亞胺	[BMP][TFSI]
Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	
電荷耦合元件	CCD
Charge-coupled device	
循環伏安法	CV
Cyclic voltammetry	
導電混合電解液	CME
Conducive mixed electrolyte	
四(4-甲基苯基)卟啉鈷	CoTMPP
5,10,15,20-Tetrakis(p-tolyl)porphyrin	
鈷(II)磷酸三苯酯	CoTPP
CoII-triphenylporphyrin	
鈷(II)三(五氟苯基)卟啉	CoTPFP
CoII-tri(pentafluorophenyl)porphyrin	
路易斯鹼值	DN
Donor number	
癸基葡萄糖苷	DG
Decyl glucoside	
雙液體電解質	DLE
Double liquid electrolyte	
二甲醚	DME
Dimethyl ether	
二甲基亞砜	DMSO
Dimethyl sulfoxide	
二乙二醇二甲醚	DEGDME
Diethylene glycol dimethyl ether	

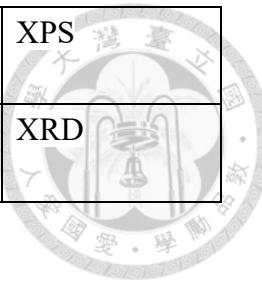


3,4-二羥基苯甲酸	3,4-DHB
3,4-Dihydroxybenzoic acid	
靜電紡絲準固態電解質	E-QSSE
Electrospun quasi-solid-state electrolyte	
逸出電子之動能	$E_K$
Kinetic energy	
束縛能	$E_B$
Binding energy	
氧化電位	$E_{pa}$
Anodic Peak Potential	
還原電位	$E_{pc}$
Cathodic Peak Potential	
電化學穩定窗口	ESW
Electrochemical stability window	
能量散射 X 光光譜儀	EDS
Energy-dispersive X-ray spectroscopy	
延伸 X 光吸收精細結構	EXAFS
Extended X-ray absorption fine structure	
玻璃碳	GC
Glassy Carbon	
凝膠聚合物電解質	GPE
Gel-polymer electrolytes	
離子液體	ILs
Ionic liquid	
峰值電流	$I_p$
Peak Current	
整體訊號強度	It
Transmitted intensity	
2-甲基咪唑	Me-Im
Methylimidazole	
多壁奈米碳管	MWCNT
Multi-walled carbon nanotube	
雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鎂	$Mg(TFSI)_2$
Magnesium bis(trifluoromethanesulfonimide)	
負差效應	NDE
Negative difference effect	
N-甲基吡咯烷酮	NMP
N-methylpyrrolidone	



氧析出反應	OER
Oxygen evolution reaction	
氧還原反應	ORR
Oxygen reduction reaction	
交聯聚丙烯醯胺	PAM
Polyacrylamide	
聚環氧乙烷	PEO
Polyethylene glycol	
光致發光光譜	PL
Photoluminescence Spectroscopy	
光電倍增管	PMT
Photomultiplier	
聚偏二氟乙烯	PVDF
Polyvinylidene fluoride	
聚偏二氟乙烯	PVDF-HFP
Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)	
水溶性石墨烯	WSG
Water-soluble graphene	
氧化還原介質	RM
Redox mediator	
掃描式電子顯微鏡	SEM
Scanning electron microscope	
單壁碳奈米管	SWCNT
Single-walled carbon nanotube	
同步輻射 X 光繞射	S-XRD
Synchrotron X-Ray diffraction	
掃描速率	$\nu$
Scan rate	
3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌	TCBQ
3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-benzoquinone	
穿透式電子顯微鏡	TEM
Transmission electron microscopy	
三维石墨烯	3D GN
Three-dimensional graphene	
X 光吸收近邊緣結構	XANES
X-ray absorption near edge structure	
X 光吸收光譜	XAS
X-ray absorption spectroscopy	

X光光電子能譜 X-ray photoelectron spectroscopy	XPS
X光繞射儀 X-ray diffractometer	XRD



# 第一章 緒論



## 1.1 金屬空氣電池

金屬空氣電池(metal-air battery)由金屬陽極、空氣陰極及有機電解質組成，其陽極材料涵蓋多種金屬，涵蓋鹼金屬(如鋰、鈉、鉀等)、鹼土金屬(如鎂、鈣等)、鋁、過渡金屬如鐵、鋅等。金屬空氣電池結合燃料電池與鋰離子電池之結構與工作原理，且因空氣取自外部環境，故可大幅減少金屬空氣電池之陰極材料使重量減輕，使其相較傳統鋰離子電池具較高之能量密度，且其能量轉換效率可達鋰離子電池 30 倍之高。<sup>[1]</sup> 圖 1-1 為不同陽極材料之金屬空氣電池之理論能量、體積能量密度及標稱電池電壓，由圖 1-1 可得知金屬空氣電池之理論能量密度皆遠高於鋰離子電池之能量密度( $\approx 300 \text{ Wh kg}^{-1}$ )。<sup>[2,3]</sup>

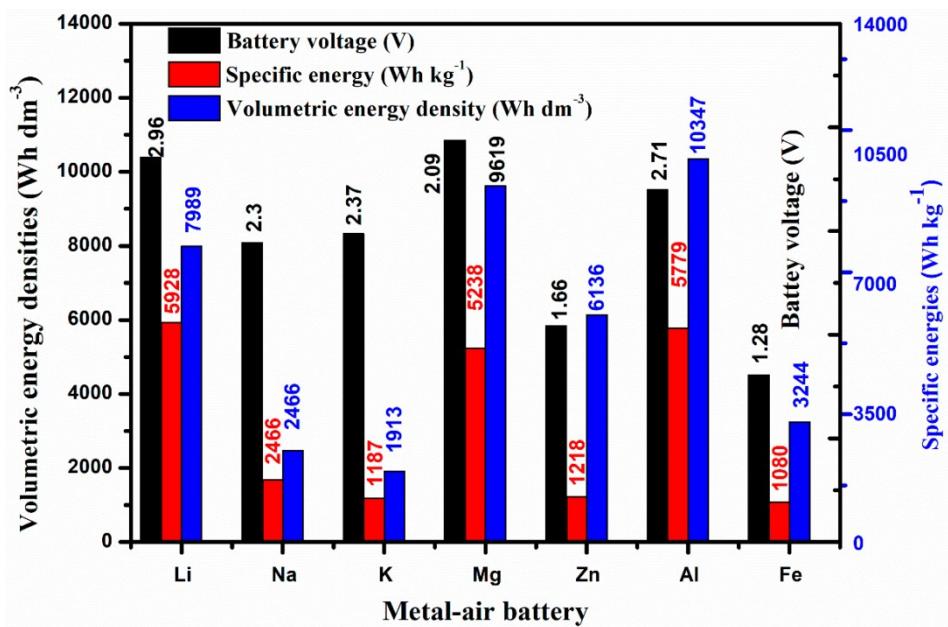


圖 1-1 各類金屬空氣電池之理論比能量、體積能量密度及標稱電池電壓。<sup>[3]</sup>

金屬空氣電池之工作原理與傳統離子電池相異。傳統離子電池中，能量儲存與釋放主要依賴金屬離子於陽極與陰極之間之遷移，而金屬空氣電池由金屬與空氣發生電化學反應以將化學能轉換為電能，陽極由金屬或金屬合金組成，陰極則以可使氣體通過之多孔材料作為媒介與空氣中之氧氣或二氧化碳反應。當與氧氣

反應時亦稱作金屬空氣電池<sup>[4]</sup>，放電時，陽極發生氧化反應，金屬失去電子並轉化為金屬離子，並將電子釋放至外部電路中，同一時間空氣擴散至陰極，接受自陽極之電子並發生氧還原反應(oxygen reduction reaction; ORR)，並依水性與非水性電解質而具不同反應，解離之金屬離子與氧還原物質於電解質中遷移並結合形成金屬氧化物。充電過程則與放電過程相反，電池充電時，陽極上之金屬離子還原至金屬，而陰極則釋放空氣，陰極之電化學反應主要發生於空氣電極之液-氣-固介面(即三相區)，故電解質之空氣傳輸特性對電池性能具關鍵影響。<sup>[5]</sup> 金屬空氣電池之示意圖如圖 1-2 所示<sup>[6]</sup>，不同類型之金屬陽極材料、陰極材料及電解液將造成放電產物、機制及結構之不同，將於下列章節詳細討論。

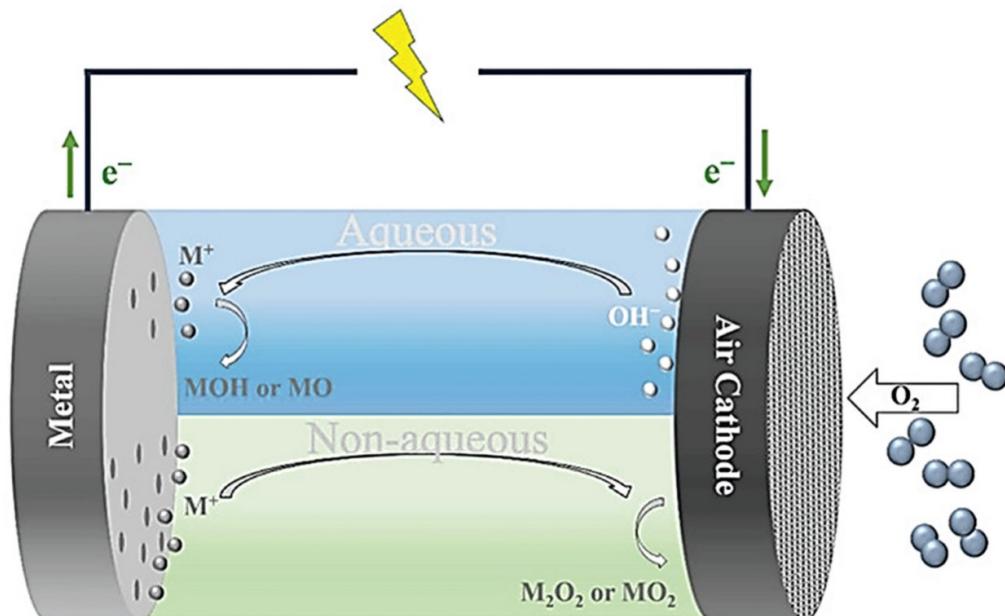


圖 1-2 金屬空氣電池運作原理示意圖。<sup>[6]</sup>

應用方面因金屬空氣電池具高能量密度、輕量化、安全、成本低廉等優點，故目前鋅空氣電池已應用於助聽器、攝影相機鐵路信號、遠端通信及軍用級無人機(UAV)等<sup>[7]</sup>，且因金屬空氣電池具高能量密度之優點，許多公司致力於研發應用於電動車之金屬空氣電池，未來亦可運用於大型儲能系統與航太工業。<sup>[8,9]</sup>



## 1.2 鋰氧氣電池

鋰氧氣( $\text{Li}-\text{O}_2$ )電池由鋰金屬(Li)作為陽極、氧氣( $\text{O}_2$ )作為陰極及導電電解質組成。<sup>[10]</sup>  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池之理論能量密度約為  $3500 \text{ Wh kg}^{-1}$ ，理論開路電壓約  $2.96 \text{ V}$  (vs. SHE)，相比鋰離子電池之理論能量密度  $387 \text{ Wh kg}^{-1}$  具明顯提升，故為下一代儲能設備之首選。<sup>[2,11]</sup> 鋰氧氣( $\text{Li}-\text{O}_2$ )電池示意圖如圖 1-3 所示。<sup>[12]</sup>

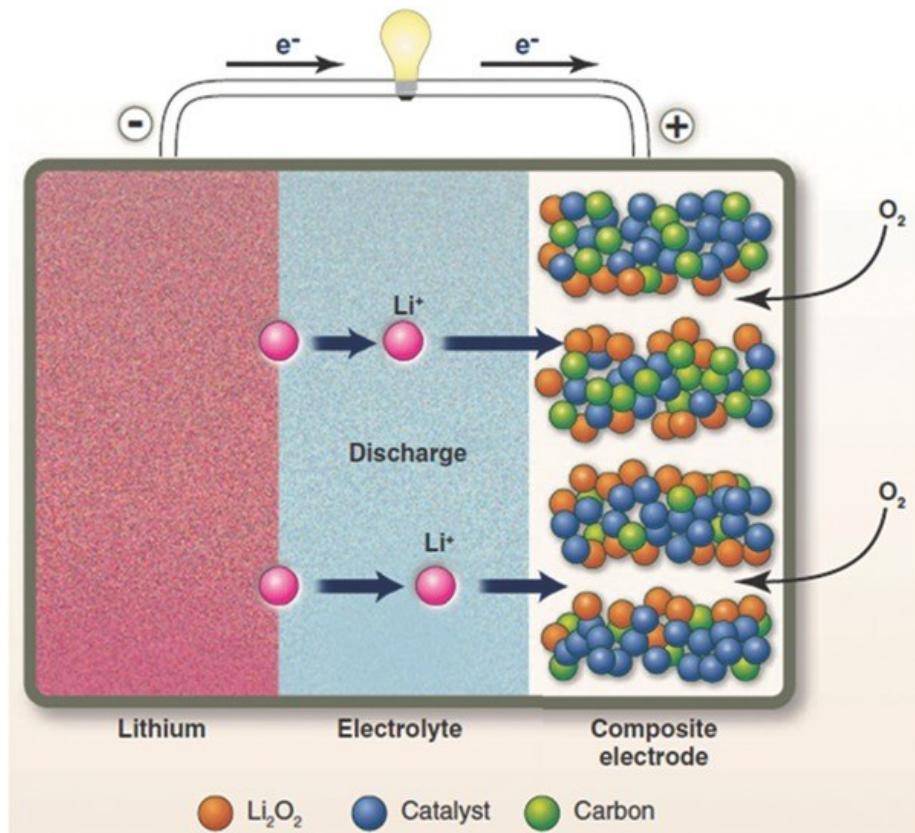


圖 1-3  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池示意圖。<sup>[12]</sup>

鋰氧氣電池之電化學受極性非質子溶劑之特性與電解質鹽影響，隨材料不同而影響氧氣之氧化還原反應之可逆性。故準確描述氧還原反應與氧析出反應(oxygen evolution reaction; OER)時，必須綜合考量反應所處之介質環境。<sup>[10]</sup> 目前鋰空氣電池依照不同電解質大致可分為四類，非質子(aprotic)、水性(aqueous)、全固態(solid state)及複合型(hybrid)，如圖 1-4 所示。<sup>[13]</sup>

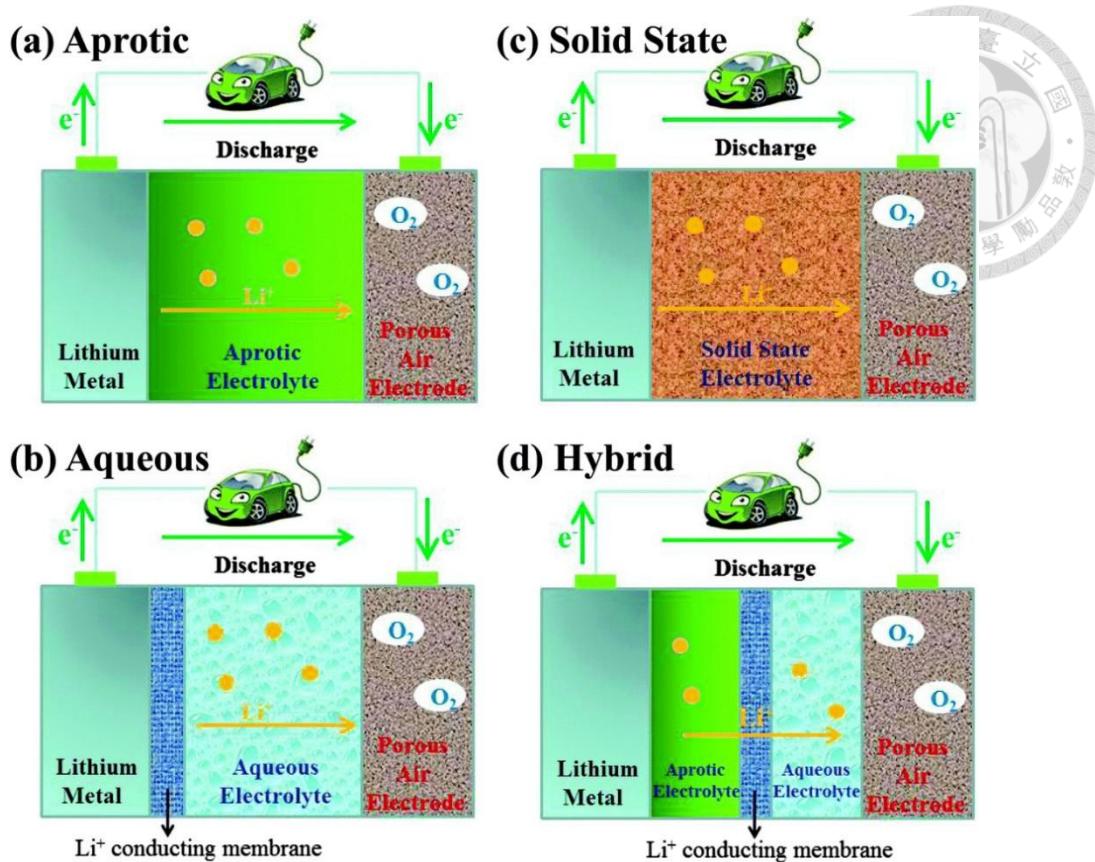


圖 1-4 不同結構之  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池示意圖。<sup>[13]</sup>

水性  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池於 2007 年由 Visco 等人<sup>[14]</sup>所揭示，於水系電解液中，放電時水分子將於陰極形成氫氧根離子，隨後與鋰離子發生反應生成氫氧化鋰( $\text{LiOH}$ )，充電時，氫氧化鋰將被氧化。然因該過程涉及水與氧氣，故亦被稱為鋰水( $\text{Li-water}$ )電池。對應之化學反應如式 1-1 所示：



然因鋰與水接觸將產生爆炸，故須藉聚合物或無機固態電解質以分離陰極與鋰陽極。<sup>[15,16]</sup>

非質子系統因具更高能量密度與可充電性，故相較其他種類  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池，大量研究以其為主。非質子系統之鋰氧氣電池於 1996 年首次被揭示，Abraham 等人<sup>[17]</sup>製作一種可充電之固態  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池，該電池由鋰金屬箔陽極與聚丙烯腈製作之鋰導電有機聚合物電解質膜與鈷催化劑之混合碳材陰極組成，其開路電壓為 3 V，電容量則達  $1400 \text{ mAh g}^{-1}$ ，且循環次數為三圈，並藉拉曼光譜儀(Raman

spectroscopy)與 X 光繞射儀(X-ray diffractometer; XRD)證實過氧化鋰( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )為放電產物，此為最早之  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池。然因無法提高循環次數，故於當時並未引起科學家關注。2002 年 Read 等人<sup>[18]</sup>揭示電解質配方影響放電過程中沉積物之性質與氧溶解度。氧溶解度較高之電解質可提升放電容量，氧溶解度較低之電解質將導致特定放電產物優先形成，而空氣陰極之厚度與孔隙率同樣影響電池性能。2006 年 Ogasawara 等人<sup>[19]</sup>藉電解二氧化錳於鋰空氣電池中作用，揭示鋰空氣電池運作機制，以 X 光繞射分析儀確認  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池之放電產物並得知放電產物為過氧化鋰( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )，放電過程中，陽極釋放之鋰離子經由電解質傳輸，並與外電路提供之電子與氧氣反應，最終生成  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ，並由原位質譜技術(in-situ mass spectrometry)確認  $\text{Li}_2\text{O}_2$  於電化學充電過程中分解，生成  $\text{Li}^+$  與  $\text{O}_2$ ，其反應如式 1-2 所示：



此電池為可逆反應且達 50 次循環，此些特性建立未來可充電  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池成功運行之基本條件，並可大幅提升能量密度。然而作者提至  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池仍具一些基礎與實際問題須解決，涵蓋電解二氧化錳與其他類似化合物於電極反應之作用、電極孔隙率、結構與成分之最佳化及於空氣中運行時如何避免水與二氧化碳之滲入。

然不同學者對於非質子性  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池放電時氧氣之還原機制出現分歧，其中 Zhangquan 等人<sup>[20]</sup>認為其反應如式(1-3 至 1-5 所示)：



Cormac 等人<sup>[21,22]</sup>則認為可能發生直接還原反應，如式(1-6 至 1-7 所示)：



式 1-6 相較式 1-3 於電壓較低時出現，而  $\text{Li}_2\text{O}_2$  之氧化過程則如式(1-8)：



(式 1-8)

由充放電反應式可知充電與放電過程並非單純之逆反應，僅放電過程具  $\text{O}_2^-$  參與，Bruce 等人<sup>[16]</sup> 揭示其可能原因為  $\text{Li}_2\text{O}_2$  之直接氧化動力學較快，使其氧化速率相較放電之逆反應快，此些不同之氧化還原機制導致充放電電壓間呈現明顯電壓差。而單重態氧與三重態氧之轉換可能亦為影響電壓差之因素。

若  $\text{Li}_2\text{O}_2$  氧化產生單重態氧，而還原涉及更穩定之三重態氧，可能造成額外能量損耗，且轉換受自旋禁制，導致動力學較慢，若速率遠低於氧氣釋放速率，則自旋態能量差將影響電壓差。然實驗中實際電壓差約為 0.7 V，顯示自旋態變化影響有限，故  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池機制仍須進一步研究。<sup>[16,20-22]</sup>

2014 年 Bruce 等人<sup>[23]</sup> 為理解氧氣於非質子溶劑中之還原基本機制，其藉四種不同路易斯鹼值(donor number; DN)之溶液作為電解液，分別為乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ )、二甲醚(dimethyl ether; DME)、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide; DMSO)及 2-甲基咪唑(methylimidazole; Me-Im)進行研究以探討氧氣之還原過程，發現氧氣還原可由反應式 1-9 描述：



(\* 表示表面吸附之  $\text{LiO}_2$ )

作者發現 DN 值將影響溶劑化鋰、其化合物效應強弱及電池性能，高 DN 將使平衡右移，並於溶液中形成可溶性  $\text{LiO}_2$ ，同時促進溶液路徑形成  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ，而低 DN 溶劑則使  $\text{LiO}_2$  以表面吸附形式存在，並由歧化或二電子還原生成  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ，主要發生於電極表面，故易生成表面膜使電池較早失效。而中等 DN 值之 DME 於低電位時，無論溶劑種類， $\text{LiO}_2$  皆由二電子還原轉為  $\text{Li}_2\text{O}_2$  並沉積於電極。而  $\text{Li}_2\text{O}_2$  之形貌則與溶劑性質相關，如圖 1-5 所示。<sup>[23]</sup>

故開發穩定之高 DN 電解質於提升  $\text{Li}-\text{O}_2$  電池可行性至關重要。

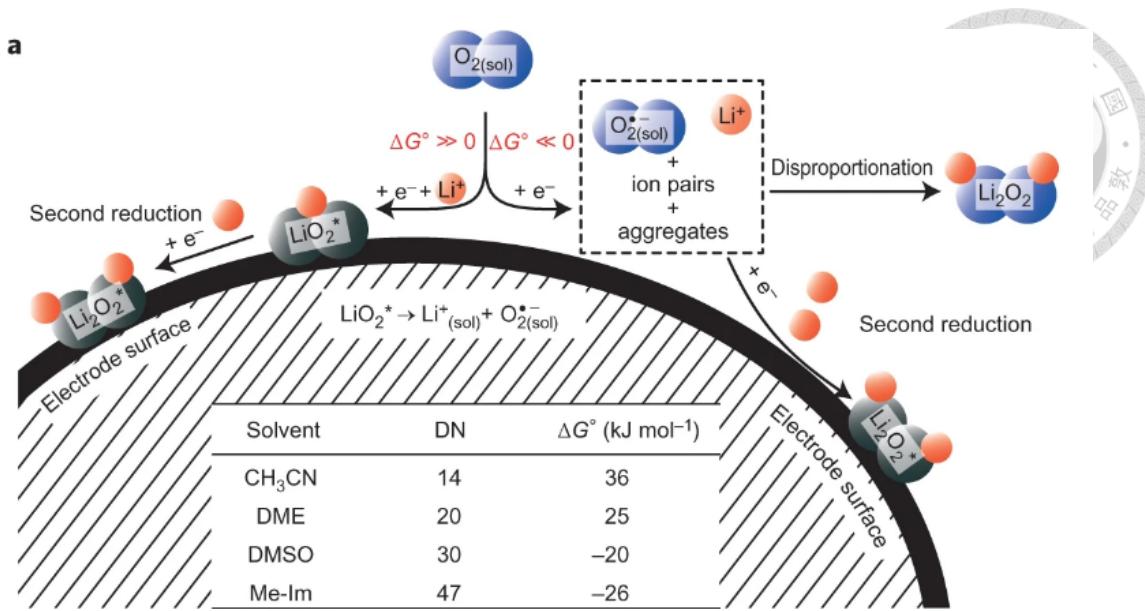
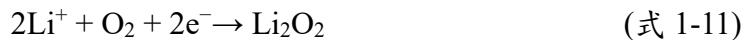


圖 1-5 氧氣於無質子溶劑中之還原基本機制。[23]

2016 年 Aurbach 等人<sup>[24]</sup>進一步揭示 Li–O<sub>2</sub> 電池之充放電機制，此機制為現今受最多學者認同之 Li–O<sub>2</sub> 電池反應機制。首先放電時鋰金屬於陽極處解離為電子與鋰離子，其反應式如式 1-10 所示：



然陰極處依過電位等條件不同具不同機制，於高過電位下，陰極反應為氧氣、電子及鋰離子進行反應，並於陰極表面還原沉積一層 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 薄膜，此為 ORR 反應，其反應式如式 1-11 所示：



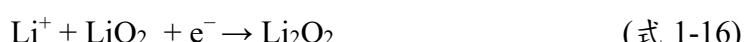
於低過電位之情況下，陰極處則依電解質溶解鋰離子能力而具不同機制，可分為電解質溶液與陰極表面機制，如圖 1-6 所示。<sup>[24]</sup>

**(一) 電解質溶液機制(solution mechanism)：**若電解質具較強之鋰離子溶解能力，其解離之鋰離子(Li<sup>+</sup>)將由外電路釋放電子至陰極。此電子首先與氧氣發生氧還原反應，產生超氧自由基陰離子(O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>)，O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>於電解液中與自陽極之 Li<sup>+</sup>結合，進一步反應生成過氧化鋰(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)與氧氣(O<sub>2</sub>)。部分 O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>亦可能直接於陰極表面與 Li<sup>+</sup>反

應形成  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 。此反應機制強調大部分之  $\text{Li}_2\text{O}_2$  為電解液中由中間產物  $\text{O}_2^{\bullet-}$  與  $\text{Li}^+$  反應生成，並具一定溶解性，最終沉積於陰極表面。故此路徑被稱為電解質溶液機制，其反應式如式 1-12 至式 1-14 所示：



(二) 陰極表面機制(surface mechanism)：相較於高鋰離子溶解能力之電解質，當電解質於鋰離子具較弱溶解能力，氧氣( $\text{O}_2$ )將直接於陰極表面與傳遞至陰極之鋰離子與電子反應，形成超氧化鋰( $\text{LiO}_2$ )中間體。然因  $\text{LiO}_2$  於熱力學與動力學上皆屬不穩定物質，故其將進一步由兩種途徑轉化為穩定之放電產物過氧化鋰( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )。其一， $\text{LiO}_2$  可持續與  $\text{Li}^+$  與電子進行反應生成  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ；其二， $\text{LiO}_2$  亦可能自發進行歧化反應(disproportionation)，生成  $\text{Li}_2\text{O}_2$  並釋放氧氣( $\text{O}_2$ )。此反應機制認為  $\text{Li}_2\text{O}_2$  主要於陰極表面生成，並逐步堆積形成一層固態薄膜， $\text{Li}_2\text{O}_2$  於電解液中並不具溶解性。故此路徑被稱為陰極表面機制，如圖 1-6。<sup>[24]</sup> 其反應式如式 1-15 至式 1-17 所示：



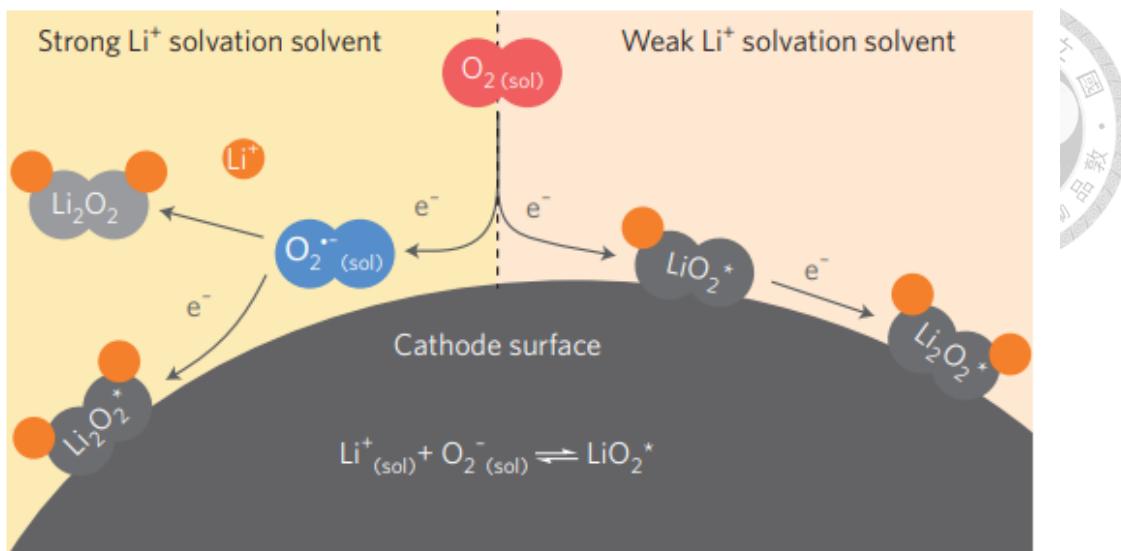


圖 1-6 Li-O<sub>2</sub> 電池陰極反應機制示意圖。<sup>[24]</sup>

綜合陰極與陽極之半反應式，可得知鋰空氣電池於放電過程中之總反應式，其理論電壓為 2.96 V。放電過程中，鋰金屬陽極釋放鋰離子與電子，鋰離子經由電解質遷移至陰極，電子則經由外電路傳遞至陰極，並與氧氣(O<sub>2</sub>)共同反應生成過氧化鋰(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)作為主要放電產物。於充電過程中，該反應可逆進行。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解為鋰離子、電子及氧氣，鋰離子與電子沿原放電路徑返回陽極，並於陽極表面沉積為金屬鋰，同時，於陰極側之氧氣被釋放至電池外部，此過程屬於氧析出反應(oxygen evolution reaction, OER)。其電池總反應式如式 1-18 所示：



然因鋰陽極價格高昂，同時存在安全疑慮，且可充電鋰空氣電池之設計面臨諸多挑戰，例如放電產物將阻塞多孔碳陰極、大氣中陽極不穩定、對催化劑效應之理解不足及充電過電位高於放電過電位使電池效率降低，嚴重影響鋰空氣電池之可充電性與循環壽命<sup>[25]</sup>，故解決此些問題與找至成本低廉之替代陽極金屬為現今科學家之研究目標。



### 1.3 鎂氧氣電池

鎂氧氣(Mg–O<sub>2</sub>)電池之基本結構主要由鎂金屬或鎂合金陽極、多孔氧氣(O<sub>2</sub>)陰極及鹽電解質組成。<sup>[26]</sup> 鎂氧氣電池其理論電壓為 2.95 V (vs. SHE)，能量密度為 3910 Wh kg<sup>-1</sup>。<sup>[25]</sup> 因鎂於地殼中含量豐富、具備高反應活性、質量輕、成本低廉、低毒性等特點，同時其具較低之反應性故具備較高之安全性，Mg–O<sub>2</sub> 電池為一極具潛力之電化學儲能與轉換裝置。<sup>[27]</sup>

Mg–O<sub>2</sub> 電池依其可否充電分成一次 Mg–O<sub>2</sub> 電池與二次 Mg–O<sub>2</sub> 電池，一次 Mg–O<sub>2</sub> 電池主要以水系電解質為主，當使用水系電解質時，因電解質含水，鎂(Mg)將與水中之氫氧根離子(OH<sup>-</sup>)結合形成氫氧化鎂(Mg(OH)<sub>2</sub>)，此為主要之放電產物，反應過程鎂金屬先於陽極處被氧化成鎂離子(Mg<sup>2+</sup>)，反應如式 1-19 所示：



於空氣陰極處，鎂離子將與空氣中之氧氣、外電路提供之電子及水性電解質提供之水分子反應，最終形成放電產物氫氧化鎂(Mg(OH)<sub>2</sub>)，反應如式 1-20 所示：



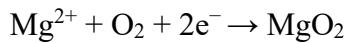
結合陰陽極反應之總反應式如式 1-21 所示，其電池之理論電壓為 3.09 V (vs. Mg<sup>2+/0</sup>)，此為不可逆反應，故一次鎂氣氣電池不具循環能力。

[26]



當使用非質子電解質時鎂金屬先於陽極處被氧化生成鎂離子，反應如式 1-19 所示。然於空氣陰極處，鎂離子將與空氣中之氧氣與外電路提供之電子發生反應，並依不同數量之電子，形成兩種不同放電產物，分別為二電子機制與四電子機制。二電子機制為一莫耳鎂離子、一莫耳氧分子及兩莫耳之電子反應生成放

電產物過氧化鎂( $MgO_2$ )，如式 1-22 所示：



(式 1-22)

結合陰陽極反應之總反應式如式 1-23 所示，其電池之理論電壓為 2.91 V(vs.  $Mg^{2+/0}$ )



(式 1-23)

四電子機制則為兩莫耳鎂離子、一莫耳氧分子及四莫耳之電子反應生成放電產物氧化鎂( $MgO$ )，如式 1-24 所示：



(式 1-24)

結合陰陽極反應之總反應式如式 1-25 所示，其電池之理論電壓為 2.95 V(vs.  $Mg^{2+/0}$ )。



(式 1-25)

不論二電子機制與四電子機制，其反應皆為可逆反應，故可藉由充電反應分解放電產物。<sup>[28]</sup> 圖 1-7 為水系  $Mg-O_2$  電池與非質子  $Mg-O_2$  電池之示意圖。<sup>[29]</sup>

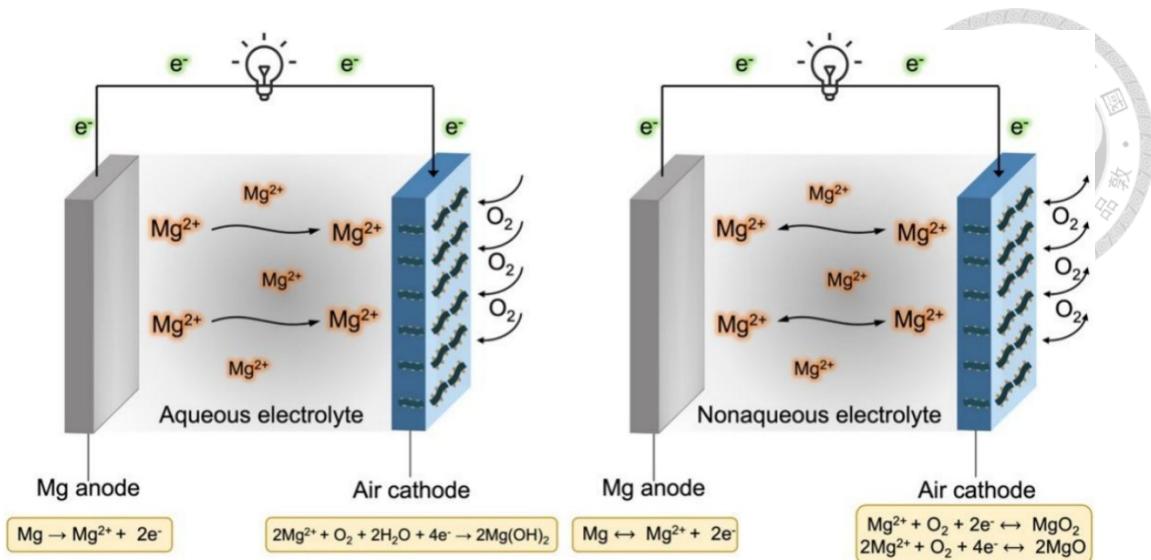


圖 1-7 水系鎂氣氣電池與非質子鎂氣氣電池之示意圖。[29]

目前一次  $Mg-O_2$  電池發展之主要問題為氫氣析出反應之發生導致陽極腐蝕，與放電電壓遠小於理論值，且鎂陽極之自放電將形成  $Mg(OH)_2$ ，進而阻礙陽極後續之反應。

而二次鎂氣氣電池之放電產物  $MgO$  與  $MgO_2$ 因動力學穩定性差與穩定之熱力學特性而難以分解，導致較差之循環性能、嚴重之極化現象及較高之過電位。故解決上述問題為開發  $Mg-O_2$  電池之首要目標。[28-30]



## 1.4 鎂空氣電池中之陽極材料

鎂金屬作為高能量密度之儲能材料，具豐富之儲量與優異之安全性，然於實際應用中，其與大氣中之氧氣與水分子容易發生副反應，導致鎂陽極表面形成一層絕緣薄膜，主要成分為氧化鎂( $MgO$ )與氫氧化鎂( $Mg(OH)_2$ )。此鈍化層嚴重影響鎂於電化學沉積與剝離過程中之反應動力學，使鎂金屬之還原反應無法達至理論標準電極電位(-2.37 V vs. SHE)，並且顯著提高極化現象。

鎂金屬於鎂空氣電池之應用受上述問題之限制，故如何提升鎂材料本身之性質、提高其抗腐蝕能力及減少鈍化層形成，此將成為提升鎂空氣電池性能關鍵策略，常見之策略涵蓋表面修飾與塗層技術、合金化設計、電解液改質等方法。<sup>[29]</sup>

### 1.4.1 金屬鎂表面修飾與塗層技術

首先 2006 年 Chen 等人<sup>[31]</sup>利用簡單高效之蒸汽傳輸方法配製具球形、板狀、棒狀及海膽狀形狀之鎂奈米結構，如圖 1-8 所示，製成奈米結構之主要原因為當材料縮小至奈米級區域時，化學與物理性質將發生巨大變化，隨粒徑之減小，位於表面附近或表面之原子總數之比例增加，從而使材料對電化學反應更加活躍，並顯著提高鎂電極之利用效率。其中，由類似鎂海膽之奈米結構製成之電池表現最佳之高速放電能力，可能因其為多孔網路結構，此發現對於高功率輸出電池系統至關重要。可使鎂低陽極化、低腐蝕及陽極產物  $Mg(OH)_2$  之快速沉降。故鎂海膽樣奈米結構之高比表面積有助於降低放電過程中電極之真實電流密度，導致鎂電極之極化水平相對較低，此有利於提高電之能量密度與高倍率放電能力。

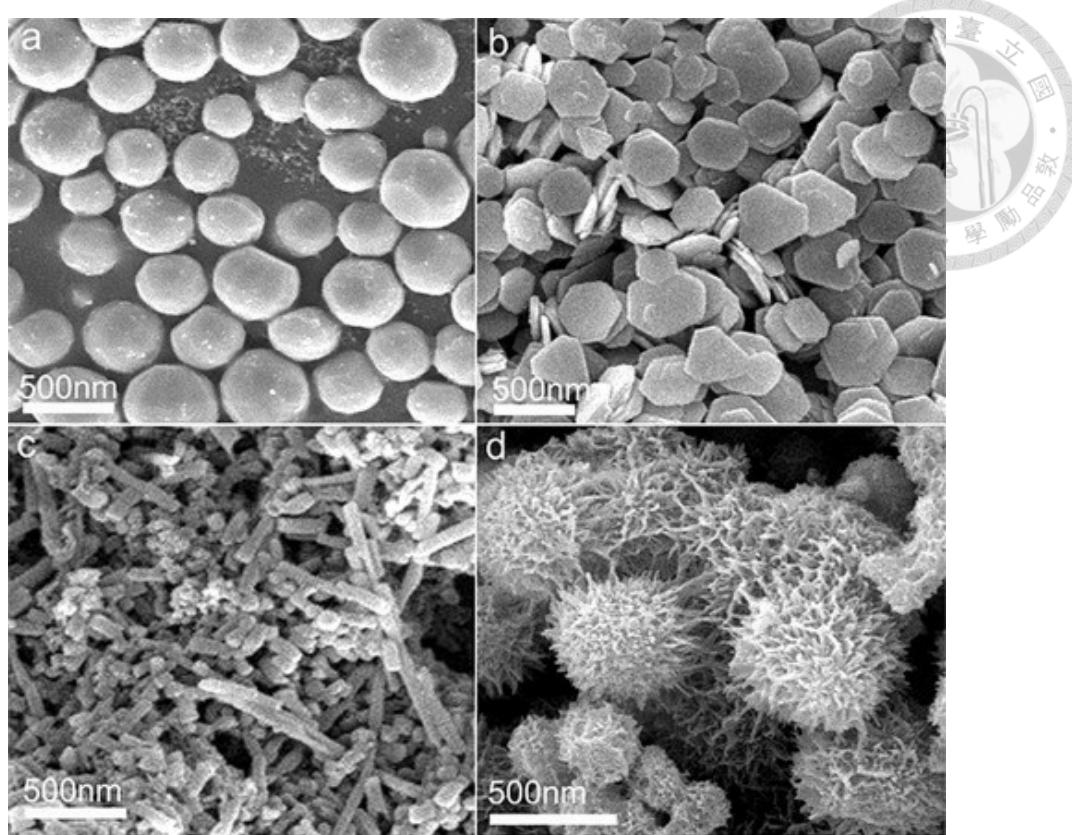


圖 1-8 不同形態之奈米鎂負極之 SEM 影像(a)球狀、(b)板狀、(c)棒狀及(d)類海膽。[31]

2013 年 Xin 等人<sup>[32]</sup>利用磁控濺射，於不同襯底溫度下配製一系列厚度為 100 nm 之鎂薄膜，如圖 1-9 所示，作為鎂空氣電池中之負極材料。結果表明於較高之沉積溫度下獲得鬆散與多孔之結構，展現極佳之電化學性能，涵蓋更負之起始陽極電位與更高之電流密度，此歸因於較高溫度可提供鎂薄膜更佳之電化學接觸與低電極極化，於 150°C 下沉積之 Mg 薄膜具 1.41 V 之高開路電壓與 821 mAh g<sup>-1</sup> 之最大放電容量。故藉多孔鎂薄膜作為陽極可實現高容量鎂空氣電池，為未來提高鎂空氣電池之電化學性能開闢新機會，然上述方法僅可減緩鈍化膜形成，Mg 陽極於水性電解質中之鈍化問題仍然存在。

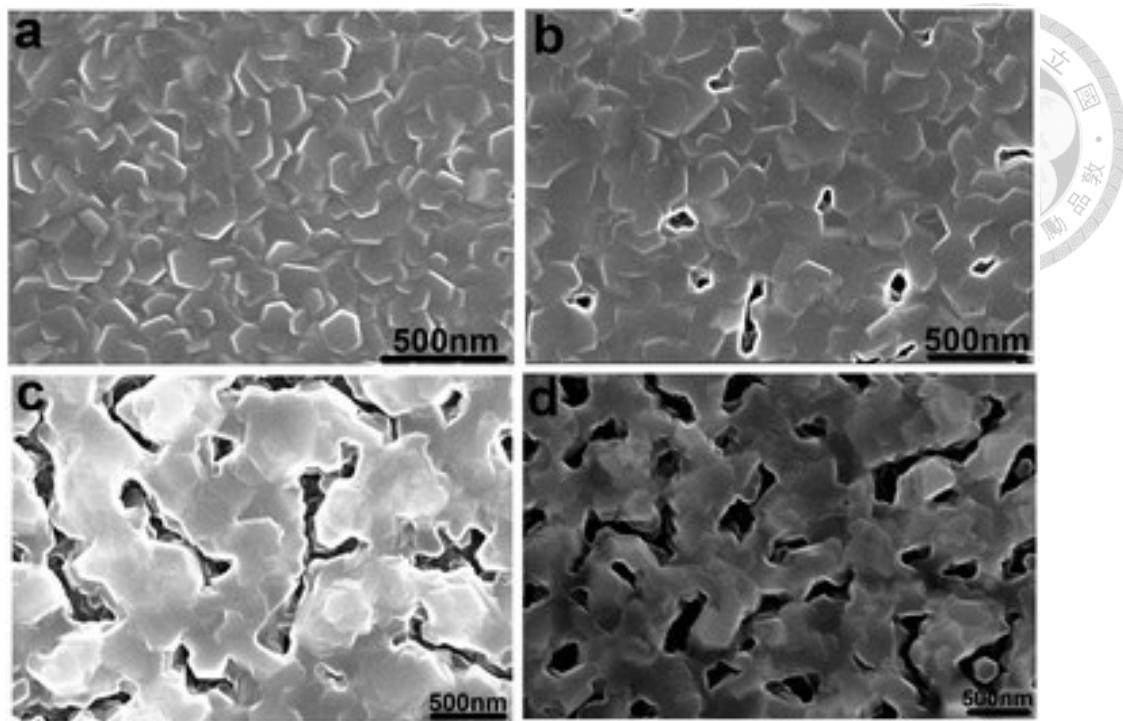


圖 1-9 不同襯底溫度下配製之鎂薄膜 SEM 影像(a) 25°C、(b) 80°C、(c) 120 °C 及 (d) 150°C。<sup>[32]</sup>

2021 年 Zhao 等人<sup>[33]</sup>揭示於鎂陽極上製造鉻(Bi)基保護層，以改變鎂陽極與電解質接觸之表面。製作方式首先將鎂箔浸泡於 0.1 M 三氯化鉻( $\text{BiCl}_3$ ) / 二甲醚溶液中數分鐘，然由離子交換與合金化反應，於鎂金屬表面形成黑色塗層，並藉純二甲醚清洗殘留之  $\text{BiCl}_3$ ，從而獲得 Bi 基保護層。配製過程如圖 1-10 所示，反應如式 1-26 與式 1-27 所示：

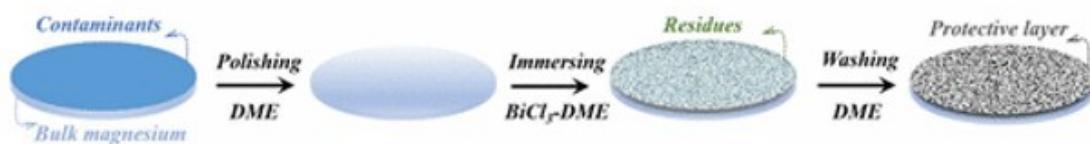
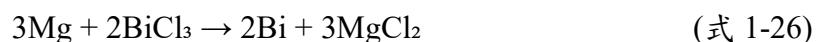


圖 1-10 Bi 基保護層之配製過程示意圖。<sup>[33]</sup>

研究發現 Bi 基保護層之厚度取決於  $\text{BiCl}_3/\text{DME}$  反應溶液中之浸泡時間，浸泡一分鐘形成約  $2\text{ }\mu\text{m}$  厚之保護層最為適宜，最終根據測試結果，顯示具 Bi 基保護層之電池具可逆之鎂電鍍/剝離行為，且經保護之鎂電極不僅有效抑制鎂金屬與電解液間不良副反應，同時可顯著降低鎂於反覆電鍍/剝離過程中之不均勻生長行為，並提升循環穩定性。此研究由本質上改變鎂之沉積行為，將其由不均勻轉變為均勻，並擴展可選擇之電解液組成範圍。此改性之鎂陽極顯示可充電鎂空氣電池之巨大潛力，此為鎂陽極研究之一大躍進。

### 1.4.2 金屬鎂合金化設計

除對鎂之顆粒結構、形態及表面膜進行協同調控外，將鎂與具高析氫過電位之元素進行合金化亦日益受關注。<sup>[29]</sup> 如 2011 年 Ma 等人<sup>[34]</sup>配製一種基於  $\text{Mg}-14\text{Li}-1\text{Al}-0.1\text{Ce}$  合金之新型鎂空氣電池，並由恆電流放電測試評估其電化學性能。且分別對 Mg、AZ31( $\text{Mg}-3\text{Al}-1\text{Zn}$ )及  $\text{Mg}-\text{Li}-\text{Al}-\text{Ce}$  進行自腐蝕速率測量與動態極化測量，以分析其腐蝕行為，放電後則藉由電化學阻抗光譜(EIS)、掃描電子顯微鏡(SEM)及 X 射線繞射(XRD)進一步說明  $\text{Mg}-\text{Li}-\text{Al}-\text{Ce}$  合金之表面形貌與結晶特性，結果顯示， $\text{Mg}-\text{Li}-\text{Al}-\text{Ce}$  合金之電化學活性高於 Mg 與 AZ31，且其自腐蝕速率依序小於 Mg 與 AZ31，表明該合金於腐蝕行為上具較佳之穩定性。故相較於 Mg 與 AZ31， $\text{Mg}-\text{Li}-\text{Al}-\text{Ce}$  合金作為鎂空氣電池之陽極時，具更高之工作電壓、陽極效率及放電容量。SEM 與 EIS 分析結果進一步顯示，放電產物於合金表面呈現鬆散附著狀態，此有助於維持放電過程中之高活性，進而提升電池性能，故  $\text{Mg}-\text{Li}-\text{Al}-\text{Ce}$  合金於鎂空氣電池中之應用具潛在優勢，並為後續鎂基陽極材料之開發提供參考依據。

2014 年 Wang 等人<sup>[35]</sup>針對  $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Pb}$ 、 $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Pb}-\text{In}$  合金及純鎂於 3.5 wt.%  $\text{NaCl}$  溶液中之放電行為進行探討，並進一步評估其作為鎂空氣電池陽極材料之電化學性能。研究結果顯示，於較高電流密度  $300\text{ mA cm}^{-2}$  條件下，銦(In)之添加可有效降低  $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Pb}$  合金之自放電速率，進而提升其利用效率。故於大電流密度之半電池測試中， $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Pb}-\text{In}$  合金相較於  $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Pb}$  合金與純鎂，具更優異之放電活性。此放電性能提升主要歸因於銦之存在促進放電產物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  與鹽類

之結合，進而加速產物膜之破裂，使陽極得以維持較高之活性溶解。相較於 Mg-Al-Pb 合金與純鎂陽極，Mg-Al-Pb-In 合金作為鎂空氣電池陽極時，展現更優異之電化學性能，其峰值功率密度達  $94.5 \text{ mW cm}^{-2}$ ，與使用 Mg-Li 合金作為陽極之 Mg-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 半燃料電池相當。

綜合上述結果，Mg-Al-Pb-In 合金不僅具備優異之放電活性與較低之自放電行為，亦能顯著提升鎂空氣電池之功率輸出與陽極利用率，顯示其作為鎂空氣電池高效陽極材料之潛力，此研究成果可作為未來鎂基電池陽極材料優化設計與應用開發之重要參考。

2017 年 Xiong 等人<sup>[36]</sup>經由熱擠壓與退火處理增強 Mg-Al-Sn 合金之放電性能，發現熱擠壓導致完全再結晶，且擠壓合金具不均勻之微觀結構，接著於 200°C 退火處理有效促進第二相之析出，並且球形 Mg<sub>2</sub>Sn 相均勻分布於 Mg-Al-Sn 合金中，如圖 1-11 所示。使用其作為陽極具優異之放電性能，此歸因於細小之 Mg<sub>2</sub>Sn 相與完全再結晶之微觀結構，從而加速腐蝕產物之自剝離，故可知由熱擠壓與退火可改變鎂陽極性能。

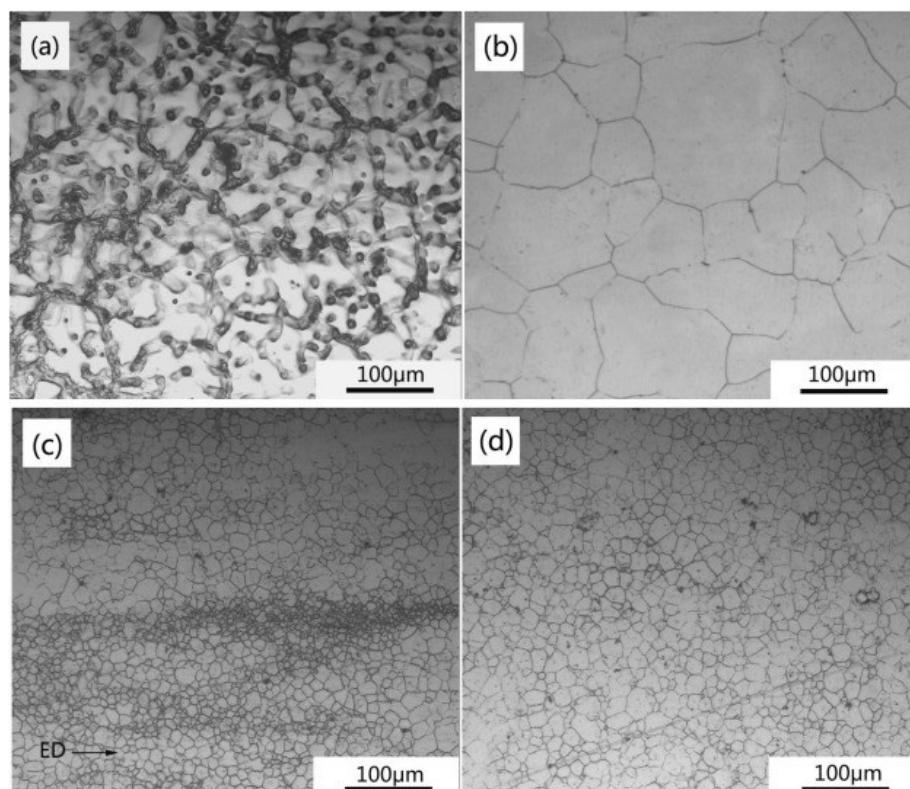


圖 1-11 不同條件下 Mg-Al-Sn 合金之光學金相微觀結構(a)鑄態合金、(b)均質合金、(c)擠壓合金及(d)200 °C 退火合金。<sup>[36]</sup>

2018 年 Liu 等人<sup>[37]</sup>針對鎂空氣一次電池之變形鎂合金 AZ31(Mg-3Al-1Zn)、LAZ831(Mg-8Li-3Al-1Zn-0.2Y) 及 LAZ1131(Mg-11Li-3Al-1Zn-0.2Y) 陽極於 3.5 wt.% NaCl 水溶液電解質中之放電性能進行探討。AZ31、LAZ831 及 LAZ1131 陽極分別主要由等軸  $\alpha$ -Mg(hcp) 晶粒、 $\alpha$ -Mg(hcp) +  $\beta$ -Li(bcc) 纖維狀組織及單一  $\beta$ -Li(bcc) 相所組成，如圖 1-12 所示。研究發現活性  $\beta$ -Li 相可提供較高且穩定之電池電壓，且基體內部均勻且緻密之活性顆粒有助於腐蝕之均勻分布，提高耐蝕性。同時，活性  $\beta$ -Li 將以顆粒聚集之形式剝離，使 LAZ1131 陽極展現最佳之放電性能，故可知相組成對鎂基陽極之放電性能具顯著影響。

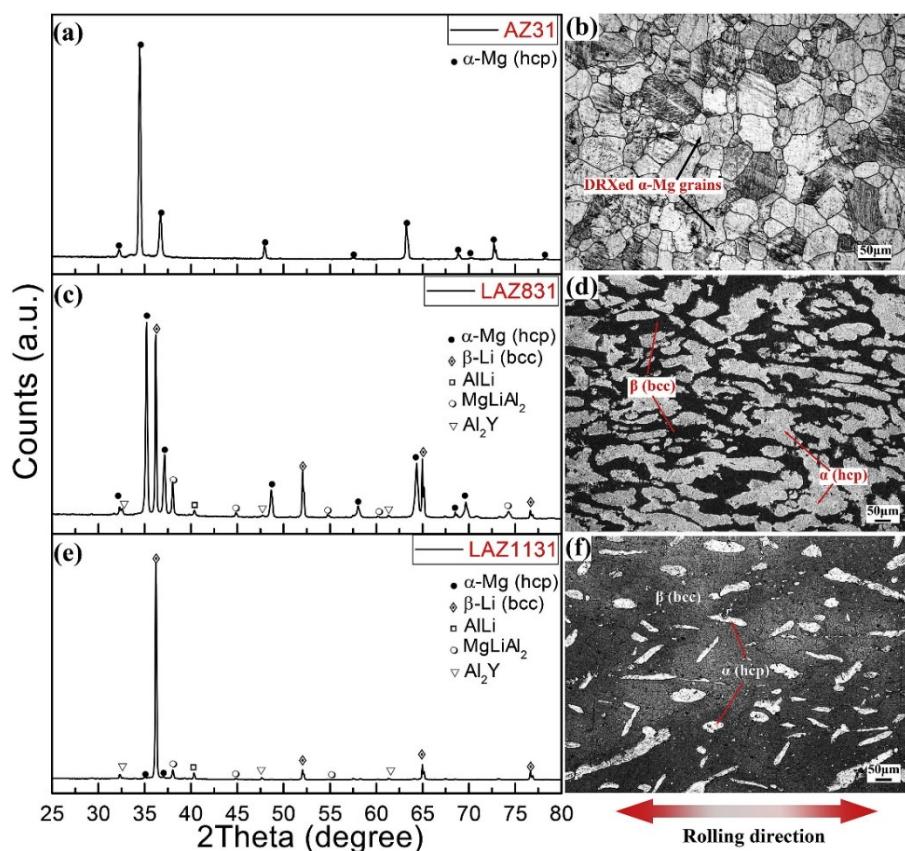


圖 1-12 不同鎂合金陽極之 XRD 圖譜與微觀結構(a)(b)AZ31 陽極、(c)(d)LAZ831 陽極及(e)(f)LAZ1131 陽極。<sup>[37]</sup>

故由表面修飾、塗層技術及合金化設計，可有效改善鎂空氣電池陽極之電化學性能。其中，奈米結構設計與 Bi 基保護層可降低極化與腐蝕，合金化則能優化放電行為並提升耐蝕性。未來研究可進一步結合多種策略，以提升鎂空氣電池之整體性能，推動其於高能量密度儲能領域之應用。



## 1.5 鎂空氣電池中之電解質

電解質與金屬陽極與空氣陰極之接觸對電池之電化學性能具關鍵影響，其性質決定電極界面之穩定性、電荷傳輸速率及副反應之發生程度。根據電解質之物理與化學特性，可將其分為水性、非水性體系及固態電解質。其中水性電解質一般具較高之離子導電率，然可能導致陽極之腐蝕與副反應，而非水性電解質則能夠有效降低金屬陽極之自腐蝕，然可能面臨離子擴散受限之問題。故電解質之選擇對其腐蝕行為與放電特性至關重要，不同成分之電解質將影響鎂負極之自放電速率、成膜機制及電極穩定性，進而影響電池之庫倫效率、能量密度及循環壽命。故針對特定應用需求，優化電解質之成分與設計具重要意義。<sup>[38]</sup>

### 1.5.1 水性電解質

可充電水性鎂空氣電池，因其可與鹽水電解質一起使用，並且具極高之理論電壓。故為早期之鎂空氣電池研究，然因鎂金屬為一活潑金屬，易與水性電解質反應產生氫氧化鎂，導致鎂陽極嚴重腐蝕，從而降低電池之法拉第效率。

影響鎂陽極腐蝕行為之因素具遮蔽效應、塊狀效應(chunk effect)及負差效應(negative difference effect; NDE)。遮蔽效應(shielding effect)因鎂之自腐蝕與放電過程將於陽極表面生成並附著氫氧化鎂( $Mg(OH)_2$ )，其鬆散結構可維持陽極與電解液之接觸，確保電池正常運行，然隨表面產物逐漸累積，將導致放電電壓下降。

<sup>[39]</sup> 塊狀效應為於放電過程中，陽極溶解不均勻，導致部分鎂碎片未完全溶解便由電極基體剝離，此些脫落之鎂塊無法參與電流產生，而降低陽極之利用效率。

<sup>[40]</sup> 負差效應則因鎂陽極於水溶液中處於開路電位或放電條件下，將發生自腐蝕反應，導致電子之消耗並伴隨氫氣氣泡產生，且因放電過程中陽極電位正向偏移時，氫氣析出之速率將顯著增加，使鎂陽極表面附近電解液之pH值上升，如圖1-13所示，進而導致鎂陽極之腐蝕加速。<sup>[38]</sup>

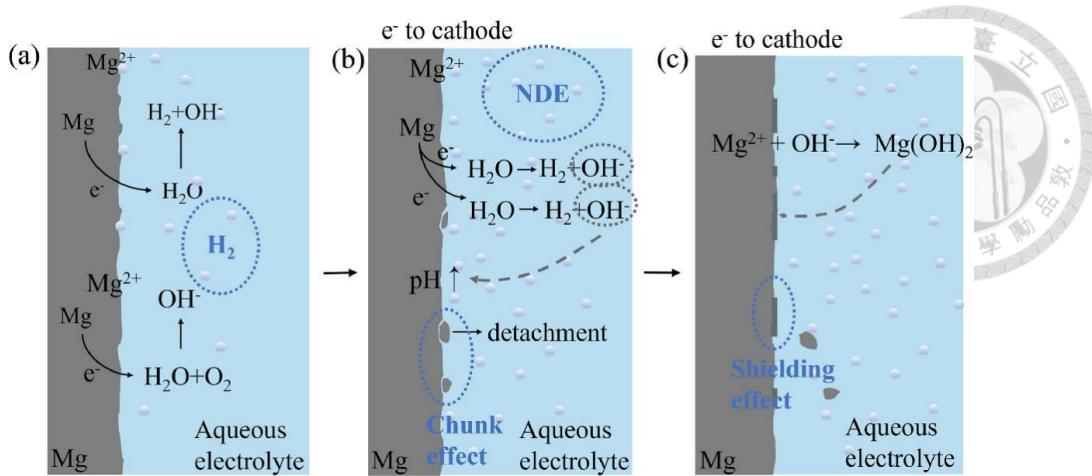


圖 1-13 遮蔽效應、塊狀效應及負差效應示意圖。<sup>[38]</sup>

故於此些電解質系統中，陰離子之選擇至關重要，陰離子不僅影響陽極與電解質界面之化學性質，同時決定界面反應之動力學與穩定性。故為提升整體電化學性能，降低鎂腐蝕風險，選擇合適之陰離子將有助於改善電極之穩定性並延長電池壽命。<sup>[37]</sup>

1981 年 Sathyanarayana 與 Munichandraiah<sup>[41]</sup>揭示一種藉  $Mg/Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_2$ ,  $H_2O/O_2(C)$  製作之鎂空氣一次電池，該電池於  $20\text{ mA cm}^{-2}$  之電流密度下，鎂陽極之利用率可達 90%。因使用此組合可使多孔碳陰極上形成保護膜與陽極產物於電解液中快速沉降，且相比於使用傳統之鹵化物或高氯酸鹽電解液，該陽極於所開發之電解液中具較低之負差效應、較均勻之腐蝕模式及較低之腐蝕速率。

1990 年代初期，美國電器屋開發一種圓柱形海水電解質鎂空氣燃料電池，此種電池主要針對海洋環境中之長時間供電需求而設計。其核心技術依賴於鎂作為陽極、空氣電極作為陰極及以海水作為電解質以促進電化學反應。此種鎂空氣燃料電池具高能量密度與長續航能力，且可於惡劣環境下穩定運行，適用於海洋監測設備、潛水器、自主水下載具(AUV)、海洋導航浮標等領域，故相較於傳統鋅空氣(Zn-air)電池，於海水環境下具更長之使用壽命與穩定之輸出電壓。鑑於海水主要由水與無機鹽(如  $NaCl$ 、 $KCl$  等)組成，故使用 3.5 wt%  $NaCl$  作為替代海水之電解液。<sup>[38]</sup>

2021 年 Leong 等人<sup>[42]</sup>開發酸鹽雙電解質(dual-electrolyte acid-salt)系統，其中使用硫酸( $H_2SO_4$ )作為陰極電解質，而硝酸鈉( $NaNO_3$ )作為陽極電解質，電解質放置於兩種不同之隔室中，並由離子交換膜隔開，如圖 1-14 所示。

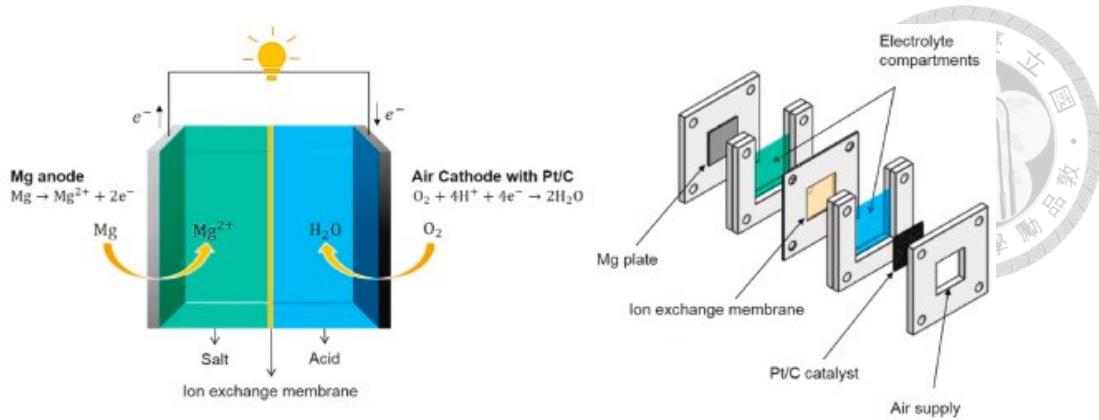


圖 1-14 雙電解質電池示意圖與組裝結構。<sup>[42]</sup>

此電池具優異之極化性能與放電穩定性，開路電壓高達 2.23 V，峰值功率密度(peak power density)為  $89 \text{ mW cm}^{-2}$ ，於  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  電流密度下之能量密度達  $2043 \text{ mWh g}^{-1}$ ，於  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  電流密度下，放電容量為  $1851 \text{ mAh g}^{-1}$ ，而庫侖效率達 84%。然該系統於靜置狀態下，質子之滲透將使鹽溶液酸化，進而加速鎂陽極之腐蝕，故未來需進一步研究與優化，以減少此問題對實際應用之影響。

2023 年 Song 等人<sup>[43]</sup>為抑制鎂陽極之腐蝕並提升金屬利用率，以  $\text{Mg}(\text{OTf})_2$  作為一次鎂空氣電池之電解質。研究結果顯示，因  $\text{Mg}(\text{OTf})_2$  含疏水性基團( $-\text{CF}_3$ )與原位生成之氟化鎂( $\text{MgF}_2$ )保護層，此電解質可有效減少鎂陽極之腐蝕並抑制副反應發生，且於放電過程中阻隔鎂陽極與水之直接接觸，進一步提升電池之穩定性，如圖 1-15 所示。

故可穩定運行 310 小時，為傳統電池之 123 倍。其金屬利用率達 87.32%，遠高於  $\text{NaCl}$  電解質中之 44.8%，並且於  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  電流密度下，鎂陽極之比容量高達  $1920 \text{ mAh g}^{-1}$ ，顯示極佳之電池性能，此研究揭示一種智慧策略，有效提升鎂金屬之利用率並抑制腐蝕過程，顯著提高鎂空氣電池之放電容量與能量密度。此策略為開發具高性價比、環保及本質安全之一次鎂空氣電池技術提供嶄新思路。

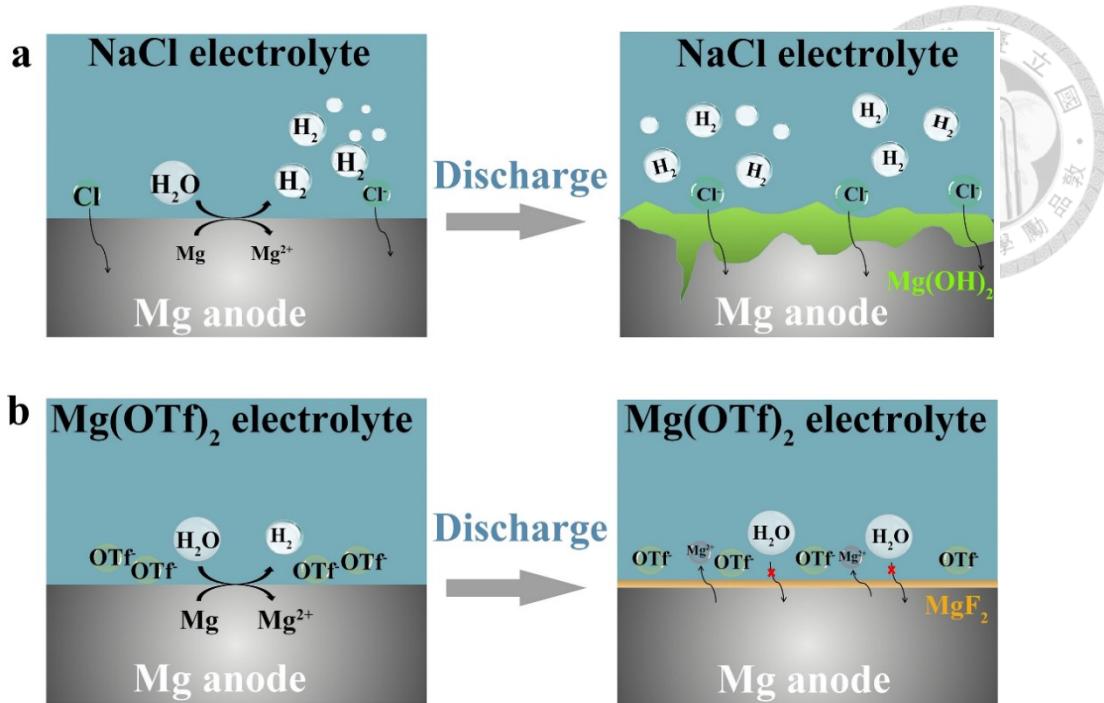


圖 1-15 鎂空氣電池於(a) NaCl 與(b)Mg(OTf)2 兩種電解液中之放電過程。<sup>[43]</sup>

雖氯離子( $\text{Cl}^-$ )可能加劇鎂之腐蝕，然因 NaCl 電解液具良好之導電性、良好之化學與電化學穩定性、成本效益與可及性及環境友善性，故其仍為實際應用中研究最廣泛之水性鎂空氣電池系統，故藉由添加劑改善其性能至關重要，為近年主要研究領域。<sup>[38]</sup>

### 1.5.2 非水系電解質

因水系電解質將導致鎂負極發生自腐蝕，進而嚴重影響鎂空氣電池反應之可逆性，故科學家開始尋求替代方案，轉向開發非水系電解質，以實現可充電鎂空氣電池之設計。相較於水系電解質，非水系電解質可減少鎂之副反應，提高電池之循環穩定性，並改善整體性能。選擇合適之電解質時，需滿足三項關鍵條件，以確保鎂空氣電池之可行性與長期穩定運行。首先，電解質須與鎂陽極高度相容，確保  $\text{Mg}^{2+}$  可於陽極上穩定且可逆地進行電鍍與剝離，從而提升電池之充放電效率。其次，因鎂空氣電池於開放系統下運行，氧氣將持續參與電化學反應，故電解質必須具備足夠之穩定性，以承受氧氣環境中之完整氧還原反應與氧析出反應過程，確保長時間運作時之性能穩定。再者，理想之電解質應具低黏度與低揮發

性，以減少電解質之損耗，同時具寬廣之電化學穩定窗口與高離子電導率，以提升電池之整體性能與能量轉換效率。目前，除傳統之液相電解質系統外，離子液體電解質與凝膠聚合物電解質因其獨特之物理與化學特性，於可充電鎂空氣電池領域具極大之應用潛力。<sup>[29,38]</sup>



### 1.5.2.1 有機溶劑電解質

相較於傳統水系電解液，非水系電解液因可有效抑制鎂金屬與水發生副反應，而成為重要研究方向。其中，有機溶劑因具備良好之化學穩定性與適當之溶解能力，被廣泛應用於非水系鎂空氣電池之電解液中。常見之有機溶劑涵蓋碳酸酯類，如碳酸丙烯酯(propylene carbonate)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)，醚類如四氫呋喃(tetrahydrofuran)、雙甘醇二甲醚(diglyme)及胺類如 N,N-二甲基甲酰胺(dimethylformamide)。其中，醚類溶劑因具優異之鎂鹽溶解能力與較低之黏度，於鎂離子傳輸與界面穩定性方面表現極佳，為目前常用之溶劑系統。然鎂金屬於有機溶劑中仍可能形成鈍化層，進而阻礙電化學反應之進行，故需選擇適當鎂鹽如過氯酸鎂(magnesium perchlorate; Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)與雙(三氟甲基磺醯)亞銨鎂(magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; Mg(TFSI)<sub>2</sub>)與溶劑搭配，以平衡離子導電性與界面穩定性。故非水系電解液亦須考量與氧還原反應之相容性，以確保正極反應順利進行並延長電池壽命。整體而言，開發兼具高穩定性與高導電性之有機電解液，為提升鎂空氣電池性能之關鍵之一。<sup>[29,44-46]</sup> 2013 年 Shiga 等人<sup>[47]</sup>揭示 I<sub>2</sub>-DMSO 複合電解質，因其具氧化還原介質之催化效能以使放電產物分解，將於後續章節介紹氧化還原介質，故成功開發首例二次鎂空氣電池。2022 年 Ng 等人<sup>[48]</sup>使用雙三氟甲基磺醯亞胺鎂(Mg(TFSI)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>)溶於二乙二醇二甲醚(diglyme)作為電解質，因氯化鎂可減少鈍化，且二乙二醇二甲醚(diglyme)相比其他乙二醇二甲醚(glyme)，具相對較低之揮發性與黏度。最終，該電池完全放電之電容量達 1.6 mAh cm<sup>-2</sup>，並於電流密度 0.016 mA cm<sup>-2</sup> 且截止容量 0.08 mAh cm<sup>-2</sup> 條件下，達成長達 35 次循環壽命。2023 年 Zakharchenko 等人<sup>[49]</sup>研究使用具 Mg<sup>2+</sup>離子之四種非質子性電解液，涵蓋二甲基亞砜(全名 DMSO)、二甘醚(diglyme)、乙腈(acetonitrile)及四亞甲基磺酮 (tetramethylene sulfone)電解液對鎂

氧氣電池之影響，研究顯示於充電過程中，電極鈍化與電解液之氧化同時發生。而於放電過程中，除二甲基亞砜之外之三種電解液皆具低放電容量，主要原因與鎂陽極之溶解問題有關。雖於二甲基亞砜與二甘醚基電解液中添加  $\text{Cl}^-$  可降低陽極溶解之過電位，進而提升放電電壓，然此種添加並未改善放電容量，亦無助於充電過程進行。2023 年 Dharmaraj 等人<sup>[50]</sup>開發一種新型之導電混合電解液 (conducive mixed electrolyte; CME)，如圖 1-16 所示。組成為 2 M 硝酸鎂 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) 與 1 M 雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鎂 ( $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ ) 溶於二乙二醇二甲醚 (diglyme)，研究顯示此鎂氧氣電池可達 65 次循環，並且最大放電容量達  $25,793 \text{ mAh g}^{-1}$ ，且過電壓平臺僅 1.4 V，顯著超越傳統單一電解液，故基於 CME 之電池設計有望成為未來電池技術之重要突破。

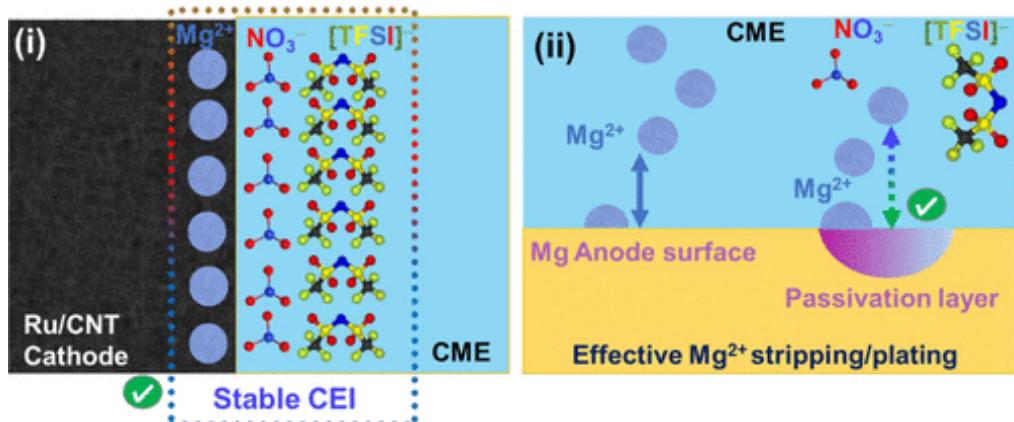


圖 1-16 CME 反應示意圖。<sup>[50]</sup>

### 1.5.2.2 離子液體電解質

離子液體 (ionic liquid; ILs)，為於室溫下呈液態之離子化合物，亦稱為室溫熔鹽，由有機陽離子與有機或無機陰離子組成，由低於室溫至  $200^\circ\text{C}$  以上之溫度範圍內呈液態，一般具離子電導率高、電化學視窗寬、熱穩定性、不易燃、不揮發等諸多優點。故離子液體為鎂空氣電池之新型電解質系統。<sup>[51-54]</sup> 如 Forsyth 等人<sup>[55]</sup>揭示某些離子液體，因鎂合金與離子液體之間之強反應性提高鎂合金之耐腐蝕性，於鎂合金上發現保護表面膜。故醚官能化離子液體陽離子可促進可逆之鎂金屬之沉積與溶解。<sup>[56]</sup> Khoo 等人<sup>[57]</sup>於 2011 年揭示使用氯甲醚膦鹽

(phosphonium chlorid)離子液體電解質，此種電解質能夠於鎂陽極上形成無定形凝膠狀介面，使其於放電過程中，該界面膜變得足夠導電，以允許鎂陽極長時間穩定地進行恆流放電，然於開路狀態時將導致鎂陽極一定程度之鈍化。作者同時揭示離子液體本身之離子電導率與黏度為影響電池性能之關鍵因素，故可得知離子液體之性質與水之成分將於開發功能性鎂空氣電池中起重要作用。2014 年 Du 等人<sup>[58]</sup>揭示一種使用雙液體電解質(double liquid electrolyte; DLE)之設計，DLE 由水相與有機相組成，兩者不混溶，此設計使陰極與陽極反應分別於兩相中進行，如圖 1-17 所示。故可使鎂陽極避免與水性電解質接觸，改善陽極析氫反應，可使鎂陽極效率大於 90%，遠高於單一水性電解質。

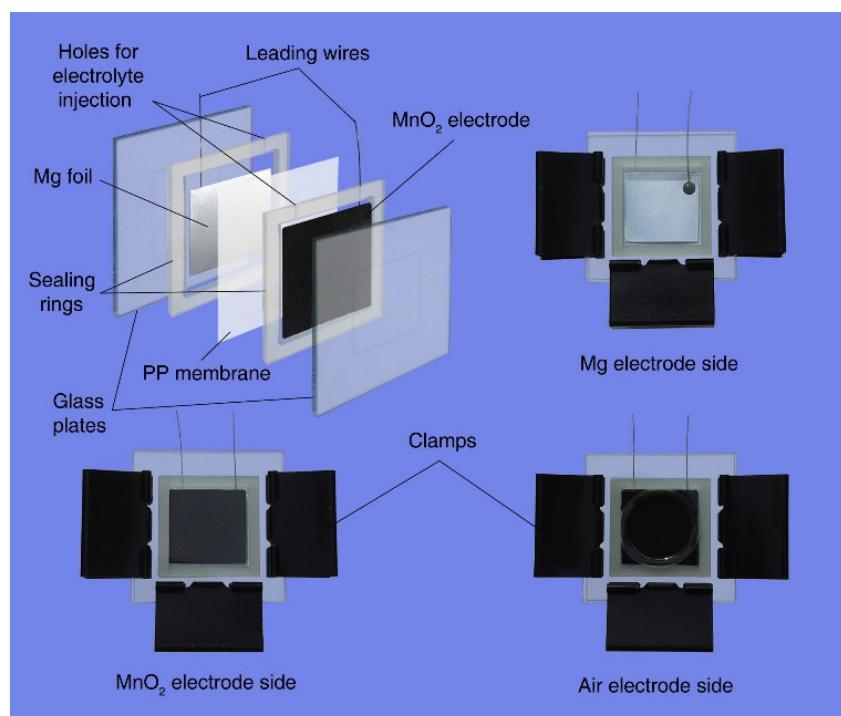
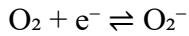


圖 1-17 DLE 電池。<sup>[58]</sup>

2016 年 Law 等人<sup>[59]</sup>於多晶金(polycrystalline Au)與玻璃碳(glassy carbon)電極上，研究含或不含  $Mg^{2+}$ 離子之 1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺醯) 醚亞胺 (butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; [BMP][TFSI]) 電解液對氧還原反應與氧析出反應之影響，並探討其於鎂空氣電池陰極反應中之作用。作者發現於無  $Mg^{2+}$ 之情況下，ORR 電流表現穩定，且可逆之一電子轉移過程可歸因於氧氣( $O_2$ )還原為超氧陰離子( $O_2^-$ )如式 1-28。



(式 1-28)



然當[BMP][TFSI]電解液中含  $\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ )時，ORR 轉變為不可逆反應，此主要歸因於鈍化層之形成，進而限制  $\text{O}_2$  與  $\text{O}_2^-$  於電極表面之傳輸與擴散。故由對伏安測量後電極表面之化學成分分析與沉積物形貌分析，可得知氧還原反應產物中未發現  $\text{MgO}$  與  $\text{MgO}_2$ ，主要沉積物為氟化鎂( $\text{MgF}_2$ )，表明相較於  $\text{MgO}$  生成，TFSI 離子之分解更有利。2018 年 Bozorgchenani 等人<sup>[60]</sup>研究鉑(Pt)、金(Au)、玻瓈碳(Glassy Carbon; GC)、三氧化二錳( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )及二氧化錳( $\text{MnO}_2$ )電極材料於純[BMP][TFSI]電解液中之電催化氧還原反應與氧析出反應及  $\text{Mg}^{2+}$  對此反應之影響。於旋轉環盤電極裝置中使用平面模型電極，如圖 1-18 所示，並由循環伏安法(cyclic voltammetry; CV)於不同轉速下測試這些反應之可逆性，同時定量分析 ORR 過程中之電子轉移數目。

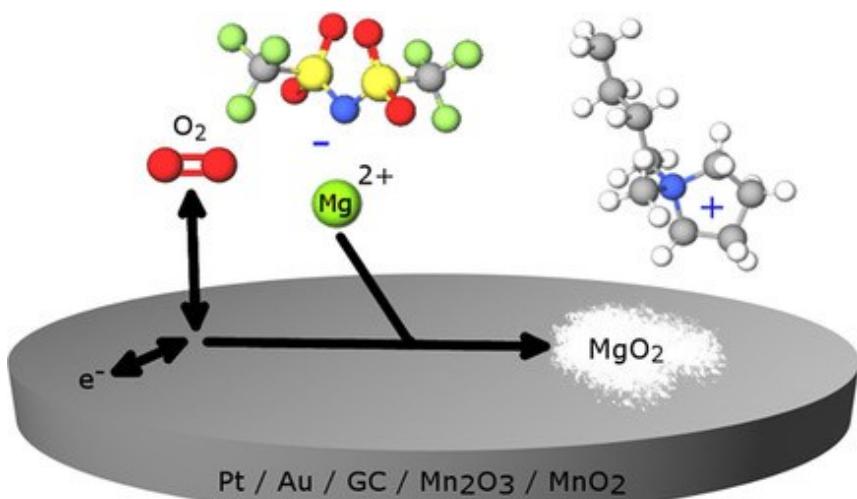


圖 1-18 反應裝置示意圖。<sup>[60]</sup>

結果顯示於純[BMP][TFSI]電解液中，不同電極均具可逆之氧還原反應與氧析出反應。然於含  $\text{Mg}^{2+}$  之  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  電解液中，氧析出反應受顯著抑制，且隨循環測試之進行，電極表面迅速形成鈍化層，進而降低氧還原反應之進行效率，影

響反應之可逆性。且由掃描電子顯微鏡與 X 射線光電子能譜進行表層分析。結果顯示，鈍化層之主要成分為  $MgO_2$ ，表明於含  $Mg^{2+}$  之環境下，電極與電解液界面發生顯著之化學變化，進而影響鎂空氣電池之電化學行為。

2019 年 Jusys 等人<sup>[61]</sup>結合微分電化學質譜 (differential Electrochemical Mass Spectrometry) 與原位紅外光譜 (In-situ Infrared Spectroscopy) 進行模型研究，探討離子液體 1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺醯) 醚亞胺 (butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; [BMP][TFSI]) 於含氧與鎂離子之環境下與金薄膜電極之間之相互作用，研究範圍涵蓋氧還原反應與氧析出反應之相關電位區間。結果顯示於純[BMP][TFSI] 中，電位誘導之吸附離子交換行為將因交換方向之不同而產生顯著變化。於含氧環境下，氧還原反應產生之陰離子將明顯影響離子液體中離子之吸附特性與交換動力學，且其反應產物隨電位變化而不同，中等電位下，主要生成超氧陰離子 ( $O_2^-$ )，而於更負之電位時，則轉變為過氧陰離子 ( $O_2^{2-}$ )。當溶液中存在  $Mg^{2+}$  時，氧還原反應主要生成鎂過氧化物 ( $MgO_2$ ) 與氧化鎂 ( $MgO$ )，導致 ORR 不可逆，此與高效可充電鎂空氣電池需求相違背。故  $Mg^{2+}$  將促進阻塞性吸附層之形成，使離子液體物種之吸附覆蓋率進一步降低。

由此些研究結果可得知，於含  $Mg^{2+}$  之[BMP][TFSI] 電解質中，氧還原反應 (ORR) 之不可逆性主要歸因於其反應產物無法有效分解，進而阻礙  $O_2$  與  $O_2^-$  之擴散。故目前可充電鎂空氣電池之研究方向著重於開發能促進 ORR 產物分解之含  $Mg^{2+}$  離子液體，並探索高效之雙功能催化劑，以提升電池之可逆性與循環穩定性。

[29]

### 1.5.2.3 聚合物電解質

水性電解液雖已被廣泛應用，然近期研究顯示，基於凝膠之準固態電解質於提升能量效率與安全性方面具顯著優勢。相較於傳統水性電解液，凝膠聚合物電解質 (gel-polymer electrolytes; GPE) 能有效降低洩漏風險，同時防止氧氣擴散並維持高離子導電性。<sup>[62]</sup> 且使用聚合物電解質之金屬空氣電池具安全性、高能量密度及靈活設計等優點，同時能解決液態電解質導致鎂陽極鈍化問題，故凝膠聚合物電解質開始被運用於鎂空氣電池。<sup>[63,64]</sup>

2018 年 Liew 等人<sup>[63]</sup>為解決水性電解質因其高流動性而導致經由多孔空氣電極時產生滲透與洩漏問題，進而造成阻礙多孔空氣電極之滲透性並降低電池性能，開發一種以水溶性石墨烯(water-soluble graphene; WSG)摻雜瓊脂凝膠製成之凝膠電解質，如圖 1-19 所示。

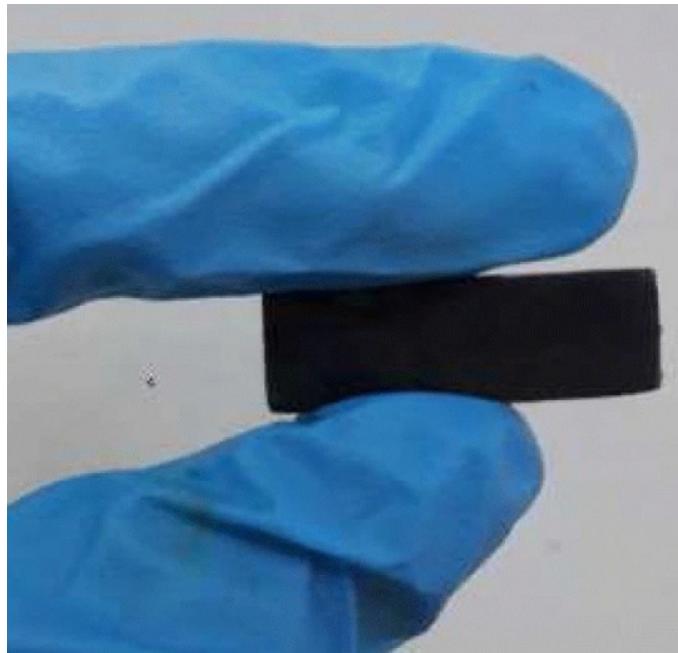


圖 1-19 摻入 WSG 之瓊脂凝膠電解質。<sup>[63]</sup>

研究發現 WSG-瓊脂凝膠電解質可達電導率為  $8.62 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，而峰值放電電容量與能量密度分別為  $1010.60 \text{ mAh g}^{-1}$  與  $1406.09 \text{ mWh g}^{-1}$ ，放電電容量可達  $1010.60 \text{ mAh g}^{-1}$ ，不僅提升電池穩定性，同時有效降低鎂之腐蝕與自放電問題，為未來環保型水系儲能裝置之發展提供新思路。2021 年 Li 等人<sup>[64]</sup>為解決使用水性電解質與防腐蝕電解質導致鎂陽極表面形成鈍化層，使放電電壓降低之問題，揭示一種雙層凝膠電解質，雙層凝膠電解質由聚環氧乙烷(polyethylene glycol); PEO)有機凝膠與交聯聚丙烯醯胺(polyacrylamide; PAM)水凝膠組成，如圖 1-20 所示。

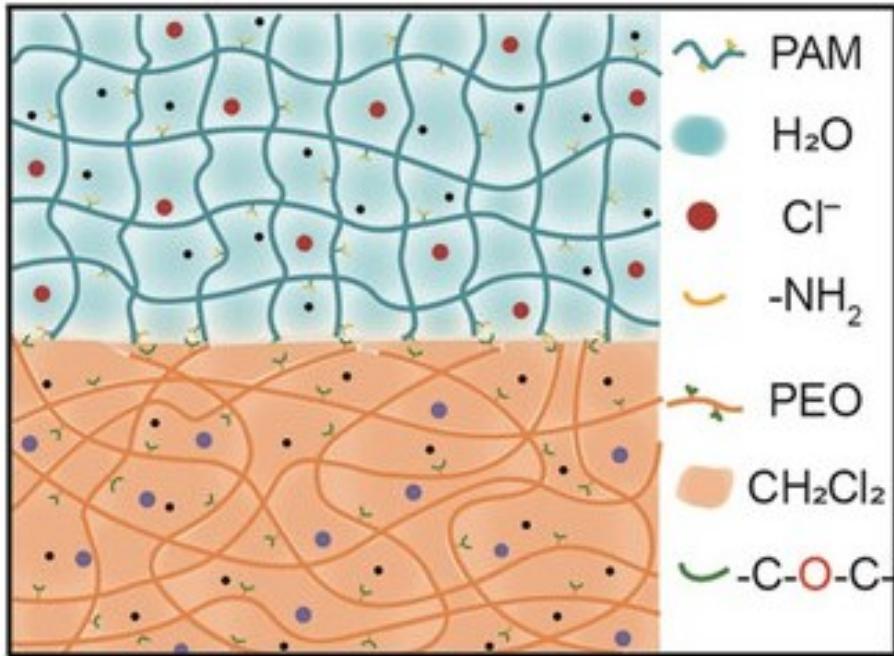


圖 1-20 雙層凝膠電解質組成。<sup>[64]</sup>

因有機凝膠可保護鎂陽極免受腐蝕，而水凝膠中之氯離子則促進針狀放電產物生成，避免致密鈍化層影響，確保電解質與陽極良好接觸，使鎂幾乎完全消耗。故纖維狀同軸結構與穩定界面賦予電池優異之電化學性能與高度柔韌性，使浸水後仍可穩定輸出，成功開發具高比容量( $2190 \text{ mAh g}^{-1}$ )與高能量密度( $2282 \text{ Wh kg}^{-1}$ )之鎂空氣電池。

2025 年 Dharmaraj 等人<sup>[65]</sup>揭示靜電紡絲準固態電解質(electrospun quasi-solid-state electrolyte; E-QSSE)之新型電解質，使用靜電紡絲聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); PVDF-HFP)膜、鎂鹽及離子液體(IL)溶解於 1 mL 二甘醇二甲醚溶劑(diglyme) 配製而成二元液態電解質溶液，如圖 1-21 所示。研究發現 TFSI<sup>-</sup>與 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>陰離子形成瞬態配位錯合物，促進 Mg<sup>2+</sup>遷移，且 Mg<sup>2+</sup>/Pyr<sub>14</sub><sup>+</sup>與 TFSI<sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>之局部極化排列產生靜電相互作用，加速離子傳輸，特別於高孔隙率之  $\beta$  相聚合物結構與高比表面積之 Ru/CNT 陰極之間，此種協同效應創造優異之 Mg<sup>2+</sup>傳輸通道。展現 3.95 V 之穩定電化學窗口與良好之熱穩定性，其於 100 次循環後仍保持良好可逆性，並達成 115 次循環壽命與 9305

mAh g<sup>-1</sup>之優異充放電容量，為未來高穩定性與長循環壽命之替代能源技術開闢新方向，且固體電解質於鎂空氣電池中之應用極為罕見，尚具相當大發展性。<sup>[66]</sup>

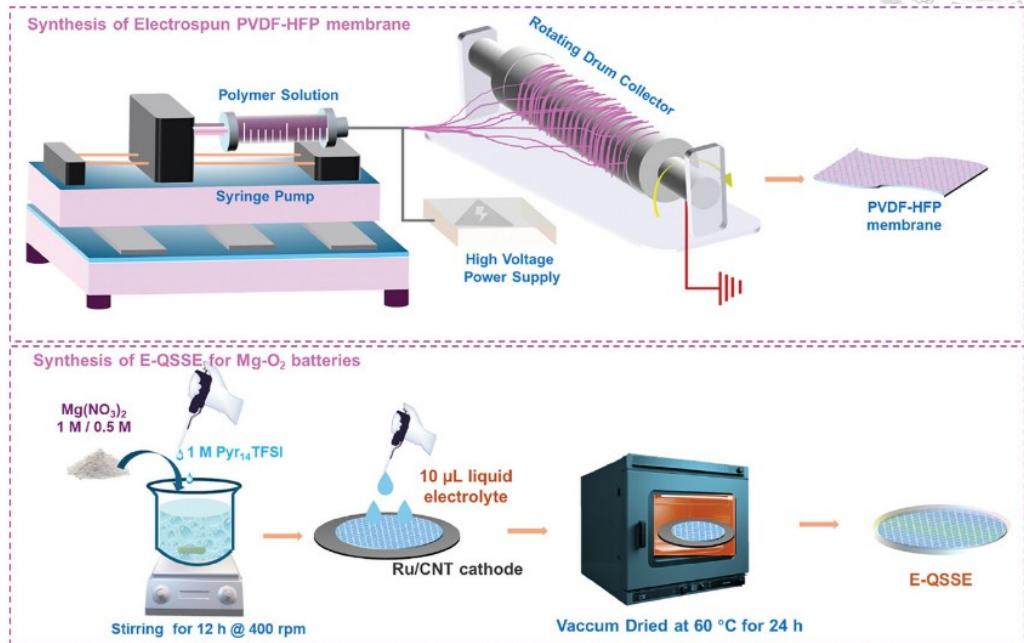


圖 1-21 E-QSSE 製作過程示意圖。<sup>[65]</sup>



## 1.6 鎂空氣電池中之陰極材料與催化劑

空氣陰極主要由大氣中獲取氧氣，因環境空氣中含足夠之氧氣以供應電化學反應發電，陰極僅需具備有效捕捉空氣之結構即可運作。<sup>[62]</sup> Mg–O<sub>2</sub> 電池之性能高度依賴於空氣陰極之設計與表現。典型之空氣陰極主要由四層結構組成，涵蓋防水透氣層(waterproof breathable layer)、氣體擴散層(gas diffusion layer)、催化劑層(catalyst layer)及集流體層(current collector)，如圖 1-22 所示，各層相互配合以確保氧氣有效參與電化學反應並穩定維持電池運作。

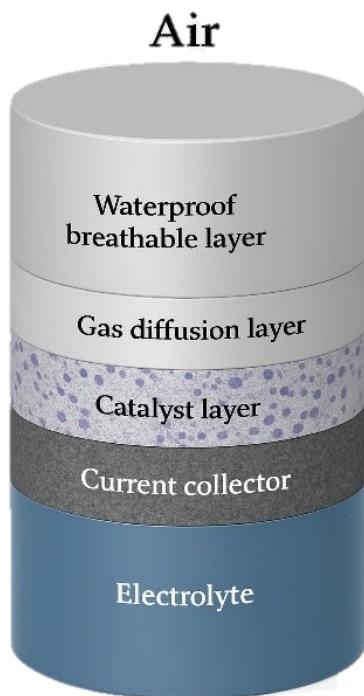


圖 1-22 具四層之典型空氣陰極結構。

防水透氣層一般採用具疏水性之多孔材料製成，如石蠟或聚四氟乙烯(teflon)，主要用於隔絕電解液與空氣，同時允許氧氣滲透，並有效阻擋二氧化碳與水分進入電極內部，氣體擴散層位於電催化層之外。其主要功能涵蓋促進電解液與空氣之間之氣體擴散、避免電解液滲漏與淹沒及提供機械穩定且具導電性之電催化劑支撐層。目前大多數金屬空氣電池仍採用商業碳紙或碳布作為氣體擴散層。<sup>[67]</sup> 催化劑層主要負責氧還原反應，其催化劑均勻分布於靠近電解液側之氣

體擴散層表面，以提高氧還原反應與氧析出反應之催化效率。然 Mg–O<sub>2</sub> 電池面臨庫倫效率低之挑戰，其中除自陽極之自腐蝕問題外，空氣陰極之高過電位亦為關鍵因素之一，此主要源於氧還原反應動力學緩慢所導致。故優化空氣陰極之結構設計與催化劑材料，為提升 Mg–O<sub>2</sub> 電池整體性能之重要課題。<sup>[26]</sup>

### 1.6.1 碳材料

碳材料於 Mg–O<sub>2</sub> 電池之空氣電極中非常常見，不僅作為催化劑與導電劑，亦同時擔任氣體擴散層之角色，於 Mg–O<sub>2</sub> 電池催化反應中，碳材料主要參與兩電子氧還原反應。然受限於反應動力學遲緩，單獨使用碳材料，如多孔碳、奈米管及石墨烯，作為氧還原反應催化劑時，其催化效率較低，難以達理想之電池性能，為提升碳材料之催化活性，研究中常使用引入雜原子，進行摻雜改質。<sup>[68,69]</sup>

### 1.6.2 無金屬雜原子摻雜

於各種提升碳材料催化性能之方法中，無金屬雜原子摻雜為常見且有效之策略。由摻雜原子可破壞  $sp^2$  碳平面之電中性與自旋分布，進而改變碳材料之電子結構，促使其催化活性提升，其中，以「氮原子摻雜」之研究最為廣泛。因氮原子電負度高於碳原子，摻雜後將造成周圍電荷重新分布，改變鄰近碳原子之電子態，並調整反應中間體於催化過程中之化學吸附行為，從而有效促進氧還原反應等反應進行。故氮摻雜碳材料因兼具高催化活性與良好穩定性，成為發展金屬空氣電池空氣電極催化層材料之重要方向之一。<sup>[70]</sup>

最早之氮摻雜碳材料為 2009 年 Gong 等人<sup>[71]</sup>研究以垂直排列含氮碳奈米管 (vertically aligned nitrogen-containing carbon nanotubes, VA-NCNTs) 作為無金屬氧還原反應之電極材料，VA-NCNTs 之形貌如圖 1-23 所示。因氮原子摻雜於共軛碳管平面上，使鄰近碳原子帶較高之正電荷密度，加上垂直排列之結構設計，共同促進四電子氧還原反應路徑進行，最終賦予 VA-NCNTs 優秀之氧還原反應性能，具長期操作穩定性與對於燃料交叉效應耐受性，特別適用於鹼性燃料電池中。研究結果顯示，於 0.1 M 氢氧化鉀(KOH)電解液中，於-0.22 V 下 VA-NCNTs 具

穩定電位為-80 mV 且電流密度達  $4.1 \text{ mA/cm}^2$ 。相較之下，鉑碳(Pt/C)電極僅達 -85 mV 與  $1.1 \text{ mA/cm}^2$ 。此優異表現主要歸因於氮原子摻雜於共軛碳管平面上，使鄰近碳原子帶較高之正電荷密度，加上垂直排列之結構設計，共同促進四電子氧還原反應路徑之進行，最終賦予 VA-NCNTs 優秀之氧還原反應性能，亦開啟於摻雜原子以改善催化劑上之研究領域。

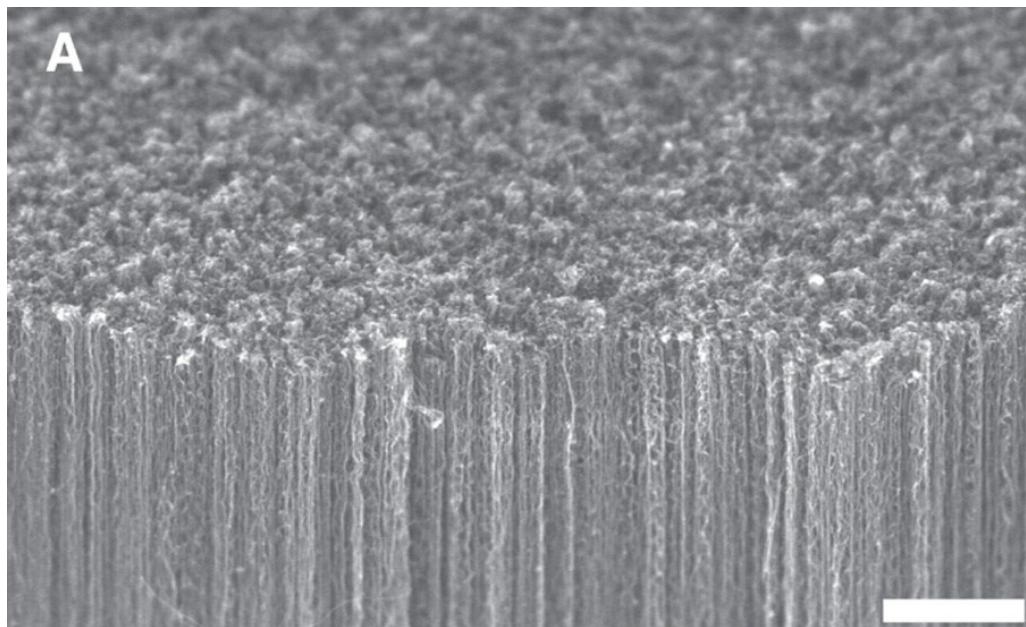


圖 1-23 石英襯底上合成之 VA-NCNT 之 SEM 圖像。<sup>[71]</sup>

2018 年 Cheng 等人<sup>[72]</sup>開發原子級 Fe-Nx 協同開放式介孔氮摻雜碳奈米纖維(OM-NCNF-FeNx)，如圖 1-24 所示。此電極展現多重優勢，涵蓋開放式介孔與互聯結構、三維階層多孔網絡、優異之生物相容性、均勻分布之原子級 Fe-Nx 活性位點及卓越之氧電催化性能，電容量可達  $209 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

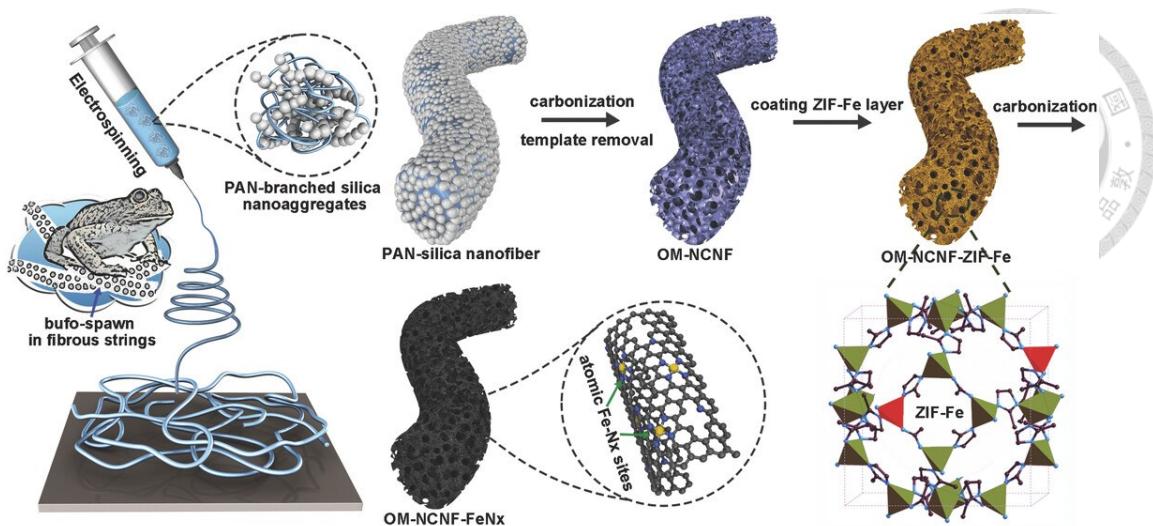


圖 1-24 OM-NCNF-FeNx 配製過程示意圖。<sup>[72]</sup>

近年經由對各種催化材料之合理結構與成分調控，為開發高性能 ORR/OER 雙功能電催化劑進行大量努力。<sup>[73]</sup>

2025 年 Wang 等人<sup>[74]</sup>由水熱碳熱還原法(hydrothermal carbonthermal reduction method)成功合成包覆於氮摻雜碳奈米管(N-doped carbon nanotubes; NCNT)內部之 CoFe-NiFe 雙相合金奈米異質結構(biphase alloy nanoheterojunction)，合成過程如圖 1-25 所示。該材料具備高電子導電性與豐富表面活性位點，有效促進電子傳輸與界面電荷轉移行為，實驗結果顯示，CoFe-NiFe@NCNT 作為氧還原反應催化劑時，其半波電位( $E_{1/2}$ )可達 0.85 V；於氧析出反應方面，當電流密度達 10 mA cm<sup>-2</sup>時，其過電位( $\eta_{10}$ )僅為 296 mV，顯示極佳之雙功能催化表現。故雙相合金異質結構與氮摻雜碳奈米管間之協同效應有助於降低反應能障，並優化氧中間體吸附行為，進而加速催化反應動力學，並成功驅動數百顆 LED 燈陣列運行，展現極佳之實用潛力。綜上所述，此研究揭示以雙相奈米合金異質結構作為雙功能氧電催化劑之創新設計策略，不僅有助於提升金屬空氣電池之性能，更為其於可攜式穿戴式電子設備中之應用奠定重要基礎。故發展摻雜原子高表面積碳材料，已成為提升鎂空氣電池空氣陰極氧還原反應與氧析出反應活性之關鍵策略之一。

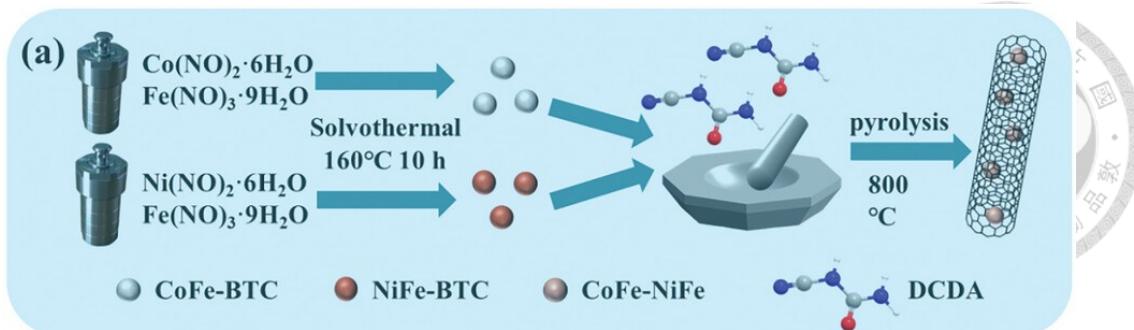


圖 1-25 CoFe-NiFe@NCNT 合成過程。<sup>[74]</sup>

### 1.6.3 貴金屬

另一有效提升碳基材料催化活性之方法為與貴金屬產生協同催化作用，早期主要使用 Pt 為貴金屬催化劑，<sup>[75]</sup>然 Pt 價格高昂，直接作為催化劑肯定增加電池成本，故 Pt 基合金與奈米結構被用以降低 Pt 含量並同時提高催化性能。迄今為止，許多研究小組已研究 Pt 合金。2016 年 GaO 等人<sup>[76]</sup>揭示水溶液中經由室溫浸漬還原法合成具不同 Pt : Mo 原子比之碳負載鉑鉻合金催化劑 (Pt-Mo/C)，如圖 1-26 所示。研究結果顯示 Pt-Mo/C 催化劑具比 Pt/C 較佳之催化活性，因為 Pt-Mo 合金顆粒上形成富 Pt 表面，並且因 Mo 部分取代 Pt，Pt5d 帶空位增加。研究結果顯示，Pt-Mo/C(3 : 1)具最佳性能，於  $O_2^-$ 飽和與 NaCl 溶液中，最大氧還原反應電流密度為  $21.14 \text{ mA cm}^{-2}$ ，放電電容量為  $1311 \text{ mAh g}^{-1}$ ，相較於使用相同方法合成之 Pt/C 催化劑高 164.9%。

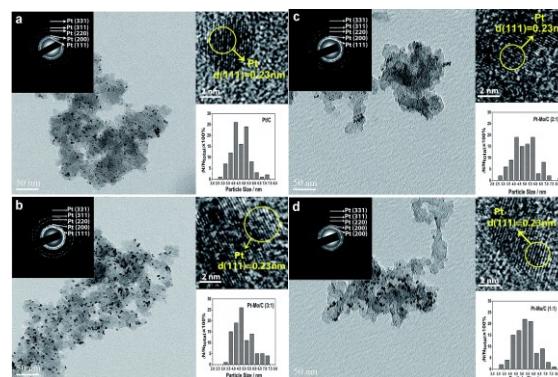


圖 1-26 (a)Pt/C、(b)Pt-Mo/C(3 : 1)、(c)Pt-Mo/C(2 : 1)及(d)Pt-Mo/C(1 : 1)催化劑之 TEM 圖像。<sup>[76]</sup>

2012 年 Wang 等人<sup>[77]</sup>揭示一種新型 Pt–Co 奈米催化劑，其結構由具備規則排列之 Pt<sub>3</sub>Co 金屬間化合物核心與外層 2 至 3 層原子層厚之鉑殼所組成。相較於傳統無序合金 Pt<sub>3</sub>Co 奈米顆粒與商用 Pt/C 催化劑，此種具備有序核心–殼層結構之奈米催化劑於質量活性上提升大於 200%，比活性提升大於 300%。且經 5,000 次循環電位測試後，其活性僅有極小衰退，由原子尺度元素映射分析證實其有序核心–殼層結構仍穩定存在。此優異催化活性與穩定性歸因於表面之富鉑殼層與穩定之 Pt<sub>3</sub>Co 金屬間化合物核心。綜上所述，此類有序奈米粒子為次世代燃料電池催化劑之性能優化提供新方向。然 Pt 之高價格限制 Mg–O<sub>2</sub> 電池之廣泛商業化潛力。

除 Pt 基之外，Pd 亦被運用於提升 Mg–O<sub>2</sub> 電池之效能，2009 年 Jiang 等人<sup>[78]</sup>揭示 Pd/C 於鹼性介質中作為氧還原反應之催化劑，替代 Pt/C 之陰極以減低成本，研究顯示，平均粒徑為 3.1 nm 之碳載 Pd(Pd/C)與平均粒徑為 2.3 nm 之碳載 Pt(Pt/C)皆可作為 0.1 M NaOH 溶液中之氧還原反應催化劑。與 Pt/C 相比，Pd/C 於室溫至 60°C 溫度範圍內具較高之氧還原反應活性，且其活化能(39 kJ mol<sup>-1</sup>)低於 Pt/C(48 kJ mol<sup>-1</sup>)，顯示 Pd/C 於鹼性條件下具良好之催化潛力。故於 Pd/C 與 Pt/C 催化劑，其氧還原反應之交換電子數皆接近 4，表明兩者皆以四電子路徑將氧氣還原為水。值得注意 Pd/C 相較於 Pt/C 具對乙醇干擾之較低敏感性，故於含乙醇環境下具潛在應用優勢。然若欲進一步將 Pd 應用於陰極催化劑，仍須克服 Pd 於工作電位下易被氧化之問題，以確保其長時間穩定運行。

#### 1.6.4 過渡金屬氧化物

另一常見陰極催化劑為過渡金屬氧化物，被廣泛用作燃料電池與金屬空氣電池中氧還原反應之電化學催化劑，其中因其成本低廉且對氧還原反應具良好之催化性能，被視為最具潛力之候選材料之一。<sup>[79]</sup>

2003 年 Cao 等人<sup>[79]</sup>探討二氧化錳(MnO<sub>2</sub>)與氧還原相關之電催化與電化學動力學行為，研究發現氧還原反應之反應速率主要受 MnO<sub>2</sub>電化學活性之影響，其中具較高放電能力之 MnO<sub>2</sub>具較優異之氧還原催化性能，而不同晶型之 MnO<sub>2</sub>其催化活性排序為： $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2$ 。MnO<sub>2</sub>催化氧

還原之機制為經由放電過程中產生之表面  $Mn^{3+}$  被氧化學氧化之路徑以進行氧化還原反應。

2016 年 Li 等人<sup>[80]</sup>揭示超細四氧化三錳( $Mn_3O_4$ )奈米線(nanowires)三維石墨烯(three-dimensional graphene; 3D GN)單壁碳奈米管(single-walled carbon nanotube; SWCNT)複合材料。並應用於  $Mg-O_2$  電池作為空氣電極催化劑。該催化劑由微波輔助與陽離子界面活性劑(microwave-irradiation-assisted hexadecyl trimethylammonium bromide)製程合成，形成直徑約 10 nm 之  $Mn_3O_4$  奈米線緊密分散於 3D GN/SWCNT 上，如圖 1-27 所示。實驗結果顯示，相較於純 3D GN/SWCNT，該複合材料展現更高之起始電位與動力學電流密度，並具優異之氧還原反應催化活性與耐久性。其電子轉移數(n 值)於 0.60 V 時達 3.95，接近貴金屬 Pt/C 催化劑( $n \approx 4$ )，遠優於純 3D GN/SWCNT ( $n \approx 2.58$ )。此性能提升主要歸因於  $Mn_3O_4$  奈米線提升電導率並有效抑制催化劑聚集。

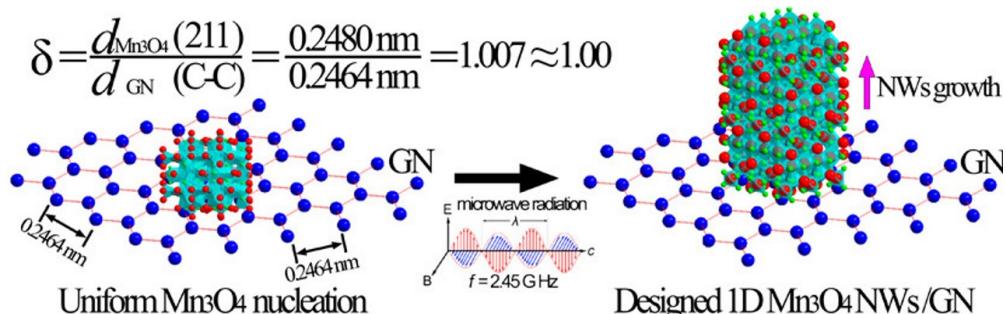


圖 1-27  $Mn_3O_4$  nanowires/3D GN/SWCNT 示意圖。<sup>[80]</sup>

## 1.6.5 含氮金屬大環化合物

含氮金屬大環化合物亦為常見之陰極催化劑，如 2020 年 Boukoureshtlieva 等人<sup>[81]</sup>探討含四(4-甲基苯基)卟啉鈷(5,10,15,20-Tetrakis(p-tolyl)porphyrin; CoTMPP)催化劑之氣體擴散電極於不同電解液(鹼性、中性及非水系)中之電化學特性，並針對鋅空氣電池、鎂空氣電池、鋰空氣電池及酶電極等系統進行評估。揭示經熱解處理之 CoTMPP 催化劑對於不同類型電解液均具良好之適應性與催化活性，屬於廣泛適用型催化材料。特別對於水系電解液中，CoTMPP 不僅可有效催化氧氣還原反應，同時亦可催化過氧化氫氧化反應，展現雙重催化能力。使得 CoTMPP

成為貴金屬催化劑之潛在替代者，尤以高電流密度操作條件下，具備顯著競爭優勢。同年 Liu 等人<sup>[82]</sup>開發一種非對稱雙核鈷卟啉(Pacman 結構)催化劑，其結構由鈷(II)磷酸三苯酯(CoII-triphenylporphyrin; CoTPP)與鈷(II)三(五氟苯基)卟啉 CoII-tri(pentafluorophenyl)porphyrin; CoTPFP)組成。研究結果顯示，該非對稱雙核鈷卟啉催化劑相較於對應之單核與對稱雙核鈷卟啉催化劑，於四電子氧氣還原反應中具更高之催化電流與更低之過電位。電化學分析推測，催化過程中主要由 CoTPFP 負責氧氣之吸附與還原，而 CoTPP 則作為正電性之路易斯酸中心，協助氧氣之活化。故非對稱雙核金屬催化劑於提升四電子氧氣還原性能上具潛力，為開發高活性與高選擇性之 ORR 催化劑提供新設計方向。



## 1.7 鎂電解質之添加劑介紹

### 1.7.1 緩蝕劑

水性鎂空氣電池因其高理論能量密度、高安全性、低成本等優勢，被視為極具發展潛力之能量轉換裝置，於便攜式電子設備、儲能系統及軍用應用領域均具廣泛之應用前景。然該系統於實際應用中仍面臨諸多挑戰，其中之一便為鎂陽極於傳統氯化鈉(NaCl)電解質中之劇烈析氫腐蝕問題。因鎂之高活性，其於水性電解質中容易與水發生副反應生成氫氣，不僅加速自放電過程，降低庫倫效率，還可能影響電極界面穩定性，導致電池容量衰減，故析氫反應產生之氣泡可能於電極表面形成屏障，阻礙離子傳輸並影響放電均勻性，進一步限制電池之實際能量密度。為提升水性鎂空氣電池之性能，須開發高效之電解質體系，藉由調控 pH 值與引入適當添加劑，以有效抑制鎂陽極之腐蝕行為，進而提升電池之能量轉換效率與循環壽命。<sup>[83]</sup>

緩蝕劑作為電解質添加劑為一提升鎂空氣電池效能之有效策略，緩蝕劑一般用於腐蝕性介質中以控制金屬腐蝕，以減少 Mg 陽極之自腐蝕與 Mg(OH)<sub>2</sub> 之沉積過程，提高鎂空氣電池放電性能。目前常用之緩蝕劑類型有無機鹽、羧酸與羧酸鹽、離子液體及長鏈表面活性劑。<sup>[84]</sup>

目前使用之無機鹽添加劑為釩酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、金屬氯化物等。<sup>[84]</sup>如 2021 年 Wang 等人<sup>[85]</sup>使用氯化銦(Indium Chloride, InCl<sub>3</sub>)作為水系鎂電池電解液添加劑，研究結果發現 InCl<sub>3</sub> 因 In<sup>3+</sup> 水解反應可抑制放電過程中電解液之鹼化，如圖 1-28 所示，進而提升放電活性並降低與膜相關之電位損失，從而提升陽極之放電電位，且隨濃度之上升，效能具明顯提升，而 InCl<sub>3</sub> 所引發之 pH 緩衝效果與其濃度密切相關，須達一定濃度即可發揮效能，當電解液中添加 10 mM InCl<sub>3</sub> 時，電池於 1 mA cm<sup>-2</sup> 電流密度下，可達最高電壓 1.74 V，並獲得 2.26 kWh/kg 之能量。

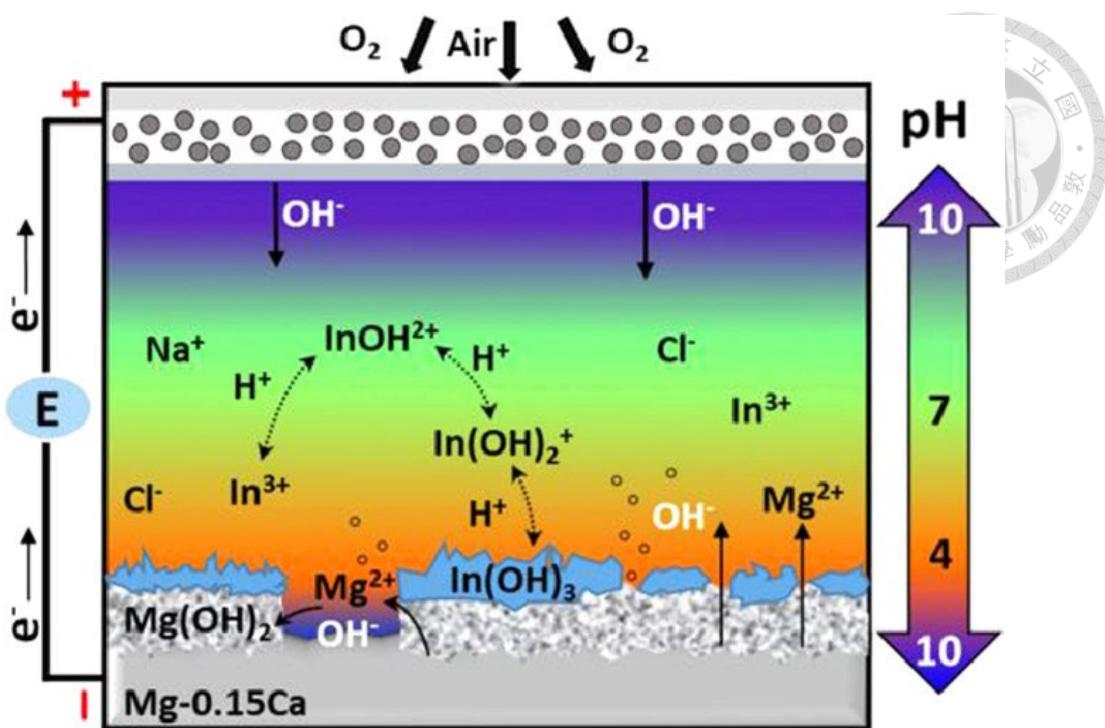


圖 1-28 氯化銻運作示意圖。<sup>[85]</sup>

目前使用之羧酸與羧酸鹽添加劑有檸檬酸、水楊酸、富馬酸、乙醇酸、苯甲酸、苯甲酸鹽、水楊酸鹽、肉豆蔻酸鹽、棕櫚酸酯、硬脂酸鹽等。<sup>[84]</sup> 如 2024 年 Zhou 等人<sup>[86]</sup> 揭示一種使用 30 vol% 乙醇與 0.1 M 3,4-二羥基苯甲酸(3,4-Dihydroxybenzoic acid; 3,4-DHB)作為絡合劑並溶於 NaCl 之混合電解液，探討其對 Mg 陽極放電行為之影響。結果顯示，添加乙醇有助於降低溶液中之自由質子濃度，並促進陽極表面形成雙層結構，其中外層為氫氧化物，內層為富氧化物，且於錯合劑與乙醇之混合溶液中，陽極表面生成含較少氫氧化物之氧化物-氫氧化物混合膜層，此薄膜可有效抑制陰極活性點形成，進而降低陽極自腐蝕速率，故配位劑於陽極表面之吸附與沉積可抑制氫氧化物層過度生長，形成主要由配位化合物與 MgO 組成之薄膜層。進而降低塊狀效應，並促使陽極溶解行為均勻化，最終達 85.7% 之利用效率。

目前使用之離子液體添加劑有苯甲酸膽鹼、乙醇酸膽鹼及水楊酸膽鹼。<sup>[84]</sup> 如 2024 年 Ling 等人<sup>[87]</sup> 合成新型離子液體(choline 2,6-dihydroxybenzoate; [Ch][DHB])，其合成方式如圖 1-29 所示。並將其作為水系鎂空氣電池之電解液添加劑，以提升高純度鎂陽極之放電性能。研究顯示，[DHB]<sup>-</sup> 可與 Mg<sup>2+</sup> 形成錯合物，促進鎂基體之放電行為，而 [Ch]<sup>+</sup> 則有效抑制 Mg 陽極之自腐蝕。於 3.5 wt.%

NaCl 溶液中添加 0.2 M [Ch][DHB]，可將放電電位提升至 -1.64 V (vs. SCE)，並於 5 mA cm<sup>-2</sup> 下將陽極利用效率提升至 68.0%。此研究證實，由離子液體作為電解液添加劑可有效提升鎂空氣電池之放電電位與利用效率，為提升水系鎂電池性能提供一種具潛力之途徑。

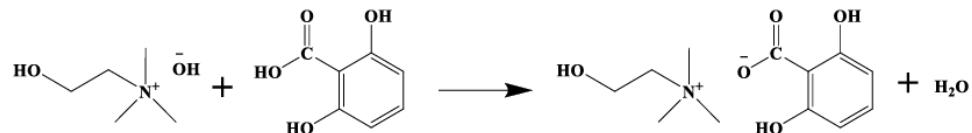


圖 1-29 [Ch][DHB] 合成方式。<sup>[87]</sup>

目前使用之長鏈表面活性劑有十二烷基苯磺酸鈉與癸基葡萄糖苷。<sup>[84]</sup> 如 2016 年 Deyab 採用癸基葡萄糖苷(decyl glucoside; DG)溶於 3.5 wt.%氯化鈉溶液作為水系鎂空氣電池之鎂腐蝕抑制劑，並由化學與電化學方法評估其抑制效果，同時探討其對電池性能之影響。結果顯示，DG 為有效之腐蝕抑制劑，當濃度接近臨界膠束濃度時，可達大於 94% 之最大抑制效率。且 DG 抑制效果具溫度依賴性，可提高鎂腐蝕反應活化能。由表面分析結果進一步證實 DG 可吸附於鎂陽極表面，形成保護層以抑制腐蝕行為。故 DG 加入不僅可有效降低陽極腐蝕速率，亦可提升電池之工作電壓、放電容量及陽極利用效率，顯示其對改善水系鎂空氣電池性可具顯著助益。

## 1.7.2 氧化還原介質

非水性鎂空氣電池無法達預期理論電位之主要問題為放電電位偏低與充電電位過高，原因為超氧化物之形成與鎂陽極上之鈍化效應，而循環能力不佳主要歸因於放電產物 MgO 與 MgO<sub>2</sub>難以分解，此因 Mg<sup>2+</sup>與超氧化物間之強相互作用所致。<sup>[28]</sup> 氧化還原介質(Redox Mediator; RM)被用於改善此些問題，用於充電時，其運作機理為 RM 先向陰極提供電子，並達其最高氧化態，此氧化態之 RM 將與放電產物氧化鎂或過氧化鎂發生化學反應，將其氧化為氧氣。故使用 RM 時，鎂空氣電池之充電電位將非常接近該 RM 之氧化還原電位，用於放電時，RM 則優先被還原成還原態 RM，隨後將電子傳遞至溶解之氧氣，促使生成氧化物或過氧化

物，並同時使自身再生為氧化態，如圖 1-30 所示。<sup>[30]</sup>

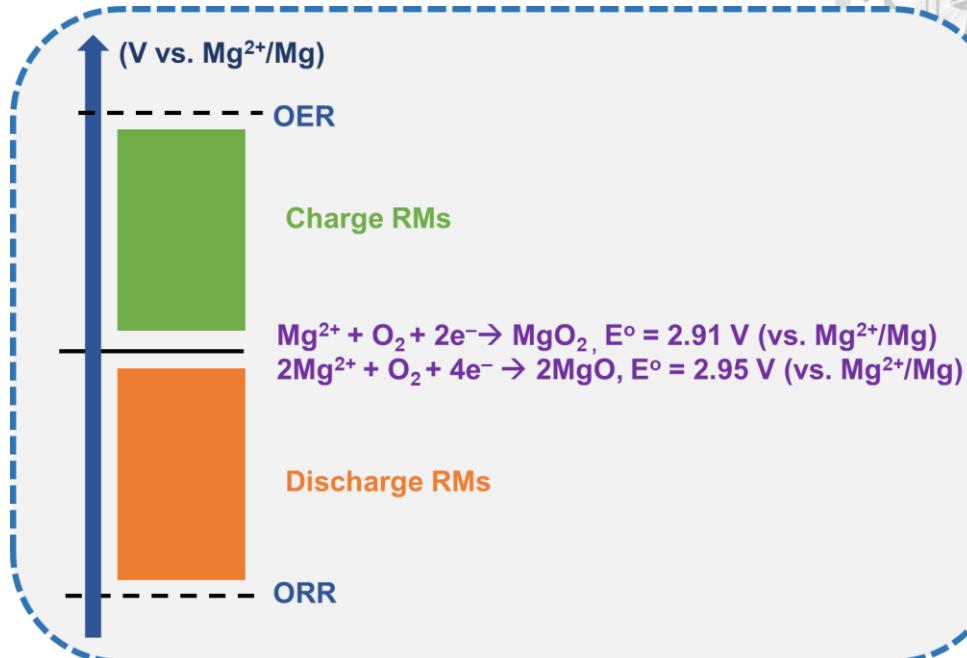


圖 1-30 氧化還原介質反應機制示意圖。

適合作為此系統之 RM 需具備以下特性：(1)RM 必須完全可溶，且其氧化還原反應需具備高度可逆性(2)充電用 RM 之氧化還原電位須低於可能破壞電池中陽極穩定性之充電電位，同時須高於鎂氧電池之理論氧化還原電位，放電用 RM 則反之(3)RM 不可因氧自由基或於氧還原反應(ORR)與氧析出反應(OER)過程中產生之超氧陰離子、過氧化物等攻擊而分解。滿足這些要求之材料才可用作鎂氧氣電池中之 RM，從而使其成為用於能量存儲與轉換之有效電化學裝置，目前用於空氣電池之 RM 包含鹵化物型、有機型及有機金屬型。<sup>[30,88-90]</sup>

鹵化物型氧化還原介質(Halide RM)相比於有機與有機金屬 RM 於還原狀態下易受金屬負極之影響，鹵化物型 RM 相對穩定。且鹵化物型 RM 之分子尺寸一般較有機與有機金屬 RM 小，故可更快地擴散，同時其廣泛資源使其更具吸引力故被用作常見之充電 RM。<sup>[90]</sup> 如 2013 年 Shiga 等人<sup>[47]</sup>揭示一種使用碘-二甲基亞碸(I<sub>2</sub>-DMSO)錯合物作為氧化還原介質，以開發最早之二次鎂氧空氣電池，其催化循環之充電機制為，藉由 I<sub>2</sub>-DMSO 錯合物與 I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>氧化還原對之協同作用，促進陰極放電產物 MgO 之分解與再生循環。首先於放電過程中，陰極將生成碘

化鎂( $MgI_2$ )，接著於充電過程中， $MgI_2$ 經電化學還原生成碘( $I_2$ )，進而與二甲基亞砜(DMSO)形成  $I_2$ –DMSO 分子錯合物。該錯合物可與陰極表面之  $MgO$  放電產物反應，將  $MgO$  分解為鎂離子(以  $MgI_2$ 形式存在於電解液中)與氧氣。此外，於此催化循環機制中， $I_3^-/I^-$  氧化還原對之反應電位約為 2.0 V(相對於  $Mg^{2+}/Mg$ )，並可持續運作至陰極表面之  $MgO$  完全移除為止，如圖 1-31 所示，且可循環三圈。故由此機制，有效克服  $MgO$  難以分解問題，提供  $Mg$ – $O_2$  電池一種具可逆性與高循環穩定性充電策略，進一步提升其使用壽命與能量回收效率。

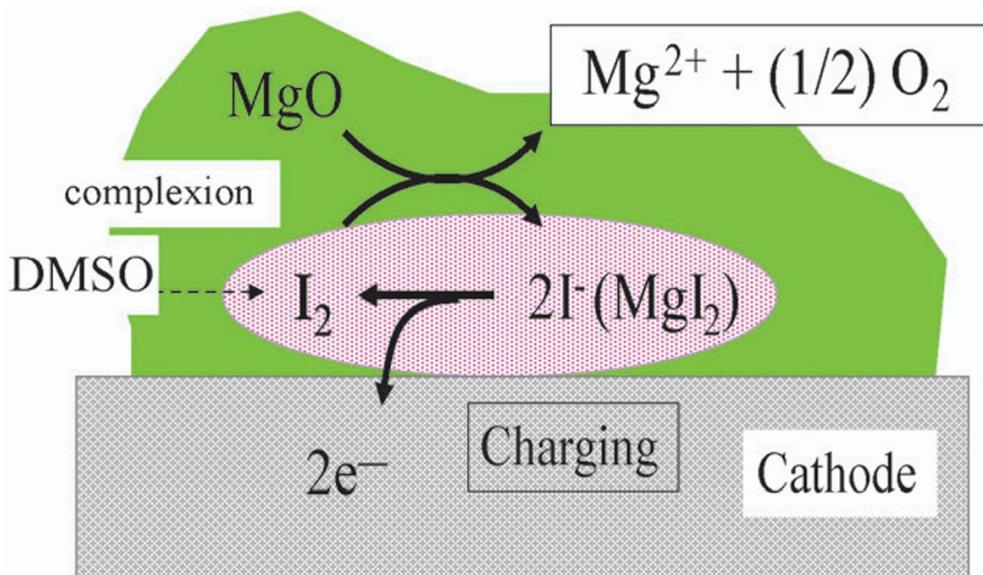


圖 1-31  $I_2$ –DMSO 催化機制。<sup>[47]</sup>

有機氧化還原介質被廣泛使用於空氣電池中，因其氧化電位取決於電子結構，故可根據芳香族特性與共軛鍵設計大量有機 RM。<sup>[88]</sup> 2014 年 Shiga 等人<sup>[91]</sup>利用四甲基哌啶氧化物陰離子錯合物 (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-oxyl-anion complex; TEMPO-anion complex)作為催化劑促進  $MgO$  分解可行性。實驗結果顯示 TEMPO-anion complex 可於 60°C 下有效促使  $MgO$  進行化學分解，並成功設計一套催化循環機制，結合 TEMPO-anion complex 對  $MgO$  之分解作用與 TEMPO-redox couple 循環反應，使  $Mg$ – $O_2$ 電極具備可充電特性。同時，若於陰極中引入含 TEMPO 側鏈之丙烯酸酯聚合物，則非水系  $Mg$ – $O_2$ 電池具部分可逆之充放電行為，使循環次數可達 4 次，顯示此設計有助於實現可重複使用非水系  $Mg$ – $O_2$ 電池，如圖 1-32 所示。

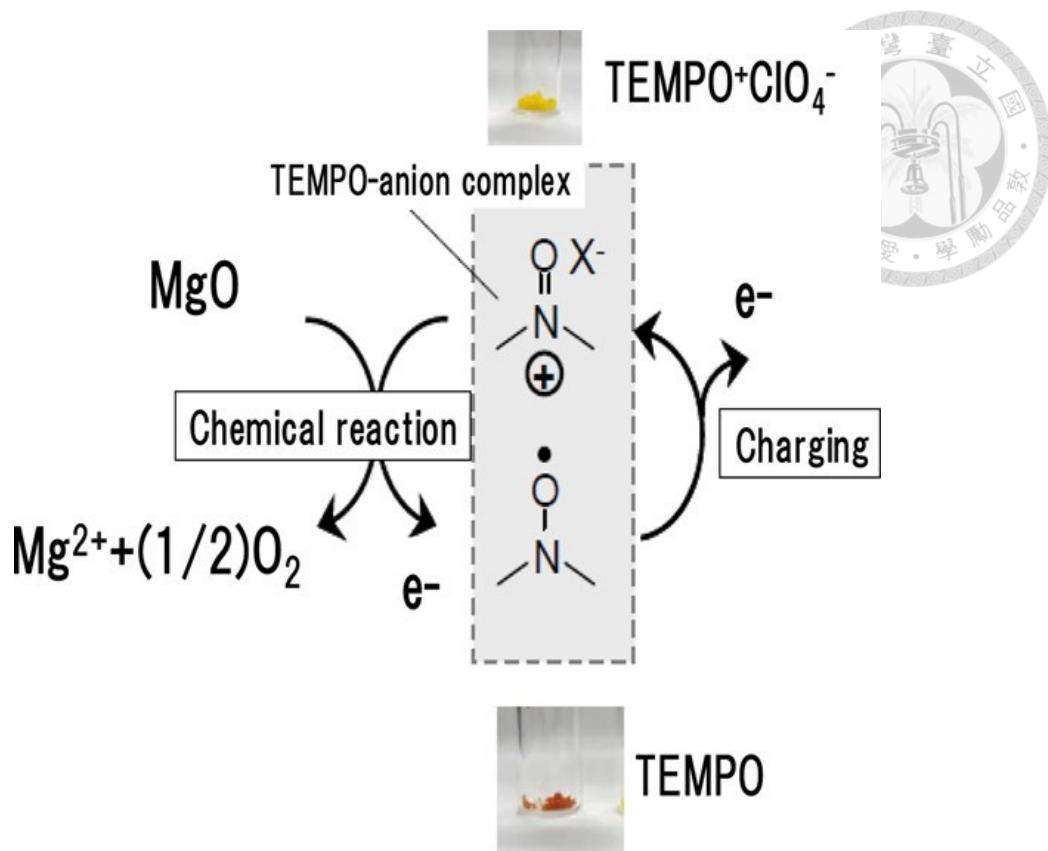


圖 1-32 TEMPO-anion complex 催化迴圈。<sup>[91]</sup>

有機金屬氧化還原氧化還原質(Organometallic RMs)一般由具氧化還原活性之過渡金屬陽離子組成，此些金屬陽離子由配位鍵與芳香族有機配體結合，從而穩定存在於結構中。<sup>[88]</sup>如 2016 年 Dong 等人<sup>[30]</sup>同時使用兩種氧化還原介質 5,10,15,20- 四 芬基-21H,23H- 吡咯鈷(II)與 1,4- 芬醌(1,4-benzoquinone; BQ) ，5,10,15,20-四 芬基-21H,23H-吡咯钴(II)促进充电反应，1,4-芬醌促进放电反应，研究结果显示，充电电压与放电电压同时减少 0.3V，同时可使镁氧气电池循环三次，如圖 1-33 所示。

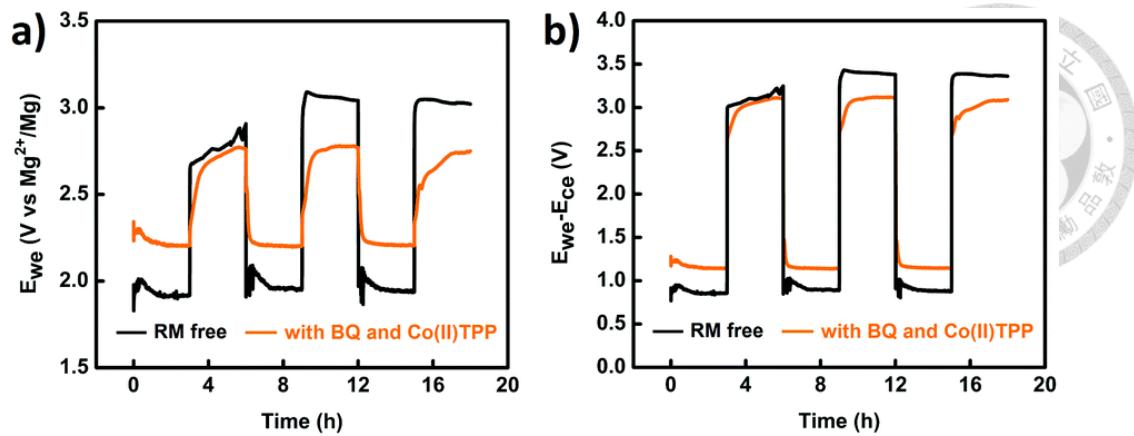


圖 1-33 循環測試圖。[30]



## 1.8 研究動機與目的

環保意識高漲下，各國提倡藉電能作為汽車之動力來源，故智慧電動車產業於近十年快速成長。目前電動車所使用之電池以鋰離子電池為大宗，然其能量密度( $\approx 300 \text{ Wh kg}^{-1}$ )有限，僅可提供電動車約 500 km 之續航力。美國 Battery500 計劃即以能量密度達  $500 \text{ Wh kg}^{-1}$  之電池為發展目標，其中具高能量密度( $\approx 3500 \text{ Wh kg}^{-1}$ )之可充電 Li-O<sub>2</sub> 電池備受矚目。雖 Li-O<sub>2</sub> 電池極具潛力，然因鋰金屬之礦層分布不均且價格昂貴，故本研究期望藉具豐富資源與低成本之鎂金屬取而代之。然鎂空氣電池之發展面臨充放電能力遜色與陽極腐蝕問題，導致其具高過電位與循環能力不佳之問題，故本研究藉由加入氧化還原介質(redox mediator)以改善鎂空氣電池性能。<sup>[8,92]</sup>

本研究選用 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌(3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone;TCBQ)作為氧化還原介質，因其環上之鄰位結構相比於已運用於鎂空氣電池之氧化還原介質 1,4-苯醌(BQ)之對位結構，其於還原態氧化回氧化態之驅動力較 BQ 巨大，故本研究將於電解液中加入 TCBQ 作為氧化還原介質，以提升鎂空氣電池性能，如圖 1-34 所示。

本研究之新穎性為藉 TCBQ 提升鎂空氣電池，使其可具 58 圈穩定充放電循環壽命表現，其中第一圈之過電位可由原來之 1.7 V 降至 0.7 V，並達最大放電電容量為  $27788 \text{ mAh g}^{-1}$ 。



圖 1-34 本研究之可能應用 Mg-O<sub>2</sub> 電池示意圖。

## 第二章 實驗步驟與儀器分析原理



### 2.1 化學藥品

本研究所使用之化學藥品主要應用於液態電解質之配製、陰極漿料之配製及鎂氧氣電池之組裝。為確保實驗結果之準確性與再現性，所使用之化學藥品均為試藥級(reagent grade)，可直接使用，無須額外進行純化或預處理。本研究所使用之化學藥品如表 2-1 所示，內容涵蓋化學藥品名稱、化學式、純度及供應廠商。其中，電解質由鹽類與溶劑所配置以確保離子傳導性與電化學穩定性。陰極漿料則由導電碳材與黏著劑組成，以提升電極之導電性與機械穩定性。試劑皆依據供應商提供之技術資料確認其規格，以確保化學藥品之純度與穩定性，進而提升實驗之準確性與可重現性。藥品於使用前均依供應廠商指示存放於適當之條件下以維持其穩定性，並於實驗前確認其外觀是否具異常情況，如顏色變化、沉澱或異味，以確保試劑之可靠性。

表 2-1 本研究使用之化學藥品。

藥品名稱	化學式	藥品純度	供應廠商
鎂金屬片	Mg	95%	Shining-Energy
多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotube; MWCNT)	C	99.8%	Sigma-Aldrich
聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride; PVDF)	$-(C_2H_2F_2)_n-$	分子量 534,000	Sigma-Aldrich
N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone; NMP)	$C_5H_9NO$	99.9%	Acros



雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鎂 (magnesium bis(trifluoromethanesulfonimide); Mg(TFSI) <sub>2</sub> )	C <sub>2</sub> HF <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
二乙二醇二甲醚 (diethylene glycol dimethyl ether; DEGDME)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	99%	Alfa Aesar
3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌 3,4,5,6-tetrachloro-1,2- benzoquinone (TCBQ)	C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (=O) <sub>2</sub>	97%	Merck
氯仿 chloroform	CHCl <sub>3</sub>	99.8%	Macron



## 2.2 實驗步驟

### 2.2.1 液態電解質之配製

本研究藉配製以下兩種電解液並分別組裝為電池以確認氧化還原介質之效能：

(1) 1 M 雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鎂( $Mg(TFSI)_2$ )溶於 1 mL 二乙二醇二甲醚(DEGDME)，作為空白電解質，後續結果以 Blank 標示，如圖 2-1 所示。



圖 2-1 Blank 電解液配置示意圖。

(2) 0.1 M 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌(TCBQ)與 1 M 雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鎂( $Mg(TFSI)_2$ )溶於 1 ml 二乙二醇二甲醚(DEGDME)攪拌溶解，後續結果以 TCBQ 標示，如圖 2-2 所示。

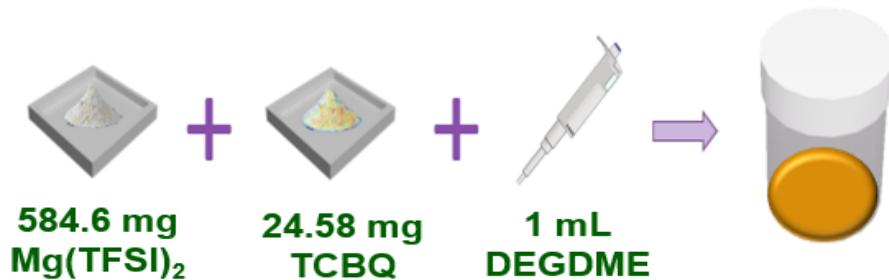


圖 2-2 含 TCBQ 電解液配置示意圖。



## 2.2.2 陰極漿料之混合與塗佈

陰極之配製按重量百分比 9 : 1 之比例秤取 36 mg 之多壁奈米碳管(MWCNT)與 4 mg 聚偏二氟乙烯(PVDF)分別作為陰極之導電碳材與黏著劑，將其置於樣品瓶中並添加 1 mL N-甲基吡咯烷酮(NMP)作為溶劑。於樣品瓶內置入一枚磁石，將樣品瓶移至攪拌器藉轉速 500 rpm 攪拌 3 小時，待攪拌結束即完成陰極漿料(slurry)之混合。隨後藉微量移液管(pipette)吸取 6.5  $\mu$ L 之陰極漿料，塗佈於直徑為 13 mm 之碳紙(carbon paper)基板上。為避免秤量陰極重量時造成誤差，塗佈前碳紙基板應先保存於 60°C 之真空烘箱內，以去除所吸附之水氣。待陰極漿料均勻塗佈於碳紙基板表面後，即可將塗佈完成之陰極移至 60°C 之真空烘箱乾燥 12 小時，直至 NMP 溶劑全數蒸乾後即可得組裝準固態鎂氧氣電池之 CNT 陰極片。陰極漿料之混合與塗佈之實驗步驟如圖 2-3 所示。

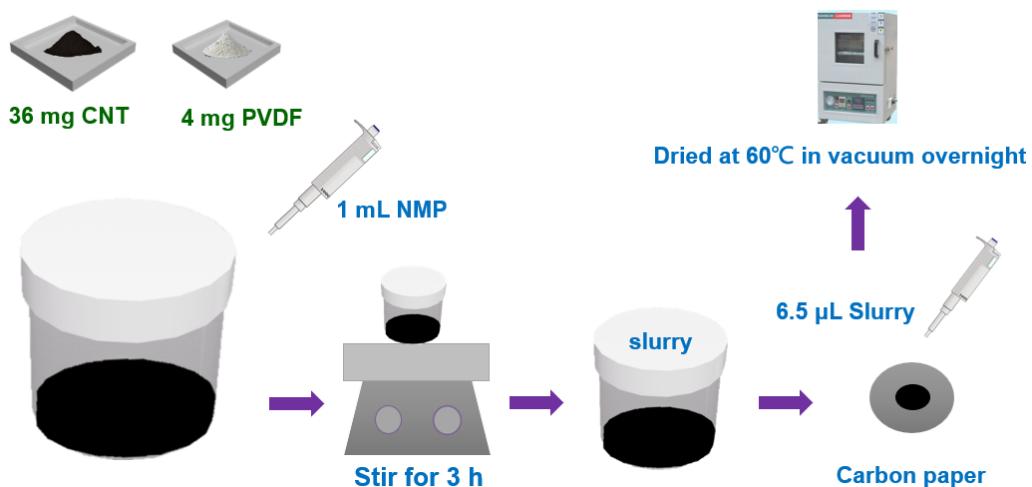


圖 2-3 陰極漿料之混合與塗佈之實驗步驟示意圖。

## 2.2.3 鈕扣型鎂氧氣電池之組裝與充放電測試

於充滿氬氣(Ar)環境之 MBRAUN UNILab 手套箱組裝鈕扣型鎂氧氣電池，為避免電池材料與空氣中之水氣、氧氣等雜質發生反應，須確保手套箱內之氣氣值與水氣值皆小於 1 ppm，手套箱外觀如圖 2-4 所示。為確保足量氣體流入電池內

部，本研究選用上下蓋皆具直徑為 5 mm 孔洞之 CR2032 鈕扣電池以利氣體交換。首先將塗佈完成之 CNT 陰極片置於不鏽鋼下蓋內，置入直徑為 20 mm 之圓形玻璃纖維隔離膜，並於隔離膜內滴入 0.1 mL 之電解液。藉粗糙度為 P1000 之砂紙研磨鎂金屬片表面，待完全去除表面之氧化層後，將鎂金屬片裁切為直徑 8 mm 之圓形陽極片並置於隔離膜上，接著置入不鏽鋼彈簧與不鏽鋼上蓋，以鉚合機將電池加壓密合。電池須移至充放電測試用之血清瓶以利測試，由氣孔以  $5 \text{ L min}^{-1}$  之流速填充  $\text{O}_2$  氣體 10 分鐘，藉橡皮塞密封氣孔以防止氣體逸散，即完成鈕扣型鎂氧氣電池之組裝，如圖 2-5 所示。充放電測試用之血清瓶如圖 2-6 所示。



圖 2-4 MBRAUN UNIlab 手套箱。

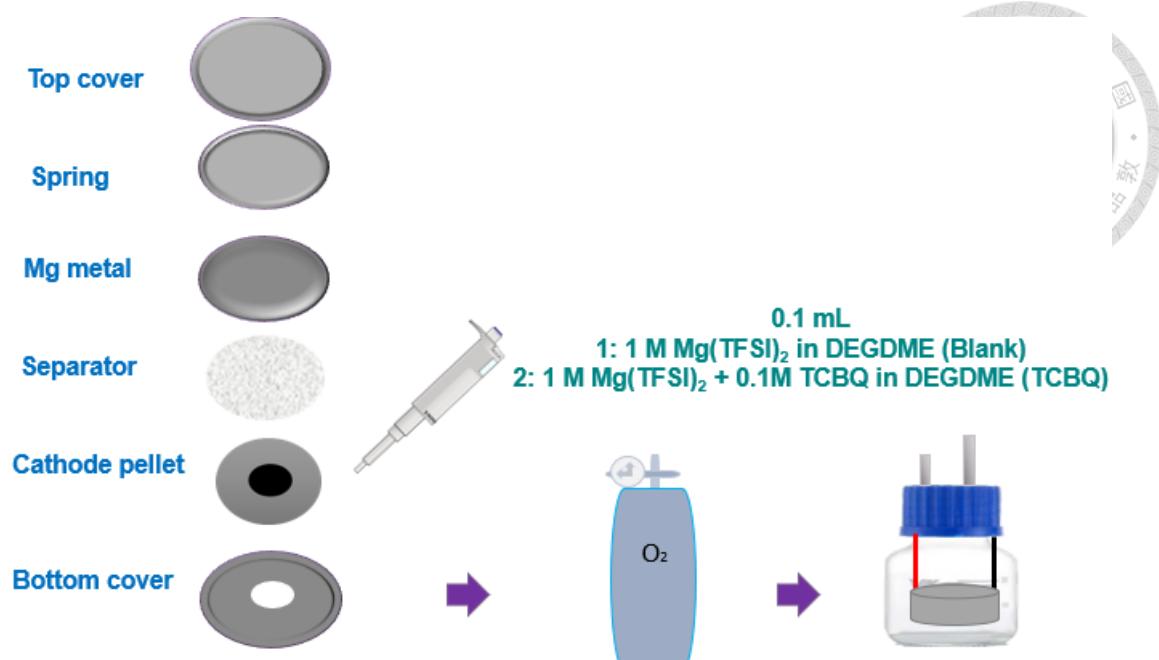


圖 2-5 鈕扣型鎂氧氣電池之組裝實驗步驟示意圖。



圖 2-6 充放電測試用之血清瓶。

## 2.3 分析儀器與其原理

本研究藉多種分析儀器進行液態電解質特性量測、鎂氧氣電池之電化學表現評估及陰極放電產物之成分鑑定，以確保所獲得數據之準確性。圖 2-7 為本研究所使用之主要儀器配置與其與研究目標之關聯性。

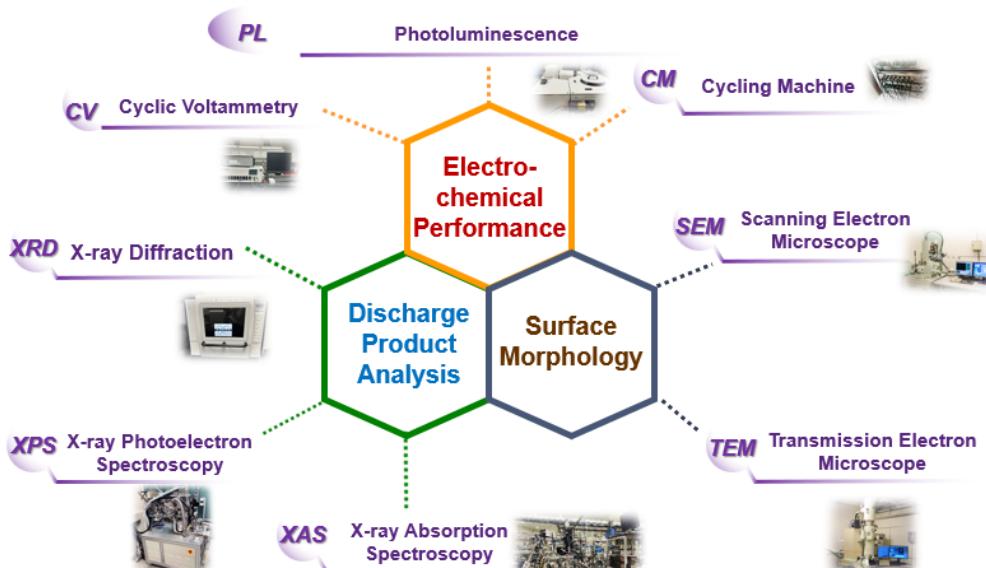


圖 2-7 本研究所使用之分析儀器示意圖。

### 2.3.1 循環伏安法(cyclic voltammetry; CV)

循環伏安法(cyclic voltammetry; CV)為一廣泛應用於電池領域之量測技術，主要用於探討材料之氧化還原反應行為與電化學特性。CV 藉施加掃描電位於電極材料表面，監測對應之電流變化，以獲取材料之氧化還原電位、電荷傳輸速率、可逆性等資訊。<sup>[93]</sup> CV 測試須採用三電極系統，含工作電極、對電極及參考電極，以確保電流與電位之精確測量。工作電極作為氧化還原反應發生之主要電極，藉施加電位調控電子轉移行為，其須具備寬電化學穩定窗口、高導電性及低背景電流，以確保測試之準確性。常見材料涵蓋玻碳電極(glassy carbon electrode)、金(Au)電極及鉑(Pt)電極。對電極作為輔助電極，將進行與工作電極相反之氧化還原反應，以維持電流迴路之完整性，因其參與電荷傳遞，應具備高導電性、高穩定性及較大表面積，以降低極化影響並提升測試效率，常見材料涵蓋鉑(Pt)與石墨。

(graphite)。參考電極提供穩定且已知之電位基準，確保工作電極之電位之準確性，一般避免通入電流，防止極化影響測試結果，常見類型涵蓋銀/氯化銀電極與飽和甘汞電極。<sup>[94]</sup>

於 CV 測試中，當掃描電位達材料之氧化還原電位時，將誘發電子轉移反應，產生可測量之電流，此電流變化可繪製為電流-電位曲線(voltammogram)，該曲線之特徵峰(氧化峰與還原峰)可用於分析以下資訊：

**(一) 氧化還原電位(Anodic Peak Potential;  $E_{pa}$ 與 Cathodic Peak Potential;  $E_{pc}$ )：**

表材料發生氧化與還原反應之起始電位。

**(二) 峰值電流(Peak Current;  $I_p$ )：**與電荷傳輸速率與材料之表面活性相關。

**(三) 氧化還原可逆性：**由峰值電位差( $\Delta E$ )判斷反應之可逆性，若  $\Delta E$  接近以 Nernst 方程預測之理論值，則該反應可視為可逆反應，電位差計算方式如式 2-1 所示。

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \quad (\text{式 2-1})$$

此外，當掃描速率(scan rate;  $v$ )增加時，氧化還原峰之變化可用於分析反應控制機制，若該反應受擴散控制，則峰值電流正比於掃描速率平方根( $\sqrt{v}$ )，若該反應受表面吸附控制，則峰值電流正比於掃描速率( $v$ )。<sup>[95]</sup>

於鎂氧氣電池研究中，CV 可用於評估以下資訊：

**(一) 評估電極材料之氧化還原特性：**測試 ORR 與 OER 之動力學表現。

**(二) 確認催化劑之活性與穩定性：**比較不同催化劑於 ORR 與 OER 之催化效能，並藉長時間掃描評估其穩定性。

**(三) 研究電解質之穩定性：**藉 CV 測試不同電解質體系，確認其電化學穩定窗口(electrochemical stability window; ESW)，以避免副反應發生。<sup>[96]</sup>

本研究採用之儀器為 Metrohm AG 之 Autolab PGSTAT30 電化學分析儀以進行循環伏安法(CV)測試。為確認氧化還原介質可於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中作用，測試條件設定掃描速率為 0.5 mV s<sup>-1</sup>，電位範圍為 0.5 V 至 3.5 V，藉此評估其 ORR 催化效能，如圖 2-8 所示。



圖 2-8 Autolab PGSTAT30 電化學分析儀。

### 2.3.2 充放電量測儀(cycling machine)

充放電量測儀(cycling machine)之工作電壓範圍最高可達 5 V，最大可輸出電流為 50 mA，並可根據不同實驗需求設定多樣化之充放電條件，以評估電池之放電容量與循環壽命。為評估 Mg–O<sub>2</sub> 電池之最大放電電容量，本研究於電流密度 500 mA g<sup>-1</sup>且截止電壓 0.5 V 之條件下進行恆電流放電測試。另為探討其循環充放電壽命，則設定電流密度分別為 100 mA g<sup>-1</sup>、200 mA g<sup>-1</sup>及 500 mA g<sup>-1</sup>下，充放電電壓範圍 0.5 V 至 3.5 V，且截止電容量為 500 mAh g<sup>-1</sup>，以觀察電池於多次充放電後之穩定性與耐久性。

本研究採用佳優科技公司(AcuTech)之 BAT-750B 充放電量測儀，如圖 2-9 所示。



圖 2-9 BAT-750B 充放電測試儀。

### 2.3.3 同步輻射 X 光繞射(synchrotron X-Ray diffraction; S-XRD)

X 光繞射(X-Ray diffraction; XRD)為一廣泛應用於材料領域之分析技術，主要用於評估晶體材料之長程有序結構與非晶態材料之短程有序特性，藉 XRD 數據，可推導晶格常數、物相組成、平均晶粒尺寸、結晶度、晶體缺陷等關鍵資訊。此外，進階 XRD 技術可提供材料應變、晶體對稱性及電子密度之詳細資訊。當 X 射線照射固體材料時，周期性排列之原子將使入射光發生相干散射，形成繞射圖案，此些圖案之強度與峰值位置如布拉格角( $\theta$ )或晶面間距( $d$ )與特定晶體結構密切相關。

XRD 之核心原理基於布拉格定律(Bragg's law)，如式 2-2 所示。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (式 2-2)$$

其中， $\theta$  為入射角， $d$  為晶面間距， $n$  為正整數， $\lambda$  為 X 射線波長，如圖 2-10 所示。<sup>[97]</sup> 藉測量繞射角度與強度，可推導晶體之對稱性與結構資訊。於粉末 XRD 實驗中，樣品內部之眾多晶粒可於不同方向上產生繞射，故繞射圖譜一般呈現一系列環狀條紋或峰值，然對於多組分樣品，峰值之重疊程度較高，可能

影響分析精度。

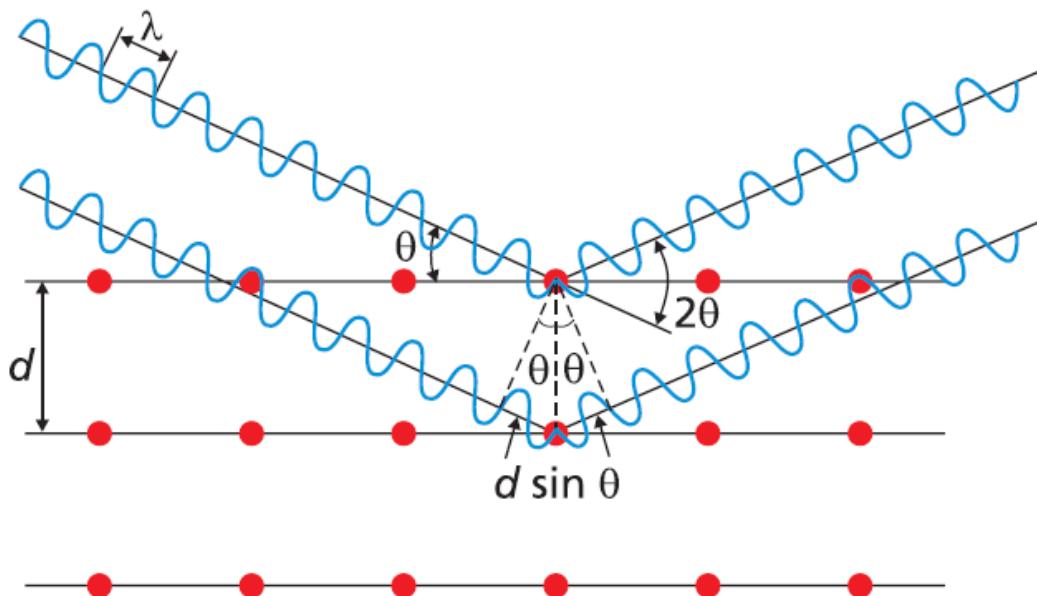


圖 2-10 布拉格繞射之示意圖。[97]

藉 XRD 數據，可估算晶粒尺寸與微觀應變。藉謝樂公式(Scherrer equation)可計算晶粒尺寸，如式 2-3 所示：

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (式 2-3)$$

其中，D 為晶粒尺寸， $\lambda$  為 X 射線波長， $\beta$  為繞射峰之半高寬(full width at half maximum)， $\theta$  為繞射角。此方法適用於分析奈米材料之平均晶粒尺寸，特別於催化劑與電極材料之鑑定中具重要應用價值。

XRD 技術適用於分析多種材料，涵蓋奈米顆粒、薄膜、催化劑、聚合物、複合材料、金屬合金等。

而同步加速器 X 光衍射 (synchrotron X-Ray diffraction; S-XRD) 因具高通量、可調節之清晰波長及更佳之準直光束，故較傳統之實驗室 XRD 具更高之靈敏度與衍射峰解析度。[98,99]

本研究藉國家同步輻射(National Synchrotron Radiation Research Center) TLS

01C2 實驗站之 XRD 進行 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極材料之放電產物分析，實驗站如圖 2-11 所示。

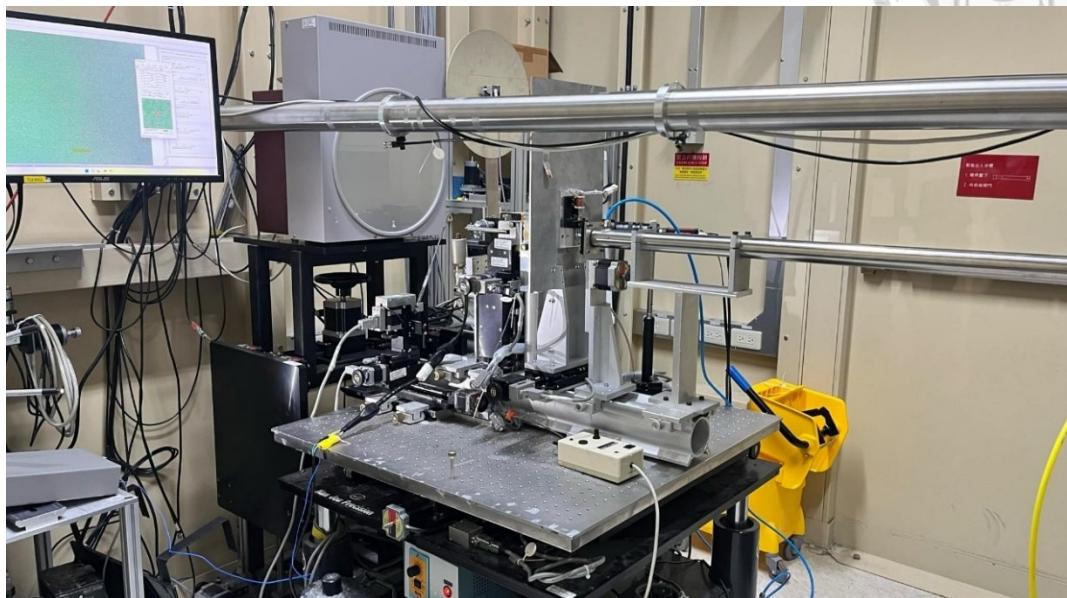


圖 2-11 TLS 01C2 X 光繞射儀。

### 2.3.4 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS)

X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy; XAS)為一種基於同步輻射光源之先進光譜技術，可提供材料之電子結構與局部結構資訊。該技術藉測量 X 光入射至樣品時之吸收強度變化，分析吸收邊(absorption edge)附近之光譜特徵，以獲取樣品中元素之氧化態、鍵結環境及局部結構資訊。

XAS 可進一步細分為兩大部分，X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure; XANES)與延伸 X 光吸收精細結構(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)，如圖 2-12 所示。<sup>[100]</sup>

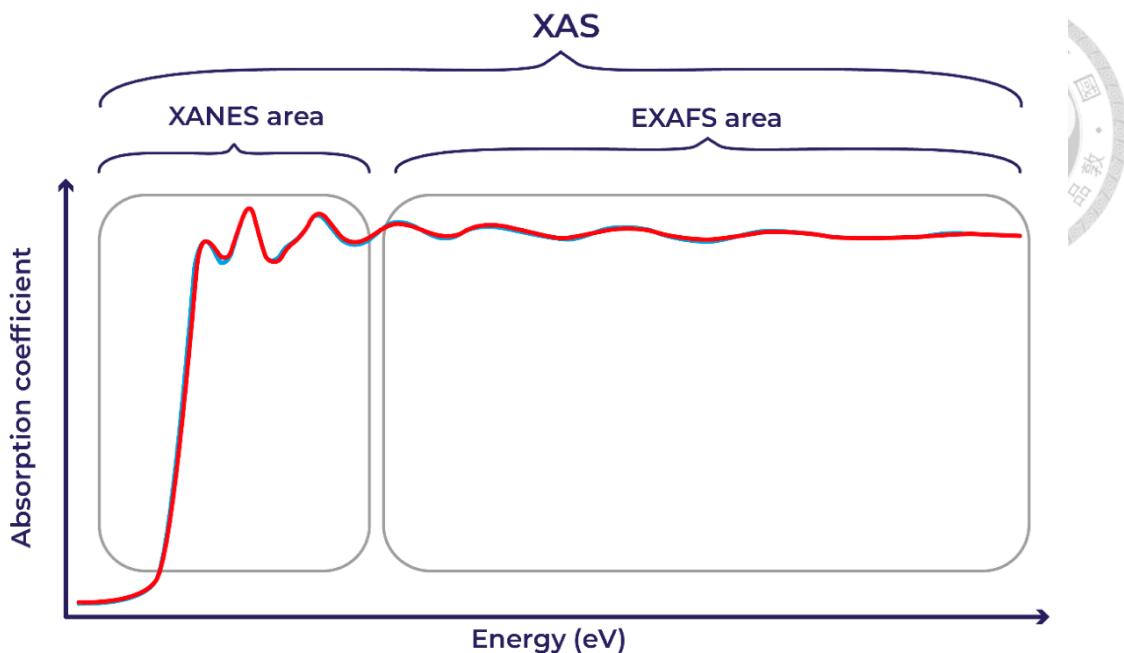


圖 2-12 XAS 中之 XANES 與 EXAFS 區域。<sup>[100]</sup>

XANES 為接近吸收邊 50 eV 以下至 100 eV 以上之能量區域，用於分析材料中原子之氧化態與電子結構，並可提供價帶填充狀態(band occupancy)之資訊。於同步輻射 XAS 測試中，藉比較 Mg K-edge 吸收邊之能量偏移，可判斷其氧化態之變化。此外，白線吸收峰強度之變化可反映價帶填充度之變化，進一步分析材料之電子結構。且 Mg K-edge 吸收光譜中之白線吸收峰強度與氧化態之間呈正相關，較高之氧化態將導致更強之白線吸收峰訊號。

EXAFS 為吸收邊以上較高能量區域，可揭示材料之局部原子結構，如配位數、鍵長、結構無序度(debye-waller factor)等。EXAFS 數據經傅立葉轉換(fourier transform)處理後，可獲取鍵長變化，並進一步探討電池反應過程中之材料結構演變。若鍵長顯著變化，可能表示氧之鍵結狀態發生變化，如 O<sub>2</sub>分子之吸附與解離。此外，藉 EXAFS 資訊，可判斷是否存在催化劑與金屬相互作用，進一步確認催化劑於反應過程中之角色。

實驗中，樣品被放置於穿透模式或螢光模式進行測試。穿透模式適用於較薄或較均勻之樣品，藉測量穿透樣品後之 X 射線強度計算吸收係數( $\mu$ )。螢光模式適用於濃度較低之元素分析，利用螢光偵測器測量樣品因 X 射線激發而發射之特徵螢光，並換算吸收係數。

XAS 於電池研究中具廣泛之應用，如 XANES 可用於識別活性材料之氧化

態變化，確認充放電過程中之氧化還原反應，EXAFS 可解析鍵長變化，判斷材料是否發生結構重組或相變，以分析結構演變與分析催化劑之 XAS 數據，可探討其於反應過程中之角色與穩定性。<sup>[101]</sup>

本研究藉同步輻射 TLS 20A 實驗站之 XAS 進行 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極材料之放電產物分析與充放電過程中之氧化還原行為，採用 Mg K-edge(1305 eV)與 O K-edge(532 eV)能量進行測試，分析元素涵蓋 Mg 與 O。測試於同步輻射光源進行，並配合單色儀(monochromator)選擇合適之 X 射線能量範圍，以獲取 XANES 數據，實驗站如圖 2-13 所示。

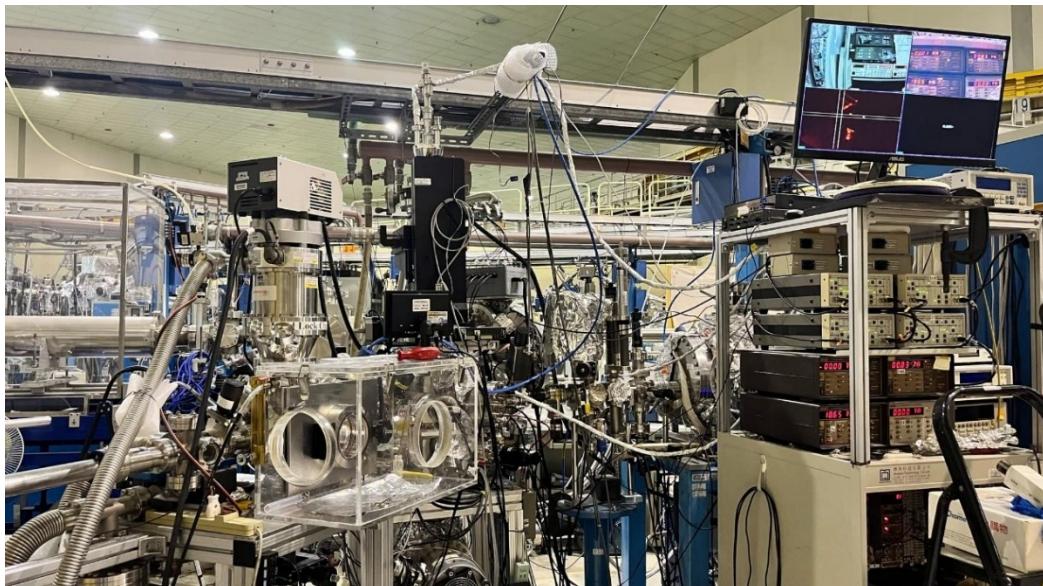


圖 2-13 TLS 20A X 光吸收光譜儀。

### 2.3.5 X 光光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

X 光光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)為一種於超高真空條件下進行之表面分析技術。其原理為材料表面受 X 光照射後產生光電效應，使原子內層電子逸出表面，由能量分析儀量測逸出電子之動能(kinetic energy; E<sub>K</sub>)，進而計算其束縛能(binding energy; E<sub>B</sub>)。

束縛能之計算如式 2-4 所示：

$$E_B = h\nu - E_K - \phi$$

(式 2-4)

其中  $h\nu$  為入射 X 光子能量， $\phi$  為光電子能譜儀之功函數。因不同化學狀態之同種元素將具不同之束縛能位移，故 XPS 除可鑑定元素外，亦可辨識其化學鍵結與氧化態。

XPS 之獨特性即於其可解析化學位移(chemical shift)，即同一元素因鍵結環境不同，導致其能階微幅位移。此位移與周圍原子之電負度、晶格排列、電子極化等因素有關，反映於束縛能變化上。其能量關係如式 2-5 所示：

$$\Delta E_B = \Delta(V_{MP} + V_{VC}) - \Delta E_{EA} \quad (式 2-5)$$

式中  $V_{MP}$  為馬德隆位能， $V_{VC}$  為價電子電荷變化所致位移，而  $E_{EA}$  為額外電子鬆弛能，由此分析，可進一步瞭解材料表面之鍵結機制與微觀結構。

XPS 系統之儀器組成包含以下主要組件：

- (一)X 光光源：常見之 X 光光源為 Al K $\alpha$ (1486.7 eV)與 Mg K $\alpha$ (1253.6 eV)，其中單色光 Al K $\alpha$  因具較佳之能量解析度最為常見。
- (二)樣品腔與超高真空系統：分析過程中須維持  $10^{-9}$  mbar 以下之真空，以減少氣體對光電子之散射與樣品表面之污染。
- (三)電子能量分析儀：多藉半球形分析器(hemispherical analyzer)進行能量解析。
- (四)電子偵測器：負責收集並記錄光電子之訊號以產生成譜。

此外，現代 XPS 系統亦配備角度解析、影像模式及原位分析功能，可進行更深入且與環境接近之表面分析，儀器內部結構如圖 2-14 所示。<sup>[102]</sup>

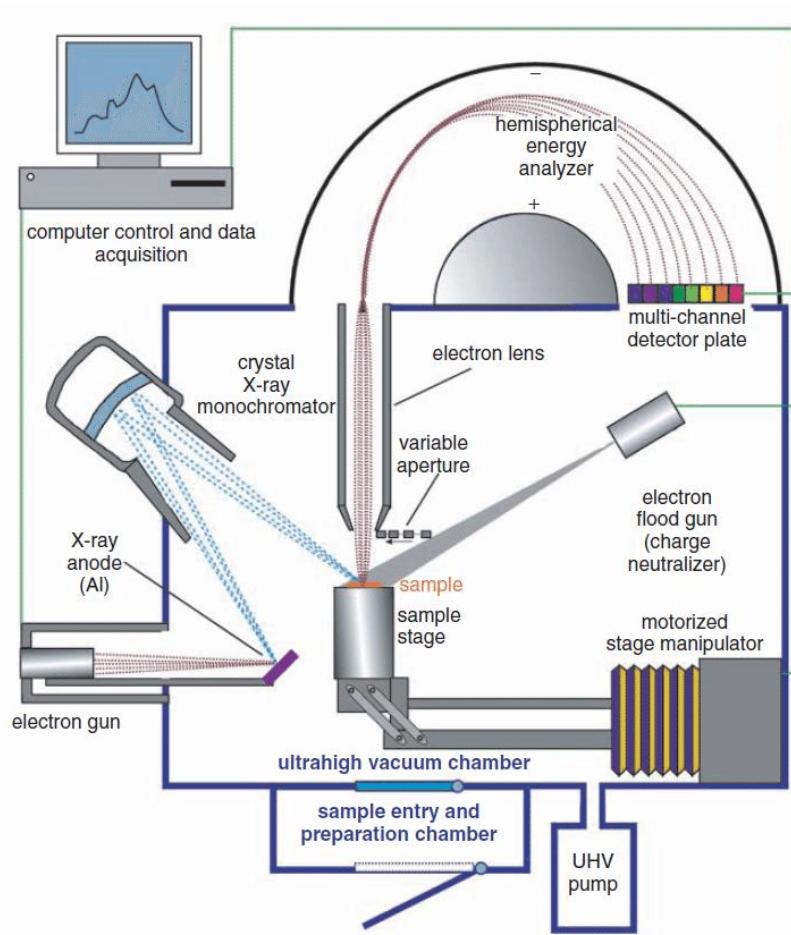


圖 2-14 X 光光電子能譜儀內部結構圖。[102]

雖 X 光穿透深度可達數微米，XPS 主要探測由表面逸出之光電子，且其僅限於表層約 1–10 nm 內，此乃因光電子於固體內部之非彈性散射，僅近表面之電子可成功逸出並被偵測。此非彈性平均自由徑依電子動能而異，並呈現典型之通用曲線(universal curve)趨勢。

表面資訊之深度分布可藉式 2-6 估算整體訊號強度(transmitted intensity;  $It$ )：

$$It = SN(1 - e^{-t/\lambda'}) \quad (\text{式 2-6})$$

其中  $S$  為相對靈敏因子(relative sensitivity factor)， $N$  為元素於深度  $t$  內之數量密度， $\lambda'$  為該元素之非彈性平均自由徑。一般以 5 倍非彈性平均自由徑深度作為有效訊號源，意即絕大多數(> 99%)之訊號自約 2.5–10 nm 深度範圍。

進行 XPS 分析時，須考量以下因素以確保數據準確性：

**(一)表面污染：**即使短時間接觸空氣，樣品表面仍易被吸附之碳與水氣覆蓋，影響訊號強度與定量分析。

**(二)表面粗糙度：**將改變光電子之出射角，影響角度解析與定量結果。

**(三)樣品導電性：**絕緣樣品容易產生表面帶電現象，導致譜峰偏移或變形，可藉由電子中和器(neutralizer)調整補償。

**(四)光束損傷：**高劑量 X 光或離子束可能對樣品造成氧化態變化，故樣品之配製與測試條件之控制於數據之準確性至關重要。<sup>[103]</sup>

本研究採用 ULVAC PHI 公司之 Quantes X 光光電子能譜儀進行 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極材料之放電產物分析。於量測過程中，利用設備所配備之離子槍對樣品表層進行清潔處理，並由電子中和槍進行電荷補償，以提升光電子能譜圖譜之品質與解析度，如圖 2-15 所示。



圖 2-15 Quantes X 光光電子能譜儀。

### 2.3.6 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)為一種廣泛應用於微觀觀察與表面分析之儀器。其主要原理為利用聚焦之高能電子束掃描樣品表面，藉由電子與樣品原子間之交互作用所產生之訊號進行影像構成與元素分析。因電子之波長遠短於可見光，SEM 之解析度可達數奈米，遠優於光學顯微鏡。電子束進入樣品後將與原子產生彈性與非彈性散射作用，其中彈性散射主要產生背向散射電子(backscattered electrons)，可反映樣品之原子序對比。非彈性散射則導致二次電子(secondary electrons)之產生，其具低能量且主要源自樣品表面數奈米之深度，可提供精確之形貌資訊，為最常用之成像訊號。此外，電子束亦可激發樣品產生特徵 X 光，適用於元素分析，另有歐傑電子、陰極發光、穿透電子等訊號適用於多種分析。

SEM 採用電子槍產生電子束，常見類型涵蓋鎢絲、六硼化鑭( $\text{LaB}_6$ )熱發射電子槍及場發射電子槍，其中場發射具高亮度與低能量散布，可有效提升成像解析度。電子束經電磁透鏡聚焦後，以極小光斑照射樣品表面，再由偵測器收集不同類型電子訊號形成影像，如圖 2-16 所示。<sup>[104]</sup>

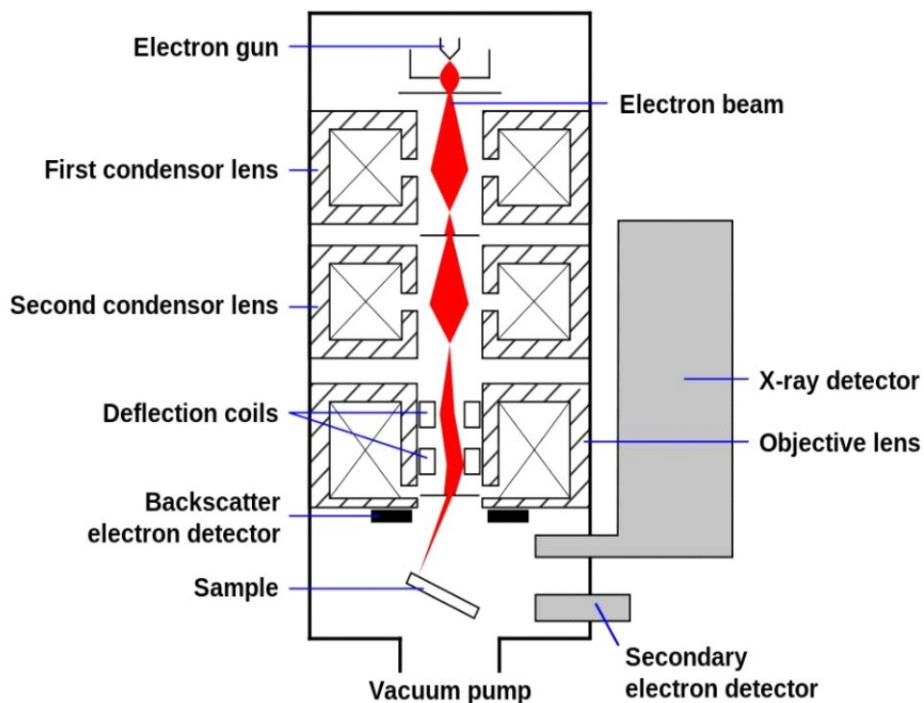


圖 2-16 掃描式電子顯微鏡內部示意圖。<sup>[104]</sup>

常見之偵測器包含埃弗哈特-索恩利(Everhart-Thornley)型與背向散射電子偵測器，依樣品需求與訊號特性搭配使用。成像品質亦受操作條件影響，如加速電壓、工作距離、光圈大小等，其中低電壓有助於提升表面解析度，高電壓則適合觀察深層結構，而調整工作距離與光圈大小亦可平衡解析度與景深。<sup>[105]</sup>

本研究採用 JEOL 公司之 JSM-7600F 掃描式電子顯微鏡，進行陰極表面結構之觀察與分析。藉該設備搭載之能量散射 X 光光譜儀(energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS)，得以判定 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極材料之放電產物元素組成，如圖 2-17 所示。



圖 2-17 JSM-7600F 掃描式電子顯微鏡。

### 2.3.7 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy; TEM)



穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope; TEM)以利用加速電子束射入樣品，藉由電子與物質間之散射與繞射觀察奈米尺度下之形貌與材料結構。TEM 具極高之空間解析度，可達 0.06 nm，適用於觀察晶體缺陷、粒徑分布、晶格排列、相界面等微觀結構。

TEM 之基本結構包含電子槍、電磁透鏡、光圈及成像系統，其運作原理為高能電子束由場發射電子槍產生，經由聚光透鏡與光圈調控電子束之收斂角與強度，使其聚焦於樣品上。當電子束通過薄樣品後，將因樣品之厚度、密度、原子序、晶格排列等因素而發生彈性與非彈性散射。經由物鏡與投影鏡組聚焦於底部成像元件，即可觀察樣品之影像或繞射圖樣，如圖 2-18 所示。<sup>[106]</sup>

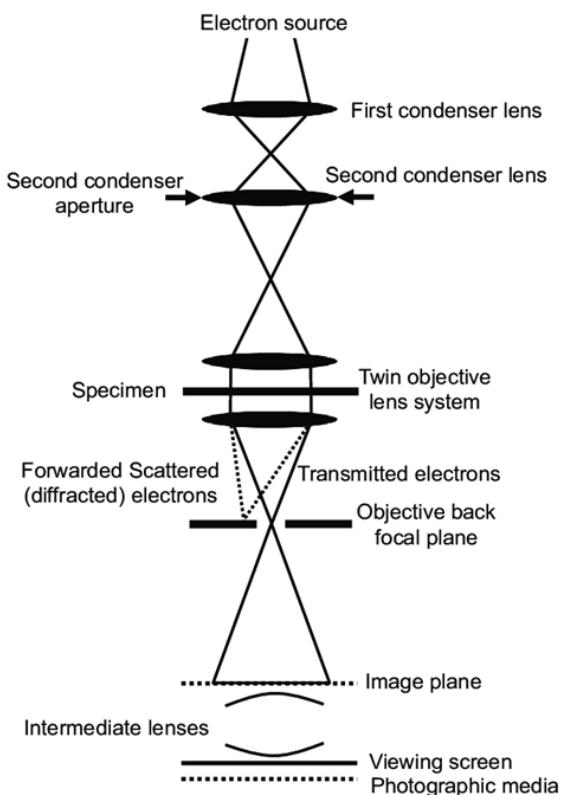


圖 2-18 穿透式電子顯微鏡結構圖。<sup>[106]</sup>

TEM 可操作於影像模式與繞射模式兩種，前者如明場成像(bright-field)可獲形貌與相對密度資訊，後者如選區電子繞射(selected area electron diffraction)可分析晶體結構與方位關係。此外，TEM 亦可搭配掃描模式與高角環形暗場像進行元素解析度觀察，或結合能量散佈 X 光譜(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)進行成分分析。藉高解析成像(high-resolution TEM)，可直接觀察晶格條紋，協助晶相鑑定與界面關係分析。為獲得最佳成像品質，TEM 分析須精準控制樣品厚度( $< 50$  nm)、對焦高度及光軸調整。TEM 技術廣泛應用於奈米材料、催化劑、能源儲存元件等領域，為材料微觀結構鑑定之重要工具。<sup>[107]</sup>

本研究採用 JEOL 公司之 JEM-2100F 穿透式電子顯微鏡，藉該設備搭載之能量散射 X 光光譜儀(EDS)，以判定 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極材料之放電產物形貌與元素組成，如圖 2-19 所示。



圖 2-19 JEM-2100F 穿透式電子顯微鏡。

### 2.3.8 光致發光光譜(photoluminescence spectroscopy; PL)

光致發光光譜(photoluminescence spectroscopy; PL)為藉由光激發材料並觀察其自發光發射(spontaneous emission)之非破壞性光學分析技術，常用於半導體、絕緣體、有機材料、生醫樣品等之能階結構與缺陷分析。

其原理為入射光子能量高於材料帶隙時，可將價帶中之電子激發至導帶，形成電子—電洞對，經非輻射弛緩後，再以輻射形式回至基態，過程中釋放光子即為 PL 訊號。此一激發—發光機制一般伴隨能量損失，稱為斯托克斯位移(Stokes shift)。

根據不同材料特性，PL 可區分為本質型(intrinsic)與非本質型(extrinsic)發光。前者主要源自帶間直接躍遷與自由激子(free exciton)重組，常見於高純度直接能隙半導體，後者則涉及摻雜雜質或缺陷能階之載子重組，如中性施體(D<sup>0</sup>)與空穴、導帶電子與中性受體(A<sup>0</sup>)間之重組及施體—受體對(donor–acceptor pair)之輻射穿隧重組。此外，束縛激子(bound exciton; BE)發光亦廣泛存於低溫條件下之樣品，為鑑定雜質與缺陷之有效工具。

PL 實驗可採靜態(steady-state)與時間解析(time-resolved)量測模式。靜態系統之基本架構如圖 2-20 所示<sup>[108]</sup>，一般搭配激光作為激發光源，經濾光片選擇特定波長後聚焦於樣品表面，樣品發出之 PL 經單色儀分光後由光偵測器接收，常用偵測器包含電荷耦合元件(charge-coupled device; CCD)、光電倍增管(photomultiplier; PMT)等。為提升訊雜比，系統亦可結合光斬波器與 lock-in 放大器作同步偵測。若欲分析發光壽命，則可進一步搭配時間相關單光子計數或條紋相機(streak camera)等技術。

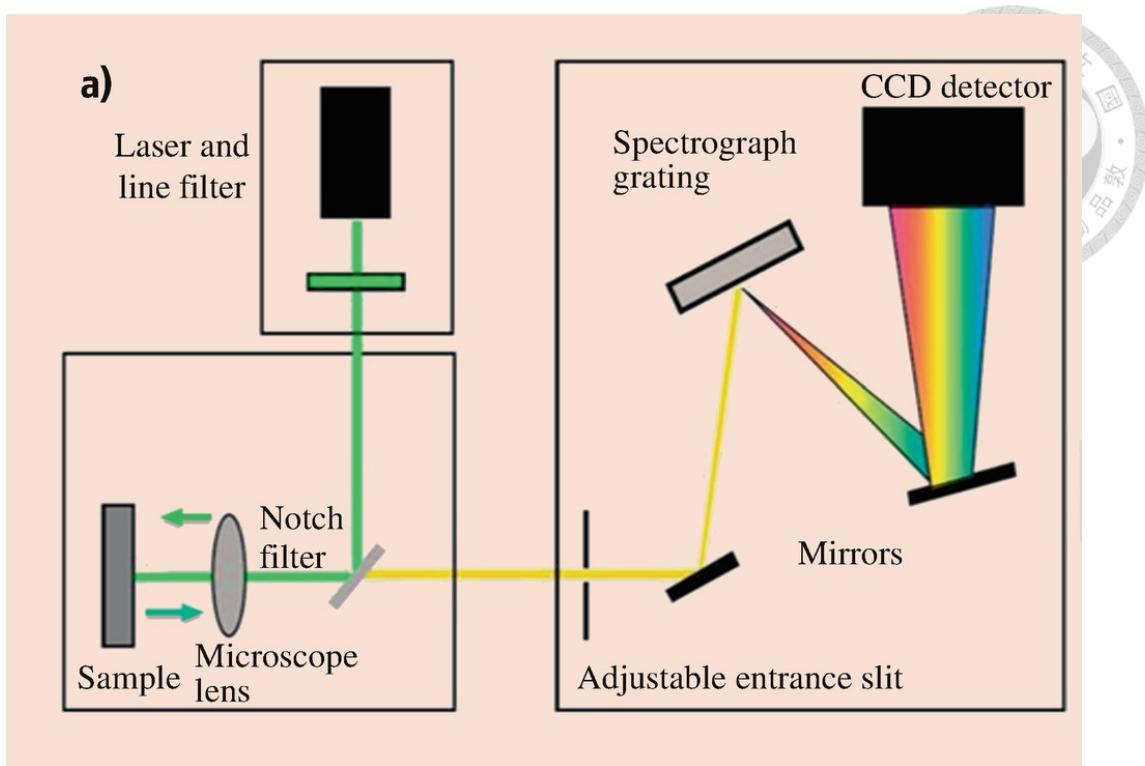


圖 2-20 光致發光光譜儀靜態系統之基本架構。<sup>[108]</sup>

PL 技術具靈敏度高、空間能量解析度佳等優點，且因其量測過程為非接觸式與非破壞性，特別適用於奈米材料、光電元件及生醫螢光探針之研究。藉發射光譜、壽命、偏極性、影像分析等多面向資訊，可提供材料能帶結構、缺陷態及載子動力學之深入理解。<sup>[109]</sup>

本研究採用 Edinburgh Instruments 公司之 FLS1000 型號光致發光光譜儀進行氧化還原介質於 Mg–O<sub>2</sub> 電池內之結構測定，如圖 2-21 所示。



圖 2-21 FLS1000 光致發光光譜儀。

### 第三章 結果與討論



#### 3.1 氧化還原介質之分析

本研究藉於電解液中添加 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌(3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone; TCBQ)作為放電之氧化還原介質(Redox Mediator; RM)，以提升 Mg–O<sub>2</sub> 電池之性能。由 Gao 等人<sup>[110]</sup>之研究結果可得知，放電之氧化還原介質將於放電時優先被還原成還原態氧化還原介質，隨後將電子傳遞至氧氣，促進其生成氧化物或過氧化物，並同時使自身恢復至氧化態。

故本研究預期 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中，將先接收電子發生還原反應形成 TCBQ<sup>2-</sup>，並將電子傳遞至氧氣，自身則氧化至 TCBQ 以促進 MgO 或 MgO<sub>2</sub> 之形成，達氧化還原介質之功效，預期 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之反應機制如圖 3-1 所示。

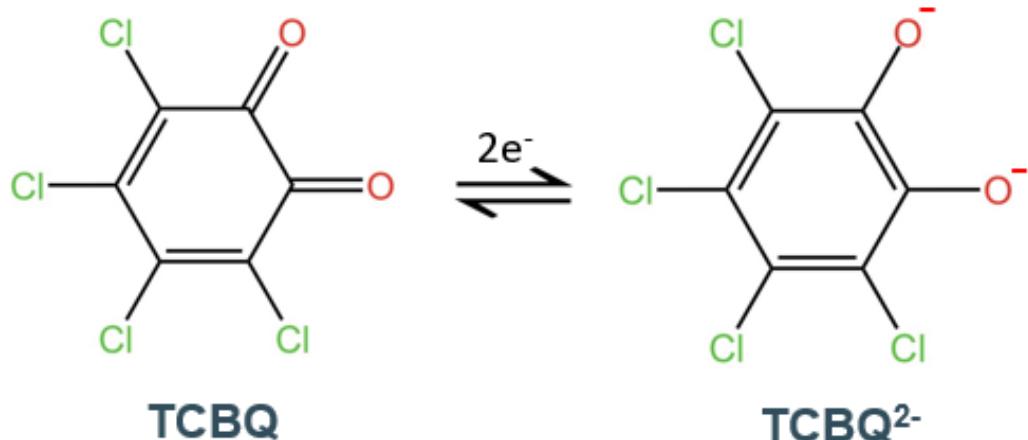


圖 3-1 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之預期反應機制。

##### 3.1.1 吸收光譜鑑定

為驗證 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之反應是否合乎預期機制，本研究藉鑑定 TCBQ 於氯仿(chloroform)中之吸收光譜與 TCBQ 加入 Mg 於氯仿(chloroform)中反應後之吸收光譜確認產物生成與否，以驗證 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之反應路徑，結果如圖 3-2 與圖 3-3 所示。

由圖 3-2 可得知 TCBQ 於氯仿(chloroform)中測得之吸收光譜具 295、458 及 568 nm 之峰值，經文獻比對後可得知其為 TCBQ 之吸收峰。<sup>[111]</sup> 而由圖 3-3 可得知 TCBQ 與 Mg 於氯仿(chloroform)反應後之吸收光譜除 295、458 及 568 nm 之峰值降低，於 266 nm 產生一新吸收峰，經文獻比對為苯環之吸收峰<sup>[112]</sup>，故可確認 TCBQ 經還原後形成苯環之結構，其於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之反應路徑與圖 3-1 之本研究預期機制相同。

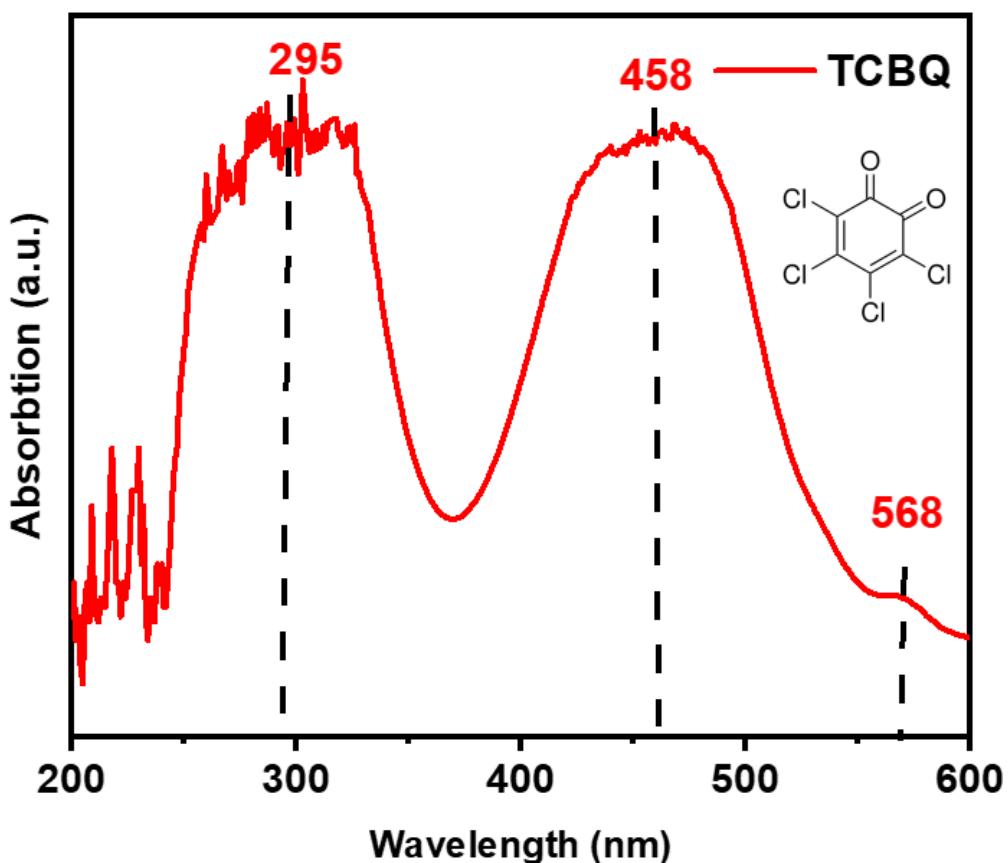


圖 3-2 TCBQ 於 chloroform 中之吸收光譜。

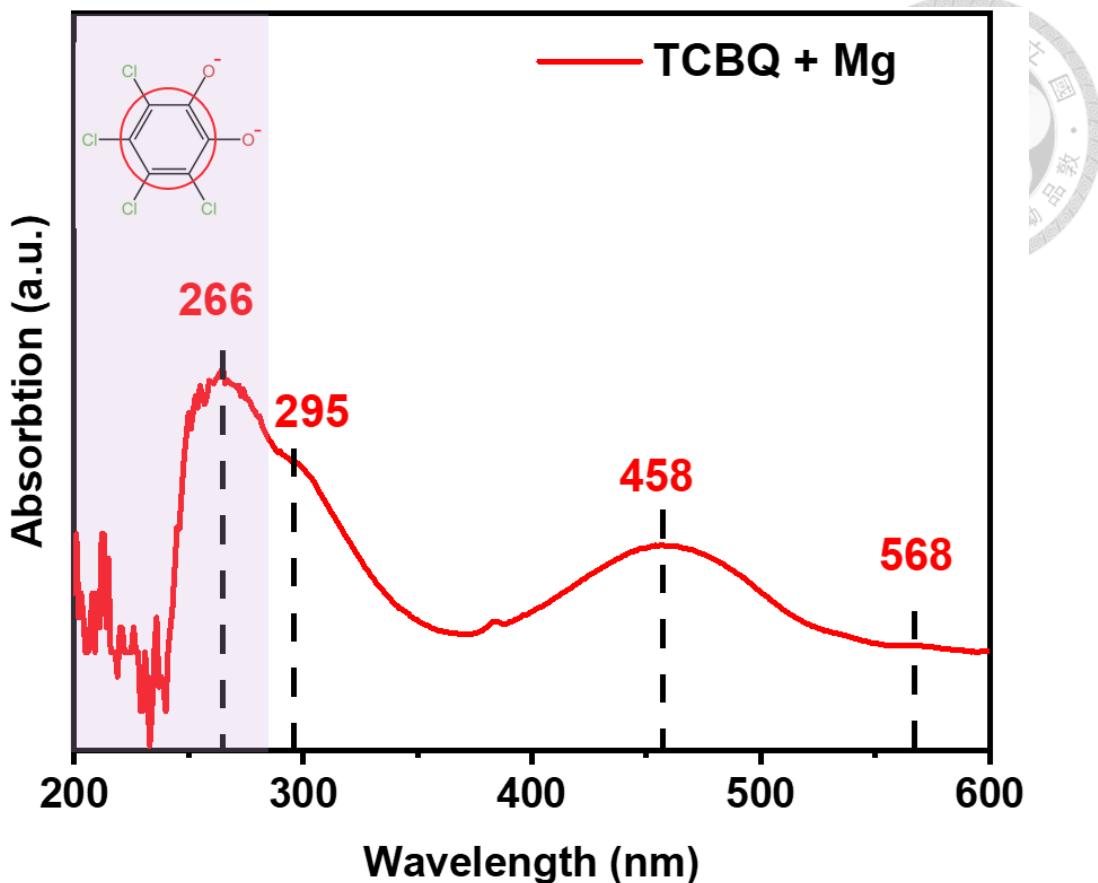


圖 3-3 TCBQ 與 Mg 於 chloroform 中之吸收光譜。

### 3.1.2 循環伏安法量測

為評估 TCBQ 應用於提升 Mg–O<sub>2</sub> 電池性能之可行性，本研究藉循環伏安法 (CV) 量測添加 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於純 Ar 與純 O<sub>2</sub> 環境下之氧化還原反應。於鑑定前 Mg–O<sub>2</sub> 電池須於純氧環境下靜置 8 小時，使電解質與電極間界面之反應穩定，接著藉 CV 以 0.5 mV s<sup>-1</sup> 之掃描速率於 0.5 V 至 3.5 V 之電壓區間進行掃描，其結果如圖 3-4 與圖 3-5 所示。由圖 3-4 可得知於 Ar 環境下 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於 2.66 V 具氧化峰，於 0.87 V 具還原峰，顯示 TCBQ 具可逆行為。而由圖 3-5 可觀察添加 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於 O<sub>2</sub> 環境下量測時，其還原峰顯著增強，氧化峰幾乎完全被抑制，可得知氧化態 RM 立即與 O<sub>2</sub> 反應生成超氧或過氧化物，導致氧化態 RM 被快速消耗，難以累積形成氧化峰。故可得知還原態 TCBQ 可迅速且有效地將電子轉移至 O<sub>2</sub> 達催化還原之效，亦即還原態 TCBQ 可迅速被

$\text{O}_2$ 氧化，而後  $\text{O}^{2-}$ 與  $\text{Mg}^{2+}$ 結合生成  $\text{MgO}$  或  $\text{MgO}_2$ 。<sup>[110]</sup>

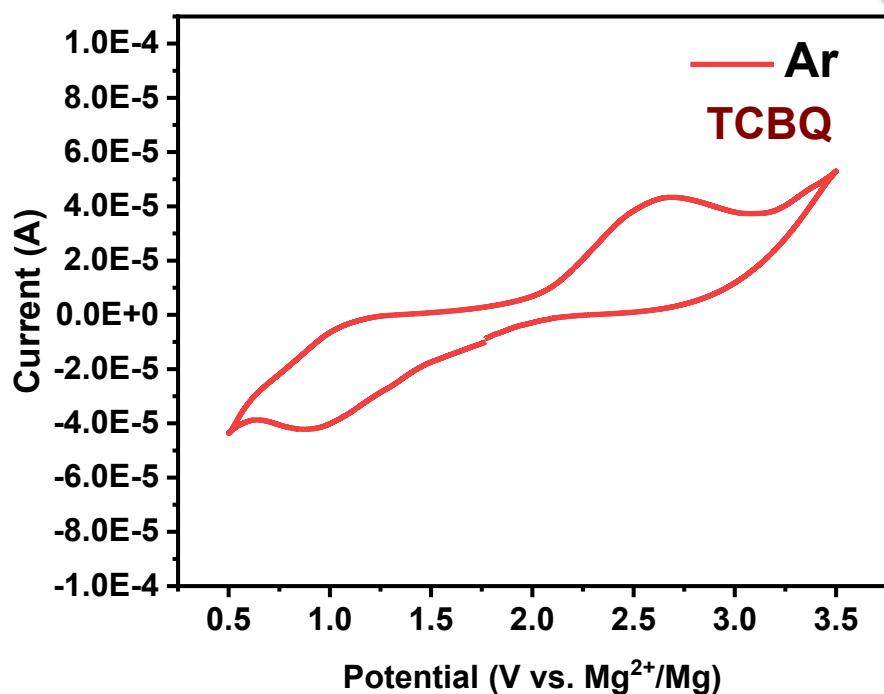


圖 3-4 添加 TCBQ 之  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池於 Ar 中之 CV 圖。

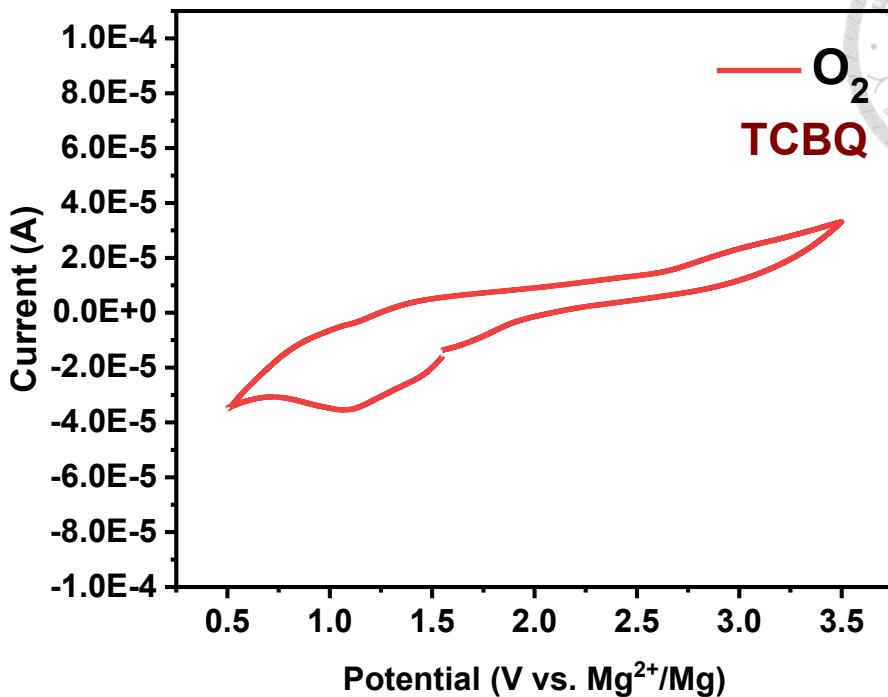


圖 3-5 添加 TCBQ 之  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池於  $\text{O}_2$  中之 CV 圖。

## 3.2 電化學性能分析

為探討添加 TCBQ 於  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池效能之影響，本研究分別組裝兩種不同電解液成分之液態  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池。兩種液態  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池皆選用鎂金屬作為陽極與 CNT 作為陰極，並分別藉含 TCBQ 與不含 TCBQ(標示為 Blank)之電解液組裝為鈕扣型液態  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池，以鑑定藉 TCBQ 作為氧化還原介質之  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池於純氧環境中之最大放電電容量、循環壽命、循環過電位等電化學性能表現。

### 3.2.1 電池性能測試用鎂氧氣電池

本研究將鈕扣型  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池放入測試用之血清瓶，並於灌入純氧後靜置 8 小時使電極間界面與電解質反應穩定，隨後進行最大放電測試與循環充放電測試。



### 3.2.2 最大放電測試

為探討添加 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池之最大放電電容量影響，本研究藉充放電量測儀分別測試藉 Blank 與 TCBQ 電解液組裝之鈕扣型 Mg–O<sub>2</sub> 電池。電池於電流密度 500 mA g<sup>-1</sup> 與截止電壓 0.5 V 之條件進行恆定電流放電測試，結果如圖 3-6 與圖 3-7 所示。由測試結果可得知含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池相比於 Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池，其起始電壓(initial voltage)由 1.18 V 提升至 1.59 V，而最大放電電容量則由 19722 mAh g<sup>-1</sup> 提升至 27788 mAh g<sup>-1</sup>，故可得知添加 TCBQ 使電池之最大放電效能明顯提升。

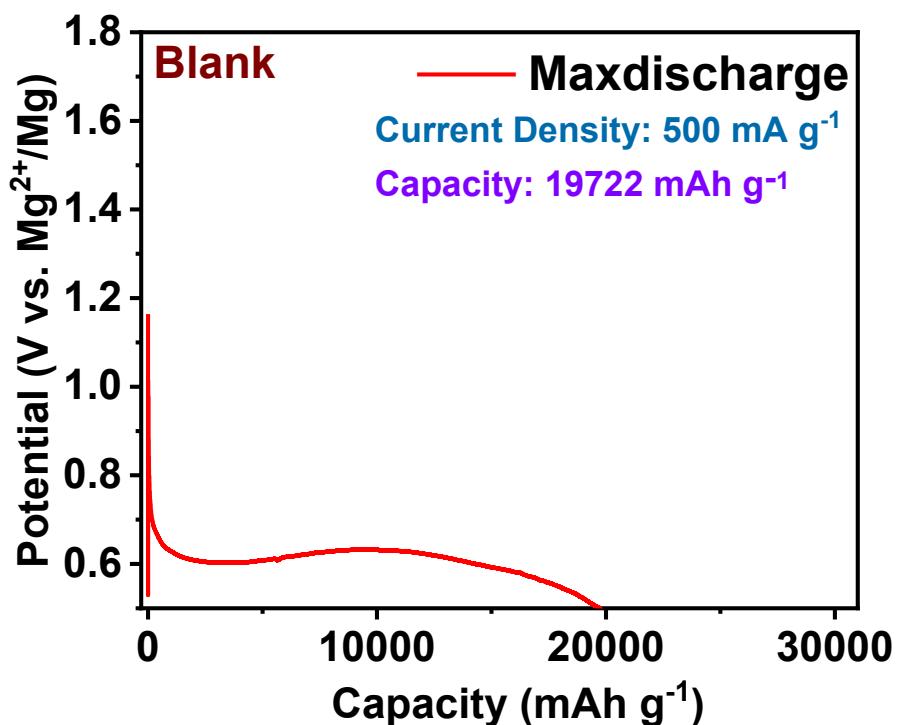


圖 3-6 Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池之最大放電測試結果圖。

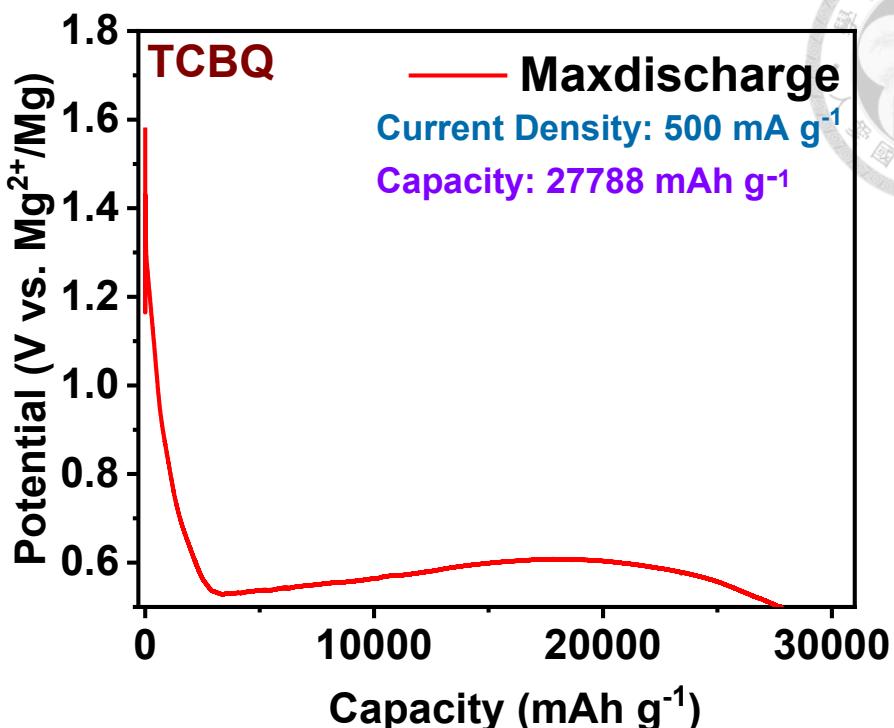


圖 3-7 含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池之最大放電測試結果圖。

### 3.2.3 循環充放電測試

為探討於 Mg–O<sub>2</sub> 電池添加 TCBQ 於循環效能之影響，本研究藉充放電量測儀分別測試藉 Blank 與 TCBQ 電解液組裝之鈕扣型 Mg–O<sub>2</sub> 電池，於電流密度 100 mA g<sup>-1</sup>、充放電電壓範圍 0.5 V 至 3.5 V 及截止電容量為 500 mAh g<sup>-1</sup>下進行循環測試，結果如圖 3-8 與圖 3-9 所示。由結果可得知於電流密度 100 mA g<sup>-1</sup>下量測，Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池僅具 7 圈之充放電循環壽命，含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池可達 58 圈之充放電循環壽命。

為評估含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於高電流密度之循環效能，以含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於電流密度 200 mA g<sup>-1</sup>與 500 mA g<sup>-1</sup>、充放電電壓範圍 0.5 V 至 3.5 V 及截止電容量為 500 mAh g<sup>-1</sup>下進行循環測試，結果如圖 3-10 與圖 3-11 所示。含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於電流密度 200 mA g<sup>-1</sup>下可達 44 圈之充放電循環壽命，然於電流密度 500 mA g<sup>-1</sup>下仍具 17 圈之充放電循環壽命，可得知添加 TCBQ 顯

著提升  $Mg-O_2$  電池之循環壽命。

過電位為電化學反應進行中操作電位與平衡電位之間之差異，為驅動電極反應達特定速率，實際操作中須施加之電位一般高於理論所需之平衡電位。此種電位差表反應過程中能量之額外需求，與電極材料、反應動力學及電解質有關。於電池系統中，過電位為充電與放電時之過電位之結合，充電與放電過程中之過電位共同影響整體之能量效率，故降低過電位為提升電池效能之關鍵之一。<sup>[113-117]</sup> 本研究以電容量  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  為基準， $Mg-O_2$  電池之過電位即為於此充放電曲線間之電位差值，由圖 3-8 至 3-11 可得知於電流密度  $100 \text{ mA g}^{-1}$  下，Blank 電解液組之  $Mg-O_2$  電池第 1 圈充放電循環之過電位為  $1.7 \text{ V}$ ，含 TCBQ 之  $Mg-O_2$  電池第 1 圈充放電循環之過電位為  $0.7 \text{ V}$ 。經 40 圈充放電循環後，含 TCBQ 之  $Mg-O_2$  過電位為  $1.3 \text{ V}$ ，仍低於 Blank 之  $Mg-O_2$  電池第 1 圈充放電循環之過電位，且於電流密度  $200 \text{ mA g}^{-1}$  下量測之第 1 圈充放電循環之過電位為  $1.6 \text{ V}$ ，於電流密度  $500 \text{ mA g}^{-1}$  下量測之第 1 圈充放電循環之過電位為  $1.5 \text{ V}$ ，皆低於 Blank 電解液組之  $Mg-O_2$  電池，由結果可得知添加 TCBQ 顯著降低  $Mg-O_2$  電池之過電位，提升電池效能。

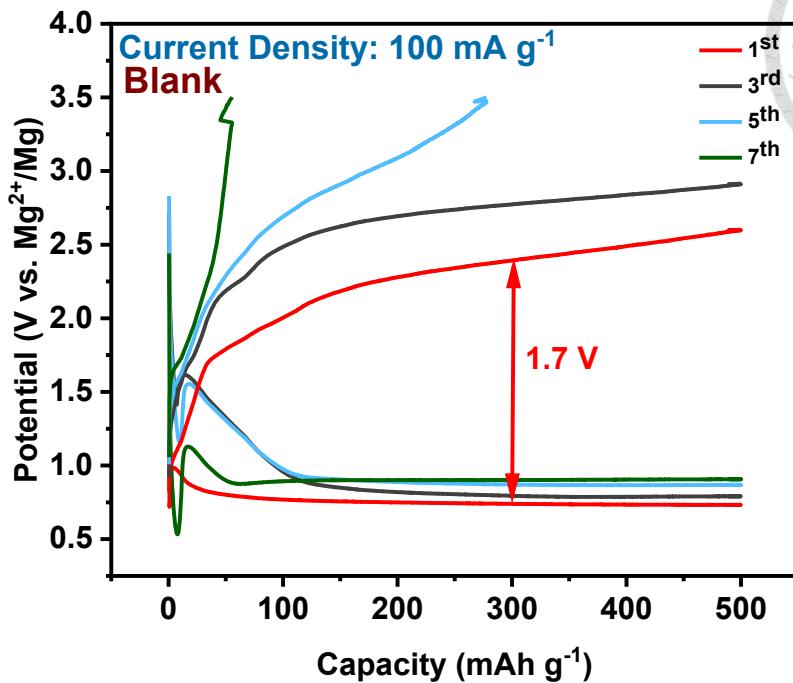


圖 3-8 Blank 電解液組之  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池於電流密度  $100 \text{ mA g}^{-1}$  下量測之循環測試圖。

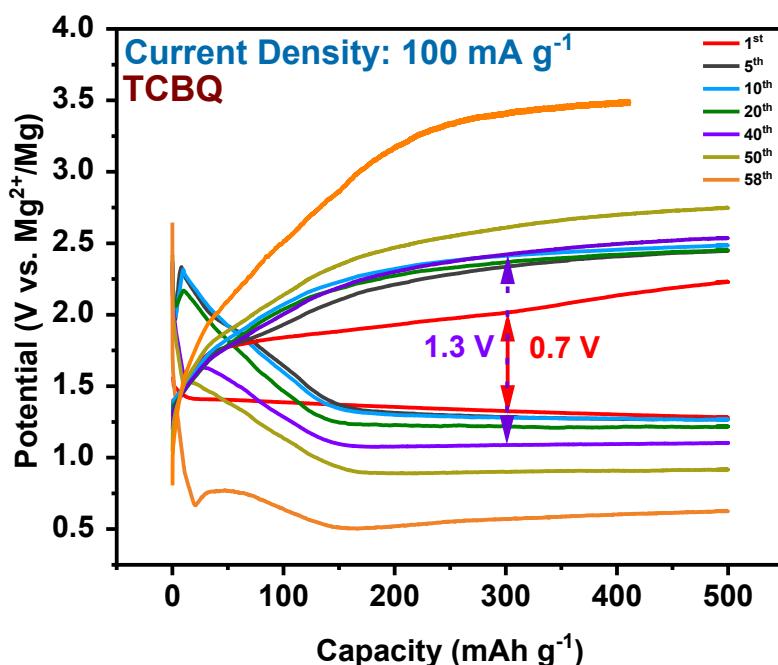


圖 3-9 含 TCBQ 之  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池於電流密度  $100 \text{ mA g}^{-1}$  下量測之循環測試圖。

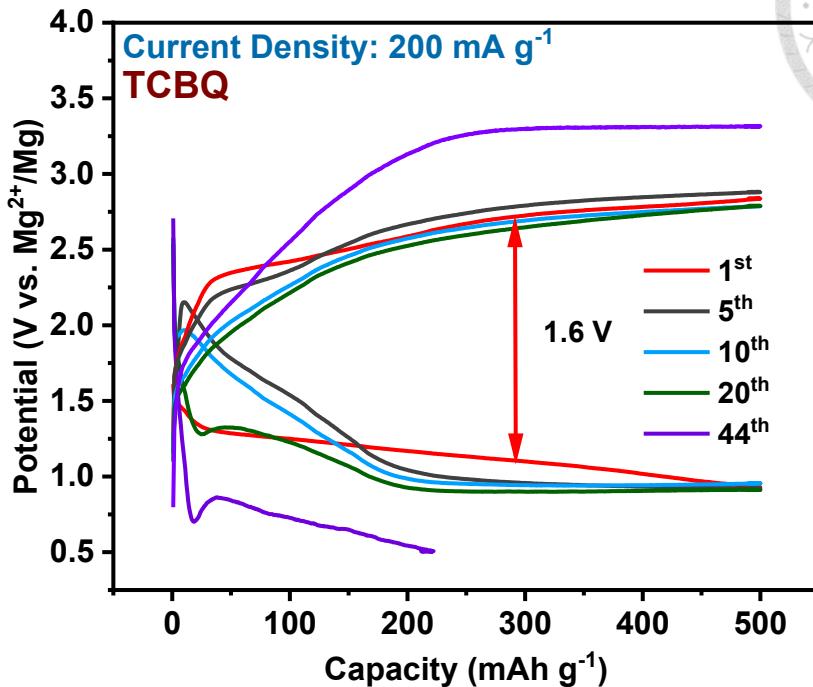


圖 3-10 含 TCBQ 之  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池於電流密度  $200 \text{ mA g}^{-1}$  下量測之循環測試圖。

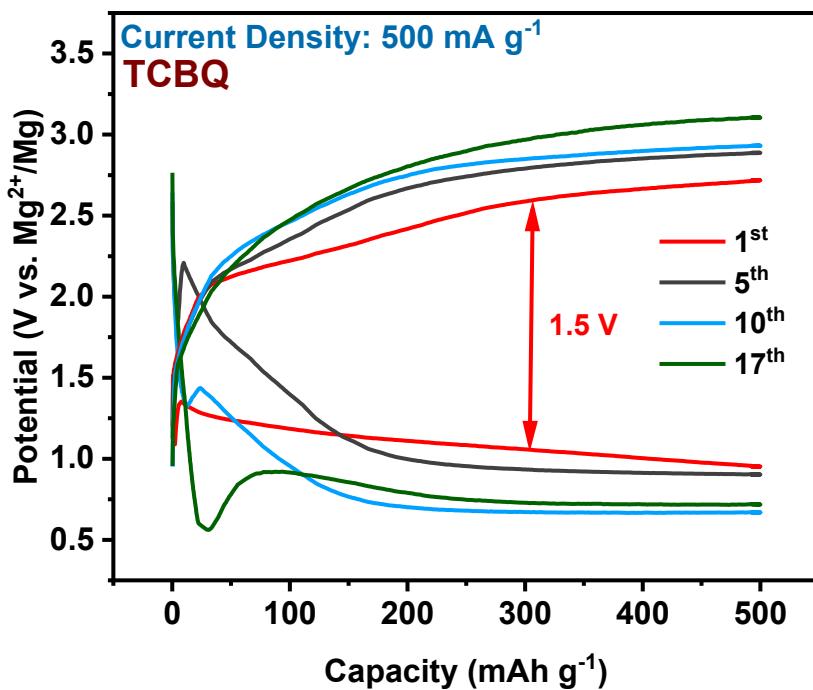


圖 3-11 含 TCBQ 之  $\text{Mg}-\text{O}_2$  電池於電流密度  $500 \text{ mA g}^{-1}$  下量測之循環測試圖。



### 3.3 陰極放電產物之鑑定

本研究藉比較具 TCBQ 與否之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於不同充放電條件下之陰極放電產物，以評估添加 TCBQ 對 Mg–O<sub>2</sub> 充電與放電產物之影響。設計之充放電條件涵蓋最大放電容量測試與第一圈充放電循環之充電與放電實驗。同時藉多種儀器分析不同充放電條件下之 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極，藉此辨識放電產物之組成特性。

#### 3.3.1 X 光繞射鑑定

本研究藉同步輻射 X 光繞射(synchrotron X-Ray diffraction; S-XRD)以鑑定陰極藉最大放電測試之放電產物之晶體結構，結果如圖 3-12 所示。由 S-XRD 圖譜可得知，藉 Blank 與添加 TCBQ 之電解質組裝之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電處理之陰極皆於 7.5°—15°間具一寬峰訊號，此可歸因於放電產物為非晶(amorphous)結構，其中除 12°處具原始 CNT 陰極之特徵峰(標示為 Pristine)，無明顯之新特徵峰生成乃歸因於放電產物為非晶(amorphous)結構。

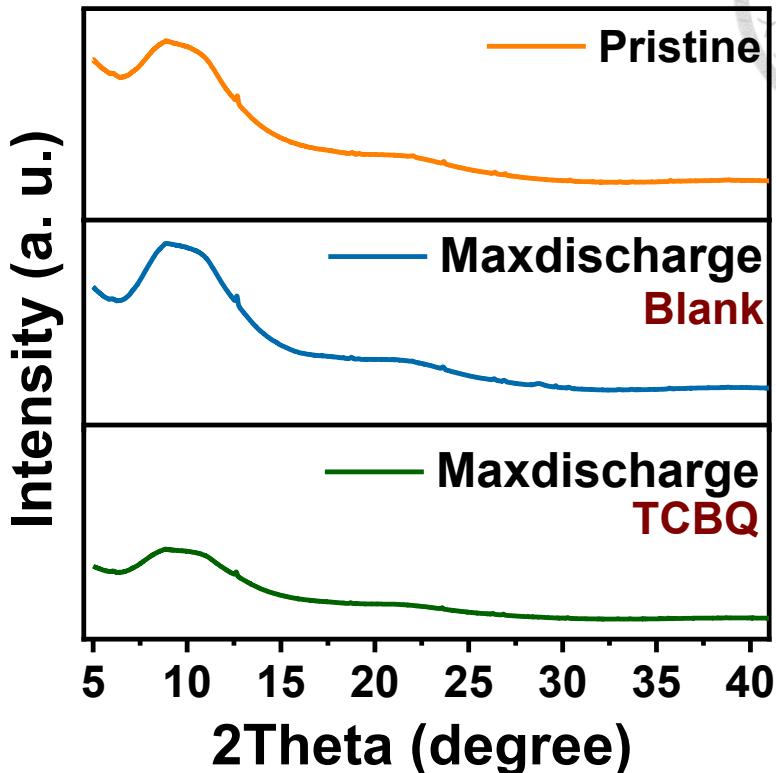


圖 3-12 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極 XRD 圖譜。

### 3.3.2 穿透式電子顯微鏡鑑定

為分析放電產物形貌，本研究藉 TEM 觀察陰極放電產物之形貌，本研究選用經最大放電處理之 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極，將 CNT 粉末自碳紙上刮除進行分析，分析結果如圖 3-13 與圖 3-14 所示。由文獻可知細長管狀物質為 CNT<sup>[118]</sup>，而由圖 3-13(a)與圖 3-14(a)可得知，Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電處理後皆具一層明顯之物質附著於 CNT 表面，推測為放電產物，故藉 EDS 之元素分布(mapping)以辨識其元素，結果如圖 3-13(b-d)與圖 3-14(b-d)。由 EDS 之元素分布結果可得知放電產物由 O 元素與 Mg 元素所構成。

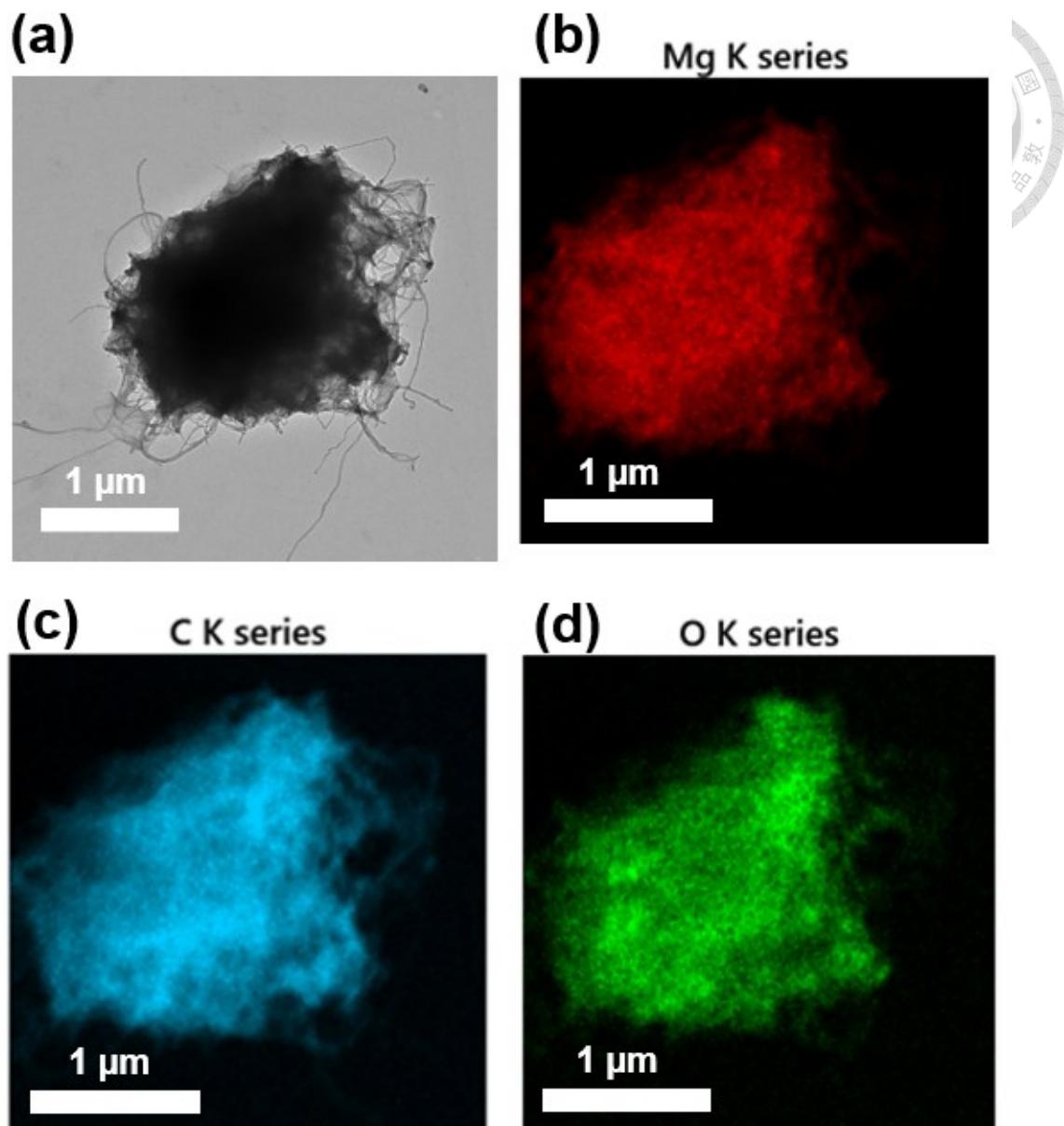


圖 3-13 Blank 電解液組之 Mg-O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極粉末之(a) TEM 影像、(b) Mg 元素、(c) C 元素及(d) O 元素分布圖。

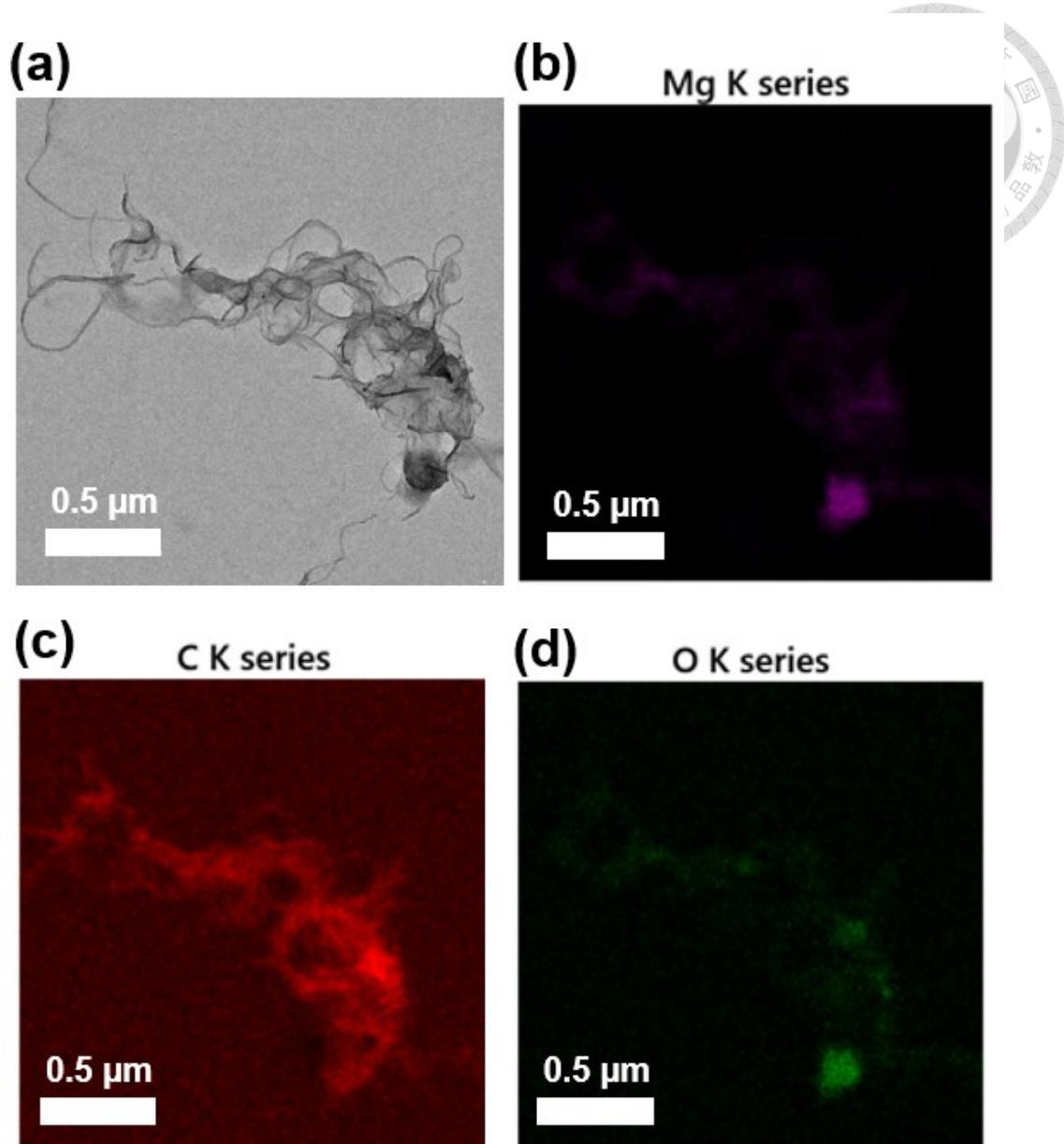


圖 3-14 含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極粉末之(a)TEM 影像、(b) Mg 元素、(c) C 元素及(d) O 元素分布圖。



### 3.3.3 掃描式電子顯微鏡鑑定

為進一步鑑定添加 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池之放電產物影響，本研究藉掃描式電子顯微鏡(SEM)，觀察 Blank 電解液與含 TCBQ 電解液之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經不同充放電之陰極材料表面顯微形貌，並藉其附加之能量色散 X 光譜(EDS)功能鑑定放電產物之元素分布與含量。

由圖 3-15 可得知原始 CNT 陰極為網狀，且具眾多空隙，而由圖 3-16 與圖 3-18 可得知 Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經第一圈放電之陰極孔洞皆變小，推測為放電產物覆蓋於 CNT 陰極上，故藉 EDS 之元素分布(mapping)以辨識其元素，並藉 Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經第一圈充放電之結果，以確認其反應機制，結果如圖 3-20 至 3-24 所示。由 EDS 之元素分布結果可得知，相較原始 CNT 陰極，Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經第一圈放電之陰極皆含眾多 Mg 元素，而隨充電反應 Mg 元素將減少，孔隙變大，同時藉 EDS 量測其元素比例，結果如表 3-1 與表 3-2 所示。由 EDS 結果可得知 Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池第一圈放電後之陰極，具 3.9 at% 之 Mg 元素與 2.4 at% 之 O 元素，充電後之陰極具 3.5 at% 之 Mg 元素與 2.3 at% 之 O 元素，而含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池第一圈放電後之陰極，具 4.6 at% 之 Mg 元素與 3.2 at% 之 O 元素，而充電後之陰極具 4.0 at% 之 Mg 元素與 3.4 at% 之 O 元素，然考量電解液中含 Mg(TFSI)<sub>2</sub>，所測得之 Mg 元素應源自電解液與放電產物此二種來源。為鑑定放電產物中之 Mg 含量，本研究由 Mg(TFSI)<sub>2</sub> 中之氟(F)元素與 Mg 元素原子比為 12 : 1 以計算電解液所含之 Mg 含量，並將測得之 Mg 含量減去因電解液所貢獻之 Mg 含量，藉以得知放電產物中之鎂含量，如式 3-1 所示。

$$\text{Mg at\% (eds)} - \text{F at\%} / 12 = \text{Mg at\% in discharge products} \quad (\text{式 3-1})$$

試算後可得知 Blank 組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經第一圈放電後之陰極放電產物具 2.5 at% 之 Mg 元素，充電後之陰極具 2.1 at% 之 Mg 元素，而含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經第一圈放電後之陰極放電產物具 3.1 at% 之 Mg 元素，充電後之陰極具 2.5 at% 之 Mg 元素，故可得知使用 Blank 與 TCBQ 電解液之 Mg–O<sub>2</sub> 電池皆產生含 Mg 與 O 元素之放電產物，且可隨充電使放電產物含量減少。

而由圖 3-25 與圖 3-26 可得知，使用 Blank 與 TCBQ 電解液之  $Mg-O_2$  電池經最大放電之陰極具明顯相異之處，添加 TCBQ 之陰極孔洞較小，其可歸因於添加 TCBQ 使放電產物更均勻分布於陰極上。

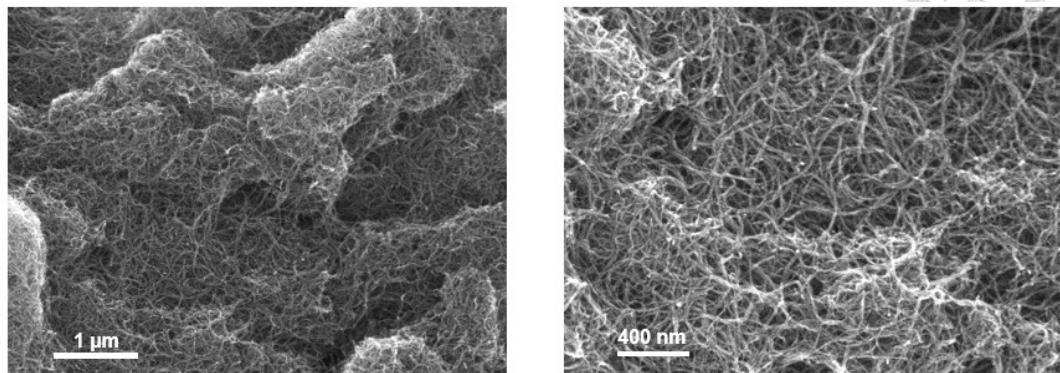


圖 3-15 原始 CNT 陰極之 SEM 影像。

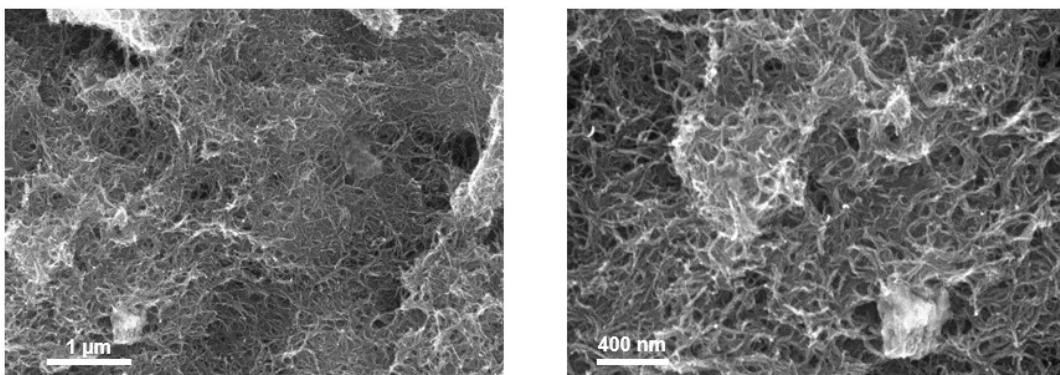


圖 3-16 Blank 電解液組之  $Mg-O_2$  電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 影像。

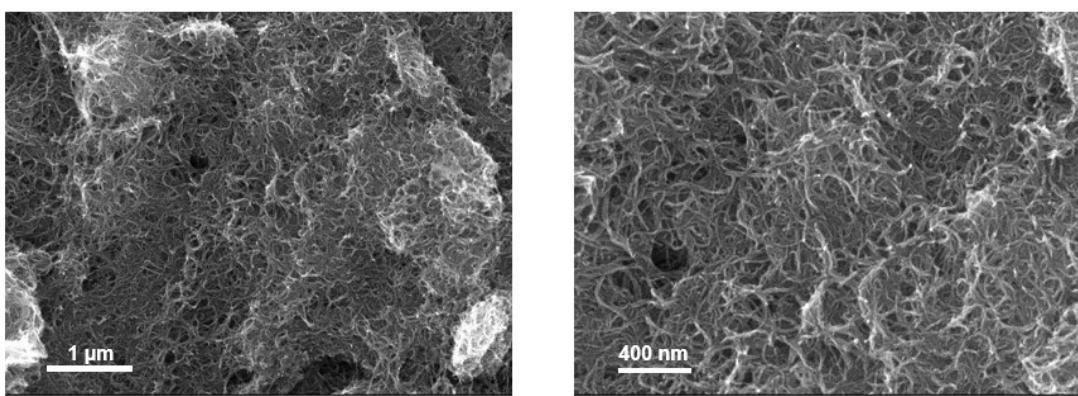


圖 3-17 Blank 電解液組之  $Mg-O_2$  電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 影像。

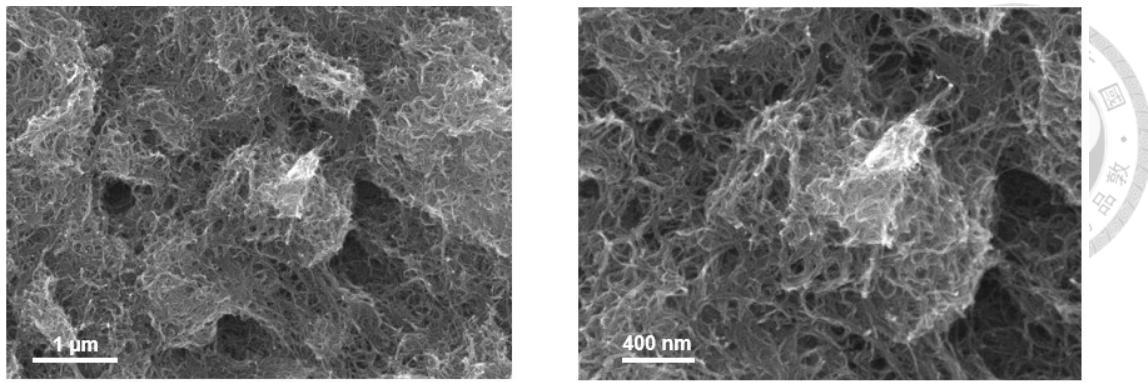


圖 3-18 含 TCBQ 之  $Mg-O_2$  電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 影像。

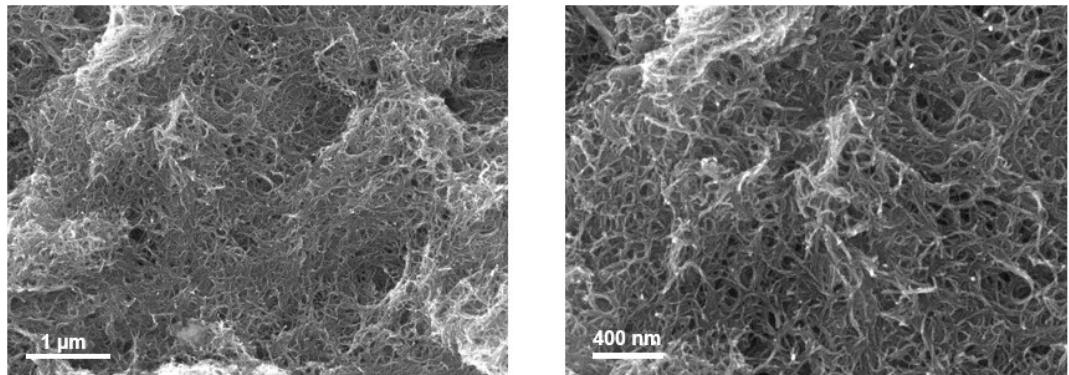


圖 3-19 含 TCBQ 之  $Mg-O_2$  電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 影像。

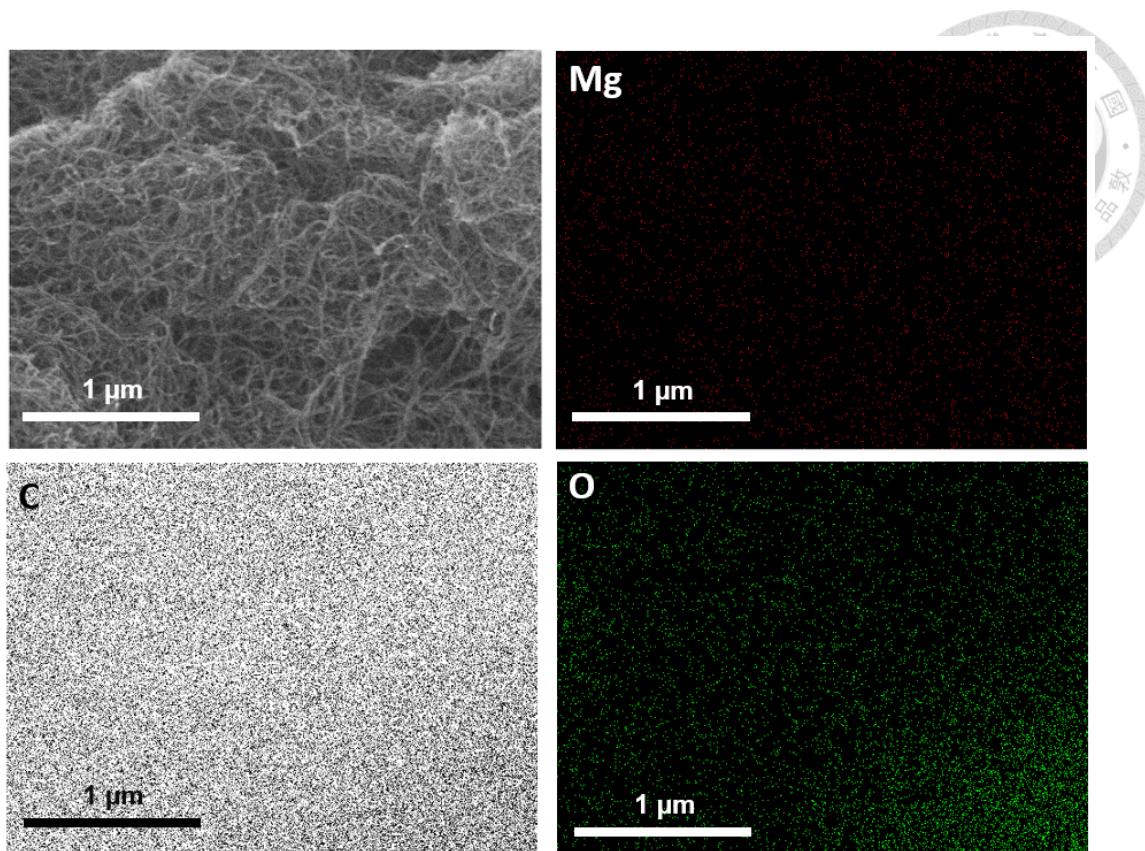


圖 3-20 原始 CNT 陰極 SEM 元素分布圖。

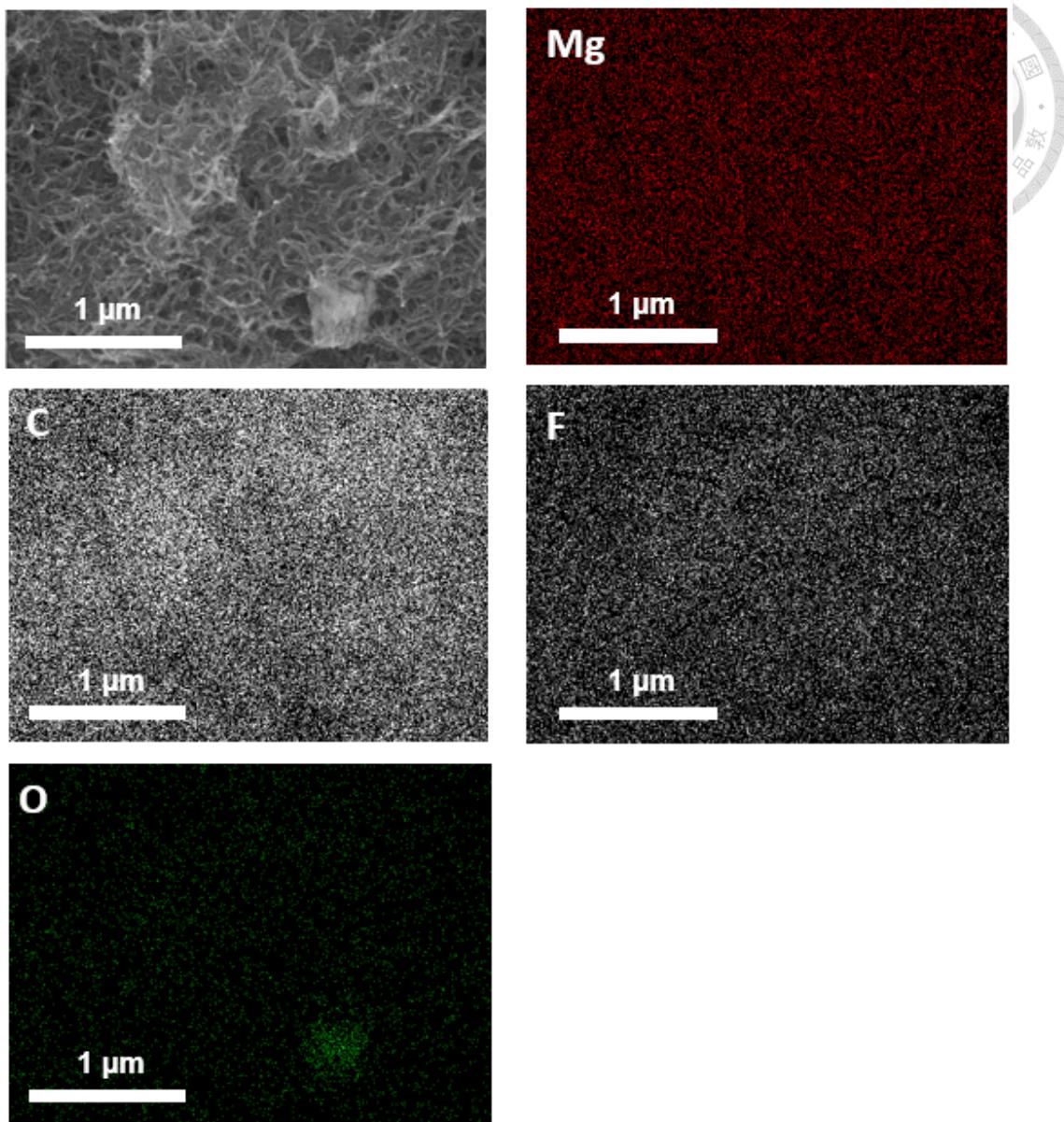


圖 3-21 Blank 電解液組之 Mg-O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 元素分布圖。

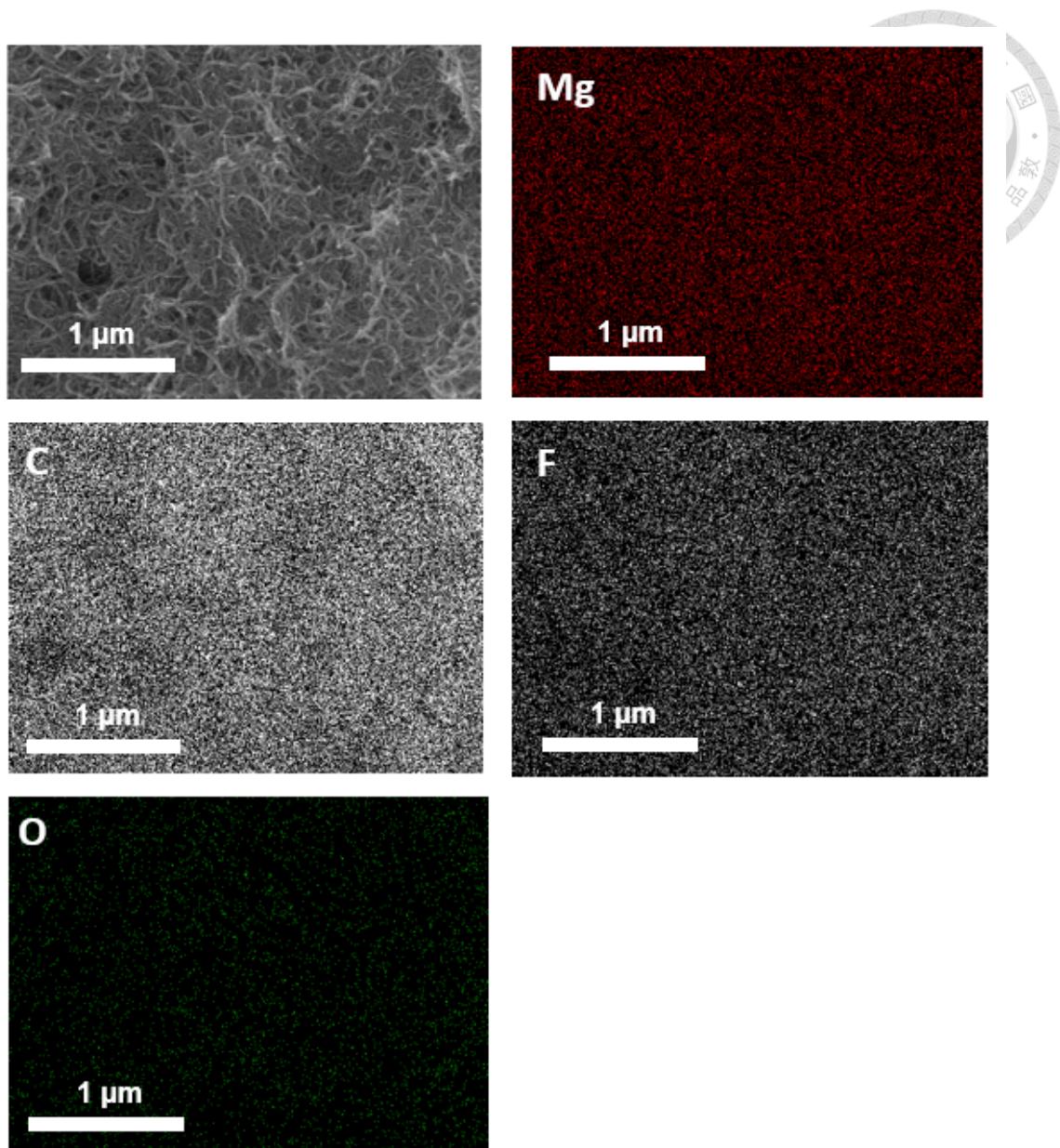


圖 3-22 Blank 電解液組之 Mg-O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 元素分布圖。

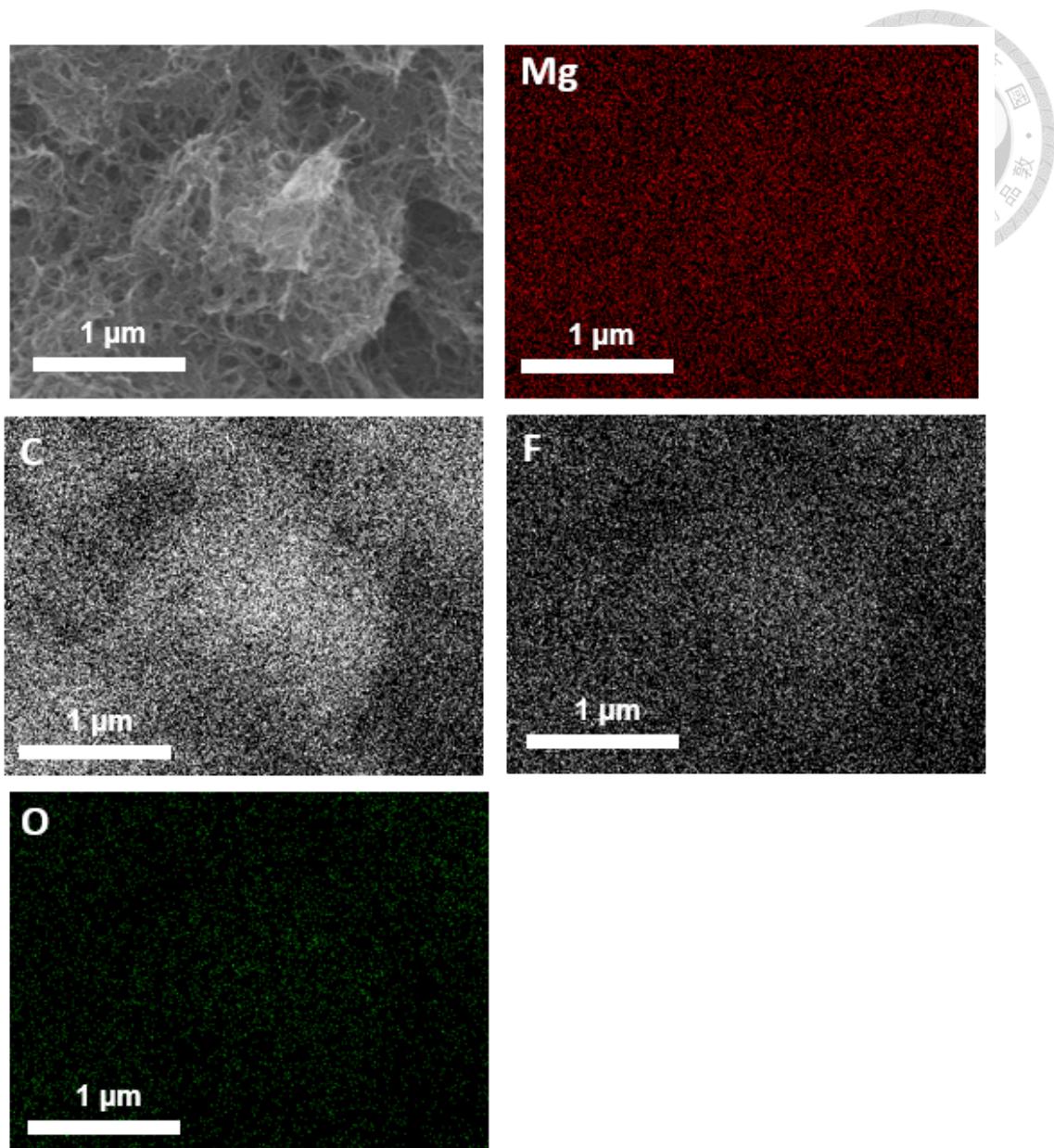


圖 3-23 含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 SEM 元素分布圖。

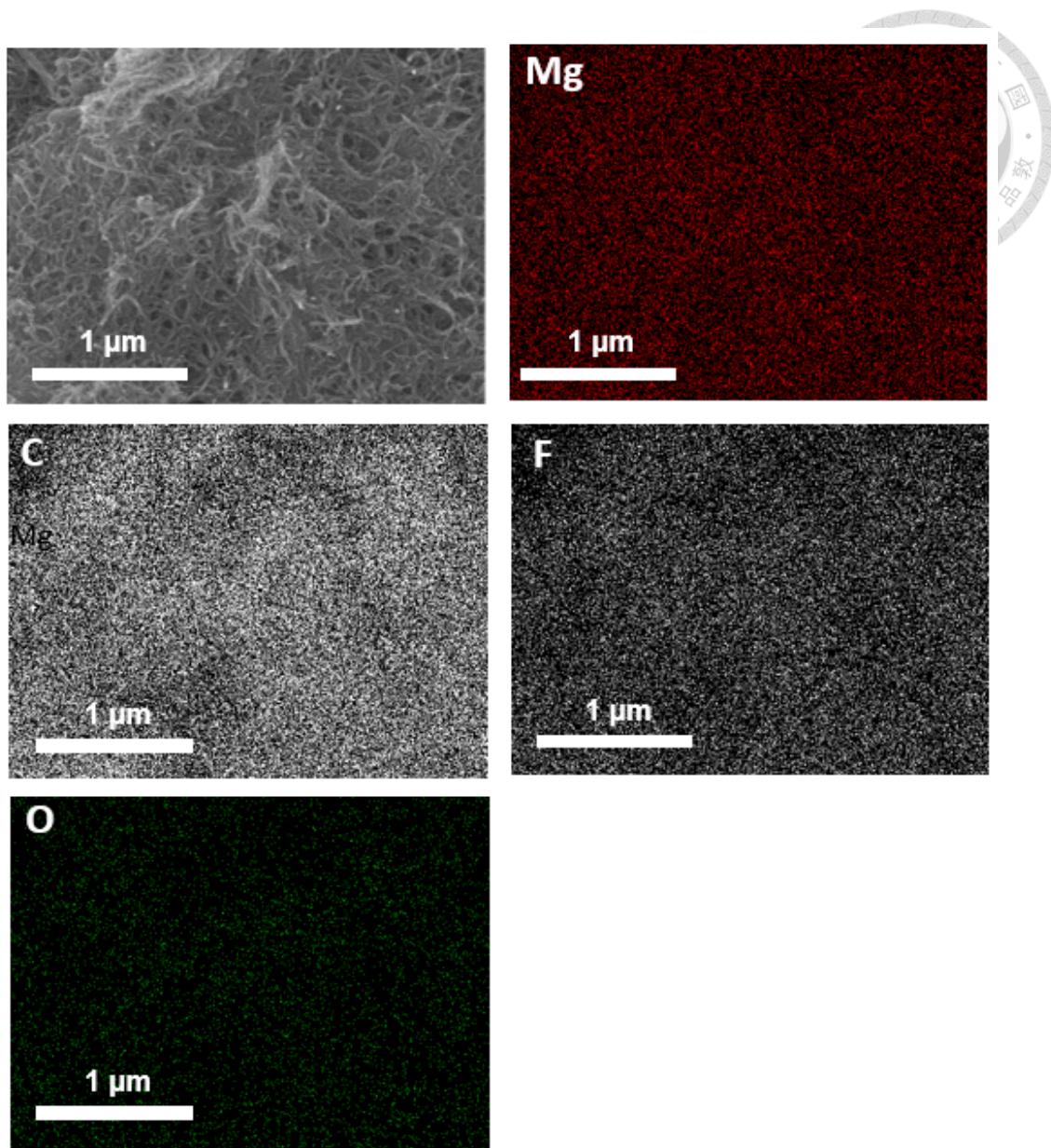


圖 3-24 含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 SEM 元素分布圖。

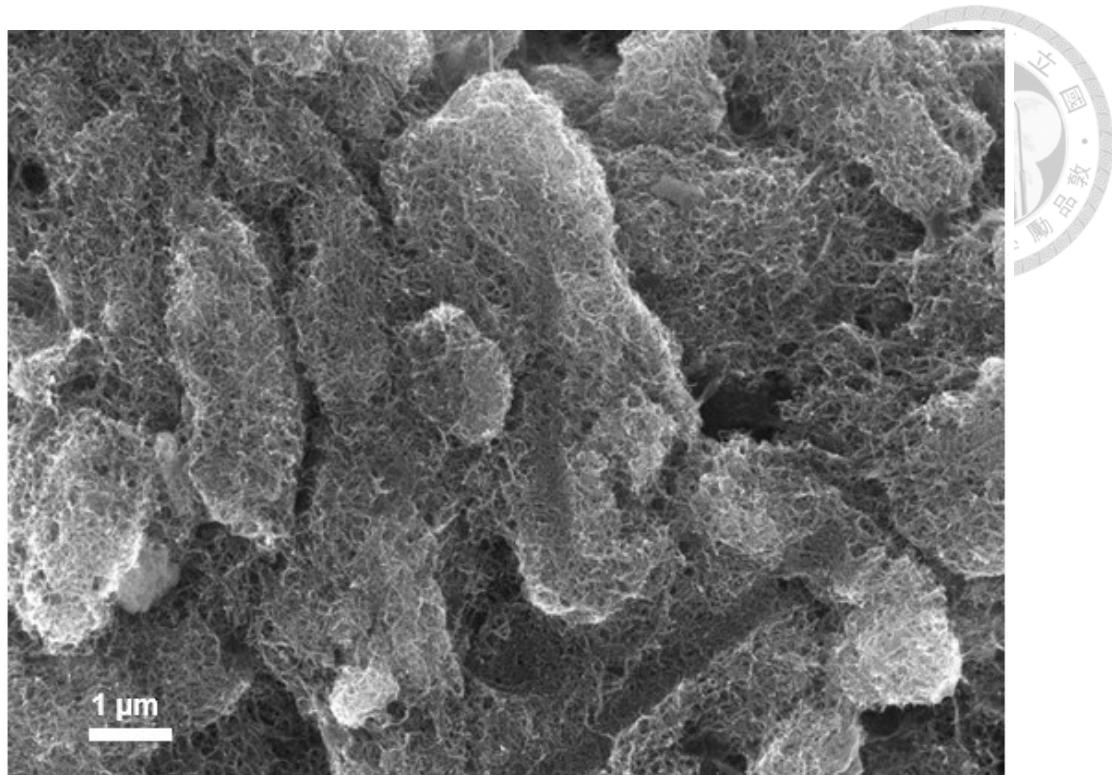


圖 3-25 Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 SEM 影像。

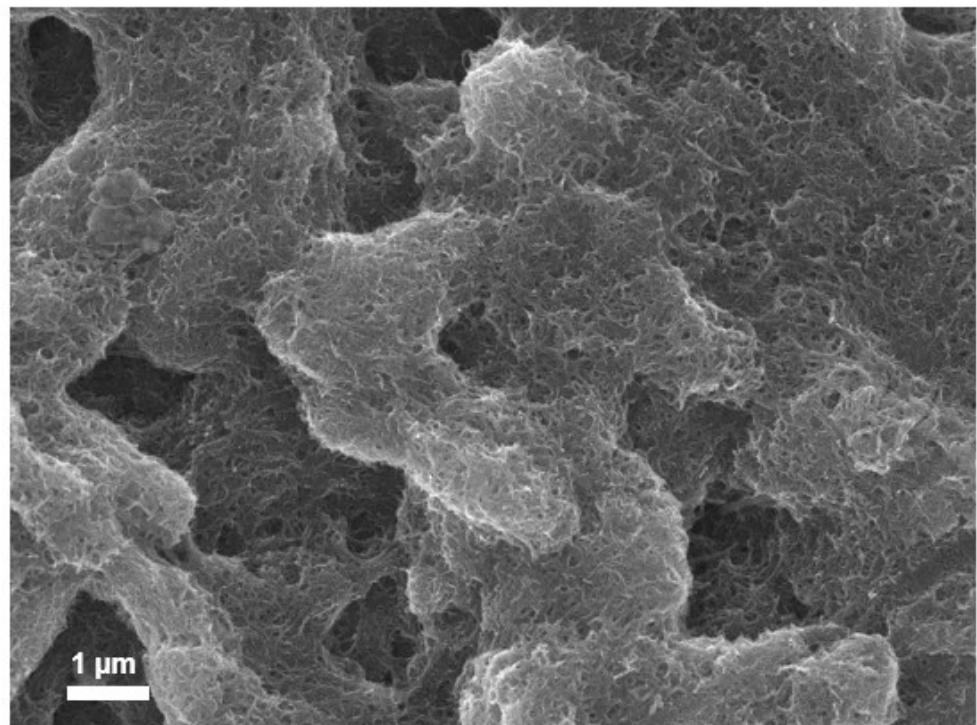


圖 3-26 含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 SEM 影像。

表 3-1 Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經不同充放電條件處理之陰極 SEM 影像之元素分析結果。

Element	Pristine	Maxdischarge	1 <sup>st</sup> cycle discharge	1 <sup>st</sup> cycle charge
	Atomic%	Atomic%	Atomic%	Atomic%
C K	94.8	59.8	73.8	75.5
O K	5.2	9.0	2.4	2.3
Mg K	0.0	7.3	3.9	3.5
F K	-	21.4	17.3	16.2
Mg at%(eds) - F at% /12= Mg at% in discharge products	0.0	5.5	2.5	2.1

表 3-2 含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經不同充放電條件處理之陰極 SEM 影像之元素分析結果。

Element	Pristine	Maxdischarge	1 <sup>st</sup> cycle discharge	1 <sup>st</sup> cycle charge
	Atomic%	Atomic%	Atomic%	Atomic%
C K	94.8	57.8	72.1	72.1
O K	5.2	11.1	3.2	3.4
Mg K	0.0	8.1	4.6	4.0
F K	-	21.4	18.2	18.2
Mg at%(eds) - F at% /12= Mg at% in discharge products	0.0	6.3	3.1	2.5



### 3.3.4 X 光吸收光譜鑑定

X 光吸收光譜(XAS)用於分析材料配位環境與氧化價態，為進一步判定 Mg-O<sub>2</sub> 電池陰極放電產物，本研究藉國家同步輻射中心 TLS 20A1 之 XAS 以分析經不同充放電之 Mg-O<sub>2</sub> 電池陰極，藉鑑定其氧化價態之變化，以評估添加 TCBQ 於放電產物之成分影響。

由 SEM 之結果可得知，Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg-O<sub>2</sub> 電池之陰極放電產物皆含 Mg 與 O 元素，故本研究藉 O 原子與 Mg 原子之光電子能變化，以鑑定放電產物之成分，並將商用 MgO 與 Mg(OH)<sub>2</sub> 粉末壓為錠片作為標準品，以為判斷成分之依據，其結果如圖 3-27 至 3-32 所示。

藉 XAS 之 O K-edge 量測之結果如圖 3-27 至 3-29 所示，MgO 標準品於 532、538 及 540 eV 處具明顯特徵峰，Mg(OH)<sub>2</sub> 標準品於 535 eV 具明顯特徵峰，經不同放電處理之 Mg-O<sub>2</sub> 電池陰極，無論含 TCBQ 與否，其皆具 MgO 貢獻之於 532、538 及 540 eV 特徵峰及 Mg(OH)<sub>2</sub> 貢獻之 535 eV 特徵峰。同時藉 XAS 之 Mg K-edge 量測，由圖 3-30 至 3-32 可觀察 MgO 標準品於 1309 eV 處具明顯特徵峰，Mg(OH)<sub>2</sub> 標準品於 1314 與 1318 eV 具明顯特徵峰，經不同放電處理之 Mg-O<sub>2</sub> 電池陰極，無論含 TCBQ 與否，其皆具 MgO 貢獻之於 1309 eV 特徵峰與 Mg(OH)<sub>2</sub> 貢獻之於 1314 與 1318 eV 特徵峰。故可說明 MgO 與 Mg(OH)<sub>2</sub> 生成於 Mg-O<sub>2</sub> 電池陰極表面，故無論含 TCBQ 與否電池放電產物皆為 MgO，而 Mg(OH)<sub>2</sub> 為部分放電產物因接觸空氣中之 H<sub>2</sub>O 等雜質所導致之結果。

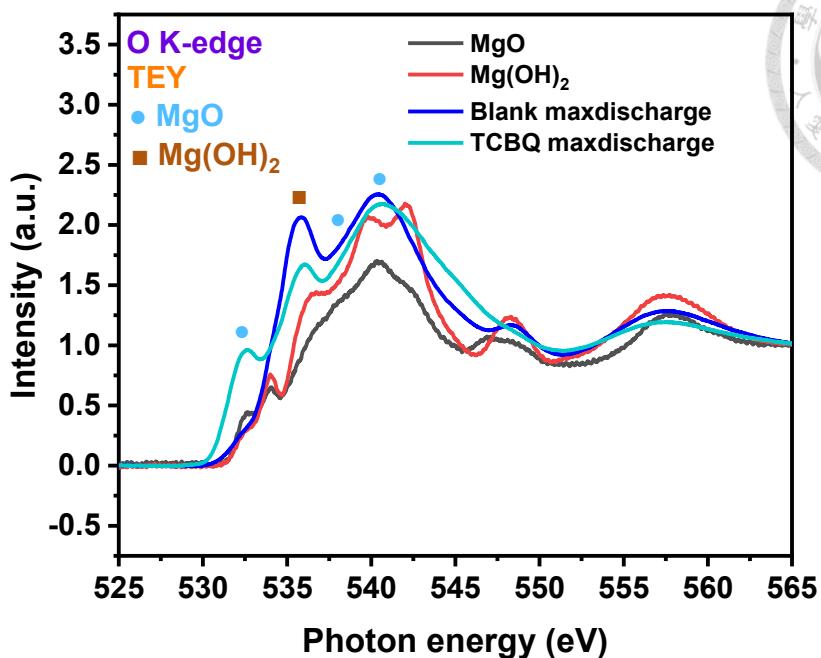


圖 3-27 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XAS O K-edge 光譜。

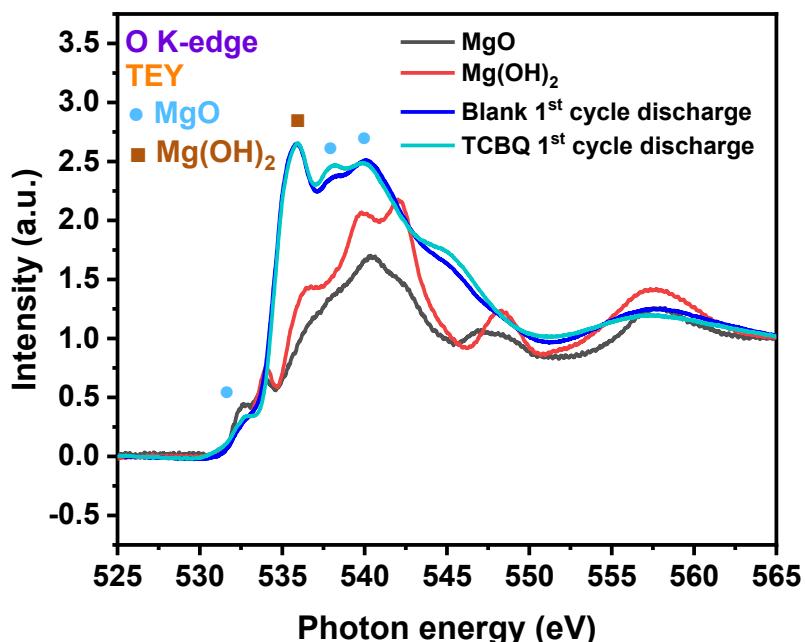


圖 3-28 Mg–O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 XAS O K-edge 光譜。

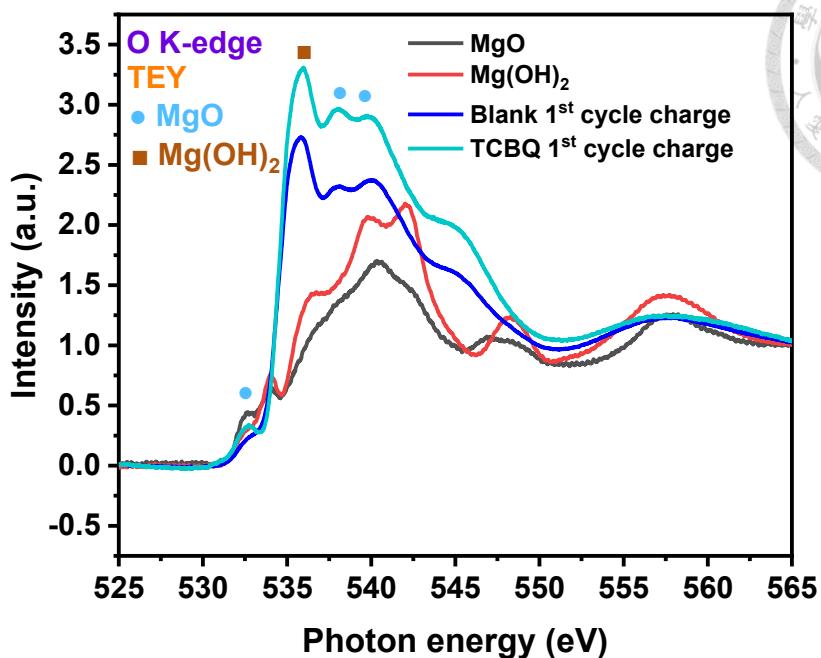


圖 3-29 Mg-O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 XAS O K-edge 光譜。

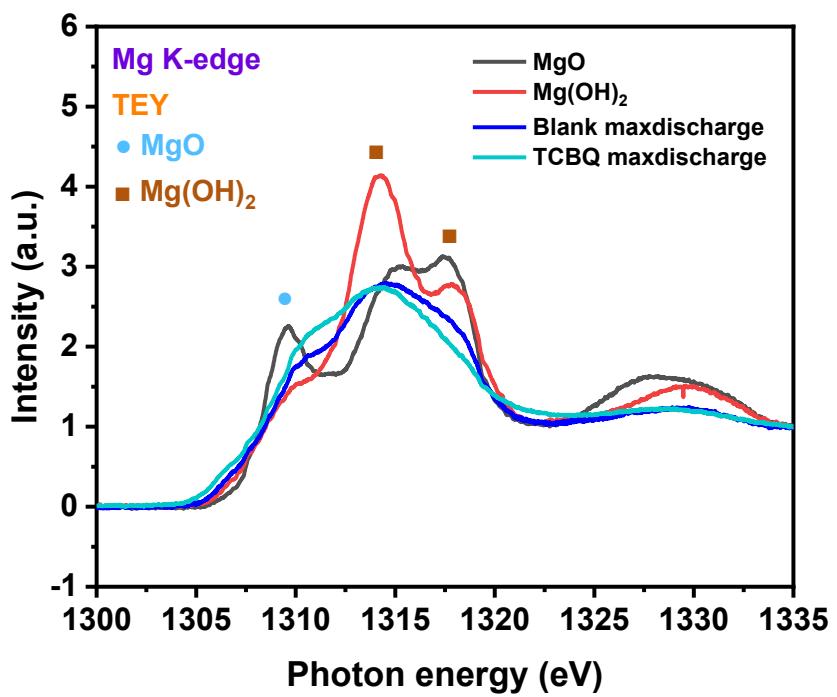


圖 3-30 Mg-O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XAS Mg K-edge 光譜。

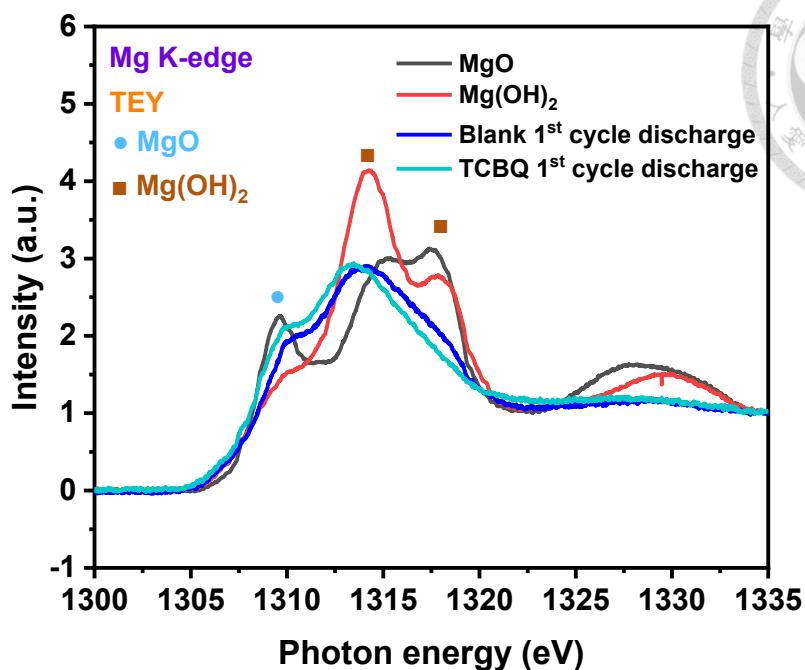


圖 3-31 Mg–O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈放電之陰極之 XAS Mg K-edge 光譜。

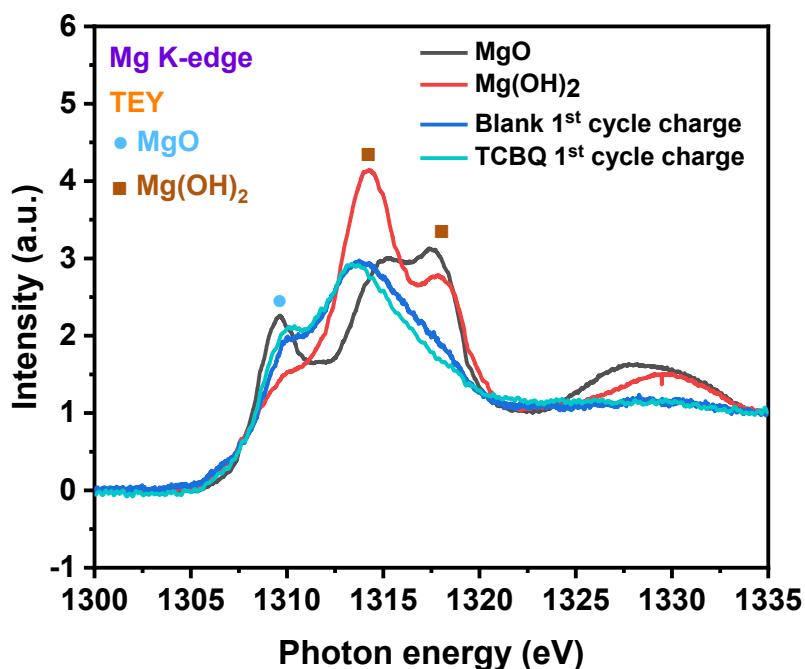


圖 3-32 Mg–O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈充電之陰極之 XAS Mg K-edge 光譜。

### 3.3.5 X 光光電子能譜鑑定

X 光光電子能譜(XPS)為應用於分析材料表面化學成分之分析技術，本研究藉 XPS 分析 Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經不同充放電處理之陰極表面，鑑定於表面生成之放電產物成分。因理想之放電產物 MgO 中 O 以二價存在，CNT 陰極主要成分為 C，故本研究著重於 O 1s 與 C 1s 光譜之分析，藉 O 與 C 原子之束縛能變化鑑定其成分，其結果如圖 3-33 至 3-36 所示。藉以 O 1s 量測之圖 3-33 與圖 3-34 可得知相較原始 CNT 陰極之雜亂無序之訊號，Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電與循環第一圈充電與放電之陰極表面皆具明顯特徵峰，藉擬合分析可判斷其由束縛能為 531、532 及 533 eV 之特徵峰所組成，據文獻所述，其分別對應 MgO、Mg(OH)<sub>2</sub> 及 C-O。<sup>[119]</sup> 故可得知經最大放電後，陰極表面生成 MgO，為放電後所形成之產物，Mg(OH)<sub>2</sub> 之產生原因為部分放電產物因接觸空氣中之 H<sub>2</sub>O 等雜質所導致之結果，C-O 由原始 CNT 陰極與殘留於表面之 Mg(TFSI)<sub>2</sub> 電解液溶劑 DEGDME 所致，故可觀察 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之 C-O 峰強度皆較高，然含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池之陰極表面之 C-O 峰強度高於 Blank 電解液組可歸因於 TCBQ 殘留或附著於陰極表面所致。<sup>[119-121]</sup>

藉以 C 1s 量測之圖 3-35 與圖 3-36 可得知，原始 CNT 陰極具束縛能為 284 與 286 eV 之特徵峰，而 Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池經最大放電與循環第一圈充電與放電之陰極表面皆具束縛能為 284、286 及 293 eV 之特徵峰，據文獻所述，284 eV 之特徵峰為 C-C 由原始 CNT 陰極導致，而 286 eV 之特徵峰為 C-O 由原始 CNT 陰極與殘留於表面之 Mg(TFSI)<sub>2</sub> 電解液溶劑 DEGDME 所致，故可觀察 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之 C-O 峰強度皆較高，然含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池之陰極表面之 C-O 峰強度高於 Blank 電解液組可歸因於 TCBQ 殘留或附著於陰極表面所致，而 293 eV 之特徵峰為 CF<sub>3</sub>，源自殘留於表面之 Mg(TFSI)<sub>2</sub> 電解液。

[118,122,123]

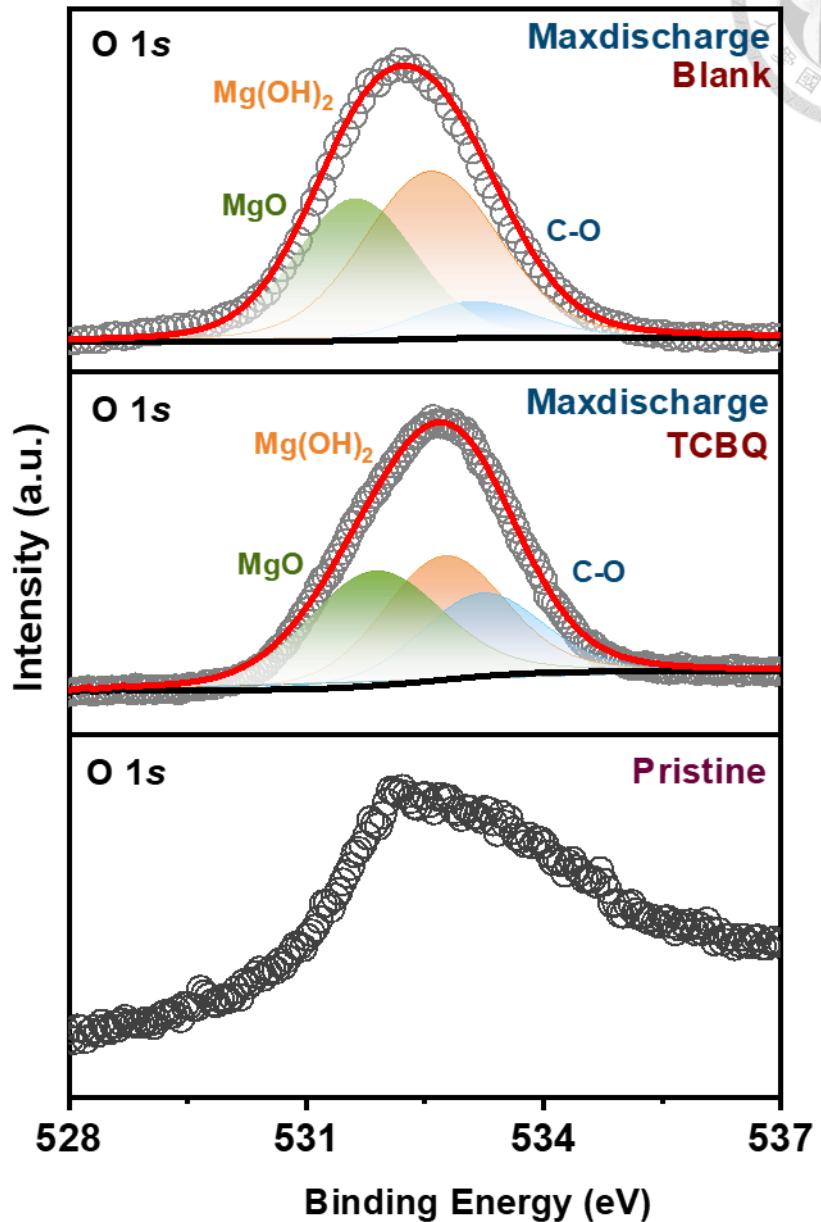


圖 3-33 Mg-O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XPS O 1s 光譜。

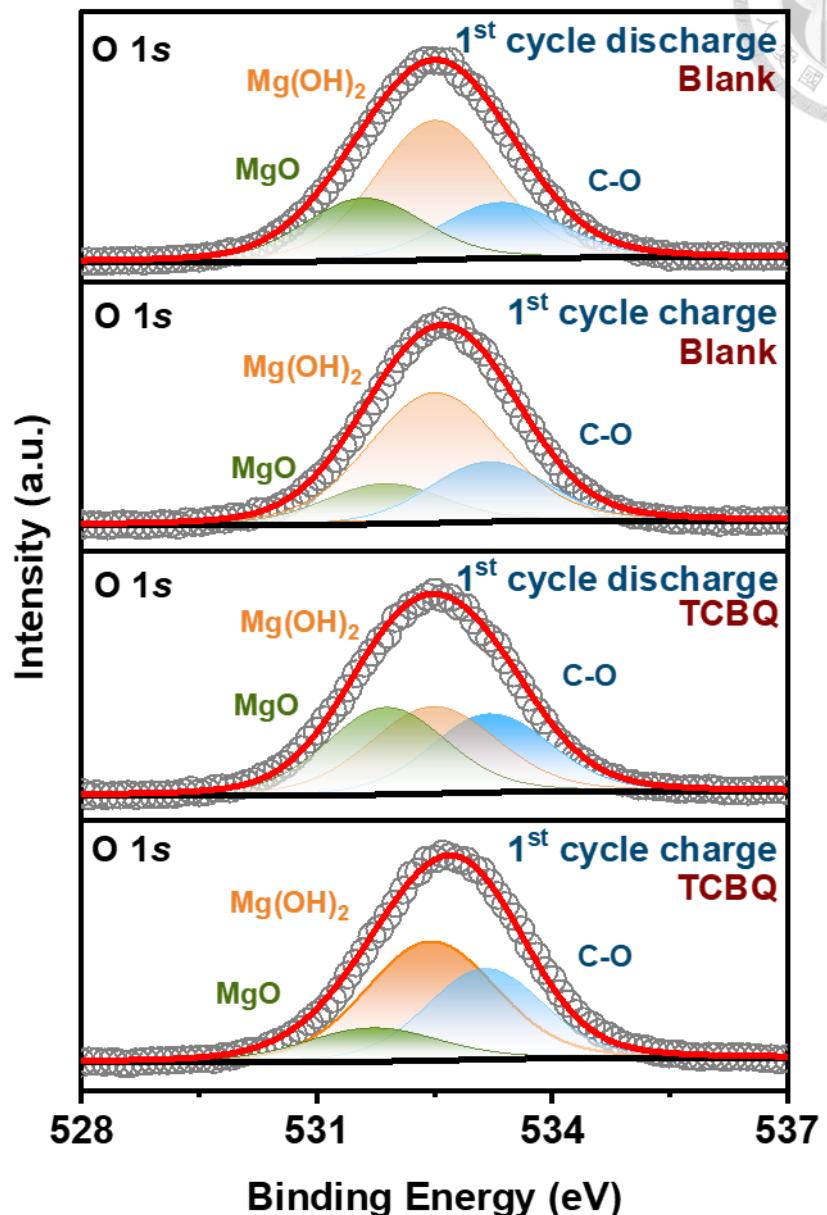


圖 3-34 Mg-O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈充放電之陰極之 XPS O 1s 光譜。

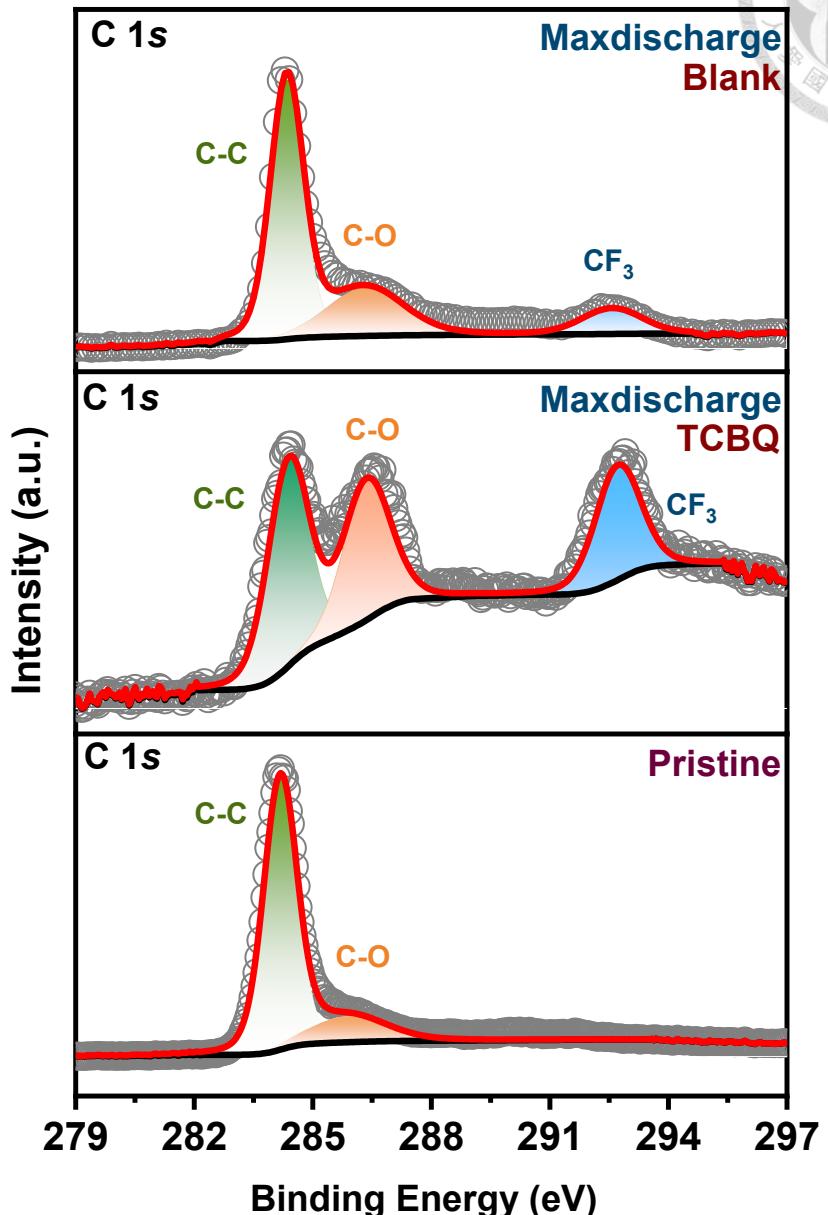


圖 3-35 Mg-O<sub>2</sub> 電池經最大放電之陰極之 XPS C 1s 光譜。

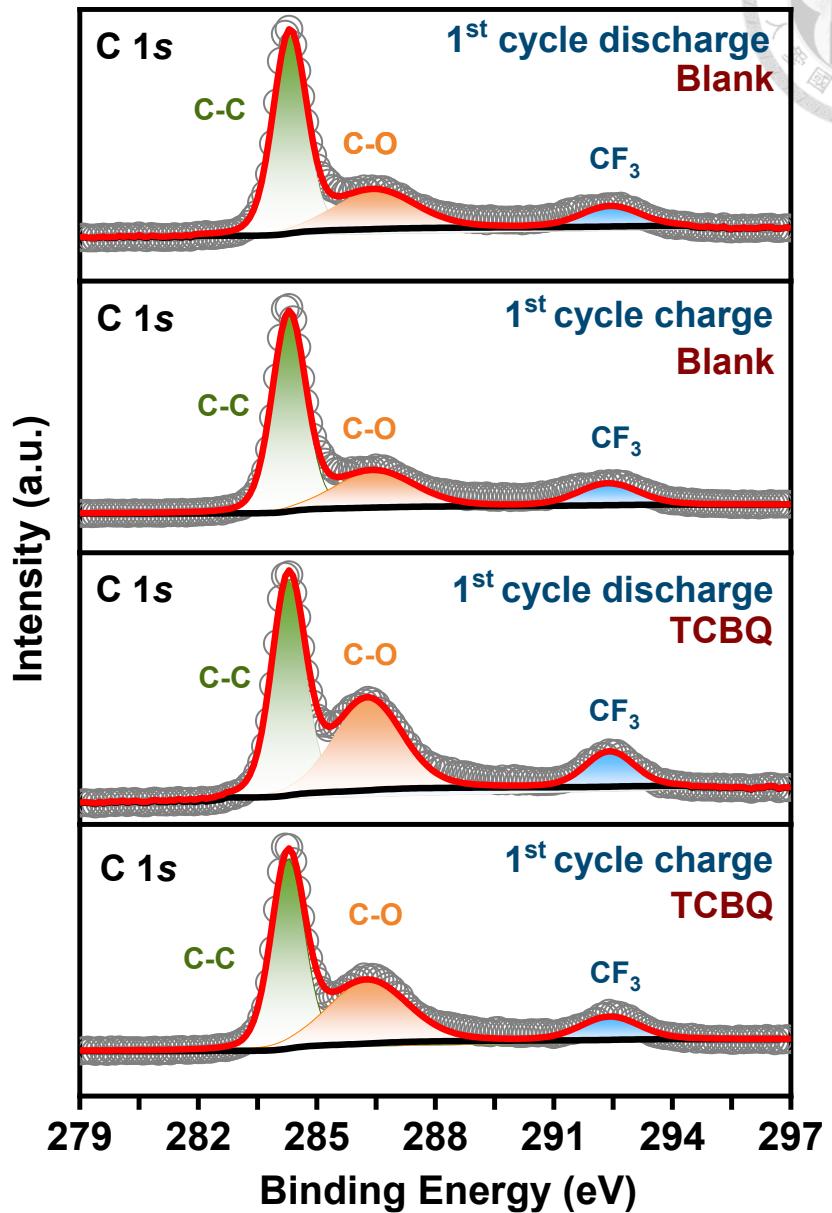


圖 3-36 Mg–O<sub>2</sub> 電池經循環第一圈充放電之陰極之 XPS C 1s 光譜。

## 第四章 結論



本研究藉 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌(3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone; TCBQ) 作為氧化還原介質，並藉吸收光譜揭示 TCBQ 於 Mg–O<sub>2</sub> 電池中之反應路徑，由結果可知 TCBQ 接收電子將生成具苯環結構之還原態，並藉 CV 確認其催化效能，由結果可知 TCBQ 可迅速且有效地將電子轉移至 O<sub>2</sub>達催化還原之效果。

隨後，本研究將鎂金屬陽極、Blank 電解液或含 TCBQ 之電解液及 CNT 陰極組裝為 Mg–O<sub>2</sub> 電池，含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池相比於 Blank 電解液組之 Mg–O<sub>2</sub> 電池，其放電起始電壓由 1.18 V 提升至 1.59 V，而最大放電電容量則由 19722 mAh g<sup>-1</sup> 提升至 27788 mAh g<sup>-1</sup>，且穩定循環次數由 7 圈提升至 58 圈，電池過電位由 1.7 V 降低至 0.7 V。

本研究亦藉 XRD、XPS、XAS、SEM 及 TEM 儀器技術分析 Blank 電解液組與含 TCBQ 之 Mg–O<sub>2</sub> 電池其陰極放電產物，以鑑定其成分並觀察其形貌。首先藉 XRD 結果可得知放電產物皆為非晶結構並具 CNT 特徵峰，接著藉 TEM 與 SEM 可觀察經不同充放電處理之 Mg–O<sub>2</sub> 電池陰極其表面均為放電產物所覆蓋，藉 EDS 元素分布可得知放電產物皆具 Mg 元素與 O 元素，進一步藉 XPS 與 XAS 鑑定可明顯觀察放電產物皆具 MgO 之特徵峰，揭示 Blank 電解液組與含 TCBQ 電解液之 Mg–O<sub>2</sub> 電池於放電過程之主要放電產物皆為 MgO，同時由 SEM 影像可得知添加 TCBQ 可使放電產物更均勻分布於陰極上，進而達提升 Mg–O<sub>2</sub> 電池效能之成果。

故本研究成功藉添加 TCBQ 作為氧化還原介質催化 ORR 反應，以提升 Mg–O<sub>2</sub> 電池性能，此為添加於 Mg–O<sub>2</sub> 電池之氧化還原介質提供新選擇。

## 參考文獻



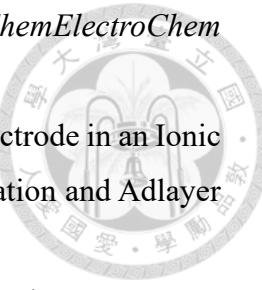
1. Ahuja, Deepti.; Kalpna, Varshney.; Varshney.; Pradeep K. Metal Air Battery: A Sustainable and Low Cost Material for Energy Storage. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, *1*, 012065–012076.
2. Zhang, X.; Wang, X. G.; Xie, Z.; Zhou, Z. Recent Progress in Rechargeable Alkali Metal–Air Batteries. *Green Energy Environ.* **2016**, *1*, 4–17.
3. Wang, C.; Yu, Y.; Niu, J.; Liu, Y.; Bridges, D.; Liu, X.; Pooran, J.; Zhang, Y.; Hu, A. Recent Progress of Metal–Air Batteries—a Mini Review. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 2787–2809.
4. Li, J.; Hou, L.; Yu, M.; Li, Q.; Zhang, T.; Sun, H. Review and Recent Advances of Oxygen Transfer in Li-Air Batteries. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3588–3603.
5. Cheng, F.; Chen, J. Metal–Air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2172–2192.
6. Durmus, Y. E.; Zhang, H.; Baakes, F.; Desmaizieres, G.; Hayun, H.; Yang, L.; Kolek, M.; Küpers, V.; Janek, J.; Mandler, D. Side by Side Battery Technologies with Lithium-Ion Based Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000089–2000110.
7. Zhang, J.; Bruce, P.; Zhang, X. *Metal-Air Batteries*; Handbook of Battery Materials; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011; Chapter 4, pp 757–795.
8. Li, L.; Chang, Z. W.; Zhang, X. B. Recent Progress on the Development of Metal–Air Batteries. *Adv. Sustain. Syst.* **2017**, *1*, 1700036–1700087.
9. Christensen, J.; Albertus, P.; Sanchez-Carrera, R. S.; Lohmann, T.; Kozinsky, B.; Liedtke, R.; Ahmed, J.; Kojic, A. A Critical Review of Li/Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *159*, R1–R31.
10. Kwak, W. J.; Rosy.; Sharon, D.; Xia, C.; Kim, H.; Johnson, L. R.; Bruce, P. G.; Nazar, L. F.; Sun, Y. K.; Frimer, A. A. Lithium–Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6626–6683.
11. Li, J.; Zhang, K.; Wang, B.; Peng, H. Light-Assisted Metal–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213026–e202213050.
12. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935.

13. Ma, Z.; Yuan, X.; Li, L.; Ma, Z. F.; Wilkinson, D. P.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Cathode Materials and Structures for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2144–2198.
14. Visco, S. J.; Katz, B. D.; Nimon, Y. S.; & De Jonghe, L. C. (2017). Safety Enhanced L-Ion and Lithium Metal Battery Cells Having Protected Lithium Electrodes with Enhanced Separator Safety Against Dendrite Shorting. U.S. Patent 9,666,850, May 30, 2007.
15. Li, Y.; Wang, X.; Dong, S.; Chen, X.; Cui, G. Recent Advances in Non-Aqueous Electrolyte for Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600751–1600777.
16. Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. Li–O<sub>2</sub> and Li–S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
17. Abraham, K.; Jiang, Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1–5.
18. Read, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1190–A1197.
19. Ogasawara, T.; Débart, A.; Holzapfel, M.; Novák, P.; Bruce, P. G. Rechargeable Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Electrode for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390–1393.
20. Peng, Z.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Chen, Y.; Giordani, V.; Bardé, F.; Novák, P.; Graham, D.; Tarascon, J. M.; Bruce, P. G. Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li<sup>+</sup> Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 6351–6356.
21. Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20127–20134.
22. Hassoun, J.; Croce, F.; Armand, M.; Scrosati, B. Investigation of the O<sub>2</sub> Electrochemistry in a Polymer Electrolyte Solid-State Cell. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 2999–3003.
23. Johnson, L.; Li, C.; Liu, Z.; Chen, Y.; Freunberger, S. A.; Ashok, P. C.; Praveen, B. B.; Dholakia, K.; Tarascon, J. M.; Bruce, P. G. The Role of LiO<sub>2</sub> Solubility in O<sub>2</sub> Reduction in Aprotic Solvents and Its Consequences for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1091–1099.
24. Aurbach, D.; McCloskey, B. D.; Nazar, L. F.; Bruce, P. G. Advances in Understanding Mechanisms Underpinning Lithium–Air Batteries. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1–11.

25. Rahman, M. A.; Wang, X.; Wen, C. High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1759–A1771.
26. Zhang, T.; Tao, Z.; Chen, J. Magnesium–Air Batteries: From Principle to Application. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 196–206.
27. Peng, B.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. Magnesium Nanostructures for Energy Storage and Conversion. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2877–2883.
28. Vardar, G.; Nelson, E. G.; Smith, J. G.; Naruse, J.; Hiramatsu, H.; Bartlett, B. M.; Sleighholme, A. E.; Siegel, D. J.; Monroe, C. W. Identifying the Discharge Product and Reaction Pathway for a Secondary Mg/O<sub>2</sub> Battery. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7564–7568.
29. Wang, Y.; Sun, Y.; Ren, W.; Zhang, D.; Yang, Y.; Yang, J.; Wang, J.; Zeng, X.; NuLi, Y. Challenges and Prospects of Mg–Air Batteries: A Review. *Energy Mater.* **2022**, *2*, 2303165–2303210.
30. Dong, Q.; Yao, X.; Luo, J.; Zhang, X.; Hwang, H.; Wang, D. Enabling Rechargeable Non-Aqueous Mg–O<sub>2</sub> Battery Operations with Dual Redox Mediators. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13753–13756.
31. Li, W.; Li, C.; Zhou, C.; Ma, H.; Chen, J. Metallic Magnesium Nano/Mesoscale Structures: Their Shape-Controlled Preparation and Mg/Air Battery Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6009–6012.
32. Xin, G.; Wang, X.; Wang, C.; Zheng, J.; Li, X. Porous Mg Thin Films for Mg–Air Batteries. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16693–16696.
33. Wang, Y.; Sahadeo, E.; Lee, S. B. An Electrochemically Polymerized Protective Layer for a Magnesium Metal Anode. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 2613–2620.
34. Ma, Y.; Li, N.; Li, D.; Zhang, M.; Huang, X. Performance of Mg–14Li–1Al–0.1 Ce as Anode for Mg–Air Battery. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2346–2350.
35. Wang, N.; Wang, R.; Peng, C.; Peng, B.; Feng, Y.; Hu, C. Discharge Behaviour of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-in Alloys as Anodes for Mg-Air Battery. *Electrochim. Acta* **2014**, *149*, 193–205.
36. Xiong, H.; Yu, K.; Yin, X.; Dai, Y.; Yan, Y.; Zhu, H. Effects of Microstructure on the Electrochemical Discharge Behavior of Mg-6wt% Al-1wt% Sn Alloy as Anode for Mg-Air Primary Battery. *J. Alloys Compd.* **2017**, *708*, 652–661.
37. Liu, X.; Liu, S.; Xue, J. Discharge Performance of the Magnesium Anodes with Different Phase Constitutions for Mg-Air Batteries. *J. Power Sources* **2018**, *396*,

38. Li, S.; Li, X.; Zhao, C.; Liang, H.; Liu, K.; Du, X.; Du, W. Recent Progress of Electrolytes for Mg–Air Batteries: A Review. *J. Magnes. Alloy* **2024**, *12*, 4395–4421.
39. Deng, M.; Wang, L.; Vaghefinazari, B.; Xu, W.; Feiler, C.; Lamaka, S. V.; Höche, D.; Zheludkevich, M. L.; Snihirova, D. High-Energy and Durable Aqueous Magnesium Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Energy Storage Mater.* **2021**, *43*, 238–247.
40. Deng, M.; Wang, L.; Höche, D.; Lamaka, S. V.; Snihirova, D.; Vaghefinazari, B.; Zheludkevich, M. L. Clarifying the Decisive Factors for Utilization Efficiency of Mg Anodes for Primary Aqueous Batteries. *J. Power Sources* **2019**, *441*, 227201–227213.
41. Sathyanarayana, S.; Munichandraiah, N. A New Magnesium–Air Cell for Long-Life Applications. *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11*, 33–39.
42. Leong, K. W.; Wang, Y.; Pan, W.; Luo, S.; Zhao, X.; Leung, D. Y. Doubling the Power Output of a Mg–Air Battery with an Acid-Salt Dual-Electrolyte Configuration. *J. Power Sources* **2021**, *506*, 230144–230153.
43. Song, Z.; Wang, J.; Song, Y.; Chen, Z.; Zhang, H.; Wu, Z.; Han, X.; Hu, W. In Situ Interfacial Passivation in Aqueous Electrolyte for Mg–Air Batteries with High Anode Utilization and Specific Capacity. *ChemSusChem* **2023**, *16*, e202202207–e202202216.
44. Zhang, J.; Bruce, P.; Zhang, X. *Metal-Air Batteries*; Handbook of Battery Materials; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011; Chapter 3, pp 525–691.
45. Liu, H.; Zhang, T. a. Development of Aqueous Magnesium–Air Batteries: From Structure to Materials. *J. Alloys Compd.* **2024**, *988*, 174262–174280.
46. Kim, Y.; Seong, W. M.; Manthiram, A. Cobalt-Free, High-Nickel Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Energy Storage Mater.* **2021**, *34*, 250–259.
47. Shiga, T.; Hase, Y.; Kato, Y.; Inoue, M.; Takechi, K. A Rechargeable Non-Aqueous Mg–O<sub>2</sub> Battery. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9152–9154.
48. Ng, K. L.; Shu, K.; Azimi, G. A Rechargeable Mg|O<sub>2</sub> Battery. *Iscience* **2022**, *8*, 25–39.
49. Zakharchenko, T. K.; Nazarov, M. A.; Golubev, M. V.; Inozemtseva, A. I.; Gulin, A. A.; Itkis, D. M.; Yashina, L. V. On the Role of Electrolyte in Aprotic Mg–O<sub>2</sub>

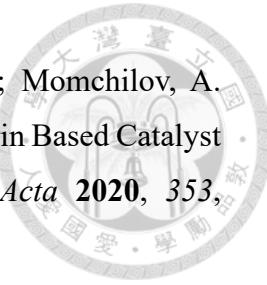
- Battery Performance. *Electrochim. Acta* **2023**, *463*, 142816–142825.
50. Rasupillai Dharmaraj, V.; Sarkar, A.; Yi, C. H.; Iputera, K.; Huang, S. Y.; Chung, R. J.; Hu, S. F.; Liu, R. S. Battery Performance Amelioration by Introducing a Conductive Mixed Electrolyte in Rechargeable Mg–O<sub>2</sub> Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 9675–9684.
51. Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Hollenkamp, A. F. High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Electrochim. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A97–A101.
52. Yoshimoto, N.; Matsumoto, M.; Egashia, M.; Morita, M. Mixed Electrolyte Consisting of Ethylmagnesiumbromide with Ionic Liquid for Rechargeable Magnesium Electrode. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2096–2098.
53. Yan, Y.; Gunzelmann, D.; Pozo-Gonzalo, C.; Hollenkamp, A. F.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. Investigating Discharge Performance and Mg Interphase Properties of an Ionic Liquid Electrolyte Based Mg–Air Battery. *Electrochim. Acta* **2017**, *235*, 270–279.
54. Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępiak, I. Ionic Liquids as Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
55. MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C.; Forsyth, M. Ionic Liquids and Reactions at the Electrochemical Interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1659–1669.
56. Zhu, N.; Zhang, K.; Wu, F.; Bai, Y.; Wu, C. Ionic Liquid-Based Electrolytes for Aluminum/Magnesium/Sodium-Ion Batteries. *Energy Mater. Adv.* **2021**.
57. Khoo, T.; Howlett, P. C.; Tsagouria, M.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. The Potential for Ionic Liquid Electrolytes to Stabilise the Magnesium Interface for Magnesium/Air Batteries. *Electrochim. Acta* **2011**, *58*, 583–588.
58. Du, J.; Wang, Z.; Niu, Y.; Duan, W.; Wu, Z. Double Liquid Electrolyte for Primary Mg Batteries. *J. Power Sources*, **2014**, *247*, 840–844.
59. Law, Y. T.; Schnaitd, J.; Brimaud, S.; Behm, R. J. Oxygen Reduction and Evolution in an Ionic Liquid ([Bmp][Tfsa]) Based Electrolyte: A Model Study of the Cathode Reactions in Mg–Air Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *333*, 173–183.
60. Bozorgchenani, M.; Fischer, P.; Schnaitd, J.; Diemant, T.; Schwarz, R. M.; Marinaro, M.; Wachtler, M.; Jörissen, L.; Behm, R. J. Electrocatalytic Oxygen Reduction and Oxygen Evolution in Mg-Free and Mg-Containing Ionic Liquid 1-Butyl-1-



61. Jusys, Z.; Schnaitd, J.; Behm, R. J. O<sub>2</sub> Reduction on a Au Film Electrode in an Ionic Liquid in the Absence and Presence of Mg<sup>2+</sup> Ions: Product Formation and Adlayer Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 041724–041740.
62. Antony Jose, S.; Doering, E.; Klein, N.; Mena, E. I.; Owens, C.; Pronk, S.; Menezes, P. L. Magnesium–Air Batteries: Manufacturing, Processing, Performance, and Applications. *Processes* **2025**, *13*, 607–629.
63. Liew, S. Y.; Juan, J. C.; Lai, C. W.; Pan, G. T.; Yang, T. C. K.; Lee, T. K. An Eco-Friendly Water-Soluble Graphene-Incorporated Agar Gel Electrolyte for Magnesium-Air Batteries. *Ionics* **2019**, *25*, 1291–1301.
64. Li, L.; Chen, H.; He, E.; Wang, L.; Ye, T.; Lu, J.; Jiao, Y.; Wang, J.; Gao, R.; Peng, H. High-Energy-Density Magnesium–Air Battery Based on Dual-Layer Gel Electrolyte. *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 15445–15450.
65. Rasupillai Dharmaraj, V.; Maurya, D. K.; Sarkar, A.; Su, H. H.; Chen, Y. A.; Chen, H. C.; Lin, Y. P.; Chung, R. J.; Liu, R. S. High-Performance Mg–O<sub>2</sub> Batteries Enabled by Electrospinning Pvdf-Hfp-Based Quasi-Solid-State Polymer Electrolyte. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *28*, 7629–7637.
66. Liu, M.; Zhang, Q.; Wang, X.; Gao, J.; Liu, Q.; Wang, E.; Wang, Z. An Ultrahigh Energy Density Mg–Air Battery with Organic Acid–Solid Anolyte Biphasic Electrolytes. *Sustainable Energy & Fuels* **2023**, *7*, 3244–3249.
67. Wang, H. F.; Xu, Q. Materials Design for Rechargeable Metal–Air Batteries. *Matter* **2019**, *1*, 565–595.
68. Kong, F.; Qiao, Y.; Zhang, C.; Fan, X.; Kong, A.; Shan, Y. Unadulterated Carbon as Robust Multifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting and Oxygen Transformation. *Nano Res.* **2020**, *13*, 401–411.
69. Yu, H.; Shang, L.; Bian, T.; Shi, R.; Waterhouse, G.; Zhao, Y.; Zhou, C.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Zhang, T. Carbon Nanosheets: Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets Templatized from G-C3 N4 as Metal-Free Electrocatalysts for Efficient Oxygen Reduction Reaction *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5140–5140.
70. Zhang, Y. L.; Goh, K.; Zhao, L.; Sui, X. L.; Gong, X. F.; Cai, J. J.; Zhou, Q. Y.; Zhang, H. D.; Li, L.; Kong, F. R. Advanced Non-Noble Materials in Bifunctional Catalysts for ORR and OER toward Aqueous Metal–Air Batteries. *Nanoscale* **2020**,

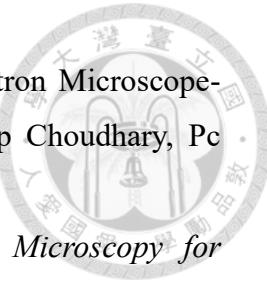
71. Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Science* **2009**, *323*, 760–764.
72. Cheng, C.; Li, S.; Xia, Y.; Ma, L.; Nie, C.; Roth, C.; Thomas, A.; Haag, R. Atomic Fe–Nx Coupled Open-Mesoporous Carbon Nanofibers for Efficient and Bioadaptable Oxygen Electrode in Mg–Air Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802669–1802679.
73. Wang, H. F.; Tang, C.; Zhang, Q. A Review of Precious-Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalysts: Rational Design and Applications in Zn–Air Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1803329–1803351.
74. Wang, M.; Xie, J.; Lu, Z.; Wang, J.; Yin, X.; Cao, Y. Biphase Alloy Nanoheterojunction Encapsulated within N-Doped Carbon Nanotubes as Bifunctional Oxygen Electrocatalyst for High-Performance Zn–Air and Mg–Air Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, 2423767–2423776.
75. Perez, J.; Gonzalez, E. R.; Ticianelli, E. A. Oxygen Electrocatalysis on Thin Porous Coating Rotating Platinum Electrodes. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1329–1339.
76. Gao, J.; Zou, J.; Zeng, X.; Ding, W. Carbon Supported Nano Pt–Mo Alloy Catalysts for Oxygen Reduction in Magnesium–Air Batteries. *RSC Advances* **2016**, *6*, 83025–83030.
77. Wang, D.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Wang, H.; Yu, Y.; Muller, D. A.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D. Structurally Ordered Intermetallic Platinum–Cobalt Core–Shell Nanoparticles with Enhanced Activity and Stability as Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 81–87.
78. Jiang, L.; Hsu, A.; Chu, D.; Chen, R. Oxygen Reduction Reaction on Carbon Supported Pt and Pd in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B370–B376.
79. Cao, Y.; Yang, H.; Ai, X.; Xiao, L. The Mechanism of Oxygen Reduction on MnO<sub>2</sub>-Catalyzed Air Cathode in Alkaline Solution. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *557*, 127–134.
80. Li, C. S.; Sun, Y.; Lai, W. H.; Wang, J. Z.; Chou, S. L. Ultrafine Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowires/Three-Dimensional Graphene/Single-Walled Carbon Nanotube Composites: Superior Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Enhanced Mg/Air

81. Boukoureshtlieva, R.; Milusheva, Y.; Popov, I.; Trifonova, A.; Momchilov, A. Application of Pyrolyzed Cobalt (II) Tetramethoxyphenyl Porphyrin Based Catalyst in Metal-Air Systems and Enzyme Electrodes. *Electrochim. Acta* **2020**, *353*, 136472–136483.
82. Liu, Y.; Zhou, G.; Zhang, Z.; Lei, H.; Yao, Z.; Li, J.; Lin, J.; Cao, R. Significantly Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction by an Asymmetrical Pacman Dinuclear Cobalt (II) Porphyrin–Porphyrin Dyad. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 87–96.
83. Gao, J.; Li, X.; Liu, Q.; Fan, H.; Gao, S.; Song, Y.; Wang, E. A Chloride-Free Electrolyte to Suppress the Anodic Hydrogen Evolution Corrosion of Magnesium Anode in Aqueous Magnesium Air Batteries. *Chem. Eng. J.* **2023**, *464*, 142655–142666.
84. Li, H. Z.; Cao, J.; Gao, L. M.; Chen, Q. H.; Yang, J. J.; Liao, B. K.; Guo, X. P. Improving the Discharge Performance of Aqueous Mg–Air Battery Using Dicarboxylic Acid Additives. *Mater. Res. Bull.* **2025**, *182*, 113160–113170.
85. Wang, L.; Snihirova, D.; Deng, M.; Wang, C.; Höche, D.; Lamaka, S. V.; Zheludkevich, M. L. Indium Chloride as an Electrolyte Additive for Primary Aqueous Mg Batteries. *Electrochim. Acta* **2021**, *373*, 137916–137926.
86. Zhou, Y.; Lu, X.; Seyeux, A.; Świątowska, J.; Wang, F. A Novel Insight into the Enhanced Electrochemical Performance of Mg–Air Battery in Mixed Aqueous and Organic Electrolytes. *Corros. Sci.* **2024**, *240*, 112512–112526.
87. Ling, N.; Song, S.; Wang, C.; Fan, H.; Zhang, J.; Wang, L. Novel Dual-Function Electrolyte Additive for High-Power Aqueous Mg–Air Battery: Improvement of Both Discharge Potential and Utilization Efficiency. *Chem. Eng. Sci.* **2024**, *285*, 119624–119633.
88. Park, J. B.; Lee, S. H.; Jung, H. G.; Aurbach, D.; Sun, Y. K. Redox Mediators for Li–O<sub>2</sub> Batteries: Status and Perspectives. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704162–1704173.
89. Azuma, S.; Moro, I.; Sano, M.; Ozawa, F.; Saito, M.; Nomura, A. Mechanistic Analysis of Lithium–Air Battery with Organic Redox Mediator-Coated Air-Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2024**, *171*, 100511–100516.
90. Huang, K.; Lu, Z.; Dai, S.; Fei, H. Recent Progress of Halide Redox Mediators in Lithium–Oxygen Batteries: Functions, Challenges, and Perspectives. *J. Chem. Eng.* **2024**, *1*, 737–756.



91. Shiga, T.; Hase, Y.; Yagi, Y.; Takahashi, N.; Takechi, K. Catalytic Cycle Employing a Tempo–Anion Complex to Obtain a Secondary Mg–O<sub>2</sub> Battery. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1648–1652.
92. Jiang, C.; Yan, J.; Mao, Q.; Lu, Z.; Chen, S.; Chen, Z.; Peng, Z.; Wang, D. Coordination Shell Complexing of Superoxide Anion for Stable Lithium Air Battery. *Energy Storage Mater.* **2025**, 104132–104138.
93. Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner.; Henry S. White. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, USA, 2022.
94. Chen, W.; Yu, H.; Lee, S. Y.; Wei, T.; Li, J.; Fan, Z. Nanocellulose: A Promising Nanomaterial for Advanced Electrochemical Energy Storage. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2837–2872.
95. Compton, R.; Banks, C. *Understanding Voltammetry*; Imperial College Press, London, UK, 2011; Chapter 9, pp 355–369.
96. Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4418.
97. Ermrich, M.; Opper, D. *XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles*; PANalytical: Almelo, EA, 2013.
98. Khan, H.; Yerramilli, A. S.; D'Oliveira, A.; Alford, T. L.; Boffito, D. C.; Patience, G. S. Experimental Methods in Chemical Engineering: X-ray Diffraction Spectroscopy—XRD. *Can. J. Chem. Eng.* **2020**, *98*, 1255–1266.
99. Chauhan, A.; Chauhan, P. Powder Xrd Technique and Its Applications in Science and Technology. *J Anal Bioanal Tech* **2014**, *5*, 1–5.
100. Kartashov, O. O.; Chernov, A. V.; Polyanichenko, D. S.; Butakova, M. A. Xas Data Preprocessing of Nanocatalysts for Machine Learning Applications. *Materials* **2021**, *14*, 7884–7900.
101. Iglesias-Juez, A.; Chiarello, G. L.; Patience, G. S.; Guerrero-Pérez, M. O. Experimental Methods in Chemical Engineering: X-Ray Absorption Spectroscopy—Xas, Xanes, Exafs. *Can. J. Chem. Eng.* **2022**, *100*, 3–22.
102. Vickerman, J. C.; Gilmore, I. S. *Surface Analysis—The Principal Techniques*, 2nd Edition; Manchester Interdisciplinary Biocentre, University of Manchester, UK; National Physical Laboratory, Teddington, UK, 2000.
103. Krishna, D. N. G.; Philip, J. Review on Surface-Characterization Applications of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Xps): Recent Developments and Challenges.

104. Choudhary, O.; Kalita, P.; Doley, P.; Kalita, A. Scanning Electron Microscope-Advantages and Disadvantages in Imaging Components by Op Choudhary, Pc Kalita, Pj Doley and A. Kalita. *Life sci. leafl.* **2017**, *85*, 1–7.
105. Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z. L.; Joy, D. *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*; Springer science & business media: Land Berlin, **2007**, 1–40.
106. Das, P. *Optical Properties of Low Dimensional Structures Using Cathodoluminescence in a High Resolution Scanning Electron Microscope*; Dissertation; University of Calcutta: Kolkata, India, 2014; Chapter 2, pp 30.
107. Braidy, N.; Béchu, A.; de Souza Terra, J. C.; Patience, G. S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Transmission Electron Microscopy—Tem. *Can. J. Chem. Eng* **2020**, *98*, 628–641.
108. Li, Q.; Anpo, M.; You, J.; Yan, T.; Wang, X. *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*; Springer International Publishing: Land Berlin, Germany, 2023.
109. Aoki, T. *Photoluminescence Spectroscopy*; Characterization of Materials; Wiley: Hoboken, NJ, 2002; pp 1–12.
110. Gao, X.; Chen, Y.; Johnson, L.; Bruce, P. G. Promoting Solution Phase Discharge in Li–O<sub>2</sub> Batteries Containing Weakly Solvating Electrolyte Solutions. *Nature materials* **2016**, *15*, 882–888.
111. Muralikrishna, U.; Krishnamurthy, M. Spectroscopic Studies on the Electron Donor–Acceptor Interaction between Piperidines and Tetrachloro-1, 2-Benzoquinone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1984**, *40*, 65–68.
112. Bayliss, N.; Cant, N. Solvent Perturbations in the Near-Ultraviolet Spectrum of Benzene. *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 1287–1294.
113. Appel, A. M.; Helm, M. L. Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 630–633.
114. Niu, S.; Li, S.; Du, Y.; Han, X.; Xu, P. How to Reliably Report the Overpotential of an Electrocatalyst. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1083–1087.
115. Tian, F.; Anderson, A. B. Effective Reversible Potential, Energy Loss, and Overpotential on Platinum Fuel Cell Cathodes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4076–4088.
116. Chen, W.; Huang, J.; Wei, J.; Zhou, D.; Cai, J.; He, Z. D.; Chen, Y. X. Origins of



- High Onset Overpotential of Oxygen Reduction Reaction at Pt-Based Electrocatalysts: A Mini Review. *Electrochem. Commun.* **2018**, *96*, 71–76.
117. Kim, M.; Lee, J.; Kim, Y.; Park, Y.; Kim, H.; Choi, J. W. Surface Overpotential as a Key Metric for the Discharge–Charge Reversibility of Aqueous Zinc-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15776–15787.
118. Song, S.; Xia, S.; Wei, Y.; Lv, X.; Sun, S.; Li, Q. Fluoro-Polymer-Coated Carbon Nanotubes for Improved Interfacial Interactions and Dielectric Properties in Mwcnts/Pvdf Composites. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 3212–3227.
119. Yang, Z.; Yang, M.; Hahn, N. T.; Connell, J.; Bloom, I.; Liao, C.; Ingram, B. J.; Trahey, L. Toward Practical Issues: Identification and Mitigation of the Impurity Effect in Glyme Solvents on the Reversibility of Mg Plating/Stripping in Mg Batteries. *Front. Chem.* **2022**, *10*, 966332–966346.
120. Burke, P. J.; Bayindir, Z.; Kipouros, G. J. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Investigation of the Surface Film on Magnesium Powders. *Appl. Spectrosc.* **2012**, *66*, 510–518.
121. Liu, J.; Chen, F.; Yang, W.; Guo, J.; Xu, G.; Jia, F.; Shi, L. Excess Soluble Alkalies to Prepare Highly Efficient MgO with Relative Low Surface Oxygen Content Applied in DMC Synthesis. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 20931–20948.
122. Cao, L.; Li, D.; Pollard, T.; Deng, T.; Zhang, B.; Yang, C.; Chen, L.; Vatamanu, J.; Hu, E.; Hourwitz, M. J. Fluorinated Interphase Enables Reversible Aqueous Zinc Battery Chemistries. *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16*, 902–910.
123. Kaspar, P.; Sobola, D.; Castkova, K.; Dallaev, R.; Stastna, E.; Sedlak, P.; Knapek, A.; Trcka, T.; Holcman, V. Case Study of Polyvinylidene Fluoride Doping by Carbon Nanotubes. *Materials* **2021**, *14*, 1428–1439.